

บทที่ 2

ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยนี้เป็นการตรวจวิเคราะห์เพื่อจำแนกและระบุการปลอมปนในตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดโลชั่น ครีม และน้ำหอมโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) และคีโมเมทริกส์ (Chemometrics) ในที่นี้ผู้วิจัยจึงขอแยกอธิบายเป็น 3 ส่วน คือ

- 2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
- 2.2 วิธีคีโมเมทริกส์
- 2.3 งานวิจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy or FT-IR) หรือเรียกสั้นๆว่า เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy or IR) เป็นเทคนิคหนึ่งทางเคมีวิเคราะห์ที่มีพื้นฐานยาวนานมากกว่า 100 ปี และในปัจจุบันเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีได้กลายเป็นเทคนิคหรือวิธีการวิเคราะห์พื้นฐานในทางเคมี และพบเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer) ได้ในห้องปฏิบัติการมาตรฐานของทุกมหาวิทยาลัย

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Wave) ในช่วงอินฟราเรด (Infrared or IR) และตรงกับช่วงของเลขคลื่น (Wavenumber) ประมาณ 4,000 ถึง 400 cm^{-1} ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์และตรวจพิสูจน์ชนิดของสารประกอบหรือองค์ประกอบทางเคมีของสาร โดยอาศัยหลักการว่า “สารเคมีที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่ต่างกันหรือมีหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ที่แตกต่างกัน จะมีสถานะแทรนซิชันของพลังงานการสั่น (Vibrational Energy Transition State) ที่แตกต่างกัน เป็นผลให้มีอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared Spectrum) ที่แตกต่างกันไปด้วย” นั่นคือ อินฟราเรดสเปกตรัมมีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสาร จึงสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เพื่อระบุหรือจำแนกชนิดของสารตัวอย่างได้

ปรากฏการณ์ทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้โดยสมการเฟรสเนลของสเปกโทรสโกปี (Fresnel Equation of Spectroscopy) โดยที่สภาพสะท้อนเชิงซ้อน (Complex Reflectivity หรือ \hat{r}) ความสะท้อน (Reflectance หรือ R) และการเลื่อนเฟส (Phase Shift หรือ δ) มีความสัมพันธ์ตามสมการดังต่อไปนี้⁵⁻⁶

$$\hat{r} = \sqrt{R} \cdot e^{i\delta} \quad (2.1a)$$

และ

$$\ln \hat{r} = \frac{1}{2} \ln R + i\delta \quad (2.1b)$$

เมื่อใช้สูตรของออยเลอร์ (Euler's Formula)⁶ สมการ 2.1 สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned} \hat{r} &= \sqrt{R} (\cos \delta + i \sin \delta) \\ &= \sqrt{R} \cos \delta + i \sqrt{R} \sin \delta \end{aligned} \quad (2.2)$$

เพราะฉะนั้นจะสามารถเขียนสมการของความสะท้อนและการเลื่อนเฟสได้เป็น

$$R = |\hat{r}|^2 = \text{real}(\hat{r})^2 + \text{imag}(\hat{r})^2 \quad (2.3)$$

$$\delta = \arctan \left[\frac{\text{imag}(\hat{r})}{\text{real}(\hat{r})} \right] \quad (2.4)$$

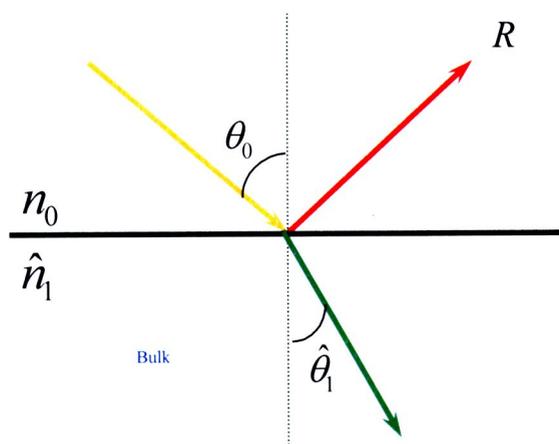
สมการเฟรสเนลยังสามารถเขียนเป็นฟังก์ชันของค่าคงตัวเชิงแสง (Optical Constants) ตามโครงสร้างเชิงแสง (Optical Configuration) ดังรูปที่ 2.1 ได้ดังนี้

$$\hat{r}_s = \frac{n_0 \cos \theta_0 - \hat{n}_1 \cos \hat{\theta}_1}{n_0 \cos \theta_0 + \hat{n}_1 \cos \hat{\theta}_1} \quad (2.5)$$

และ

$$\hat{r}_p = \frac{\hat{n}_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \hat{\theta}_1}{\hat{n}_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \hat{\theta}_1} \quad (2.6)$$

โดยที่ θ_0 เป็นมุมตกกระทบ (Angle of Incidence) n_0 เป็นดัชนีหักเห (Refractive Index) ของตัวกลางที่ตกกระทบ $\hat{\theta}_1$ เป็นมุมเชิงซ้อนของลำแสงที่หักเห และ \hat{n}_1 เป็นดัชนีหักเหเชิงซ้อนของสารตัวอย่าง ส่วน 's' และ 'p' หมายถึงโพลาไรเซชัน (Polarization) แบบเอส (s-) หรือพี (p-) ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 โคจรแบบเชิงแสงเมื่อแสงกระทบกับพื้นผิวที่ราบเรียบ (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

