การพัฒนาวิธีตรวจวัดสารกลุ่มพาราเบนด้วยไฮเพอร์พอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีร่วมกับขั้วคาร์บอนดัดแปรด้วยแกรฟีน/พีวีพี/พอลิอะนิลีน

นางสาวสุพรรณี ขจรกวินกุล

34337348d4

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5472136323

METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF PARABENS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH G/PVP/PANI MODIFIED CARBON ELECTRODE

Miss Suphunnee Khajornkavinkul

3433734864

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF PARABENS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH G/PVP/PANI MODIFIED CARBON ELECTRODE
By	Miss Suphunnee Khajornkavinkul
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.
	Nadnudda Rodthongkum, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor
(Nadnudda Rodthongkum, Ph.D.)

.....Examiner
(Associate Professor Nattaya Ngamrojanavanich, Ph.D.)

.....External Examiner
(Assistant Professor Weena Siangproh, Ph.D.)

3433734864

สุพรรณี ขจรกวินกุล : การพัฒนาวิธีตรวจวัดสารกลุ่มพาราเบนด้วยไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีร่วมกับขั้วคาร์บอนดัดแปรด้วยแกรฟีน/พีวีพี/พอลิอะนิลีน. (METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF PARABENS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH G/PVP/PANI MODIFIED CARBON ELECTRODE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.ณรงค์ ประไพรักษ์สิทธิ์, ดร.นาฏนัดดา รอดทองคำ, 86 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้นำวัสดุนาโนคอมโพสิตของแกรฟีน พอลิไวนิลไพโรลิโดน และพอลิอะนิลีน มาดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนโดยใช้เทคนิคอิเล็กโทรสเปรย์ สำหรับการตรวจวัดพาราเบน 5 ชนิด ได้แก่ เมทิลพาราเบน เอทิลพาราเบน โพรพิลพาราเบน บิวทิลพาราเบนและไอโซบิวทิลพาราเบนในคราวเดียวกันในเครื่องดื่มและผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี พอลิไวนิลไพโรลิโดนและพอลิอะนิลีนถูกนำมาใช้เพื่อช่วยในการกระจายตัวของแกรฟีน และยังช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานอีกด้วย ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม คือ เฟสเคลื่อนที่ประกอบไปด้วย สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ (พีเอช 6) และอะซิโตไนไทรล์ ในอัตราส่วน 60:40 (%v/v) และใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรีโดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +1.2 โวลต์ (เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) พบว่าโครมาโทแกรมของพาราเบนทั้ง 5 ชนิดบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยวัสดุนาโนคอมโพสิตของแกรฟีนนั้นให้พีคที่ชัดเจนและให้สัญญาณกระไฟฟ้าที่สูงกว่าโครมาโทแกรมที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ไม่ได้ดัดแปร กราฟมาตรฐานของพาราเบนทั้ง 5 ชนิด มีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงเดียวกัน คือ ระหว่าง 0.1 ถึง 30 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มากกว่า 0.99 (n=3) ขีดจำกัดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) สำหรับพาราเบนทั้ง 5 ชนิด อยู่ในช่วง 0.01 ถึง 0.03 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และ 0.04 ถึง 0.10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้ได้นำวิธีที่พัฒนาไปประยุกต์สำหรับตรวจวัดพาราเบนทั้ง 5 ชนิดในคราวเดียวกันในตัวอย่างเครื่องดื่มและผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางโดยให้ผลที่เป็นที่น่าพอใจ

3433734864

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต สุพรรณี ขจรกวินกุล

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

5472136323 : MAJOR CHEMISTRY
KEYWORDS: PARABENS / GRAPHENE/POLYVINYLPYRROLIDONE/POLYANILINE NANOCOMPOSITE / ELECTROSPRAYING / SIMULTANEOUS DETERMINATION / HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

SUPHUNNEE KHAJORNKAVINKUL: METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF PARABENS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH G/PVP/PANI MODIFIED CARBON ELECTRODE. ADVISOR: PROF. ORAWON CHAILAPAKUL, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. NARONG PRAPHAIRAKSIT, Ph.D., NADNUDDA RODTHONGKUM, Ph.D., 86 pp.

