การใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีนเพื่อวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนแบบหยดเดียว

Screen–printed Graphene Electrode for Single Drop Analysis of Hydroquinone

วรรณนิดา ดือขุนทด[1] จันทร์เพ็ญ ครุวรรณ์[2] และ เสาวภาคย์ ธีราทรง[1]*
Wannida Duekhuntod Chanpen Karuwan and Saowapak Teerasong
[1]ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร
[2]ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ปทุมธานี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน (SPGE) ขนาดเล็ก เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ร่วมกับการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis) โดยใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร พีเอช 7 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการวิเคราะห์ ทำการหยดไฮโดรควิโนนปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้า จากนั้นทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.8 ถึง 0.6 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จากผลการทดลองพบว่าค่ากระแสไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยารีดักชันแปรผันตามความเข้มข้นไฮโดรควิโนน โดยให้ความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 0.07 มิลลิโมลต่อลิตร และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของการวัด (RSD) มีค่าต่ำกว่า 2.78 % เมื่อนำวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ไปตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมไวเทนนิ่งให้ค่าร้อยละการคืนกลับ (recovery) อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ (87-114%) และเมื่อนำผลการวิเคราะห์ของวิธี SPGE ที่พัฒนาขึ้น เปรียบเทียบกับผลที่ได้จากเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง โดยใช้สถิติ paired *t*-test ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 พบว่า ทั้งสองเทคนิคให้ผลที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีลักษณะเด่นคือ มีความน่าเชื่อถือ พกพาได้ และใช้ปริมาณสารตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อย

คำสำคัญ : ไฮโดรควิโนน, ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน, ไซคลิกโวลแทมเมทรี, ครีมไวเทนนิ่ง

---

*ที่อยู่ติดต่อ. โทรศัพท์: 662-3298400 (ต่อ 347) Fax: 662-3298428 E-mail address: saowapak.te@kmitl.ac.th

Abstract

A single drop analysis of hydroquinone using screen-printed graphene electrode (SPGE) was developed. The electrochemical detection was based on cyclic voltammetry. A 0.1 M phosphate buffer at pH 7 was employed as a supporting electrolyte. For analysis, 60 µL volume of hydroquinone was dropped onto the electrode. The potentials were applied from -0.8 to 0.6 V with a scan rate of 100 mV s^{-1}. Under the optimized condition, a reduction peak current response for hydroquinone was linear in the range of 0.1 to 5.0 mM. The detection limit of 0.07 mM of hydroquinone was obtained. The relative standard deviation (RSD) of measurement was less than 2.78 %. The developed method was applied to determine hydroquinone in whitening creams. The obtained results were validated with the results from the high performance liquid chromatography (HPLC). Using the paired *t*-test at 95% confidence level, there was no significant difference between two sets of results. The analytical recoveries were acceptable (87 – 114%). The developed sensor has superior in terms of reliable, portable and low sample consumption.

Keywords: Hydroquinone, Screen-printed graphene electrode (SPGE), Cyclic voltammetry, Whitening cream

1. บทนำ

ปัจจุบันผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่ทำให้ผิวขาวนั้นกำลังได้รับความนิยมอย่างมากในกลุ่มผู้บริโภคแถบเอเชียรวมถึงประเทศไทย ทำให้มีการผลิตผลิตภัณฑ์เหล่านี้ออกวางจำหน่ายเป็นจำนวนมาก ทั้งในห้างสรรพสินค้า ร้านค้า และท้องตลาด เพื่อตอบสนองความต้องการของผู้บริโภค ในผลิตภัณฑ์ที่ทำให้ผิวหน้าขาวใส จะมีส่วนผสมของสารไวเทนนิ่ง (whitening agent) ที่แตกต่างกันไป เช่น วิตามินอี วิตามินซี และกรดเอเอชเอ เป็นต้น ไฮโดรควิโนนเป็นสารไวเทนนิ่งชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาเตรียมครีมที่ทำให้หน้าขาว เนื่องจากเห็นผลได้เร็ว ไฮโดรควิโนนออกฤทธิ์ยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีของผิวหนัง โดยยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนส (tyrosinase) จึงทำให้การผลิตเม็ดสีน้อยลง อย่างไรก็ตามไฮโดรควิโนนมีผลข้างเคียงทำให้เกิดการระคายเคืองผิว ผิวมีความไวต่อแสงมากขึ้น เกิดจุดด่างขาวบนผิวหน้า หรือผิวหน้าดำขึ้น หากใช้ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อภายในผิวหนังทำให้เกิดเป็นฝ้าถาวร ซึ่งอาจเกิดจากการที่ผิวหนังมีการปรับตัวให้สร้างเม็ดสีมากขึ้นภายหลังการเลิกใช้ รวมทั้งเพิ่มโอกาสเสี่ยงต่อการเป็นมะเร็งผิวหนังอีกด้วย [1]

กลุ่มประเทศสหภาพยุโรปมีประกาศห้ามใช้ไฮโดรควิโนนเป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง ในขณะที่ประเทศสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ไฮโดรควิโนนเป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางได้ไม่เกิน 2% และในผลิตภัณฑ์รักษาฝ้าไม่เกิน 4% ประเทศญี่ปุ่นไม่มีการห้ามใช้ไฮโดรควิโนน ดังนั้นบางผลิตภัณฑ์ไวเทนนิ่งบางชนิดอาจพบไฮโดรควิโนนเป็นส่วนประกอบอยู่ถึง 10% [2] สำหรับประเทศไทย ไฮโดรควิโนนถูกกำหนดเป็นสาร