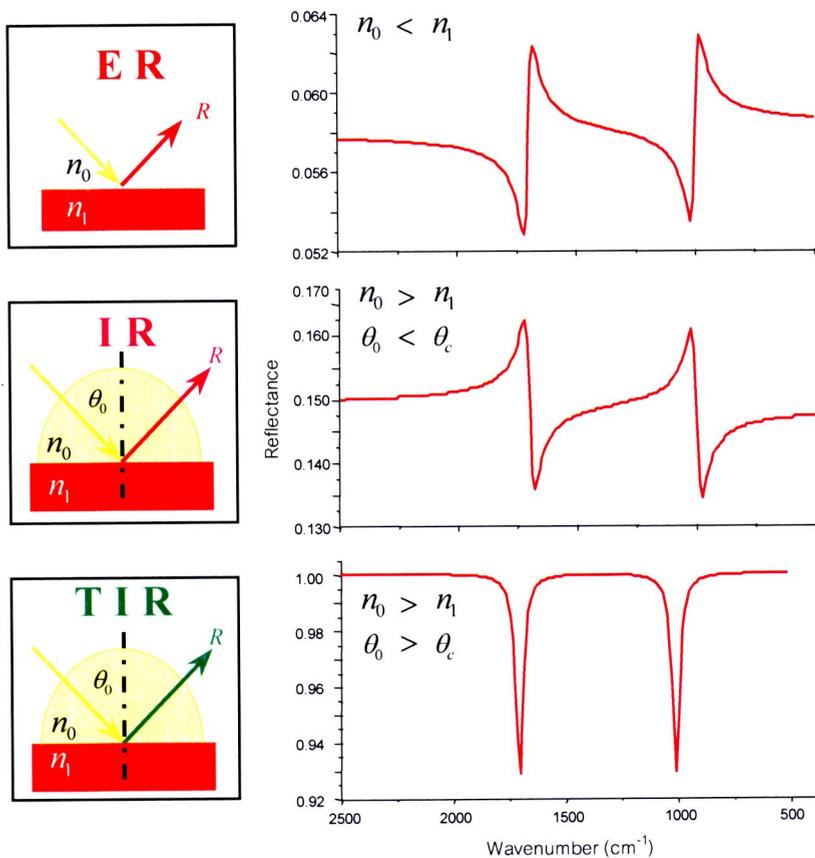
เมื่อกำหนดค่า n_1 , n_0 และ θ_0 ที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดปรากฏการณ์การสะท้อนแสงที่แตกต่างกัน 3 แบบ คือ การสะท้อนภายนอก (External Reflection หรือ ER) การสะท้อนภายใน (Internal Reflection หรือ IR) และการสะท้อนภายในทั้งหมด (Total Internal Reflection หรือ TIR) ดังรูปที่ 2.2

จากข้างต้นทำให้สามารถทำการตรวจวัดด้วยวิธีอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีได้มากมายหลายแบบ ซึ่งสามารถแบ่งตามแบบวิธีการชักตัวอย่าง (Sampling Mode) ได้อย่างน้อย 12 แบบ ได้แก่

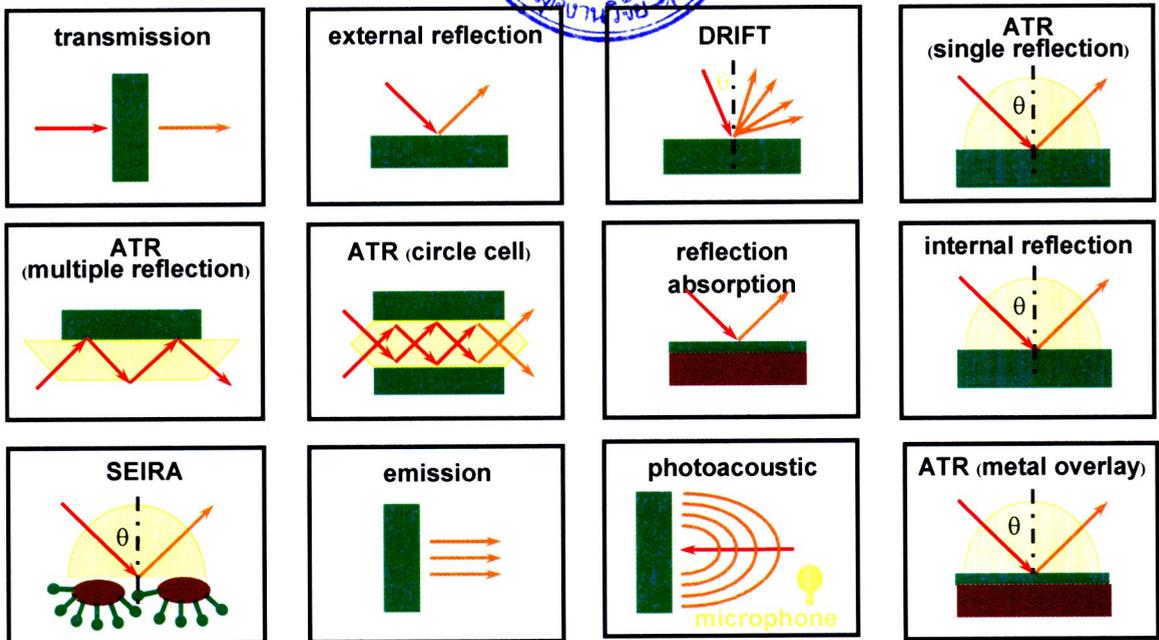
- 1) การส่งผ่าน (Transmission)
- 2) การสะท้อนภายนอก (External Reflection)
- 3) การสะท้อนและการดูดกลืน (Reflection and Absorption)
- 4) การสะท้อนภายใน (Internal Reflection)
- 5) แอตเทนูเอเทดโทเทลรีเฟลกชัน (Attenuated Total Reflection) หรือเรียกสั้นๆ ว่า เอทีอาร์ (ATR) แบบสะท้อนเดี่ยว (Single Reflection)
- 6) แอตเทนูเอเทดโทเทลรีเฟลกชันแบบสะท้อนหลายครั้ง (Multiple Reflection)
- 7) แอตเทนูเอเทดโทเทลรีเฟลกชันแบบเซลล์วงกลม (Circle Cell)
- 8) แอตเทนูเอเทดโทเทลรีเฟลกชันแบบแผ่นทาบโลหะ (Metal Overlay)
- 9) การดูดกลืนอินฟราเรดเพิ่มสมรรถนะเชิงพื้นผิว (Surface Enhanced Infrared Absorption or SEIRA)