In this research, a nanocomposite of graphene (G), polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyaniline (PANI) modified on screen-printed carbon electrode (SPCE) using electrospraying technique was developed for simultaneous determination of five parabens; methyl paraben (MP), ethyl paraben (EP), propyl paraben (PP), butyl paraben (BP) and isobutyl paraben (IBP), in beverages and cosmetic products by high-performance liquid chromatography (HPLC). PVP and PANI were used as dispersing agents of graphene, and also for the enhancement of electrochemical conductivity of the electrode. Under the optimal conditions, i.e. the mobile phase of 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) with an amperometric detection at a controlled potential of +1.2 V vs Ag/AgCl, the chromatogram of five parabens obtained from the modified SPCE exhibited well defined peaks and higher current response than those of its unmodified counterpart. The calibration curves of five parabens provided a similar linear range between 0.1 and 30 µg/mL with the correlation coefficient (R^2) higher than 0.99 (n=3). The limits of detection (LOD) and the limits of quantitation (LOQ) of five parabens were found in the range of 0.01 to 0.03 µg/mL and 0.04 to 0.10 µg/mL, respectively. Furthermore, this proposed method has been applied for the simultaneous determination of five parabens in a soft drink sample and a cosmetic product with satisfactory results.

3433734864

Department: Chemistry
Field of Study: Chemistry
Academic Year: 2013

Student's Signature Suphunnee K.
Advisor's Signature
Co-Advisor's Signature
Co-Advisor's Signature Nadnudda Rodthongkum

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep appreciation to my advisor, Professor Dr. Orawon Chailapakul for her kind support and encouragement during the past three years of my study. As well with my co-advisor, Assistant Professor Dr. Narong Praphairaksit for his valuable suggestions, Dr. Nadnudda Rodthongkum for her advice and assistance, the member of examination committee, Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk, Associate Professor Dr. Nattaya Ngamrojanavanich and Assistant Professor Dr. Weena Siangproh for giving time, advice and correcting to my thesis from the beginning up to completion of my writing.

In addition, a thank you to members of Electrochemical and Optical Spectroscopy Research Unit (EOSRU), especially with deep gratitude and appreciation to Mr. Eakkasit Punrat, Mr. Sudkate Chaiyo, Miss Kanokwan Charoenkitamorn, Miss Siriwan Nantaphol and Mr. Sakda Jampasa for their suggestions and inspiration.

Lastly, I am very grateful to my family; my parents, for their love and understanding. For my siblings, thank you very much indeed for encouraging and supporting me.