ต้องห้ามในเครื่องสำอางตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่องกำหนดวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง (ฉบับที่ 2) ประกาศ ณ วันที่ 30 ธันวาคม พ.ศ. 2554 [3] แต่สามารถใช้เป็นส่วนผสมในยารักษาฝ้าภายใต้การดูแลของแพทย์ได้ โดยให้มีความเข้มข้นไฮโดรควิโนนไม่เกิน 2 % อย่างไรก็ตาม จากการสุ่มสำรวจครีมที่ขายตามท้องตลาดโดยองค์การอาหารและยา ยังคงพบว่ามีการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางบางยี่ห้อ [4] ทั้งนี้เนื่องจากผู้ผลิตบางรายต้องการลดต้นทุนในการผลิต โดยการเติมวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น ปรอท และไฮโดรควิโนน แทนการใส่สารไวเทนนิ่งประเภทวิตามินอี วิตามินซี และกรดเอเอชเอ เนื่องจากสารดังกล่าวมีราคาแพงและเห็นผลช้ากว่า ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคต่างๆ เพื่อใช้ตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนน เช่น เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี [5, 6] เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ [7, 8] เทคนิคโครมาโทกราฟี [9-11] และเทคนิคแคปิลลารีอิเลกโทรโฟรีซิส [12, 13] เป็นต้น ซึ่งเทคนิคเหล่านี้มีข้อดีคือให้ความไวและความจำเพาะเจาะจงในการวิเคราะห์ที่ดี อย่างไรก็ตามเทคนิคดังกล่าวใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน มีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการใช้เครื่องมือที่ยุ่งยาก ต้องอาศัยความชำนาญในการใช้เครื่องมือ เครื่องมือวิเคราะห์ราคาแพงและมีขนาดใหญ่ ทำให้ยากต่อการเคลื่อนย้ายสำหรับการวิเคราะห์ภาคสนาม

จากข้อดีของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่มีความไวในการวิเคราะห์และความจำเพาะเจาะจงสูง ขั้วไฟฟ้าสามารถพัฒนาให้มีขนาดเล็ก สะดวกต่อการนำไปวิเคราะห์นอกห้องปฏิบัติการได้ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่พัฒนาขั้วไฟฟ้าแบบต่างๆ เพื่อใช้ในการตรวจวัดไฮโดรควิโนน ยกตัวอย่างเช่น Vilian และคณะ [14] พัฒนาขั้วไฟฟ้าโดยการปรับปรุงผิวขั้วกลาสซีคาร์บอน (GCE) ด้วย Pt/ZrO_2-RGO และนำขั้วที่ได้ไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนและแคทีคอลในคราวเดียวกันในตัวอย่างน้ำทิ้ง ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี พบว่าให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอล เท่ากับ 0.4 ไมโครโมลต่อลิตร Upan และคณะ [15] พัฒนาระบบการไหลร่วมกับการใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนแบบพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงผิวด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อหาปริมาณไฮโดรควิโนน ในระบบตรวจวัดประกอบด้วยคอลัมน์ที่บรรจุเอนไซม์แลคเคสตรึงบนซิลิกาเจล เอนไซม์แลคเคส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรควิโนน โดยจะรีดิวซ์ไฮโดรควิโนนไปเป็นควิโนน และถูกตรวจวัดด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีด้วยขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น จากผลการทดลองพบว่า วิธีวิเคราะห์มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัดเท่ากับ 0.1 ไมโครโมลต่อลิตร งานวิจัยนี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้หาไฮโดรควิโนนในน้ำตามธรรมชาติ Soltani และคณะ [16] พัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสท์โดยใช้อนุภาคนาโนนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และ 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate เป็นตัวปรับปรุงผิวขั้ว เพื่อใช้วิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในน้ำประปาและน้ำทิ้งด้วยเทคนิคสแควเวฟโวลแทมเมทรี เมื่อเปรียบเทียบขั้วที่พัฒนาขึ้นกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสท์ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว พบว่าขั้วที่พัฒนาขึ้นให้ค่ากระแสไฟฟ้าแอโนดิกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรควิโนนเพิ่มขึ้น 2.5 เท่า และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.05 ไมโครโมลต่อลิตร Zhang และคณะ [17] พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่ปรับปรุงผิวขั้วด้วยโบรอน สำหรับการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนและแคทีคอล โดยโบรอนมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารทั้งสองบนขั้วไฟฟ้า วิธีวิเคราะห์นี้สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์หาไฮโดรควิโนนในน้ำทิ้ง โดยมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัดไฮโดรควิโนนเท่ากับ 0.3 ไมโครโมลต่อลิตร

ถึงแม้ว่าการปรับปรุงผิวขั้วด้วยวัสดุตัวนำไฟฟ้าต่างๆ ช่วยให้ความไวในการวิเคราะห์ดีขึ้น แต่การเตรียมขั้วมีขั้นตอนที่ยุ่งยากซับซ้อน และเมื่อใช้ขั้วเป็นเวลานานๆ ผลการวิเคราะห์ซ้ำ (reproducible) อาจให้ค่าที่แตกต่างกัน เนื่องจากมีการหลุดร่อนของวัสดุที่นำมาปรับปรุงผิวหน้าขั้ว จึงต้องมีการนำขั้วมาทำการปรับปรุงผิวใหม่อยู่เสมอ ดังนั้นการปรับปรุงผิวขั้ว จึงมีความจำเป็นสำหรับงานวิเคราะห์ที่มีไฮโดรควิโนนในปริมาณต่ำ เช่น ตัวอย่างน้ำตามธรรมชาติ น้ำประปา และน้ำทิ้ง เป็นต้น สำหรับผลิตภัณฑ์ไวเทนนิ่งที่มุ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการทำให้ผิวขาวอย่างเด่นชัดในระยะเวลาอันรวดเร็ว จะมีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนในปริมาณที่ค่อนข้างสูง (ความเข้มข้นอยู่ในช่วง 2-4 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก) ดังนั้นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดอาจไม่จำเป็นต้องมีความไวในการวิเคราะห์สูง แต่ควรมีความจำเพาะเจาะจงที่ดี เนื่องจากในผลิตภัณฑ์ไวเทนนิ่งมีองค์ประกอบที่หลากหลายซึ่งอาจรบกวนการวิเคราะห์ได้