- 10) ดิฟฟิวรีเฟลกชันอินฟราเรดฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy) หรือเรียกสั้นๆว่า ดริฟต์ส (DRIFTS)
- 11) การเปล่งออก (Emission)
- 12) สวมนาตร์เชิงแสง (Photoacoustics)

โดยการตรวจวัดทั้ง 12 แบบของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแสดงได้ดังรูปที่ 2.3 สำหรับในงานวิจัยนี้เป็นการประยุกต์ใช้วิธีแอดเทนูเอเทดโทเทิลรีเฟลกชันแบบสะท้อนหลายครั้งในการตรวจวัดตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดโลชั่น ครีม และน้ำหอม



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสะท้อนแสงทั้ง 3 แบบ โดยที่ภาพบนเป็นการสะท้อนภายนอก ภาพกลางเป็นการสะท้อนภายใน และภาพล่างเป็นการสะท้อนภายในทั้งหมด (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)



รูปที่ 2.3 แบบวิธีการตรวจวัดทั้ง 12 แบบในอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

เจอแมนเนียมทิป

เจอแมนเนียมทิป (Germanium Tip) เป็นเครื่องประกอบ (Accessory) แบบหนึ่งที่ใช้ในการตรวจวัดในแบบวิธีแอตเทนูเอเทดโทเทิลรีเฟลกชันแบบสะท้อนหลายครั้ง ซึ่งประดิษฐ์โดยหน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.4 โดยจุดที่เจอแมนเนียมทิปสัมผัสกับสารตัวอย่างจะเกิดปรากฏการณ์เอทีอาร์ขึ้นดังรูปที่ 2.5 และความดูดกลืน (Absorbance หรือ A) ของสารที่ดูดกลืนแสงจะเป็นไปตามสมการดังนี้

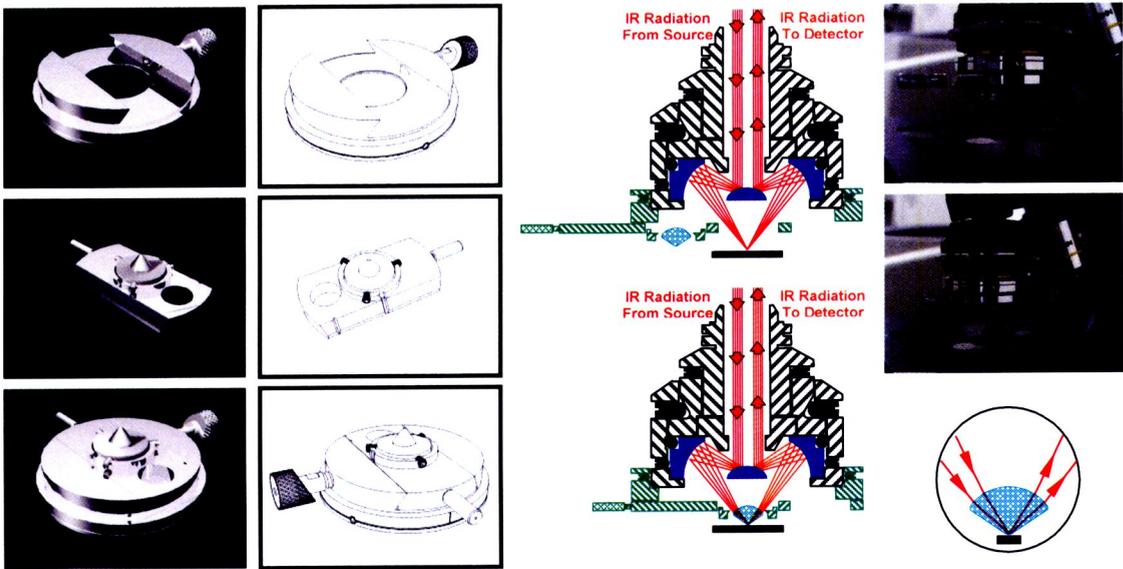
$$A(\theta_0, \nu) = \frac{4\pi\nu}{n_0 \cos \theta_0} \int_0^\infty n_1(\nu) k_1(\nu) \langle E_0^2(\theta, \nu) \rangle dz \tag{2.7}$$

และ

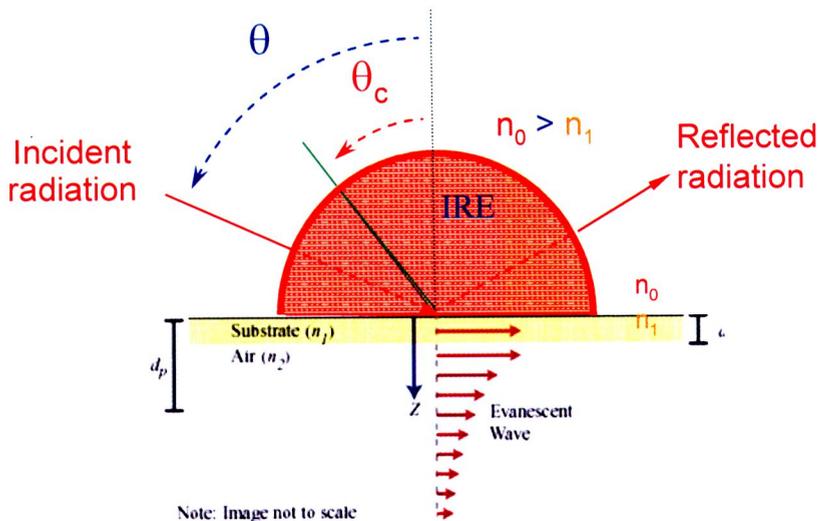
$$d_p(\theta_0, \nu) = \frac{1}{2\pi\nu n_0 \sqrt{\sin^2 \theta_0 - (n_1/n_0)^2}} \tag{2.8}$$