3433734864

CONTENTS

Page

THAI ABSTRACT iv

ENGLISH ABSTRACT v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES xii

LIST OF FIGURES xiii

LIST OF ABBREVIATIONS xviii

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 Introduction 1

1.2 Objective of the thesis 3

1.3 Scope of the thesis 4

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS 5

2.1 Parabens 5

2.2 Chromatography 5

2.2.1 High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) 8

2.2.2 Instrument for HPLC system 9

2.2.3 Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography (UHPLC) 10

2.3 Electrochemistry 11

2.3.1 Fundamental of electrochemistry 12

2.3.1.1 Mass transfer 13

2.3.1.1.1 Migration 13

2.3.1.1.2 Diffusion 14

2.3.1.1.3 Convection 14

2.3.2 Voltammetry 15

2.3.2.1 Cyclic voltammetry 16

2.3.2.2 Hydrodynamic voltammetry 17

2.3.3 Amperometry 17

343734884

Page

2.3.4 Working electrode 18
2.3.4.1 Screen printed-carbon electrode (SPCE) 18
2.3.4.2 Graphene 20
2.3.4.3 Polyvinylpyrrolidone (PVP) 22
2.3.4.4 Polyaniline 22
2.3.4.5 Electrospraying 23
2.4 Literature reviews 24
2.4.1 Conventional detection methods for the determination of parabens 24
2.4.2 Electrochemical detection method for the determination of parabens 27
CHAPTER III EXTERIMENTAL 30
3.1 Chemicals and materials 30
3.2 Instruments and equipments 31
3.3 Fabrication of the electrodes 32
3.3.1 Screen printed-carbon electrode (SPCE) 32
3.3.2 G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE 33
3.3.2.1 Preparation of G and PVP dispersion 33
3.3.2.2 Preparation of PANI 34
3.3.2.3 Modification of SPCE with G/PVP/PANI nanocomposite-solution 34
3.4 Preparation of chemical solution 35
3.4.1 Cyclic voltammetry study 35
3.4.1.1 Potassium chloride (KCl) solution 35
3.4.1.2 Ferri/ferrocyanide solution 35
3.4.1.3 Supporting electrolyte 35
3.4.1.4 Stock standard solutions 36
3.4.1.5 Standard working solution 36
3.4.2 HPLC-ECD 36
3.4.2.1 Mobile phase 36
3.4.2.1.1 The pH of supporting electrolyte 36

34337348S4

Page

3.4.2.2 Stock standard solution 37
3.4.2.3 Standard working solution 37
3.4.3 Sample preparation 37
3.5 Procedure 37
3.5.1 Cyclic voltammetry study 37
3.5.1.1 Characterization of G/PVP/PANI nanocomposite-modifed SPCE . 38
3.5.1.2 An electrochemical behavior of parabens 39
3.5.2 HPLC-ECD 39
3.5.2.1 Ratio of mobile phase 40
3.5.2.2 The Optimization of pH 40
3.5.2.3 The Optimization of detection potential 40
3.5.2.4 The Optimization of injection volume 40
3.5.2.5 The optimal conditions for HPLC-ECD 41
3.5.3 Analytical performance 41
3.5.3.1 Calibration curve and linear range 41
3.5.3.2 Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantitation (LOQ) 42
3.5.3.3 Reproducibility and precision study 42
3.5.4 Application in real samples 42
3.5.4.1 The simultaneous determination of parabens in real samples... 42
3.5.4.2 Accuracy 42
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION 44
4.1 Characterization of G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE 44
4.1.1 Physical characterization of the modified SPCE 44
4.1.2 Chemical characterization of the modified SPCE 45
4.2 Cyclic voltammetry study 47
4.3 HPLC-ECD 50
4.3.1 Ratio of mobile phase 51
4.3.2 The optimization of pH 52

343373486

Page

4.3.3 The Optimization of detection potential 53
4.3.4 The Optimization of injection volume 54
4.3.5 The Optimal conditions for HPLC-ECD 56
4.4 Analytical performance 56
4.4.1 Calibration curve and Linear range 56
4.4.2 The limit of detection (LOD) and the limit of quantitation (LOQ) 60
4.4.3 Reproducibility and precision 60
4.5 Application in real samples 62
4.5.1 The simultaneous determination of five parabens in real samples 62
4.5.2 Accuracy 64
CHAPTER V CONCLUSIONS 67
5.1 Conclusions 67
5.2 Suggestion for further work 68
REFERENCES 69
APPENDICES 79
APPENDIX A 80
APPENDIX B 83
APPENDIX C 84
VITA 86

343734864

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Methods of chromatography	8
3.1	List of chemicals and materials including their suppliers	30
3.2	List of all instruments and equipments including their suppliers	31
3.3	The preparation of pH in a range 4 to 8 of phosphate buffer solution	37
3.4	The optimal conditions for HPLC-ECD	41
4.1	The optimal condition for HPLC-ECD	56
4.2	Summary of analytical performance of the proposed method (HPLC-ECD) using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE for the simultaneous determination of five parabens (n=3); linear range, slope and correlation coefficient (R^2), limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ).	60
4.3	The simultaneous determination of five parabens in real samples (n=3)	64
4.4	Summarized results of the simultaneous determination of five parabens in real samples by the proposed method (HPLC-ECD) using the G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE, compared with the traditional standard method (HPLC-UV)	66
A1	The peak height of five parabens in the concentration of 10 μg mL^{-1} at the various pH in 0.05 M phosphate buffer solution:acetonitrile (60:40, %v/v)	80
A2	The peak height of five parabens in the concentration of 10 μg mL^{-1} at the various injection volume in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v)	82
B1	Values of the t-distribution (two-tailed)	83
C1	The acceptable precision, the data from AOAC manual for peer verified methods program, VA, NOV 1993	84
C2	The acceptable accuracy, the data from AOAC manual for peer verified methods program, VA, NOV 1993	85