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ทำการวิเคราะห์โดยการหยดสารละลายไฮโดรควิโนนในระดับไมโครลิตรลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพียงหนึ่งหยดและตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เนื่องจากกราฟีนมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี จึงทำให้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีความไวในการวิเคราะห์เพียงพอสำหรับการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในผลิตภัณฑ์ไวเทนนิ่ง นอกจากนี้ขั้วที่พัฒนาขึ้นมีขนาดเล็ก จึงสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อไปใช้ในงานวิเคราะห์ภาคสนามได้

2. วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทั้งหมดเป็นเกรดสำหรับงานวิเคราะห์เคมี (analytical reagent grade) และสารละลายทุกตัวเตรียมจากน้ำกลั่นปราศจากไอออนที่ได้จากเครื่องผลิตน้ำบริสุทธิ์ (Zeneer Up900, Korea)

สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ($C_6H_6O_2$) ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลต่อลิตร เตรียมได้จากการชั่งไฮโดรควิโนน (Acros, USA) 1.1011 กรัม มาละลายพร้อมปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร สารละลายมาตรฐานนี้ใช้สำหรับการเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้นต่างๆ ต่อไป

สารละลายฟอตเฟสบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เตรียมได้โดยการเตรียมสารละลายไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเฮปตะไฮเดรต ($Na_2HPO_4{\cdot}7H_2O$) เข้มข้น 1 มิลลิโมลต่อลิตร โดยการชั่งไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเฮปตะไฮเดรต (Panreace, Spain) 26.81 กรัม มาละลายและปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน และสารละลายโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ($NaH_2PO_4{\cdot}H_2O$) เข้มข้น 1 มิลลิโมลต่อลิตร โดยชั่งโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (QRec, New Zealand) 13.80 กรัม มาละลายและปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน หลังจากนั้นผสมสารละลายทั้ง 2 ชนิด ปริมาตร 5.7 และ 4.2 มิลลิลิตร ตามลำดับ ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน และปรับพีเอชให้ได้ 7.0 ด้วยสารละลายไฮโดรคลอริกหรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้พีเอชมิเตอร์ (Metrohm 827 pH Lab, USA) เพื่อใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับการวิเคราะห์ต่อไป

สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต ($K_3Fe(CN)_6$) ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เตรียมได้โดยชั่งโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต (Sigma-Aldrich, USA) 0.0987 กรัม ละลายและปรับปริมาตรด้วยสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (Sigma-Aldrich, USA) ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลต่อลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร

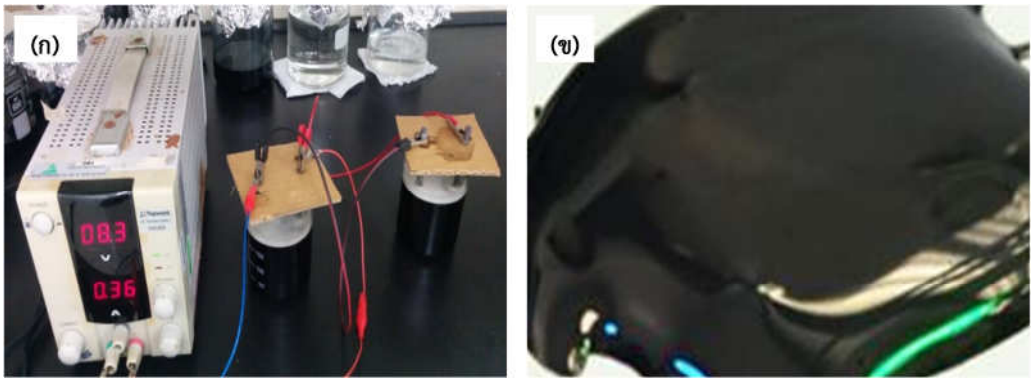
2.2 เครื่องมือ

ในการวิเคราะห์ใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท กัลวาโนสแตท (Potentiostat Galvanostat) รุ่น PGSTAT 128N บริษัท Metrohm AutoLAB และใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) โดยมีขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และใช้เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) รุ่น water 486 บริษัท Millipore coporation, USA สำหรับตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนา

การศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron micrsoscope; SEM) (JEOL JSM-541, Japan)

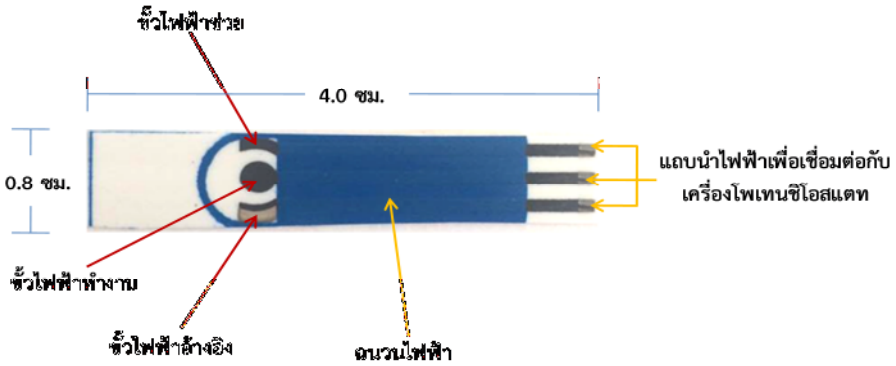
2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน

เตรียมส่วนผสมของหมึกกราฟีนนำไฟฟ้า ทำได้โดยการใช้แท่งคาร์บอนจำนวนสองแท่งจุ่มลงในสารละลาย poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PSS) ซึ่งเป็นสารละลายที่นำไฟฟ้าได้ (รูปที่ 1(ก)) ทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบกราฟีนอิสระ (free graphene) มีลักษณะเป็นผงกระจายอยู่ในสารละลาย PSS เมื่อนำมาผสมกับคาร์บอนเพสท์จะได้หมึกนำไฟฟ้ากราฟีนเพสท์ (รูปที่ 1(ข))



รูปที่ 1. (ก) ชุดอุปกรณ์ในการสร้างกราฟีนอิสระจากแท่งคาร์บอน และ (ข) หมึกนำไฟฟ้ากราฟีนเพสท์

หลังจากนั้นทำการสร้างขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีนที่มีขนาดชิ้นงาน 0.8 x 4.0 เซนติเมตร โดยแบบลายสกรีนประกอบด้วยกันทั้งหมด 4 ชั้น เรียงลำดับจากชั้นล่างสุด คือ ชั้นของแถบการนำไฟฟ้า (Conducting track), ชั้นที่สองเป็นการสร้างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วยซึ่งทำจากหมึกกราฟีนเพสท์ ชั้นที่สามเป็นชั้นของซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และชั้นบนสุดเป็นชั้นของฉนวนไฟฟ้า แบบลายสกรีนขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2. แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน (มุมมองจากด้านบน)

2.4 การเตรียมตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ ได้สุ่มซื้อตัวอย่างครีมไวเทนนิ่งจากห้องตลาดและในอินเทอร์เนตมาทั้งหมด 10 ตัวอย่าง ทำการเตรียมตัวอย่างครีมดังนี้ ชั่งตัวอย่างครีม 3 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากนั้นละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร นำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสพร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 20 นาที นำไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็ว 5000 รอบ/นาที เป็นเวลา 60 นาที กรองสารละลายตัวอย่างผ่านไนลอนเมมเบรนขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร (Xiboshi, China) นำสารละลายตัวอย่างที่ผ่านการกรองมา 10.00 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน

2.5 การวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน

นำสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้นต่างๆ มาผสมกับฟอสเฟตบัฟเฟอร์ด้วยอัตราส่วน 1:1 มิลลิลิตร หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis) โดยการปิเปตสารละลายไฮโดรควิโนน 60 ไมโครลิตร ลงบนหน้าขั้วไฟฟ้า ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยควบคุมสภาวะของเครื่องโพเทนชิโอสแตท ดังนี้

ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (start potential; (V))	- 0.800
ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (upper vertex potential; (V))	+ 0.600
ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (lower vertex potential; (V))	- 0.800
ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (stop potential; (V))	- 0.800

จำนวนรอบของการสแกน (number of stop crossing; (รอบ))	3
การเพิ่ม/ลดศักย์ไฟฟ้า (step potential; (V))	0.0200
อัตราการสแกน (scan rate; (V/s))	0.1000

2.6 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

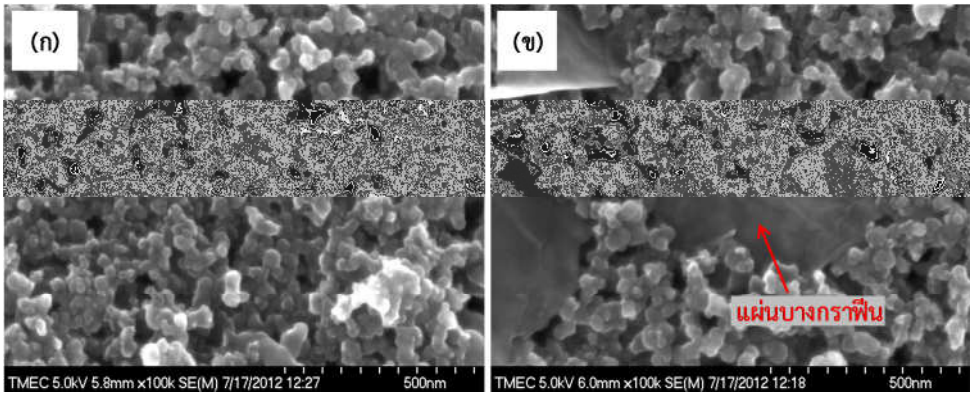
ทำการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิค HPLC [11] โดยการสร้างกราฟมาตรฐานไฮโดรควิโนนในช่วงความเข้มข้น 55 – 275 ไมโครโมลต่อลิตร จากนั้นวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมด้วยการเทียบกับกราฟมาตรฐานที่ได้ อาศัยสภาวะการทดลองดังนี้

คอลัมน์	HiQ Sil C18 HS Column (4.6×150 mm; 100 A pore size; 5 µm particle size)
เฟสเคลื่อนที่	น้ำผสมเมทานอลในอัตราส่วน 80:20 โดยปริมาตร
อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่	1 มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาตรที่ฉีดเข้าระบบ	10 ไมโครลิตร
ความยาวคลื่นที่ตรวจวัด	289 นาโนเมตร
ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน	55, 110, 165, 220 และ 275 ไมโครโมลต่อลิตร

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ผลการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron micrsoscope; SEM)