โดยที่ ν เป็นเลขคลื่น k เป็นดัชนีการดูดกลืน (Absorption Index) $\langle E_0^2(\theta, \nu) \rangle$ เป็นสนามไฟฟ้ากำลังสองเฉลี่ย (Mean Square Electric Field) และ d_p เป็นความยาวซอนลึก (Penetration Depth) ของแสงที่เข้าไปในสารตัวอย่าง



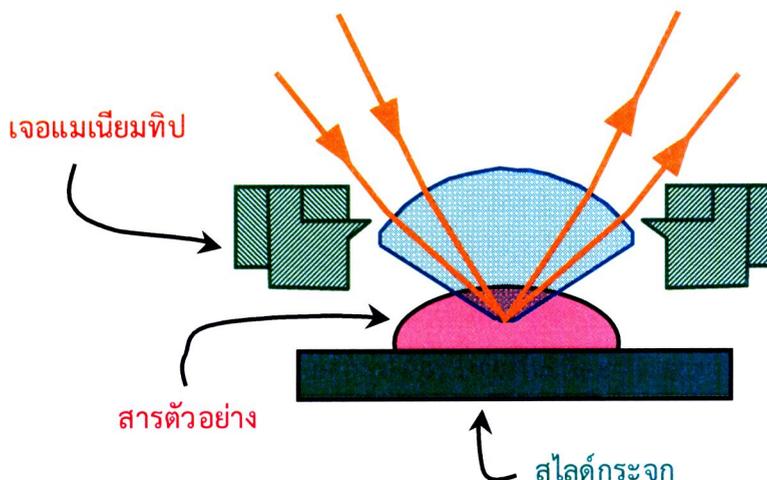


รูปที่ 2.4 เจอแมเนียมทึบที่หน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ประดิษฐ์ขึ้น (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)



รูปที่ 2.5 ภาพจำลองปรากฏการณ์เอทีอาร์ที่เกิดขึ้น ณ จุดที่เจอแมเนียมสัมผัสกับสารตัวอย่าง (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

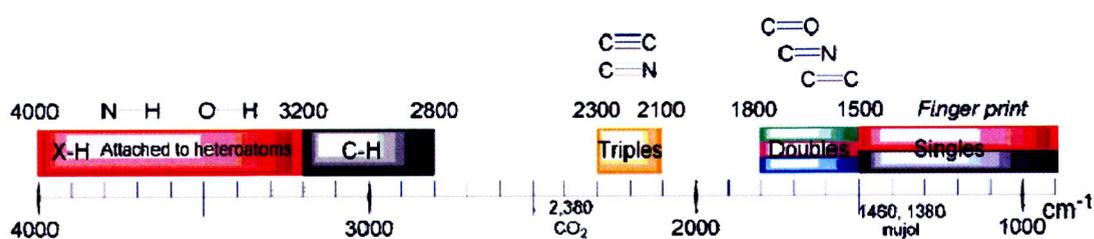
การตรวจวัดตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดโลชั่น ครีม และน้ำหอมโดยใช้เจอแมเนียมทึบสามารถตรวจวัดได้อย่างง่ายดายโดยไม่มีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่ใช้สารเคมีที่ยุ่งยาก การวิเคราะห์สามารถทำได้อย่างง่าย ๆ โดยปายตัวอย่างเครื่องสำอางลงบนสไลด์กระจก (Glass Slide) แล้วเลื่อนให้ตัวอย่างเครื่องสำอางสัมผัสกับเจอแมเนียมทึบดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ภาพจำลองแสดงการตรวจวัดตัวอย่างเครื่องสำอางด้วยเจอแมเนียมทูปโดยละเอียดมาตราส่วนที่แท้จริง (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

อินฟราเรดกับการสั่นระดับโมเลกุล

การสั่นระดับโมเลกุล (Molecular Vibration) เป็นการสั่นของโมเลกุลโดยเปลี่ยนความยาวพันธะ (Bond Length) และ/หรือมุมพันธะ (Bond Angle) โดยความถี่ใน “การสั่นปกติ (Normal Vibration)” ของโมเลกุลมีพลังงานตรงกับช่วงที่เป็นอินฟราเรด โดยโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ที่แตกต่างกันก็จะดูดกลืนอินฟราเรดที่ตำแหน่งที่แตกต่างกันดังรูปที่ 2.7 โดยที่ช่วงที่เป็นลายซี้บ่งทางเคมี (Chemical Fingerprint)⁷ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารตรงกับช่วงเลขคลื่นประมาณ $1,500$ ถึง 200 cm^{-1}



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงช่วงเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่ดูดกลืนแสงในช่วงที่เป็นอินฟราเรด (ที่มา: <http://www.wikipedia.org> สามารถดาวน์โหลดได้เสรี)

2.2 วิธีคีโมเมทริกส์

คีโมเมทริกส์ (Chemometrics) เป็นการผสมผสานระหว่างองค์ความรู้ทางเคมีกับกระบวนการทางคณิตศาสตร์และสถิติในการจัดการ แปลผล และทำนายข้อมูลทางเคมี⁸⁻¹⁰ คีโมเมทริกส์สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 5 กลุ่มด้วยกัน คือ

1) การออกแบบการทดลอง (Experimental Design) เป็นกระบวนการในการออกแบบการทดลองที่มีหลายปัจจัยหรือหลายตัวแปร และช่วยในการหาค่าของปัจจัยหรือตัวแปรที่เหมาะสมที่สุด

2) การประมวลผลสัญญาณ (Signal Processing) เป็นกระบวนการลดทอนสัญญาณรบกวน หรือกรองสัญญาณ หรือแปลงสัญญาณให้ได้สารสนเทศที่เหมาะสมหรือถูกต้องมากยิ่งขึ้น

3) การเทียบมาตรฐานหลายตัวแปร (Multivariate Calibration) เป็นการหาความสัมพันธ์แบบหลายตัวแปรระหว่างปริมาณการวัดทางกายภาพ (เช่น สเปกตรัม โคโรมาโทแกรม เป็นต้น) กับพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง (เช่น ความเข้มข้น กัมมันตภาพทางชีวภาพ เป็นต้น)