3433734864

LIST OF FIGURES

Figure Page

1.1 Structures of parabens in this work 2

2.1 General chemical structure of a paraben, R = alkyl chains that are CH_3 for methyl paraben, C_2H_5 for ethyl paraben, C_3H_7 propyl paraben and C_4H_9 for butyl and isobutyl paraben 5

2.2 Chromatographic separations on a column. (a) Introduction of the sample. (b) Elution of unretained components at column void volume. (c) Elution of more weakly retained compound. (d) Elution of more strongly retained component. (e) Chromatogram recorded by detector at the end of the column 7

2.3 Classification of liquid chromatography according to the interaction mechanisms 9

2.4 Schematic of instrument for HPLC system 9

2.5 UFLC instrument (Shimadzu, LC-20AD XR UFLC) 10

2.6 Schematic of Van deemter plot over the last three decades 11

2.7 Electrochemical cell (a) galvanic cell (b) electrolytic cell 12

2.8 Process in electrode reaction 12

2.9 Migration of ion in solution 14

2.10 Diffusion from a different concentration 14

2.11 Potential-time waveforms often used in voltammetry (a) linear (b) triangular and (c) square for linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and square ware voltammetry technique, respectively 15

2.12 Waveform of cyclic voltammetry (a) and cyclicvoltammogram of reversible redox couple (b) 16

2.13 Waveform of ampermetry 18

2.14 various application of graphene 20

3433734864

Figure Page

2.15 Structure of PVP 22

2.16 Structure of PANI (A) 3-dimensional (3D) and (B) 2-dimensional (2D) 23

2.17 Scheme of electrospraying equipement 24

3.1 The printing of screen-printed carbon electrode 33

3.2 A dispersed graphene dispersion 33

3.3 A CSA doped PANI solution 34

3.4 The fabrication of G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE by electrospraying technique 35

3.5 Electrochemical cell including; G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (a), silver/silver chloride (Ag/AgCl) with a salt bridge (b), and platinum wire (c) Characterization of G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE 38

3.6 Electrochemical flow cell including; G/PVP/PANI-modified SPCE (a), silver/silver chloride (Ag/AgCl) (b) and a stainless steel tube (c) 39

4.1 SEM image of G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE 44

4.2 TEM image of G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE with the electron diffraction pattern of graphene 45

4.3 Cyclic voltammogram of 1mM ferri/ferrocyanide in 0.5 M KCl at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and unmodified SPCE ( ) *vs* Ag/AgCl 46

4.4 The relationship between square root of scan rate and peak current density measured from 20 to 100 mV s^{-1} 47

4.5 Cyclic voltammogram of MP (10 µg mL^{-1}) in 0.05 M phosphate buffer (pH 6) at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and unmodified SPCE ( ) vs. Ag/AgCl with scan rate 100 mV s^{-1} 48

343734864

Figure Page

4.6 Cyclic voltammogram of EP (10 μg mL^{-1}) in 0.05 M phosphate buffer (pH 6) at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and unmodified SPCE ( ) vs. Ag/AgCl with scan rate 100 mV s^{-1} 48

4.7 Cyclic voltammogram of PP (10 μg mL^{-1}) in 0.05 M phosphate buffer (pH 6) at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and unmodified SPCE ( ) vs. Ag/AgCl with scan rate 100 mV s^{-1} 49

4.8 Cyclic voltammogram of BP (10μg mL^{-1}) in 0.05 M phosphate buffer (pH 6) at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and unmodified SPCE ( ) vs. Ag/AgCl with scan rate 100 mV s^{-1} 49

4.9 Cyclic voltammogram of IBP (10μg mL^{-1}) in 0.05 M phosphate buffer (pH 6) at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and unmodified SPCE ( ) vs. Ag/AgCl with scan rate 100 mV s^{-1} 50

4.10 Typical chromatograms of standard mixture of 10 μg mL^{-1} five parabens, MP (1), EP (2), PP (3), IBP (4) and BP (5), by amperometry using the G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE (——) and the unmodified SPCE ( ); the mobile phase of 0.05 M phosphate buffer solution (pH 5):acetonitrile (60:40, %v/v), the injection volume of 10 μL, and the flow rate of 1.5 mL min^{-1} 51

4.11 HPLC-ECD chromatograms of a standard mixture of five parabens at 10 μg mL^{-1} in a mobile phase 0.05 M phosphate buffer solution (pH6):acetonitrile at various ratios. 52

4.12 The effect of pH of 10 μg mL^{-1} parabens in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) 53

4.13 Hydrodynamic voltammogram signal-to-background ratios at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE of 10 μg mL^{-1} parabens in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) 54

3433734864

Figure Page

4.14 The effect of injection volume at G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE of 10 μg mL^{-1} parabens in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) 55

4.15 The chromatogram of 10 μg mL^{-1} parabens in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) comparing the injection volume between 50 μL (——) and 10 μL ( ) 55

4.16 the chromatogram of five parabens in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) at various concentrations in the range of 0.1-30 μg mL^{-1}. The detection potential was +1.2 V *vs* Ag/AgCl using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE. 57

4.17 The calibration curve of MP by HPLC-ECD using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE, concentration in the range of 0.1 to 30 μg mL^{-1} 57

4.18 The calibration curve of EP by HPLC-ECD using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE, concentration in the range of 0.1 to 30 μg mL^{-1} 58

4.19 The calibration curve of PP by HPLC-ECD using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE, concentration in the range of 0.1 to 30 μg mL^{-1} 58

4.20 The calibration curve of IBP by HPLC-ECD using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE, concentration in the range of 0.1 to 30 μg mL^{-1} 59

4.21 The calibration curve of BP by HPLC-ECD using G/PVP/PANI nanocomposite-modified SPCE, concentration in the range of 0.1 to 30 μg mL^{-1} 59

4.22 The intra-day study of 30 measurements to approve the stability of G/PVP/PANI nanocomposite-modifed SPCE; 10 μg mL^{-1} parabens in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v) 61

4.23 The comparison of the peak area from inter-day on the same electrode of G/PVP/PANI nanocomposite-moified SPCE 62

3433734864

Figure Page

4.24 Chromatograms of five parabens in real samples, a soft drink sample (A), a soft drink sample was spiked with parabens at a concentration of 5 μg mL^{-1} (B) and a cosmetic product sample (C), in the mobile phase of 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v). 63

A1 The peak height current comparison of 10 μg mL^{-1} parabens for simultaneous determination of five parabens by HPLC in 0.05 M phosphate buffer solution (pH 6):acetonitrile (60:40, %v/v)..... 81

34337348b4

LIST OF ABBREVIATIONS

Ag/AgCl	silver/silver chloride
ACN	acetonitrile
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
BDD	boron doped-diamond
BP	butyl paraben
°C	degree Celsius
CE	capillary electrophoresis
CSA	camphor-10-sulfonic acid
CV	cyclic voltammetry
DMF	dimethylformamide
E	potential
E_{pa}	anodic peak potential
E_{pc}	cathodic peak potential
ECD	electrochemical detection
EEC	European Economic Community
EP	ethyl paraben
FID	fame ionization detector
G	graphene
GC	gas chromatography
HPLC	high-performance liquid chromatography
I_{pa}	anodic peak current
i_{pc}	cathodic peak current
IBP	isobutyl paraben

3433734864

L	liter
M	molar
MP	methyl paraben
MS	mass Spectrometry
PANI	polyaniline
PP	propyl paraben
PVP	polyvinylpyrrolidone
RSD	relative standard deviation
SEM	scanning electron microscopy
SDS	sodium dodecyl sulphate
SD	standard deviation
SPCE	screen printed-carbon electrode
TEM	transmission electron microscopy
V	volt
µA	microampere
µC	microcoulomb
µg	microgram
µL	microliter

3433734864