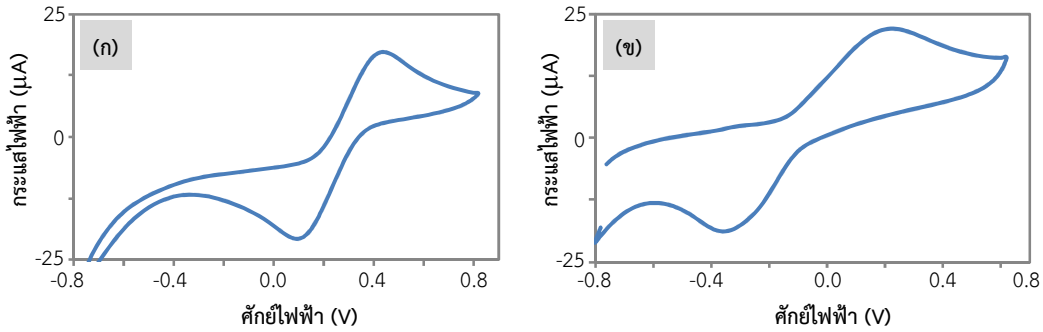
ผลการศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของหมึกกราฟีนที่เตรียมขึ้นในหัวข้อ 2.3 ในรูปแบบสามมิติด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบระหว่างหมึกคาร์บอนเพสท์ที่ไม่มีกราฟีนและมีกราฟีน พบว่าที่รูป 3(ก) จะมีการกระจายตัวของคาร์บอนอยู่บริเวณขั้วไฟฟ้า ส่วนรูปที่ 3(ข) จะเห็นได้ว่าจะมีการกระจายของกราฟีนซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นบาง (nanosheets) แทรกอยู่กับคาร์บอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดีขึ้น



รูปที่ 3. ภาพถ่ายจาก SEM ของ (ก) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์คาร์บอน และ (ข) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์กราฟีน

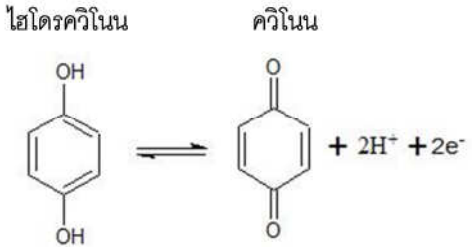
3.2 ผลการศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน

นำสารละลายมาตรฐาน $K_3(Fe(CN)_6)$ ความเข้มข้น 3 มิลลิโมลต่อลิตร ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน พบการเกิดสัญญาณพีคที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า 0.10 และ0.43 V (รูปที่ 4(ก)) ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของ Fe(III) และ Fe (II) ตามลำดับ [18] แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่สร้างขึ้นมีสมบัติของการเป็นขั้วไฟฟ้าได้



รูปที่ 4. ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (ก) สารละลายมาตรฐาน $K_3(Fe(CN)_6)$ ความเข้มข้น 3 มิลลิโมลต่อลิตร และ (ข) สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลต่อลิตร โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน ให้อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

จากนั้นนำขั้วไฟฟ้ากราฟีนมาใช้ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร พีเอช 7.0 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่า ไฮโดรควิโนนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้า -0.36 V และปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 0.22 V ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอน2 อิเล็กตรอน [17] ดังรูปที่ 5



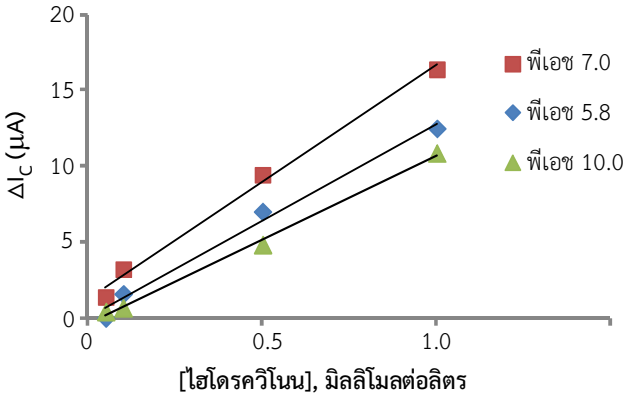
รูปที่ 5. ปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนนบนขั้วไฟฟ้า

3.3 ผลการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์

ในการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน จะพิจารณาจากความไวในการวิเคราะห์ และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) รวมทั้งความเที่ยงในการวิเคราะห์

3.3.1 ผลของพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

ศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยการปรับเปลี่ยนพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เป็น 5.8, 7.0 และ 10.0 ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้นต่างๆ จากนั้นนำค่าผลต่างของกระไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยารีดักชันเมื่อมีและไม่มีไฮโดรควิโนน (ΔI_C) มาพล็อตเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรควิโนน (รูปที่ 6) พบว่าสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่พีเอช 7 ให้ความไวในการวิเคราะห์ดีที่สุด ในขณะที่พีเอช 5.8 จะมีโปรตอนอยู่ในสารละลายจำนวนมาก ทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์บริเวณหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ยาก เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนน (รูปที่ 5) ขึ้นอยู่กับจำนวนโปรตอนในระบบ (proton dependent) [14] ส่งผลให้ความไวในการวิเคราะห์ลดลง ในทางตรงกันข้ามที่พีเอช 10.0 ไฮโดรควิโนนมีการสูญเสียโปรตอน (deprotonate) เกิดสภาพประจุเป็นลบ ทำให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic repulsion) ระหว่างไฮโดรควิโนนกับขั้วไฟฟ้า ส่งผลทำให้ค่ากระแสแคโทดิกและความไวในการวิเคราะห์ลดลง [17] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่พีเอช 7.0 เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการทดลองขั้นต่อไป