4) การรู้จำแบบทางเคมี (Chemical Pattern Recognition) เป็นวิธีการที่ใช้ในการจำแนกประเภทและเปรียบเทียบตัวอย่างโดยใช้ลักษณะเฉพาะทางเคมีที่เรียกว่า “ลายซึบทางเคมี” หรือส่วนใดส่วนหนึ่งของข้อมูลที่แสดงความเป็นเอกลักษณ์ของตัวอย่าง ซึ่งได้มาจากการวิเคราะห์แบบหลายตัวแปร

5) การแยกชัดทางเคมี (Chemical Resolution) เป็นกระบวนการแยกหรือหาจำนวนองค์ประกอบจากข้อมูลที่ผสมกันของหลายองค์ประกอบ

สำหรับในงานวิจัยได้ประยุกต์ใช้วิธีการรู้จำแบบทางเคมีในการจำแนกสเปกตรัมของตัวอย่างเครื่องสำอางแต่ละชนิด และระบุการปนเปื้อนด้วยสารไฮโดรควิโนน โดยเทคนิคหรือวิธีการทางคีโมเมทริกส์ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยแบ่งเป็น 3 วิธี คือ

- 2.3.1 การวิเคราะห์ตัวประกอบเป้าหมาย (Target Factor Analysis)
- 2.3.2 แนวเทียบกลุ่มของแบบจำลองอิสระเปลี่ยนแปลงได้ (Soft Independent Modeling of Class Analogy) หรือเรียกสั้นๆว่า วิธีซิมคา (SIMCA)
- 2.3.3 การวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญ (Principal Component Analysis) หรือเรียกสั้นๆว่า พีซีเอ (PCA)

2.3.1 การวิเคราะห์ตัวประกอบเป้าหมาย

การวิเคราะห์ตัวประกอบเป้าหมาย (Target Factor Analysis) หรือเรียกสั้นๆว่า ทีเอฟเอ (TFA) เป็นวิธีการอย่างหนึ่งในทางคิโมเมทริกส์ที่ใช้ทดสอบเวกเตอร์ (Vector) หรือตัวประกอบ (Factor) ที่คาดว่าจะเป็นส่วนหนึ่งของตัวประกอบที่แผ่ทั่ว (Span) ทั้งปริภูมิข้อมูล (Data Space) หรือในทางเคมีอาจกล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่า “ใช้ในการทดสอบว่า สาร A เป็นองค์ประกอบหนึ่งในระบบของสารผสมหลายองค์ประกอบ (Multi-component Mixture) หรือไม่” โดยในขั้นตอนการคำนวณจะใช้พื้นฐานของการวิเคราะห์ถดถอย (Regression Analysis) และการวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญ (Principal Component Analysis) ตามสมการ (2.9) แล้วตรวจสอบผลของการทดสอบโดยคำนวณหาความผิดพลาดรากกำลังสองเฉลี่ย (Root-mean-square Error or *rms*) และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient or r_{pq}) ตามสมการ (2.10) และ (2.11) ตามลำดับ โดยหากได้ค่าความผิดพลาดรากกำลังสองเฉลี่ยต่ำและมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เข้าใกล้ 1 อาจถือได้ว่า เวกเตอร์นั้นเป็นเวกเตอร์หนึ่งที่แผ่ทั่วทั้งปริภูมิข้อมูล หรือสารนั้นเป็นส่วนหนึ่งหรือเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่อยู่ในระบบของสารผสมนั้น⁸

$$\hat{\mathbf{x}} = \bar{\mathbf{R}}(\bar{\mathbf{R}}\bar{\mathbf{R}})^{-1} \bar{\mathbf{R}}'\mathbf{x} \quad (2.9)$$

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - x_i)^2}{n}} \quad (2.10)$$

$$r_{pq} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \bar{\hat{x}}_i)(x_i - \bar{x}_i)}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \bar{\hat{x}}_i)^2\right] \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2\right]}} \quad (2.11)$$

โดยที่ $\hat{\mathbf{x}}$ เป็นเวกเตอร์ทำนาย (Predicted Vector)

\mathbf{x} เป็นเวกเตอร์ทดสอบ (Test Vector)

$\bar{\mathbf{R}}$ เป็นเมทริกส์เชิงแถวลดรูป (Reduced Row Matrix) ซึ่งได้มาจากการวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญ

\hat{x}_i เป็นค่าหรือสมาชิกของเวกเตอร์ทำนาย

x_i เป็นค่าหรือสมาชิกของเวกเตอร์ทดสอบ

2.3.2 แนวเทียบกลุ่มของแบบจำลองอิสระเปลี่ยนได้

แนวเทียบกลุ่มของแบบจำลองอิสระเปลี่ยนได้ (Soft Independent Modeling of Class Analogy) หรือเรียกสั้นๆว่า วิธีซิมคา (SIMCA) เป็นการจำแนกประเภทเชิงซูเปอร์ไวส์ (Supervised Classification) ที่สร้างแบบจำลองของแต่ละกลุ่มโดยใช้เซตอิสระ (Independent Set) ที่ได้จากการวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญที่ต่างกัน โดยในแต่ละเซตของส่วนประกอบमुखสำคัญของแต่ละกลุ่มก็จะครอบคลุมการแปรผันของตัวอย่างในกลุ่มนั้นๆ¹¹ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า กลุ่มตัวอย่างที่ต่างกันก็ใช้แบบจำลองที่ต่างกันในการอธิบาย เช่น บางกลุ่มตัวอย่างอาจใช้แบบจำลองเพียง 2 มิติก็ครอบคลุมการแปรผันของกลุ่มตัวอย่างนั้น แต่บางกลุ่มตัวอย่างอาจต้องใช้ถึง 3 มิติจึงครอบคลุมการแปรผันของกลุ่มตัวอย่างนั้นก็ได้ดังรูปที่ 2.8 หลักการของวิธีซิมคาจะทำการจำแนกตัวอย่างหรือวัตถุ (Object) ว่าเป็นสมาชิกในกลุ่มใดโดยเปรียบเทียบความแปรปรวนตกค้างของตัวอย่างที่ i (Residual Variance of Object i หรือ s_i^2) ที่คำนวณได้ตามสมการ (2.12) เทียบกับความแปรปรวนตกค้างรวมของแต่ละกลุ่ม (Total Residual Variance of Class หรือ s_0^2) ตามสมการ (2.13)