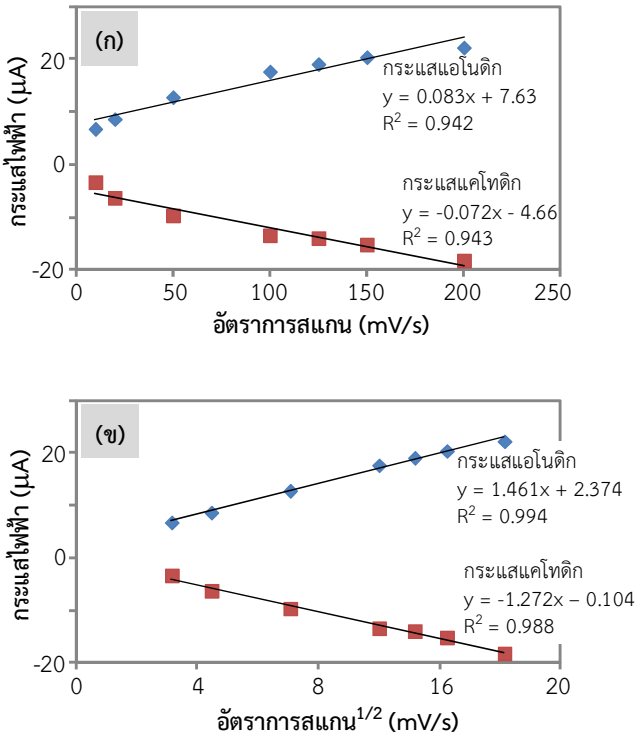
รูปที่ 6. กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน (ΔI_C) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน (0.05, 0.1, 0.5 และ 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร) ในสารละลาย ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 M พีเอช 5.8, 7.0, และ 10.0 อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน

3.3.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน ทำโดยการเปรียบเทียบความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์พีเอช 7.0 ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.1 และ 0.5 โมลต่อลิตร พบว่าสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในช่วงความเข้มข้นที่ศึกษา ส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มเข้น 0.1 โมลต่อลิตร พีเอช 7.0 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

3.3.3 ผลการศึกษาปฏิกิริยาบริเวณหน้าขั้วไฟฟ้า

ศึกษาอัตราการสแกนเพื่อตรวจสอบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำโดยใช้อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันได้แก่ 10, 20, 50, 100, 125, 150, และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที สำหรับการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1 มิลลิโมลต่อลิตร จากผลการทดลองพบว่า ทั้งกระแสแอโนดิกและแคโทดิกแปรผันตามอัตราการสแกน กล่าวคือเมื่อเพิ่มอัตราการสแกนค่ากระแสแอโนดิกและกระแสแคโทดิกก็จะสูงขึ้นตามอัตราการสแกน เมื่อพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับอัตราการสแกน และค่ากระแสไฟฟ้ากับรากที่สองของอัตราการสแกน ได้ผลแสดงดังรูปที่ 7(ก) และ (ข) ตามลำดับ



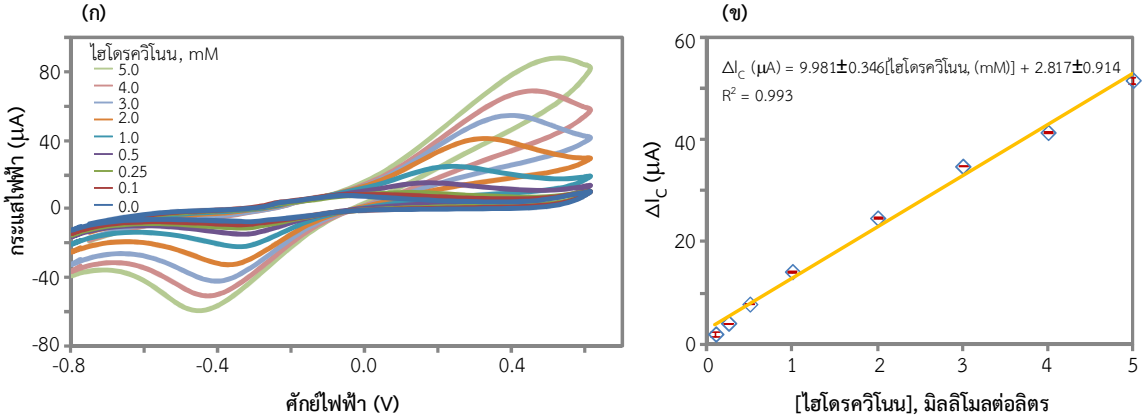
รูปที่ 7. ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสแอโนดิกและกระแสแคโทดิกของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1 มิลลิโมลต่อลิตร กับ (ก) อัตราการสแกน และ (ข) รากที่สองของอัตราการสแกน

จากรูปที่ 7 พบว่า กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับรากที่สองของอัตราการสแกนมีความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ดี โดยมีค่า R^2 ของกระแสแอโนดิกและแคโทดิกเท่ากับ 0.994 และ 0.988 ตามลำดับ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าถูกควบคุมด้วยกระบวนการแพร่ (diffusion controlled process) หมายความว่า กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไฮโดรควิโนนที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กราฟีนแบบพิมพ์สกรีนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จนทำให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration gradient) ระหว่างไฮโดรควิโนนในสารละลายบัลค์ (bulk solution) กับบริเวณใกล้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดการแพร่ของไฮโดรควิโนนจากสารละลายบัลค์เคลื่อนที่เข้าสู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้น กระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะมากหรือน้อยจึงขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของไฮโดรควิโนนเข้าสู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และในงานวิจัยนี้ได้เลือกอัตราการสแกนที่ 100 mV/s เป็นอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนต่อไป

3.4 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis) โดยการหยดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนปริมาตร 60 ไมโครลิตรลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นปริมาตรน้อยที่สุด ที่ทำให้ขนาดหยดของสารละลายครอบคลุมผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0.1 ถึง 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่พีเอช 7.0 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่า ทั้งกระแสแคโทดิกและแอโนดิกแปรผันตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (รูปที่ 8(ก))



รูปที่ 8. (ก) โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร โดยใช้ 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.0 เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ อัตราการสแกน 100 mV/s และ (ข) กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิก (ΔI_C) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน

เมื่อนำผลต่างของกระแสไฟฟ้าที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน (ΔI) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน มาพล็อตกราฟมาตรฐานพบว่า กราฟความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิก (ΔI_C) กับความเข้มข้นไฮโดรควิโนน (รูปที่ 8(ข)) ให้ความเป็นเส้นตรงและความไวในการวิเคราะห์ที่ดีกว่าการพล็อตโดยใช้กระแสแอโนดิก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การติดตามกระแสแคโทดิกในการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน โดยมีสมการเส้นตรงคือ

$$\Delta I_C\ (\mu A) = 9.981 \pm 0.346[\text{ไฮโดรควิโนน (mM)}] + 2.817 \pm 0.914,\ R^2 = 0.993$$

ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) คำนวณได้ จาก 3 และ 10 เท่า ของค่า SD of blank/slope ตามลำดับ โดย SD of blank คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์สารละลายแบลงค์ และ slope คือค่าความชันของกราฟมาตรฐานในการทดลองทำการตรวจวัดสัญญาณแคโทดิกของสารละลายแบลงค์ จำนวน 5 ซ้ำ พบว่า LOD และ LOQ มีค่าเท่ากับ 0.07 และ 0.23 มิลลิโมลต่อลิตร ตามลำดับ

ความเที่ยง (precision) ของวิธีวิเคราะห์ พิจารณาได้จากส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ทำได้โดยการวัดค่ากระแสแคโทดิกของสารละลายแบลงค์ จำนวน 5 ซ้ำ พบว่าค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าเท่ากับ 2.78 ถือได้ว่าวิธีนี้มีความเที่ยงของการวิเคราะห์ที่ดี นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีเสถียรภาพ (stability) ที่ดี สามารถใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 17 ครั้ง โดยให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกัน

3.5 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

งานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมไวเทนนิ่งทั้งหมด 10 ตัวอย่าง โดยตัวอย่าง A ถึง F เป็นตัวอย่างที่มีขายตามท้องตลาดทั่วไป ส่วนตัวอย่าง G ถึง I เป็นครีมไวเทนนิ่งยี่ห้อเดียวกัน แต่แบ่งเป็นสูตรสำหรับกลางวัน กันแดด และกลางคืน ตามลำดับ โดยครีมไวเทนนิ่งยี่ห้อนี้เคยถูกสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาประกาศห้ามใช้ เนื่องจากมีการตรวจพบว่ามีไฮโดรควิโนนเป็นส่วนประกอบ และตัวอย่าง F สั่งซื้อทางอินเทอร์เนต ซึ่งเป็นเครื่องสำอางที่ผลิตในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยฉลากได้ระบุว่ามีไฮโดรควิโนนเป็นส่วนประกอบ

หลังจากการเตรียมตัวอย่างในหัวข้อ 2.4 สามารถนำตัวอย่าง A ถึง H ไปวิเคราะห์แบบหยดเดียวด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน (SPGE) ที่พัฒนาขึ้นได้โดยตรง ในขณะที่ตัวอย่าง I และ J ต้องทำการเจือจางก่อน 12 เท่า ก่อนนำไปทำการวิเคราะห์ เพื่อให้ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนนในตัวอย่างอยู่ในช่วงกราฟมาตรฐาน จากผลการวิเคราะห์พบว่า ในตัวอย่าง A ถึง H ไม่พบการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนน ในขณะที่ตัวอย่าง I และ J พบการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนน โดยตัวอย่าง I และ J มีปริมาณไฮโดรควิโนนอยู่ 22 มิลลิกรัม และ 16 มิลลิกรัมต่อ 1 กรัมครีมตัวอย่าง ตามลำดับ

ความแม่น (accuracy) ของวิธีวิเคราะห์ พิจารณาจากค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ (recovery) ทำได้โดยการเติมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลต่อลิตร ลงในสารละลายตัวอย่างครีมไวเทนนิ่ง และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SPGE จากนั้นคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรควิโนนในตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานลงไป และคำนวณหาร้อยละของการคืนกลับ

ผลแสดงในตารางที่ 1 พบว่า ค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับมาอยู่ในช่วง 87 – 114 % ซึ่งถือได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้น มีความแม่นอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ผลการวิเคราะห์ไม่ถูกรบกวนจากองค์ประกอบอื่น ๆ ภายในตัวอย่างครีมไวเทนนิ่ง

ทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี SPGE ที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิค HPLC [11] ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากทั้งสองวิธีแสดงดังตารางที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ทั้งสองด้วยวิธีทางสถิติ paired *t*-test พบว่า ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างที่ได้จากทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (t_{stat} = 0.92, $t_{critical}$ = 2.20) จึงสามารถสรุปได้ว่าวิธี SPGE ที่พัฒนาขึ้นนี้มีความน่าเชื่อถือ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมไวเทนนิ่งได้

ตารางที่ 1. ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมไวเทนนิ่งด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน (SPGE) และเทคนิค HPLC

สารตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารมารตรฐานไฮโดรควิโนนที่เติมลงไป (มิลลิโมลต่อลิตร)	ปริมาณไฮโดรควิโนนที่ตรวจพบ (มิลลิโมลต่อลิตร)		ร้อยละคืนกลับของวิธี SPGE
		SPGE	HPLC	
A	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.06 ± 0.05	1.06 ± 0.09	106
B	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.14 ± 0.04	1.17 ± 0.30	114
C	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.08 ± 0.02	1.37 ± 0.07	108
D	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.09 ± 0.01	1.35 ± 0.09	109
E	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.09 ± 0.01	0.97 ± 0.05	109
F	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.04 ± 0.01	1.00 ± 0.02	104
G	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	1.05 ± 0.04	1.14 ± 0.20	105
H	-	n.d.	n.d.	-
	1.00	0.95 ± 0.02	0.68 ± 0.30	95
I	-	2.43 ± 0.01	1.33 ± 1.00	-
	1.00	3.30 ± 0.02	3.46 ± 0.10	87
J	-	1.68 ± 0.05	1.57 ± 0.08	-
	1.00	2.58 ± 0.01	2.21 ± 0.30	90

n.d. = ตรวจไม่พบ (not detectable)

4. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบวิธีพิมพ์สกรีนเพื่อวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในครีมไวเทนนิ่ง โดยอาศัยการวิเคราะห์แบบหยดเดียวด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรควิโนน ซึ่งแปรผันตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นทำได้ง่าย โดยไม่ต้องมีขั้นตอนการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และได้ความไวในการวิเคราะห์ที่เพียงพอต่อการตรวจวัดไฮโดรควิโนนที่ปนเปื้อนในเครื่องสำอาง ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็ก สามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อนำไปวิเคราะห์ภาคสนามได้ นอกจากนี้ ในงานวิจัยได้อาศัยการวิเคราะห์แบบหยดเดียว จึงทำลดการใช้ปริมาณสารตัวอย่าง วิธีที่พัฒนาขึ้นมีความน่าเชื่อถือ และประสบความสำเร็จในการนำไปประยุกต์ใช้หาไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมไวเทนนิ่ง

เอกสารอ้างอิง (References)

[1] เอกรัตน์ จันทราทิตย์. 2553. บทความเผยแพร่ความรู้สู่ประชาชน อันตรายของครีมหน้าขาวที่ผสมไฮโดรควิโนน. แหล่งข้อมูล: http://www.pharmacy.mahidol.ac.th/th/knowledge/article/14/อันตรายของครีมหน้าขาวที่ผสมไฮโดรควิโนน. ค้นเมื่อวันที่ 7 พฤศจิกายน 2559.

[2] Matsumoto, M., Todo, H., Akiyama, T., Hirata-Koizumi, M., Sugibayashi, K., Ikarashi, Y., Ono, Y., Hirose, A. and Yokoyama, K. 2016. Risk assessment of skin lightening cosmetics containing hydroquinone. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 81, 128-135.

[3] กระทรวงสาธารณสุข. 2552. กำหนดวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง (ฉบับที่2). แหล่งข้อมูล : http://e-cosmetic.fda.moph.go.th/data_center/ifm_mod/nw. ค้นเมื่อวันที่ 7 พฤศจิกายน 2559.

[4] กองพัฒนาศักยภาพผู้บริโภค สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา. 2555. อย. เตือนอย่าซื้ออย่าใช้เครื่องสำอางอันตราย 34 รายการ เสี่ยง! หน้าพัง. แหล่งข้อมูล : http://cpho.moph.go.th/wp/?p=7074. ค้นเมื่อวันที่ 7 พฤศจิกายน 2559.

[5] Elzanfaly, E., Saad, A. and Abd-Elaleem, A. 2012. Simultaneous determination of retinoic acid and hydroquinone in skin ointment using spectrophotometric technique (ratio difference method). *Saudi Pharmaceutical Journal*, 20, 249-253.

[6] Sirajuddin, M., Bhanger, I., Niaz, A., Shah, A. and Rauf, A. 2006. Ultra-trace determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV-vis spectrophotometry, *Talanta*, 72, 546-553.

[7] Huang, H., Xu, M., Gao, Y., Wang, G. and Su, X. 2011. Water-soluble fluorescent conjugated polymer-enzyme hybrid system for the determination of both hydroquinone and hydrogen peroxide. *Talanta*, 86, 164-169.

[8] Ni, P., Dai, H., Li, Z., Sun, Y., Hu, J., Jiang, S., Wang, Y. and Li, Z. 2015. Carbon dots based fluorescent sensor for sensitivitive determination of hydroquinone. *Talanta*, 144, 258-162.

[9] Lourenco, E.L.B., Ferreira, A., Pinto, E., Yonamine, M. and Farsky, S.H.P. 2006. On-fiber derivatization of SPME extracts of phenol, hydroquinone and catechol with GC-MS detection. *Chromatographia*, 63, 175-179.

[10] Gao, W. and Legido-Quigley, C. 2011. Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic cream for hydroquinone, phenol and six preservatives. *Journal of Chromatography A*, 1218, 4307-4311.

[11] Garcia, P.L., Santoro, M.I.R.M., Kedor-Hackman, E.R.M. and Singh, A.K. 2005. Development and validation of a HPLC and a UV derivative spectrophotometric methods for determination of hydroquinone in gel and cream preparations. *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 39, 764-768.

[12] Lin, Y., Yang, Y. and Wu, S. 2007. Experimental design and capillary electrophoresis for simultaneous analysis of arbutin, kojic acid and hydroquinone in cosmetics. *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44, 279-282.

[13] Desiderio, C., Ossicini, L. and Fanali, S. 2000. Analysis of hydroquinone and some of its ethers by using capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 887, 489-496.

[14] Vilian, A.T.E., Chen, S., Huang L., Ali, M.A. and Al-Hemaid F.M.A. 2014. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using a Pt/ZrO2-RGO/GCE composite modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 125, 503-509.

[15] Upan, J., Reanpang, P., Chailapakul, O. and Jakmunee, J. 2016. Flow injection amperometric sensor with a carbon nanotube modified screen printed electrode for determination of hydroquinone. *Talanta*, 146, 766-771.

[16] Soltani, H., Pardakhty, A. and Ahmadzadeh, S. 2016. Determination of hydroquinone in food and pharmaceutical samples using a voltammetric based sensor employing Nio nanoparticle and ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 63-67.

[17] Zhang, Y., Sun, R., Luo, B. and Wang, L. 2015. Boron-doped graphene as high performance electrocatalyst for the simultaneously electrochemical determination of hydroquinone and catechol. *Electrochimica Acta*, 156, 228-234.

[18] Cottica, S.M., Nozaki, J., Nakatani, H.S., Oliveira, C.C., de Souza, N.E. and Visentainer, J.V. 2009. Voltammetric determination of pyridoxine (vitamin B6) in drugs using a glassy carbon electrode modified with chromium(III) hexacynoferate(II). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 20, 496-501.