$$s_i^2 = \sum_{j=1}^w \frac{e_{ij}^2}{w - np} \quad (2.12)$$

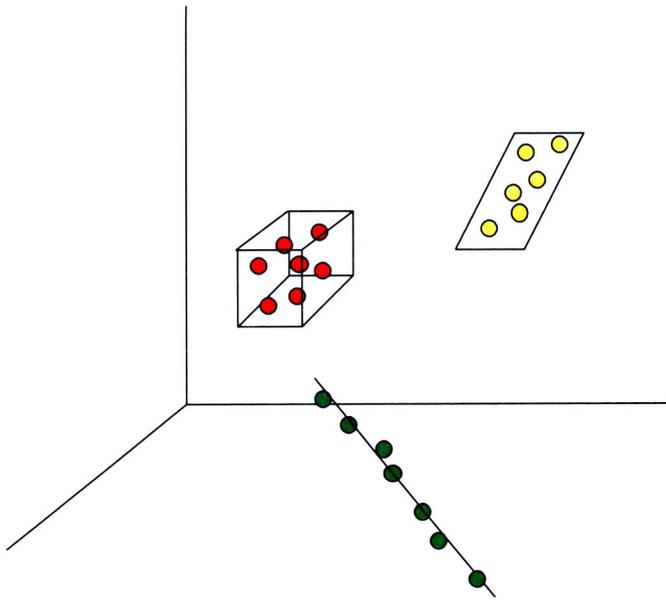
$$s_0^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^w \frac{e_{ij}^2}{(n - np - 1)(w - np)} \quad (2.13)$$

โดยที่ e_{ij}^2 เป็นความแปรปรวนตกค้างของวัตถุที่ i ณ ตัวแปรที่ j

w เป็นจำนวนตัวแปรที่ใช้ในการจำแนก

n เป็นจำนวนสมาชิกที่อยู่ในแต่ละกลุ่ม

np เป็นจำนวนส่วนประกอบमुखสำคัญในเซตของแต่ละกลุ่มที่ใช้ในการจำแนก



รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงแนวคิดของวิธีแนวเทียบกลุ่มของแบบจำลองอิสระเปลี่ยนได้
(ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

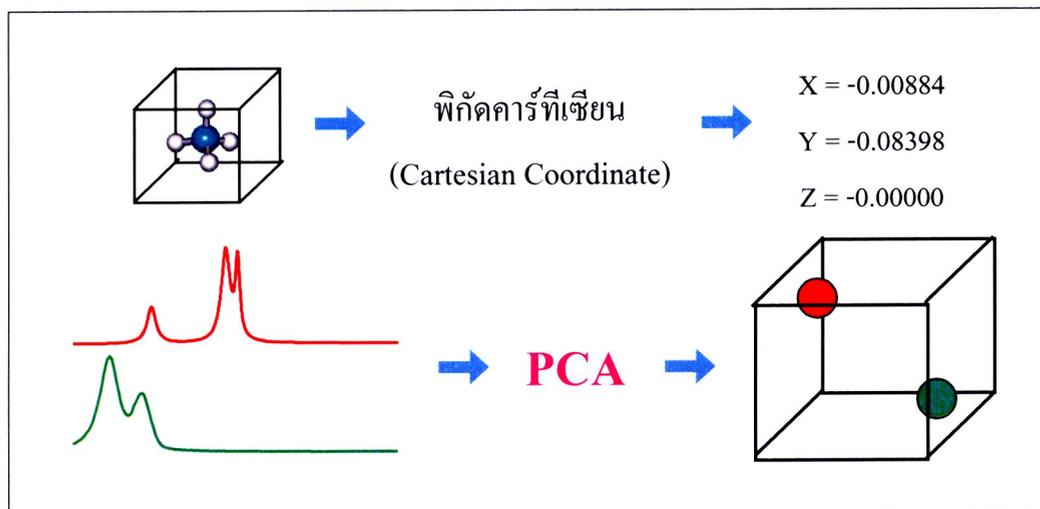
2.3.2 การวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญ

การวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญ (Principal Component Analysis) หรือเรียกสั้นๆว่า พีซีเอ (PCA) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการหาส่วนประกอบमुखสำคัญ โดยลดมิติของเมทริกซ์ข้อมูล (Data Matrix) ให้อยู่ในรูปของตัวประกอบที่มีคุณสมบัติออร์ทอگونัล (Orthogonal Property)⁸ ในทางสเปกโตรสโกปีอาจกล่าวได้ว่า “การวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญเป็นการฉาย (Project) สเปกตรัมลงบนปริภูมิของส่วนประกอบमुखสำคัญ (Principal Component Space)” คล้ายกับการอธิบายตำแหน่งของอนุภาคโดยใช้ระบบพิกัดคาร์ทีเซียน (Cartesian Coordinate System) ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งการทำกรวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญนี้ทำให้สามารถเห็นความสัมพันธ์ ความคล้ายคลึง และความแตกต่างของแต่ละตัวอย่างได้¹⁴ โดยการวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญมีขั้นตอนวิธี (Algorithm) เป็นดังนี้

ก) สร้างเมทริกซ์ความแปรปรวนร่วมเกี่ยว (Covariance Matrix, \mathbf{Z}) จากเมทริกซ์ข้อมูล (Data Matrix, \mathbf{D}) ตามสมการ (2.14)

$$\mathbf{Z} = \mathbf{D}' \cdot \mathbf{D} \quad (2.14)$$

ข) เริ่มวิธีทำซ้ำ (Iteration) โดยเดาค่าเริ่มต้นของเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะ (Eigen Vector) ตัวที่ 1 (\mathbf{c}_1) แล้วคูณเข้ากับเมทริกซ์ความแปรปรวนร่วมเกี่ยวดังสมการ (2.15)



รูปที่ 2.9 แผนภาพอุปมาแสดงความคล้ายคลึงของการวิเคราะห์ส่วนประกอบมุขสำคัญกับระบบพิกัดคาร์ทีเซียน (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

$$\mathbf{Z}\mathbf{c}_1 = \lambda_1\mathbf{c}_1 \quad (2.15)$$

โดยที่ λ_1 เป็นค่าลักษณะเฉพาะ (Eigen Value) ของเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะตัวที่ 1 แล้วทำให้ผลคูณของ $\mathbf{Z}\mathbf{c}_1$ เป็นบรรทัดฐาน (Normalize) จะได้เวกเตอร์ลักษณะเฉพาะตัวใหม่ แล้วนำเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะตัวใหม่คูณเข้ากับ \mathbf{Z} จะได้การประมาณที่ดีขึ้นของ \mathbf{c}_1 และ λ_1 ตามลำดับทำซ้ำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ โดยยุติวิธีทำซ้ำเมื่อค่าลักษณะเฉพาะที่คำนวณได้แทบไม่แตกต่างจากเดิม หรือแตกต่างกันน้อยกว่าความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับ (Tolerance) ที่กำหนด

ค) คำนวณหาเมทริกซ์ตกค้าง (Residual Matrix) ตัวที่ 1 ตามสมการ (2.16)

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{Z} - \lambda_1\mathbf{c}_1\mathbf{c}_1' \quad (2.16)$$

ง) เริ่มวิธีทำซ้ำ เพื่อหาเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะตัวที่ 2 (\mathbf{c}_2) ซึ่งทำได้คล้ายกับการหาเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะตัวที่ 1 ดังสมการ (2.17)

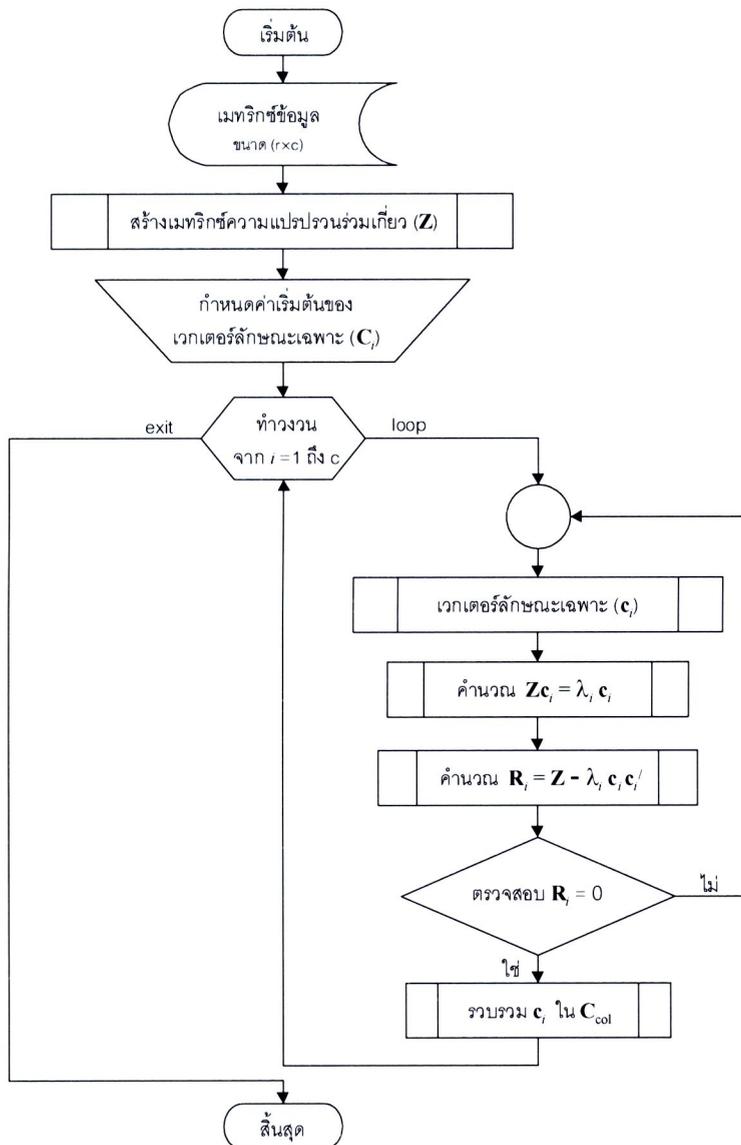
$$\mathbf{R}_1\mathbf{c}_2 = \lambda_2\mathbf{c}_2 \quad (2.17)$$

โดยที่ λ_2 เป็นค่าลักษณะเฉพาะของเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะตัวที่ 2

จ) ในทำนองเดียวกันแต่กลับกัน เมทริกซ์ตกค้างตัวที่ 2 สามารถคำนวณได้ดังสมการ (2.18)

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 - \lambda_2 \mathbf{c}_2 \mathbf{c}_2'$$
 (2.18)

ทำซ้ำเช่นนี้จนกว่าเมทริกซ์ตกค้างจะใกล้เคียงกับเมทริกซ์ศูนย์ (Zero Matrix) หรือได้จำนวนเวกเตอร์ลักษณะเฉพาะทั้งหมดเท่ากับจำนวนสดมภ์หรือแถวที่น้อยกว่าของเมทริกซ์ข้อมูล ขั้นตอนวิธีของการวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญสามารถแสดงเป็นแผนภูมิสายงาน (Flow Chart) ได้ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แผนภูมิสายงานของการวิเคราะห์ส่วนประกอบमुखสำคัญ (ที่มา: ภาพของคณะผู้วิจัย)

2.3 งานวิจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้อง

เครื่องสำอางเป็นสิ่งสำคัญในชีวิตประจำวันสำหรับผู้บริโภคทั้งที่เป็นกลุ่มวัยรุ่น นักศึกษา ไปจนถึงวัยทำงาน และทั้งที่เป็นหญิงและชาย ปัญหาของเครื่องสำอางนั้นส่วนใหญ่เกิดจากผู้ประกอบการที่ไม่สุจริตทำปลอมเครื่องสำอางหรือปลอมปนเครื่องสำอางด้วยสารเคมีที่เป็นอันตราย เช่น ไฮโดรควิโนน โปรทแอมโมเนีย เป็นต้น โดยสารเคมีดังกล่าวอาจให้ผลที่สวยงามอย่างรวดเร็วในช่วงต้น แต่จะเป็นผลเสียอย่างมากในภายหลัง ปัจจุบันการตรวจวิเคราะห์สารเคมีที่เป็นอันตรายในเครื่องสำอางใช้วิธีทินแลเยอร์โครมาโทกราฟี ซึ่งเป็นเทคนิคการตรวจวิเคราะห์ที่ใช้เวลานาน สิ้นเปลืองสารเคมีหรือตัวทำละลายในปริมาณมาก และมีค่าใช้จ่ายในการตรวจวิเคราะห์ที่สูง แม้ว่ากรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ได้พัฒนาชุดตรวจสำเร็จรูปที่สามารถใช้ตรวจในภาคสนามได้ แต่ก็ต้องยืนยันผลด้วยการตรวจวิเคราะห์ในระดับสูงอีกเช่นกัน

งานวิจัยที่เกี่ยวกับเครื่องสำอางชนิดโลชั่น ครีม และน้ำหอมแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 เป็นงานวิจัยที่เกี่ยวกับการพัฒนา ปรับปรุง หรือดัดแปลงคุณภาพของเครื่องสำอาง กับกลุ่มที่ 2 เป็นงานวิจัยที่เกี่ยวกับตรวจวิเคราะห์หรือตรวจสอบผลหรือฤทธิ์ของเครื่องสำอางในด้านต่างๆ สำหรับในงานวิจัยนี้ซึ่งเป็นการบูรณาการระหว่างเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและวิธีดี-โมเมทริกส์ในการตรวจวัดเพื่อจำแนกและระบุการปนเปื้อนของตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดโลชั่น ครีม และน้ำหอมจึงจัดเป็นงานวิจัยในกลุ่มที่ 2 ข้างต้น โดยในงานวิจัยในกลุ่มนี้ เช่น การตรวจวัดปริมาณสารไฮโดรควิโนนในครีมหน้าใส (Whitening Cream) โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-visible Spectroscopy) โดยให้ไฮโดรควิโนนทำปฏิกิริยาเกิดเป็นพารา-เบนโซควิโนน (*p*-Benzoquinone) เสียก่อน¹² การตรวจวัดปริมาณสารไฮโดรควิโนน ฟีนอล (Phenol) และสารกันเสีย (Preservatives) ในเครื่องสำอางชนิดครีมโดยใช้เทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนต์ลิกวิดโครมาโทกราฟี (High Performance Liquid Chromatography)¹³ การตรวจวัดปริมาณวิตามินอี (Vitamin E) ในเครื่องสำอางโดยใช้เทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนต์ลิกวิดโครมาโทกราฟี¹⁴ การตรวจวัดค่าแฟกเตอร์การป้องกันแสงอาทิตย์ (Sun Protection Factor or SPF) ในเครื่องสำอางประเภทกันแดด (Sunscreen) โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี¹⁵ การตรวจวัดในเวลาเดียวกันของปริมาณสารอาร์บูติน (Arbutin) กรดโคจิก (Kojic Acid) และไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางโดยใช้เทคนิคการเคลื่อนสู่ขั้วไฟฟ้าแคพิลลารี (Capillary Electrophoresis)¹⁶ การตรวจวัดปริมาณน้ำหอมที่ผสมในแป้งทอลคัม (Talcum Powder) โดยทำการสกัดน้ำหอมโดยวิธีดูดซับ (Sorptive Extraction) แล้ววิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เทคนิคแคพิลลารีแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมทรี (Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry)¹⁷ การตรวจวัดปริมาณของน้ำมันหอมระเหย

(Essential Oil) ในน้ำหอมโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแบบสองมิติ (Two-Dimensional Gas Chromatography) และวิเคราะห์ผลโดยใช้การแยกชุดเส้นโค้งแบบหลายตัวแปร (Multivariate Curve Resolution) ซึ่งเป็นวิธีคีโมเมทริกส์แบบหนึ่ง¹⁸ เป็นต้น โดยเทคนิควิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่นี้เป็นเทคนิคการตรวจวิเคราะห์ที่ใช้เวลานาน สิ้นเปลืองสารเคมีหรือตัวทำละลายในปริมาณมาก ตัวอย่างที่ถูกตรวจวิเคราะห์แล้วจะหมดไป (Destructive Analysis) และประการสำคัญคือต้องอาศัยความชำนาญสูงในการทำการตรวจวิเคราะห์ ส่วนสำหรับในงานวิจัยนี้เป็นการตรวจวัดตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดโลชั่น ครีม และน้ำหอมโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและวิธีคีโมเมทริกส์ในการระบุและตรวจหาการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนน โดยเทคนิคที่ใช้ในการวิจัยนี้เป็นวิธีที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive Analysis) เตรียมตัวอย่างได้อย่างง่ายดาย หรือแทบไม่มีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ให้ผลการตรวจวิเคราะห์ที่รวดเร็ว ใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย และมีค่าใช้จ่ายในการตรวจวัดที่ต่ำ จึงเหมาะสมกับการตรวจวัดตัวอย่างโลชั่น ครีม และน้ำหอมในกรณีที่มีตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดจำนวนมากได้