



รายงานการวิจัย

การศึกษาโครงสร้างของนิ่วชนิดต่างๆ ของประชากรในภาคใต้ตอนล่าง
ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน

Investigation of Kidney Stones by X-ray Diffraction Method

ผุสดี มุทะมัด
บุญสิทธิ์ วัฒนไทย
เคียร บัวแก้ว
ดวงฤดี หมวกทอง

หน่วยเครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์วิทยาเขตหาดใหญ่
๕๖๐

เลขที่	K116	วันที่	25/5
Bib Key	226836		

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประเภทพัฒนานักวิจัย

ปีงบประมาณ 2543

บทคัดย่อ

การวิจัยนิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะ จากผู้ป่วยเพศชาย 39 ราย และเพศหญิง 11 ราย ที่เข้ารับการรักษาในโรงพยาบาลสงขลานครินทร์ ส่วนใหญ่คนจะเริ่มเป็นนิ่วเมื่ออายุ 40 ปีขึ้นไป การวิเคราะห์ก้อนนิ่วด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction ; XRD) โดยอาศัยหลักการเบี่ยงเบนของรังสีเอ็กซ์ ของระบบผลึกในตัวอย่างนิ่ว พบว่า นิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะ สามารถแบ่งได้ 3 ประเภทใหญ่ๆ ตามโครงสร้างและองค์ประกอบของก้อนนิ่ว คือ กลุ่มนิ่วประเภทกรดยูริก และเกลือยูริก เช่น uric acid ($C_5H_4N_4O_3$) และ ammonium acid urate ($C_5H_7N_5O_3$) กลุ่มนิ่วประเภทออกซาเลต เช่น แคลเซียมออกซาเลต (whewellite ; $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ หรือ weddellite ; $C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$) และกลุ่มนิ่วประเภทฟอสเฟต เช่น แอมโมเนียมแมกนีเซียมฟอสเฟต (struvite ; $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) หรือ calcium phosphate hydrate ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$) การเป็นนิ่วจะมาจากหลายสาเหตุด้วยกัน ทั้งสภาพแวดล้อมภายในร่างกายและภายนอก เช่น พฤติกรรมการกินอาหาร การดื่มน้ำน้อย อากาศร้อน ขาดแคลนอาหาร ขาดแคลนน้ำดื่ม เป็นต้น จากผล การวิเคราะห์นิ่ว และองค์ประกอบของนิ่ว ทำให้มีประโยชน์ต่อผู้ป่วยในการป้องกันมิให้เกิดนิ่วซ้ำอีก โดยการหลีกเลี่ยงการกินอาหารที่มีธาตุ และอินทรีย์สารที่เป็นส่วนประกอบสำคัญที่ทำให้ตกผลึกเป็นก้อนนิ่วในระบบปัสสาวะได้

ABSTRACT

An investigation of 39 male kidney stone samples and 11 female kidney stone samples obtained from Songklanakarind Hospital was carried out. Most samples were obtained from patients with the age over 40 years old. By means of X-ray diffraction (XRD), kidney stones can be classified according to their structures and compositions into 3 groups e.g. 1. uric acid ($C_5H_4N_4O_3$) and ammonium acid urate ($C_5H_7N_5O_3$) 2. oxalates ; whewellite ($C_2CaO_4 \cdot H_2O$ $CaC_2O_4 \cdot H_2O$) and weddellite ($C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$) 3. phosphates ; struvite ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) and calcium phosphate hydrate ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$). External and internal environments such as occupation, dietary habits, lack of water-drinking etc. are the major factors for kidney stone formation. Results from this study are very useful for the patients to prevent recrystallization of kidney stones by avoiding some elements or some organic compounds which are main components of kidney stones formed in the human urinary system.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ข
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
อักษรย่อและสัญลักษณ์	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย และบททวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย	4
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย	4
1.5 ทฤษฎีหรือแนวคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย	4
1.6 ประโยชน์ของการวิจัย	5
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	6
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	6
2.2 แหล่งที่มาของตัวอย่างนิว	6
2.3 วิธีการวิเคราะห์ตัวอย่างนิว	6
2.3.1 เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์	6
2.3.2 เครื่องไอซีพีสเปคโตรมิเตอร์	12
2.3.3 เครื่องสเปคโตรควอนท์	14
บทที่ 3 ผลการวิจัย	15
3.1 แหล่งที่มาของตัวอย่างนิว	15
3.2 ผลการวิเคราะห์นิวด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์	17
3.3 ผลการวิเคราะห์โลหะและฟอสเฟต	22
บทที่ 4 วิจารณ์และสรุปผลการวิจัย	24

	หน้า
ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป	29
บรรณานุกรม	30
ภาคผนวก	32

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	6
3.1 รายชื่อผู้ป่วย เพศ อายุ และสถานที่เกิด จำนวน 50 ตัวอย่าง	15
3.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างนึ่ว 50 ตัวอย่างด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์	17
3.3 ชื่อทางเคมี ชื่อทางแร่ และ reference no. ของสารมาตรฐานในตาราง 3.2 ที่เปรียบเทียบ พอดีกับตัวอย่างนึ่ว	19
3.4 ผลการวิเคราะห์โลหะ แคลเซียม แมกเนเซียม และฟอสเฟต ในนึ่วบางตัวอย่าง	22
4.1 ช่วงอายุของผู้ป่วยที่เป็นโรคนึ่ว	24
4.2 จำนวนผู้ป่วยตามจังหวัดต่างๆ ที่เป็นโรคนึ่ว	24

สารบัญรูป

รูป	หน้า
1.1 รูปไต และตำแหน่งของนิ่วในที่ต่างๆ ของไตและระบบทางเดินปัสสาวะ	3
2.1 การเกิด reflection ของรังสีเอกซ์บนระนาบผลึก	7
2.2 ลักษณะของ card ของ weddellite ใน JCPDS	9
2.3 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD	10
2.4 ผลการเปรียบเทียบระหว่าง diffractogram ของตัวอย่างนิ่ว no.730381 กับสารมาตรฐาน ที่เปรียบเทียบพอดีกันคือ ref. no.311982 ; uric acid	11
2.5 ข้อมูลผลการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานใน JCPDS	11
2.6 แผนภาพองค์ประกอบที่สำคัญของเครื่องไอซีพีสเปคโตรมิเตอร์	13
3.1 JCPDS card ของ weddellite, reference no. 17-541	19
3.2 JCPDS card ของ whewellite, reference no. 20-231	20
3.3 JCPDS card ของ uric acid, reference no. 31-1982	20
3.4 JCPDS card ของ struvite, reference no. 15-762	21
3.5 JCPDS card ของ ammonium acid urate, reference no. 21-1518	21
3.6 JCPDS card ของ calcium phosphate hydrate, reference no. 18-303	22

อักษรย่อและสัญลักษณ์

ชื่อย่อ/สัญลักษณ์

ชื่อเต็ม

Kidney stone

นิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะ

XRD

X-ray diffractometer

ICP-AES

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer

JCPDS

Joint Committee on Powder Diffraction Methods

(International Center for Diffraction Data)

rel.int.

Relative Intensity

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย และทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง

นิ่วเป็นปัญหาสาธารณสุขของชาติ ซึ่งเป็นกันมากในประเทศไทยทั้งในเด็กและผู้ใหญ่ ทำให้สูญเสียเศรษฐกิจของชาติอย่างมาก ปัจจุบันนิ่วในกระเพาะปัสสาวะในเด็กลดลงแต่นิ่วในไตในผู้ใหญ่มีอัตราเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ยังไม่มีการศึกษามาตรการที่ดีในการป้องกัน การศึกษาโครงสร้างส่วนประกอบของก้อนนิ่วจะเป็นประโยชน์ในการป้องกันไม่ให้เกิดนิ่วซ้ำอีก เพราะโดยทั่วไปผู้ป่วยที่เป็นนิ่วจะมีโอกาสที่นิ่วก่อตัวขึ้นมาใหม่อีก 50 % ใน 5 ปี และ 70% ใน 10 ปี [6] และมักจะเป็นนิ่วชนิดเดียวกับที่เคยเป็นอยู่ก่อนแล้ว ดังนั้นการป้องกันมิให้เกิดนิ่วขึ้นมาใหม่ จึงเป็นสิ่งสำคัญมาก และมีวิธีง่ายๆ คือ ควรรู้จักหลีกเลี่ยงอาหารที่เป็นต้นเหตุของการเกิดนิ่ว เช่น ถ้าเป็นนิ่วประเภทแคลเซียมและออกซาเลต ก็ควรลดอาหารที่มีแคลเซียมและออกซาเลตสูงพร้อมๆ กับลดอาหารเค็มจัด หรือถ้าเป็นนิ่วประเภทยูริก ก็ควรลดอาหารที่มีสารพิวรีน (purine) สูง ถึงแม้ว่าในปัจจุบันมีการใช้เทคโนโลยีใหม่ๆ สามารถรักษาได้โดยผู้ป่วยมีบาดแผลน้อยลง หรือไม่มีบาดแผลเลย เช่น การใช้เครื่องสลายก้อนนิ่วจากภายนอกให้ป่นเป็นผงแล้วหลุดออกมากับปัสสาวะ แต่อย่างไรก็ตามการรักษาโดยสลายนิ่วก็มีข้อจำกัด เช่น คนไข้ต้องไม่มีการอุดตันที่ท่อไต ต้องไม่มีเลือดออกง่าย ไม่เป็นคนไข้ที่เป็นโรคหัวใจ หรือต้องใช้เครื่องกระตุ้นหัวใจ เด็กต่ำกว่า 8 ขวบ หญิงมีครรภ์ ปอดบวมกะบังลมต่ำ น้ำหนักเกิน 135 กก. หรือสูงเกิน 2 เมตร ผู้ที่มีรูปร่างบิดเบี้ยวคดไปคดมา ผู้ที่มีตำแหน่งไตต่ำ พวกนี้จะสลายนิ่วไม่ได้ ดังนั้นจำเป็นต้องศึกษาองค์ประกอบของก้อนนิ่ว เพราะทำให้ทราบว่านิ่วนั้นเป็นนิ่วชนิดใด สามารถให้การรักษาหรือยับยั้งการสร้างก้อนนิ่วขึ้นมาใหม่เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ และที่สำคัญจะได้หาทางป้องกันการก่อตัวขึ้นมาใหม่ของนิ่ว ให้ได้ผลเพื่อเป็นประโยชน์ต่อสุขภาพของประชาชน และเป็นประโยชน์ต่อวงการแพทย์ไทยด้วย [2]

สาเหตุการเกิดนิ่ว [4]

การเกิดนิ่วจะมีสาเหตุมากมายทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น

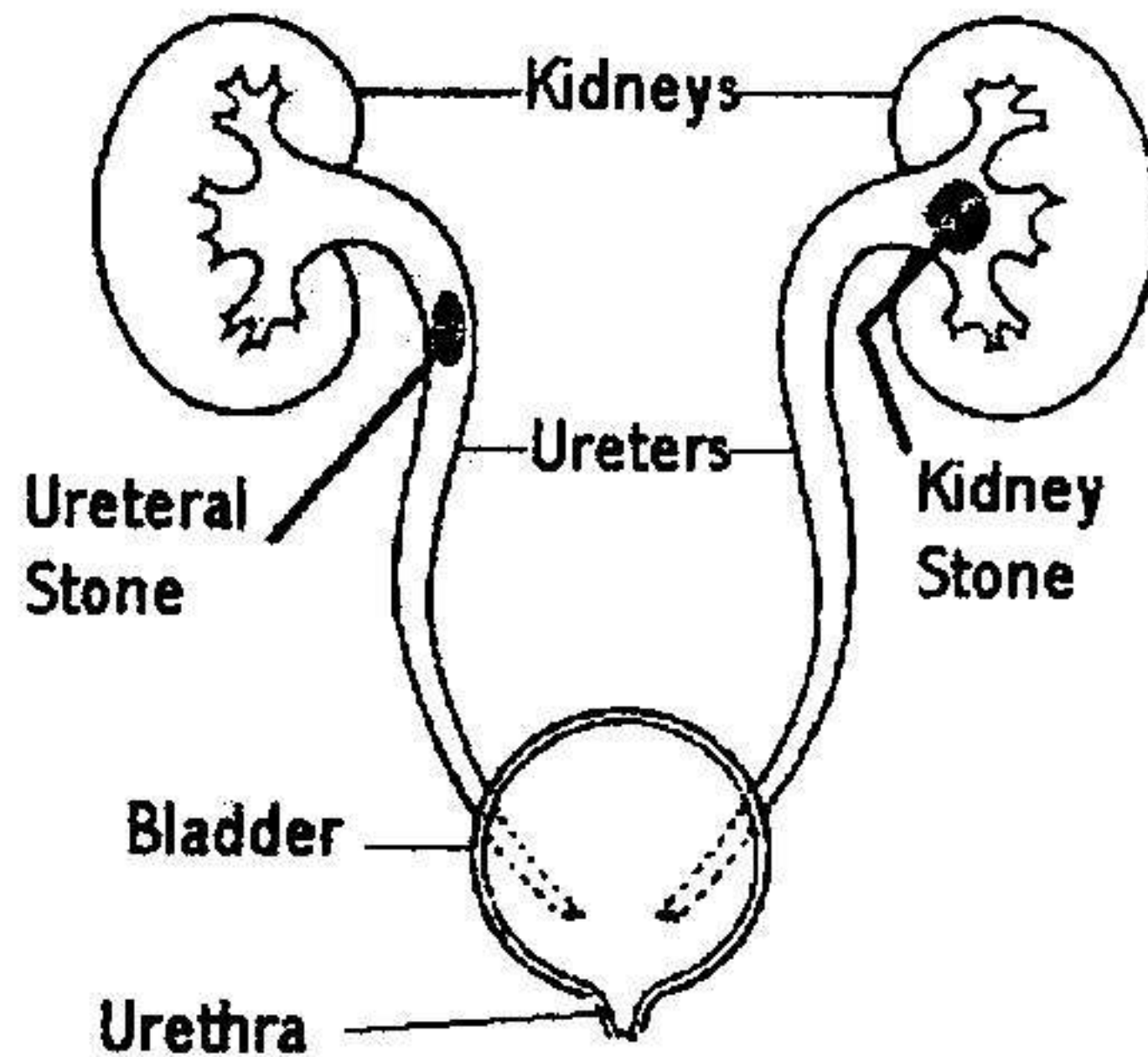
1. การมีเกลือผลึกเป็นจำนวนมากในปัสสาวะเนื่องจาก ในภาวะปกติสารพวกคอลลอยด์จะละลายเกลือผลึกนี้ได้ ในบางรายที่มีการขับถ่ายเกลือผลึกมากขึ้นในปัสสาวะ เช่น ต่อมไทรอยด์ทำงานมากกว่าปกติ หรือขับถ่ายสารคอลลอยด์ในปัสสาวะน้อยลงในรายที่มีการติดเชื้อ ในภาวะเช่นนี้สารพวกเกลือจะตกตะกอนและรวมตัวกันเป็นก้อนนิ่ว

2. การมีเกลือในปัสสาวะไปรวมตัวกับเชื้อแบคทีเรียหรือเนื้อเยื่อที่ถูกทำลายหรือสารแปลกปลอมในระบบขับถ่ายปัสสาวะ ทำให้เกิดเป็นแกนกลางแล้วมีอินทรีย์สารและแร่ธาตุต่างๆ มาห่อหุ้มอีกทีหนึ่งเกิดเป็นก้อนนิ่ว
3. การขาดสารบางอย่าง เป็นต้นว่าวิตามินเอ ซึ่งการขาดวิตามินเอจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเซลล์ที่บุท่อทางเดินปัสสาวะและเกิดนิ่วในตอนหลัง
4. ภาวะการเป็นกรดหรือด่างของปัสสาวะมีส่วนสำคัญในการละลายพวกเกลือแร่ต่างๆ
5. มีการอุดตันในระบบขับถ่ายปัสสาวะ ทำให้เกิดปัสสาวะไหลช้าและค้างอยู่ เกิดการติดเชื้อและตกตะกอนเป็นก้อนนิ่วได้
6. มีบาดแผลหรือมีการทำลายเซลล์ที่บุผนังของไต ทำให้มีแคลเซียมไปเกาะ แล้วมีอินทรีย์สารและแร่ธาตุต่างๆ ไปห่อหุ้มทำให้เกิดก้อนนิ่วขึ้นมา
7. สาเหตุอื่น ๆ เช่น สิ่งแวดล้อม เชื้อชาติ กรรมพันธุ์ การผิดปกติของเมตาบอลิซึมของแคลเซียมและฟอสฟอรัส เป็นต้น

ตำแหน่งของการเกิดนิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะ [2]

ระบบทางเดินปัสสาวะประกอบด้วยไตสองข้าง ซึ่งทำหน้าที่สร้างปัสสาวะโดยจะกรองและขับสารหลายชนิดรวมทั้งเกลือแร่บางอย่างที่ร่างกายไม่ต้องการ หรือมีปริมาณมากเกินไปออกมาในน้ำปัสสาวะ ซึ่งเมื่อออกจากท่อ หน่วยกรองเล็กๆ ของไตแล้ว ก็จะไหลลงกรวยไต ท่อไต ผ่านลงมาในกระเพาะปัสสาวะ ซึ่งเป็นส่วนที่เก็บปัสสาวะไว้ และขับออกทางท่อปัสสาวะในเวลาที่ต้องการ [2]

นิ่วที่เกิดขึ้นในระบบทางเดินปัสสาวะนั้น จะเริ่มเกิดขึ้นที่ไต มีขนาดเป็นผงหรือเม็ดเล็กๆ เท่าเม็ดทราย แต่จะโตขึ้นเรื่อยๆ ถ้าไม่หลุดออกมาเสียก่อน การเรียกชื่อนิ่วนั้น จะเรียกตามตำแหน่งต่างๆ ที่เกิด เช่น นิ่วที่ไต นิ่วที่ท่อไต นิ่วในกระเพาะปัสสาวะ หรือนิ่วในท่อปัสสาวะ เป็นต้น ผู้ป่วยบางรายอาจเป็นนิ่วได้หลายก้อนในคราวเดียวกัน เช่นอาจจะเป็นนิ่วที่กรวยไต และอีกก้อนอาจจะอยู่ที่ท่อไต หรืออาจเป็นนิ่วที่ไตหรือท่อไตทั้งสองข้างก็ได้ [15]



รูปที่ 1.1 รูปไต และตำแหน่งของนิ่วในที่ต่างๆ ของไตและระบบทางเดินปัสสาวะ [16]

ชนิดของนิ่ว [6]

นิ่วมีหลายชนิด แต่สามารถจำแนกเป็น 4 ประเภทคือ

1. นิ่วประเภทแคลเซียม (calcium stone) นิ่วประเภทแคลเซียมพบได้บ่อยที่สุดคือร้อยละ 75 ของนิ่วทั้งหมดที่เกิดจะเป็นนิ่วประเภทนี้ ส่วนผสมของนิ่วพบว่าเป็นแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate) 40% เป็นนิ่วประเภทแคลเซียมออกซาเลต (calcium oxalate) 25% และเป็นส่วนผสมแคลเซียมฟอสเฟตและออกซาเลต 10% ส่วนใหญ่ผู้ป่วยที่เป็นแคลเซียมจะเป็นความผิดปกติที่ถ่ายทอดจากกรรมพันธุ์
2. นิ่วชนิดกรดยูริก (uric acid stone) พบประมาณร้อยละ 5 ของนิ่วทั้งหมด ผู้ป่วยที่เป็นโรคนิ่วชนิดนี้ส่วนใหญ่สาเหตุมาจากโรคเก๊า และในผู้ป่วยที่ปัสสาวะเป็นกรดผิดปกติ (pH ต่ำกว่า 5.5)
3. นิ่วประเภทแมกนีเซียม (magnesium ammonium phosphate stone) นิ่วประเภทนี้พบได้ประมาณร้อยละ 20 ของนิ่วที่ไต และทางเดินปัสสาวะ นิ่วประเภทนี้มีสาเหตุการติดเชื้อมีอย่างเรื้อรังของกรวยไต และทางเดินปัสสาวะ เป็นนิ่วที่รักษาลำบากเพราะโตเร็ว อุดตันกรวยไต และทำลายเนื้อไต นอกจากนี้ยังผ่าตัดได้ยากด้วย ปัจจุบันรักษาโดยการสลายนิ่ว
4. นิ่วประเภทอื่นๆ พบได้น้อยกว่า ร้อยละ 1 เช่น นิ่วประเภทซิสทีน (Cystine stone) ซึ่งอาจเกิดจากกรรมพันธุ์ และนิ่วประเภทแซนทีน (Xanthine stone) ฯลฯ

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

ศึกษาโครงสร้างของก้อนนิ่วด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน เพื่อแยกประเภท และจำแนกชนิดของก้อนนิ่ว

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาโครงสร้างของก้อนนิ่ว ธาตุที่เป็นองค์ประกอบ รวมถึงลักษณะของก้อนนิ่ว และสรุปได้ว่าเป็นนิ่วชนิดใด และสามารถแยกประเภทของก้อนนิ่วได้

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาโครงสร้างของก้อนนิ่วชนิดต่างๆ จำนวน 50 ก้อน โดยใช้เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์
2. ศึกษาชนิดธาตุที่เป็นองค์ประกอบของก้อนนิ่ว และลักษณะของก้อนนิ่ว โดยใช้เครื่องไอซีพีสเปคโตรมิเตอร์ และเครื่องสเปคโตรควอนท์
3. สามารถสรุปได้ว่านิ่วแต่ละก้อนเป็นนิ่วชนิดใด
3. ศึกษาความเป็นได้ของประชากรในภาคใต้ตอนล่าง ว่าเป็นนิ่วชนิดใดมากที่สุด

1.5 ทฤษฎีหรือแนวคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

นิ่วได้มีการศึกษาและวิจัยกันมามากมาย ซึ่งในคณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ก็ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของนิ่วในทางเดินน้ำดีของผู้ป่วยภาคใต้ ซึ่งได้มีการศึกษาจากผู้ป่วยในภาคใต้ 55 ราย โดยวิธีสเปคโตรโฟโตเมตริแสงได้สีแดง พบว่าองค์ประกอบหลักของนิ่วส่วนใหญ่เป็นแคลเซียม บิลิรูบินेट แคลเซียมคาร์บอเนต คอรัลเลสเตอรอล และโปรตีน โดยพบว่าเป็นร้อยละ 52.6, 5.5, 5.5, 30.9 และ 5.5 ตามลำดับ ลักษณะขององค์ประกอบส่วนใหญ่ไม่แตกต่างไปจากผลการวิเคราะห์จากภาคกลางหรือภาคเหนือของประเทศไทย [8]

การศึกษาทางองค์ประกอบของนิ่วสามารถทำได้หลายวิธี เช่น X-ray diffraction, Infrared spectroscopy, thermogravimetry, polarization microscope และ wet chemical procedures ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน และวิธีที่เหมาะสมที่สุดคือ X-ray diffraction และ Infrared spectroscopy ซึ่งได้มีการศึกษาองค์ประกอบของนิ่วระบบทางเดินปัสสาวะจากผู้ป่วยที่โรงพยาบาลสงขลานครินทร์ โดยวิธี Infrared spectroscopy [1] ถ้าเปรียบเทียบทั้งสองวิธีแล้ว IR จะมีความยุ่งยากในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง และการแปรผล เนื่องจากตำแหน่งการดูดกลืนพลังงานมีค่าใกล้เคียงกันและรูปร่างของสเปคตรัมค่อนข้างซับซ้อน ทำให้การแปรผลค่อนข้างยาก ซึ่งเหมาะสำหรับการตรวจดูหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอย่างคร่าวๆ เท่านั้น และเหมาะกับสารอินทรีย์มากกว่าสารอนินทรีย์ ซึ่งในองค์ประกอบหลักของก้อนนิ่วส่วนใหญ่เป็นสารอนินทรีย์ สำหรับการศึกษาโดยวิธี X-ray diffraction นั้น สามารถเตรียมตัวอย่างได้ง่าย และไม่มีการทำลายตัวอย่าง ผลที่ได้จะถูกต้อง และสามารถบอกถึงสูตรโมเลกุล และโครงสร้างของผลึกได้ และยังสามารถที่จะวิเคราะห์สารประกอบร่วมที่ปนอยู่ได้ด้วย

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาโครงสร้างเพื่อจำแนกประเภทของก้อนนิ่ว จะเห็นว่านิ่วก็ถือเป็นแร่หรือหินที่เกิดการก่อตัวของอินทรีย์สารและแร่ธาตุต่างๆ ดังนั้นในการศึกษาหาโครงสร้างของก้อนนิ่วจึงสามารถทำได้ง่าย โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ [6] ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (diffraction) เมื่อตกกระทบบนระนาบ (plane) ของโครงสร้างในระบบผลึก แล้วใช้สมการของแบรคก์ (Bragg Equation) คำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) เพื่อหาลักษณะการเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างผลึกนั้น ทำให้ทราบโครงสร้างผลึก และเมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ก็สามารถทราบถึงชนิดของสารประกอบนั้น ซึ่งก็คือชนิดของนิ่วนั่นเอง เช่น นิ่วประเภทแคลเซียม อาจจะเป็น calcium oxalate monohydrate (whewellite) , calcium oxalate dihydrate (weddelite) หรือ magnesium hydrogen phosphate hexahydrate (struvite) ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดเหล่านี้ สามารถวิเคราะห์ได้ง่ายด้วย X-ray diffraction

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อรวบรวมข้อมูลเบื้องต้นของผู้ที่เป็นโรคนิ่วของประชากรในภาคใต้ตอนล่าง
2. เพื่อให้ทราบโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของนิ่วชนิดต่างๆ
3. เพื่อแยกประเภทของก้อนนิ่ว และสามารถนำไปเป็นแนวทางป้องกันการเกิดนิ่วซ้ำของผู้ป่วยได้

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

ตารางที่ 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รุ่น
1. เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์	บ.ฟิลลิปส์ (ประเทศไทย) จำกัด	PW 3710 mpd, control
2. ไอซีพีสเปคโตรมิเตอร์	บ.เพอร์กิน-เอลเมอร์ จำกัด	Optima 4300 DV
3. เครื่องสเปคโตรควอนท์	บ.เมอร์ค (ประเทศไทย) จำกัด	Spectroquant , NOVA 60

2.2 แหล่งที่มาของตัวอย่างน้ำ

ตัวอย่างน้ำจากผู้ป่วยที่เข้ารับการรักษาที่ โรงพยาบาลสงขลานครินทร์ โดยการรวบรวมตัวอย่างน้ำของ ศูนย์สลายน้ำ คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.3 วิธีการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ในขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ มีการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ 3 ชนิด คือ

2.3.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

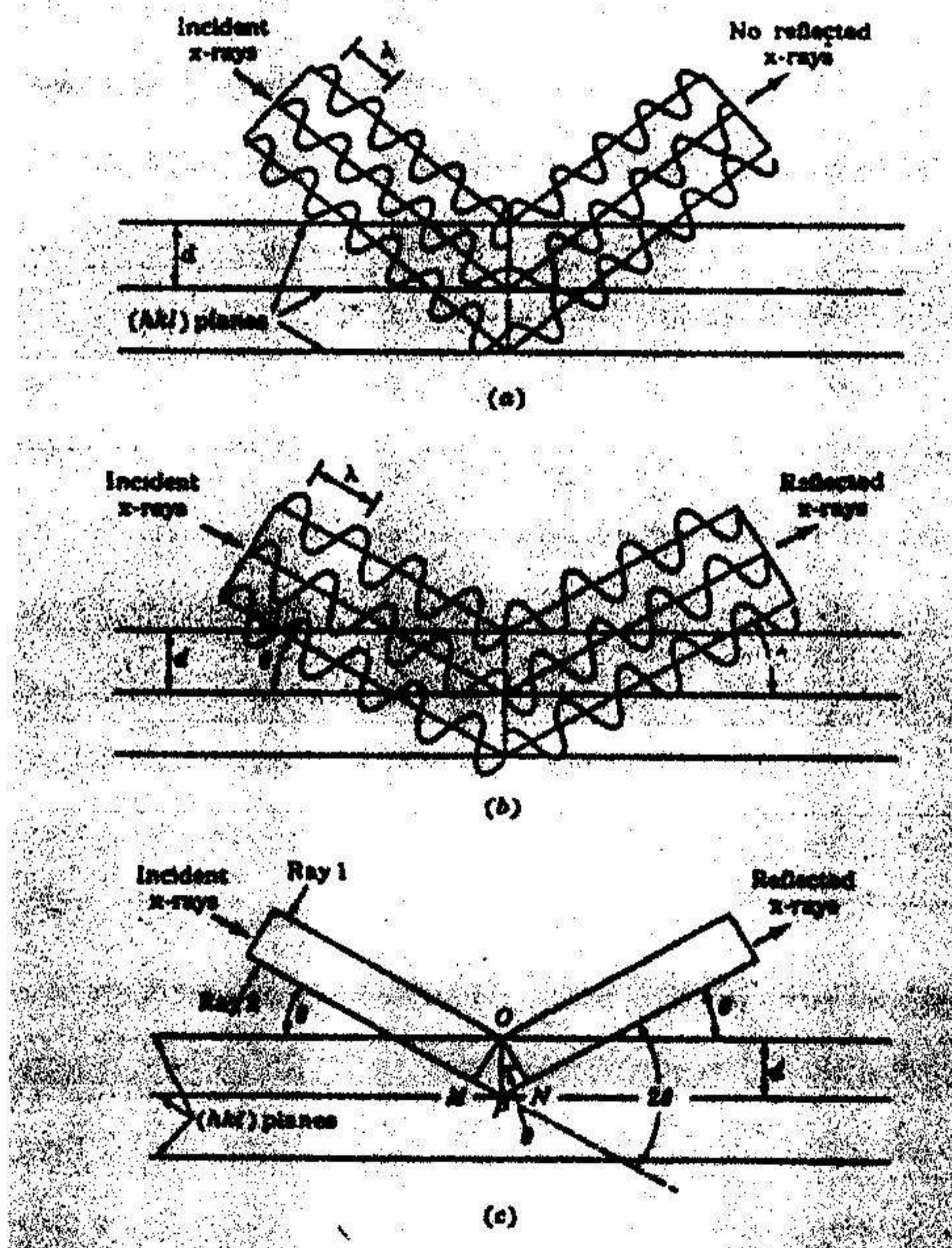
ทฤษฎีและหลักการทำงาน [12]

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบ ขนาดกำลังสูงสุด 2 กิโลวัตต์ ใช้หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ชนิดเป้าทองแดง ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ มีโปรแกรมค้นหาสูตรโครงสร้างมาตรฐานของสารประกอบ JCPDS รวม 40 กลุ่ม 53000 ชนิด ทำให้สามารถจำแนกสูตรทางเคมี มีประโยชน์มากสำหรับตัวอย่างประเภท แร่ โลหะผสม ดิน เซรามิกส์ สารกึ่งตัวนำ ปูนซีเมนต์ หรือสารอนินทรีย์ อื่นๆ เป็นต้น

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ มีหลักการทำงานโดยอาศัย หลักการเลี้ยวเบนและการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ (Interference and Diffraction) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) เป็นการ

รวมกันของ 2 ปรากฏการณ์คือ การเกิด coherent scattering และ การแทรกสอด (interference) ซึ่งถ้ามีคลื่นตั้งแต่ 2 ชุดขึ้นไป เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางเดียวกัน จะเกิดการแทรกสอดกลายเป็นคลื่นรวม โดยมีเงื่อนไขว่า ความยาวคลื่นจะเป็นเฟสที่แน่นอน

เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนผิวหน้าผลึก ซึ่งประกอบด้วยการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นแถว ในแต่ละชั้นของโครงสร้างผลึก จะมีความหนาแน่นของอะตอมสูงมาก บางส่วนของรังสีเอ็กซ์เกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอ็กซ์ จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ซึ่งบางส่วนจะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือจะผ่านไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังรูป ที่ 2.1 [11]



รูปที่ 2.1 แสดงการเกิด reflection ของรังสีเอ็กซ์ บนระนาบผลึก [11]

- a ไม่มีการเกิด reflection
- b reflected rays are in phase
- c เหมือนกับ b

ลำแสงของรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอม จะเกิดการเลี้ยวเบนแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในโครงสร้างผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้จะมีลักษณะการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อยู่ที่สภาวะ 2 ประการคือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าผลึก จะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

จากทฤษฎีทั้ง 2 นี้ W. L. Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอ็กซ์แคบๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เมื่อเกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิง และเกิดอันตรกิริยากับอะตอม ดังสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

เมื่อ d คือระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก

λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ

เรียกสมการนี้ว่า Bragg equation และจากสมการ สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ โดยเมื่อทราบค่า ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และมุมตกกระทบ จะสามารถหาค่า d ซึ่งเป็นระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก และทำให้ทราบค่าโครงสร้างผลึกได้ สามารถจำแนกได้ว่า สารตัวอย่างนั้น มีโครงสร้างผลึกเป็นอะไร และเป็นสารประกอบใด โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน JCPDS ซึ่งมีอยู่ใน CD-ROM กว่า 50000 ชนิด

ขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ตัวอย่างนี้

1. นำตัวอย่างนี้ มาล้างน้ำจนสะอาด ผึ่งให้แห้ง
2. นำตัวอย่างนี้ มาบดละเอียด ด้วยเครื่องบดตัวอย่าง
3. อัดตัวอย่างนี้ที่บดละเอียดแล้ว ลงบน mold เพื่อเตรียมตรวจวิเคราะห์
4. จัดเตรียมเครื่องให้เหมาะสมกับตัวอย่าง ดังนี้
 - 4.1 เปิด cooling เพื่อหล่อเย็นหลอดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งในที่นี้ คือ หลอดทองแดง
 - 4.2 เลือกโลหะกรองรังสี (filter) ให้เหมาะสมกับหลอด ซึ่งก็คือ เหล็ก
 - 4.3 เลือกความกว้างของหน้าต่าง (slit) ในการรับรังสีของตัวอย่าง คือ 0.01 nm
 - 4.4 เลือกความต่างศักย์ และกระแสให้เหมาะสม (40 kV, 30 am)
 - 4.5 ตรวจวัดตัวอย่าง ใช้เวลาประมาณ 30 นาที/ ตย.
 - 4.6 แปรผลโดยใช้ที่ d และมุมที่ได้ เทียบกับ สารมาตรฐาน ใน JCPDS ในแผ่น CD-ROM
 - 4.7 บันทึกผลการทดลอง ดังแสดงในตาราง 3.2

ขั้นตอนการแปลผลวิเคราะห์จากข้อมูลของ JCPDS [12]

JCPDS เป็นองค์กรที่มี database ของสารประกอบที่ตรวจวัดด้วย powder X-ray diffraction เมื่อปี 1990 มี สารประกอบอยู่ทั้งหมด 40 ชุด 66000 ชนิด และ database จะประกอบด้วย card ซึ่งมีลักษณะดังนี้

17-541										I
C2 Ca O4 12 H2 O										
Calcium Oxalate Hydrate										
Weddellite, syn										
Hanawalt 6.18/X 2.78/7 4.42/3 2.24/3 2.41/2 1.90/2 2.82/1 3.68/1 3.09/1 1.96/										
Lambda 1.54056										
Sys. Tetragonal										
SG I4/m PS tI 104.00										
a 12.35 b c 7.363										
alpha B tau										
A 0.5962 C Z 8										
Dx 1.941 Dm 1.940 V 1123.02										
F(N) 56.1 M(20) 35.9 I/Ic										
d-sp Guinier										
Int Film, densitometer reading										
Total d's 88										
Color										
Temp										
	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	
	8.730	4	1	1	0	3.120	2	3	2	
	6.320	6	1	0	1	3.090	10	4	0	
	6.180	100	2	0	0	2.815	14	2	2	
	4.420	30	2	1	1	2.775	65	4	1	
	4.370	2	2	2	0	2.762	4	4	2	
	3.910	8	3	1	0	2.679	2	3	1	
	3.680	12	0	0	2	2.422	8	5	1	
	3.590	2	3	0	1	2.408	16	1	0	
	3.390	4	1	1	2	2.367	2	4	0	
	3.160	4	2	0	2	2.342	4	4	3	
Card 1, pattern 1 of 1										
Copyright (C) 1991 Philips Export B.V										
[Enter]=Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :										

รูปที่ 2.2 ลักษณะของ card ของ Weddellite ใน JCPDS

จากรูป 2.2 card จะมีลักษณะดังนี้

1. Reference number
2. ค่า d เรียงตามลำดับ จากค่า intensity (int) สูงสุด (100%) ไปต่ำสุด
3. สูตรเคมี ชื่อทางเคมี
4. ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
5. ข้อมูลของโครงสร้างผลึก
6. ข้อมูลของสารประกอบ เช่น ข้อมูลทางแสง ลักษณะทางกายภาพ ฯลฯ

ข้อมูลจาก diffractogram ที่ได้จะมีลักษณะดังนี้

File: 730381.DI 3-Jul-2003 14:18
 Central Equipment Division fac. of science, psu. Hatyai, Songkhla

Sample identification: 730381
 Data measured at: 1-Sep-2000 10:00:00

Diffractometer type: PW3710 BASED
 Tube anode: Cu
 Generator tension (kV): 40
 Generator current (mA): 30
 Wavelength Alpha1 (Å): 1.54060
 Wavelength Alpha2 (Å): 1.54439
 Intensity ratio (alpha1/alpha2): 0.590
 Divergence slit: 1/2°
 Receiving slit: 0.2
 Spinner: ON
 Monochromator used: NO

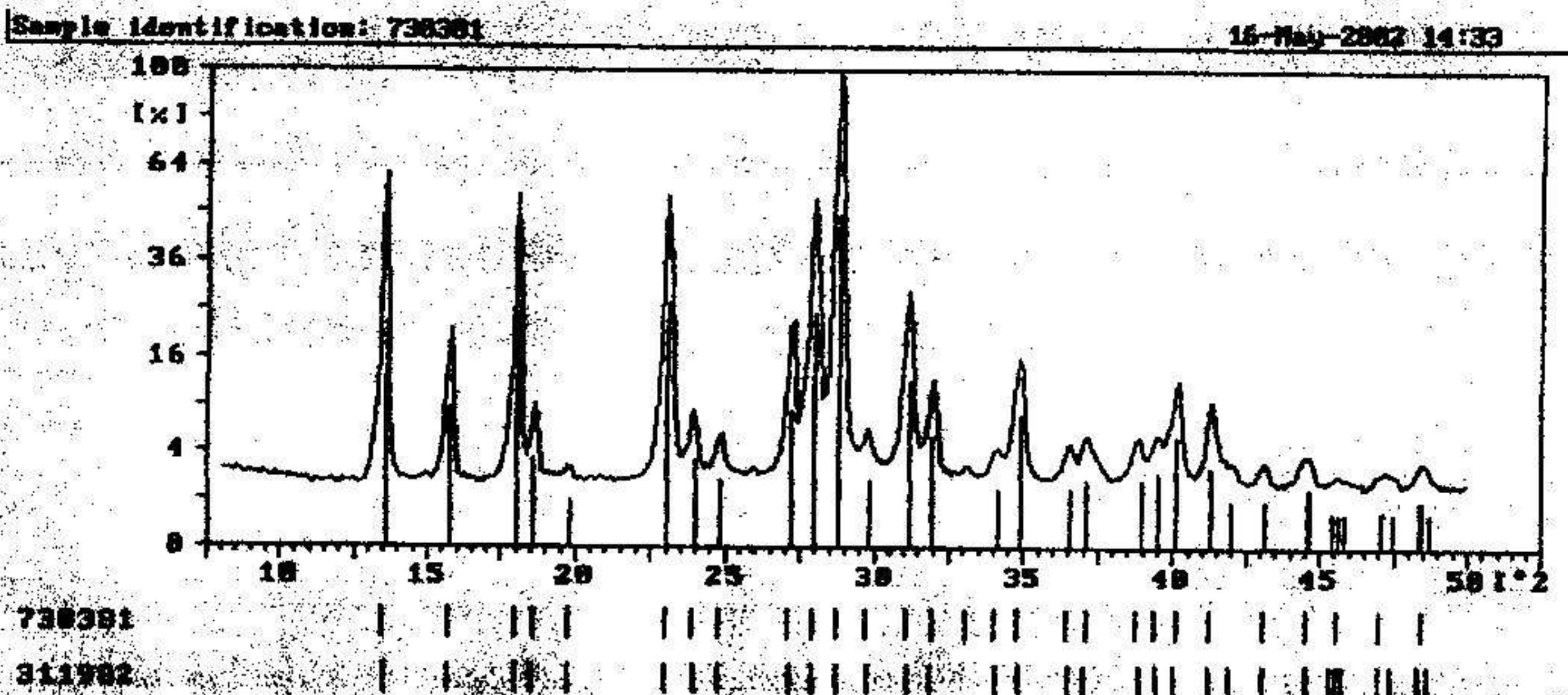
Start angle [°2θ]: 8.050
 End angle [°2θ]: 49.950
 Step size [°2θ]: 0.100
 Maximum intensity: 28291.24
 Time per step (s): 2.500
 Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00
 Maximum peak tip width: 1.00
 Peak base width: 2.00
 Minimum significance: 0.75
 Number of peaks: 28

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int. [counts]	Back. int. [counts]	Rel. int. [%]	Signif.
13.490	6.5585	6.5746	0.300	14424	538	51.0	18.66
15.743	5.6239	5.6377	0.200	5314	559	18.8	8.66
18.018	4.9200	4.9321	0.300	14544	566	51.4	18.83
19.643	4.7952	4.7659	0.200	2007	873	7.1	1.99
19.770	4.4871	4.4981	0.300	256	876	0.9	0.75
23.035	3.8573	3.8574	0.300	14787	571	52.2	17.19
23.938	3.7171	3.7171	0.300	1781	586	6.2	1.97
24.820	3.5844	3.5822	0.300	1017	562	3.7	1.10
27.165	3.2880	3.2882	0.200	5580	557	18.7	8.80
27.948	3.1982	3.1981	0.300	14448	552	51.1	18.67
28.770	3.1091	3.1082	0.300	28291	582	100.0	28.83
29.715	2.9982	2.9982	0.300	1253	518	4.2	1.77
31.138	2.8707	2.8708	0.300	7693	542	27.2	11.16
31.899	2.7915	2.7923	0.300	1026	528	10.7	4.28
32.090	2.7688	2.7687	0.300	708	528	5.1	1.89
34.888	2.6287	2.6283	0.200	697	534	2.5	1.40
34.888	2.5720	2.5763	0.400	4020	534	14.2	5.14
36.505	2.4594	2.4655	0.300	818	524	2.9	1.76
37.136	2.4194	2.4284	0.400	1020	524	3.4	2.10
38.798	2.3193	2.3250	0.300	980	528	3.3	2.14
39.448	2.2823	2.2885	0.200	1024	528	3.3	2.14

รูปที่ 2.3 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

จากข้อมูลของค่า d ที่ได้จาก diffractogram จะถูกนำไปเขียนกราฟระหว่าง Rel. int.(%) กับ 2θ ของแต่ละค่า d แล้วเปรียบเทียบกับค่า d ของสารมาตรฐาน (reference standard) ใน JCPDS แบบเส้นต่อเส้น ซึ่งจะเปรียบเทียบกันเป็นลักษณะ fringer print และจะเปรียบเทียบพอดิกัน และทำให้สามารถสรุปได้ว่าเป็นสารประกอบชนิดใด ดังตัวอย่างต่อไปนี้



รูปที่ 2.4 ผลการเปรียบเทียบระหว่าง diffractogram ของตัวอย่างนี้ no.730381 กับสารมาตรฐานที่เปรียบเทียบพอดีกัน คือ ref. No. 311982 คือ uric acid

Match Score List - 730381 3-Jul-2002 14:20
 Central Equipment Division Fax. 053 202071, pcc.Hatyai, Songkhla
 DX file name: 730381.D1

Score	Ref. Score	I	Disp	RP-File	G Name	Formula
		b	(µm)			
16.09	0.47	48	-18	311982	2 Uric acid	C5H4N2O3
9.24	0.34	48	-18	311982	3 Uric acid, syn	C5H4N2O3 (OH) 2O
7.57	0.42	48	-18	311982	2 Uric acid	C5H4N2O3
0.18	0.02	0	-265	311982	7 Triethylamine	(C2H5)3N
0.00	0.00	0	-265	311982	1 Sodium hydroxide	NaOH
-0.20	-0.01	1	-265	311982	3 Calcium hydroxide	Ca(OH)2 · 2.25H2O
-0.36	-0.01	1	-265	311982	3 Weddellite, syn	C2H6N2 · 2H2O
-0.42	-0.02	0	-265	311982	1 Sodium hydroxide	NaOH
-0.46	-0.00	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)3PO4
-0.55	-0.03	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)3PO4
-0.54	-0.02	1	-265	311982	1 Hydroxyapatite	Ca5(PO4)3(OH) · 2H2O
-0.54	-0.02	1	-265	311982	1 Hydroxyapatite	Ca5(PO4)3(OH) · 2H2O
-0.74	-0.02	0	-265	311982	1 Calcium hydroxide	Ca(OH)2 · H2O
-0.77	-0.02	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)2HPO4 · H2O
-0.77	-0.02	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)3PO4
-0.97	-0.02	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)2HPO4 · H2O
-1.05	-0.02	0	-265	311982	1 Uric acid, syn	C5H4N2O3
-1.06	-0.02	0	-265	311982	1 Calcium hydroxide	Ca(OH)2 · H2O
-1.08	-0.02	0	-265	311982	1 Uric acid	C5H4N2O3
-1.11	-0.02	0	-265	311982	1 Calcium hydroxide	Ca(OH)2 · 3CaO · 3H2O
-1.12	-0.02	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)3PO4 · H2O
-1.13	-0.02	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)3PO4
-1.15	-0.02	0	-265	311982	1 Ammonium phosphate	(NH4)2HPO4 · H2O
-1.24	-0.02	0	-265	311982	1 Calcium hydroxide	Ca(OH)2 · H2O
-1.22	-0.02	0	-265	311982	1 Struvite	Mg3(PO4)2 · 6H2O

รูปที่ 2.5 ข้อมูลผลการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานใน JCPDS

ผลการเปรียบเทียบตัวอย่างนี้ no.730381 จาก diffractogram พบว่าเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน no 311982 คือ uric acid ดังรูป 2.4 และรูป 2.5

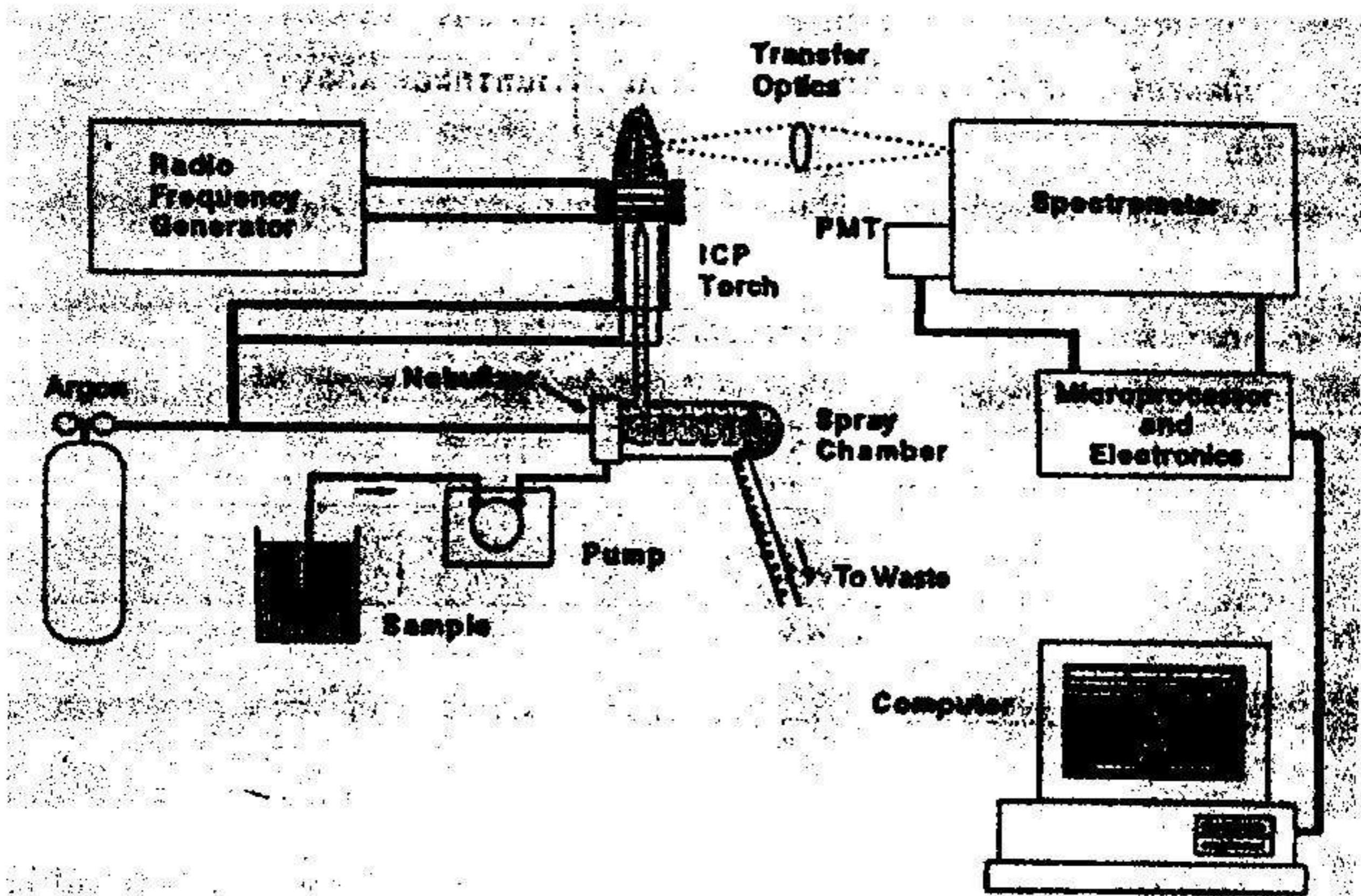
2.3.2 เครื่องไอซีพีสเปคโตรมิเตอร์

ทฤษฎีและหลักการทำงาน [3]

ICP-AES [10] เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วิจัยเทคนิคขั้นสูง ที่ใช้วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของโลหะธาตุในสารตัวอย่าง มีชื่อเต็มว่า "Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer" โดยมีหลักการ คือ ทำให้สารตัวอย่างกลายเป็นอะตอม (Atomization) แล้วอะตอมนั้น จะถูกกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเปล่งแสง (กระบวนการทั้งสองนี้จะเกิดติดต่อกันไปใน atomization-excitation source) โดยการใช้พลาสมา ซึ่งก็หมายถึงเปลวของแก๊สเฉื่อย ในที่นี้คือก๊าซอาร์กอน ซึ่งก๊าซอาร์กอนจะถูกไอออไนซ์โดยใช้ประกายไฟฟ้า และเครื่องส่งความถี่วิทยุ (radio frequency, RF generator) โดยส่วนมากจะใช้ความถี่ที่ 27 MHz พลาสมาที่เกิดขึ้นจะมีอุณหภูมิสูงมาก เป็นหมื่นองศาเซลเซียสทีเดียว และแสงที่เปล่งออกมาจะมีลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด โดยเปล่งออกมาเป็นสเปกตรัม ซึ่งจะแยกออกจากกันด้วยระบบการแยกที่เหมาะสม ความเข้มของแสงจะถูกวัดด้วยระบบการวัด (detection system) ซึ่งเป็นสเปคโตรมิเตอร์ ความเข้มของแสงที่วัดได้จะนำไปเปรียบเทียบกับความเข้มของแสงมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง ถ้าใช้อุณหภูมิยิ่งสูงในการกระตุ้น ความเข้มของแสงยิ่งมากขึ้น แต่การเกิดไอออไนเซชันก็จะเพิ่มขึ้นด้วย และทำให้สเปกตรัมที่ได้มีความซับซ้อนยิ่งขึ้น เมื่อเป็นเช่นนี้ สเปคโตรมิเตอร์ควรจะต้องเป็น high resolution

องค์ประกอบต่างๆ ของเครื่องไอซีพีสเปคโตรมิเตอร์ [9]

1. Nebulizer, spray chamber และก๊าซอาร์กอน
2. ICP torch
3. Radiofrequency generator
4. Spectrometer
5. Microprocessor และ คอมพิวเตอร์



รูปที่ 2.6 แผนภาพองค์ประกอบที่สำคัญของเครื่องไอซีพีสเปกโตรมิเตอร์ [3]

สารละลายที่จะทำการวิเคราะห์จะถูกส่งเข้าเครื่อง โดยสารละลายจะถูกเปลี่ยนให้เป็นละอองลอย (aerosol) โดยกระบวนการ nebulization แล้วสารละลายตัวอย่างที่เป็นละอองนี้จะถูกพาเข้าพลาสมาของ ICP torch ซึ่งจะทำให้ตัวอย่างแห้งกลายเป็นไอ กลายเป็นอะตอมแล้วเกิดการกระตุ้นหรือไอออไนซ์ อะตอมหรือไอออนที่ถูกกระตุ้น (excited) จะเปล่งแสงที่เป็นลักษณะเฉพาะออกมา แสงที่เกิดขึ้นนี้จะผ่านเข้าไปในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อแยกเอาเฉพาะแสงที่ต้องการวัดที่ความยาวคลื่นที่ต้องการ แล้วทำให้แสงดังกล่าวตกลงบนดีเทคเตอร์ เพื่อวัดออกมาเป็นสัญญาณ ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นได้ ในการควบคุมแต่ละขั้นตอนตลอดจนข้อมูลที่ได้ จะถูกพิมพ์หรือเก็บไว้ด้วยคอมพิวเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ

ในการวิเคราะห์ทองคำประกอบของธาตุในตัวอย่างน้ำ เพื่อยืนยันผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ นั้น ส่วนใหญ่จะเป็นการวิเคราะห์ธาตุ แคลเซียม และแมกเนเซียม ซึ่งโลหะทั้งสองสามารถวิเคราะห์ได้ดีด้วยเทคนิคไอซีพี ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ตัวอย่าง ดังนี้

1. ชั่งตัวอย่างน้ำ ประมาณ 1 กรัม แล้วย่อยตัวอย่าง ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 5 มล. ต้มบนเตา hot plate ประมาณ 1 ชม. กรอง และปรับปริมาตร ด้วยน้ำกลั่น โดยใช้ขวดปริมาตร 10 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารมาตรฐาน ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อทำ calibration curve
3. วิเคราะห์ตัวอย่างโดยเทียบกับ calibration curve และจะทราบปริมาณของธาตุในสารตัวอย่าง
4. บันทึกผลการทดลอง ดังตารางที่ 3.4

2.3.3 เครื่องสเปกโตรควอนท์

เครื่องสเปกโตรควอนท์ เป็นเครื่อง UV-Visible spectrometer อย่างง่าย ที่มีโปรแกรมกำหนดความยาวคลื่น ของแต่ละพารามิเตอร์ที่ต้องการวัดเรียบร้อยแล้ว ซึ่งจะเป็นวิเคราะห์หาปริมาณ ไอออน ในน้ำ หรือสารตัวอย่าง โดยมีชุดทดสอบ (test kit) และมีวิธีการ ขั้นตอนในการวิเคราะห์ ในแต่ละชุดทดสอบ เช่น ชุดทดสอบ COD , ไนเตรต, ไนไตรท์, ซัลเฟต ,ฟอสเฟต ฯลฯ ซึ่งในงานวิจัยนี้ จะใช้ศึกษาฟอสเฟต

วิธีการเตรียมและวิเคราะห์ตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ฟอสเฟต

1. เตรียมตัวอย่างนี้ โดยการชั่งตัวอย่างนี้ ประมาณ 0.1 กรัม เติมน้ำประมาณ 10 มล. เติมกรดซัลฟูริก ประมาณ 0.5 มล.
2. ย่อยโดยการต้มบนเตา ในตู้ควัน ประมาณ 30-40 นาที
3. นำตัวอย่าง มากรอง ปรับปริมาตร ให้ครบ 10 มล. ด้วยขวดปริมาตร
4. นำตัวอย่างที่กรองแล้ว มา 5 มล. ใส่ในหลอดทดลอง
5. เติมสาร P-AH ซึ่งเป็นชุด test kit สำหรับวิเคราะห์ฟอสเฟต 1.2 มล. เขย่าให้เข้ากัน
6. วัดปริมาณ ฟอสเฟต ด้วยเครื่องสเปกโตรควอนท์
7. บันทึกผลการทดลอง ในตารางที่ 3.4

บทที่ 3
ผลการวิจัย

3.1 แหล่งที่มาของตัวอย่างนิว

ตารางที่ 3.1 รายชื่อ เพศ อายุ และสถานที่เกิด ของผู้ป่วยที่เป็นนิว จำนวน 50 ตัวอย่าง

HN no.	ชื่อ-สกุล	เพศ	อายุ	สถานที่เกิด
018583	นายอิม แนบเพชร	ชาย	58 ปี	จ.พัทลุง
196743	จสต.บุญเทิม แก้วขาว	ชาย	46 ปี	จ.สตูล
217652	นายหลิววด ตันสกุล	ชาย	63 ปี	จ.สงขลา
277381	นายอัมพร บุญมณี	ชาย	37 ปี	จ.สงขลา
332496	นางเสถียรีย์ พูนเลิศ	หญิง	45 ปี	จ.ตรัง
366548	นายจรรยา จันทรแดง	ชาย	48 ปี	จ.นราธิวาส
380259	นายปริม ธรรมจันโน	ชาย	77 ปี	จ.สงขลา
441670	นางทริม รongเดช	หญิง	68 ปี	จ.ตรัง
468193	นางพา เพชรสุวรรณ	หญิง	55 ปี	จ.พัทลุง
471249	นางถนอม รัตนพันธ์	หญิง	42 ปี	จ.สงขลา
477277	นายสัมพันธ์ หมวดทอง	ชาย	62 ปี	จ.สงขลา
479891	นายสมคิด คงเนียม	ชาย	56 ปี	จ.พัทลุง
520955	นางพยงค์ น้อยเจริญ	หญิง	51 ปี	จ.พะเยา
522499	นายมานพ ฤทธิ์แก้ว	ชาย	45 ปี	จ.สงขลา
526565	นายประเสริฐ ยอดชาย	ชาย	29 ปี	จ.ตรัง
526938	นางระเบียบ รักพันธ์	หญิง	52 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
530832	นายบัวน คงพอง	ชาย	61 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
537787	นายสมปอง รักทอม	ชาย	80 ปี	จ.ตรัง
543548	นายสวัสดิ์ เวชสาร	ชาย	46 ปี	จ.ยะลา
541140	นายสงว เกาะสุรทอง	ชาย	45 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
543808	นายชลอ ช่วยรอด	ชาย	52 ปี	จ.กระบี่

HN no.	ชื่อ-สกุล	เพศ	อายุ	สถานที่เกิด
555658	นางกิมเลี่ยน จุลนวล	หญิง	81 ปี	จ.สงขลา
608361	นายลอย เพชรพรหม	ชาย	56 ปี	จ.กระบี่
675477	นายสุทัศน์ ชาญณรงค์	ชาย	43 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
690591	นายบรรยงค์ เชื้อสุวรรณ	ชาย	43 ปี	จ.ชุมพร
698912	นายชม เกิดปากแพรง	ชาย	50 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
701362	นายชิว บุญไฟ	ชาย	64 ปี	จ.สงขลา
718712	นายนาวิน เพชรอ่อน	ชาย	43 ปี	จ.กระบี่
719437	นายวิชิต จิตรุ่งเรืองรัตน์	ชาย	45 ปี	จ.สงขลา
728712	นายเคลื่อน อมารักษ์	ชาย	65 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
730381	ด.ต.ละเมียด ชายสุทธิ	ชาย	42 ปี	จ.ตรัง
733894	นายคันท์ สิทธิราช	ชาย	67 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
734272	นายด้วน ชาวลิต	ชาย	92 ปี	จ.สุราษฎร์ธานี
735224	นายเม็ด ชูโสชนะ	ชาย	59 ปี	จ.สงขลา
750906	นายพันธ์ ช่วยสกุล	ชาย	69 ปี	จ.พัทลุง
731046	นายบรรจง มะลิซ้อน	ชาย	34 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
741927	นายกมล กัลยาศิริ	ชาย	67 ปี	จ.สงขลา
563041	นางระวี ศรีสุข	หญิง	63 ปี	จ.ตรัง
664535	นายเสถียร กิจบำเพ็ญ	ชาย	61 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
671395	นางคลี เอี่ยมเสถียร	หญิง	53 ปี	จ.พัทลุง
720395	นายเริ่ม สินธุ	ชาย	57 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
732061	นายแฉ่ม ศรีวิมล	ชาย	67 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
732636	นายแชน บุญล้ำ	ชาย	77 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
734904	นายเอี่ยม คงนุ่น	ชาย	55 ปี	จ.นครศรีธรรมราช
736945	นายนิล เล็งชีว	ชาย	68 ปี	จ.สงขลา
738936	นางจบ คงทอง	หญิง	69 ปี	จ.สงขลา
739698	นายชู ศรีสงคราม	ชาย	73 ปี	จ.พะเยา
751300	นายบุญส่ง วิเชียรรัตน์	ชาย	63 ปี	จ.ชุมพร
281666	นายเยื่อน อินทรเพชร	ชาย	71 ปี	จ.ปัตตานี
461925	นางสุดา เบื้องกัก	หญิง	63 ปี	จ.กระบี่

3.2 ผลการวิเคราะห์นิวด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

ตารางที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างนิว 50 ตัวอย่างด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

HN no.	ผลวิเคราะห์ด้วย XRD	หมายเหตุ
018583	Whewellite, Calcium phosphate hydrate	วิเคราะห์ PO_4^{3-}
196743	Uric acid	
217652	Weddellite, Whewellite, Uric acid	วิเคราะห์ Ca
277381	Struvite	วิเคราะห์ Mg
332496	Whewellite, struvite	
366548	Uric acid	
380259	Whewellite, struvite	
441670	Uric acid, Whewellite	วิเคราะห์ Ca
468193	Whewellite, Weddellite	
471249	Weddellite, Whewellite	
477277	Uric acid, Whewellite	
479891	Whewellite, Calcium phosphate hydrate	วิเคราะห์ PO_4^{3-}
520955	Whewellite	
522499	Uric acid, Whewellite	
526565	Weddellite, Whewellite	
526938	Weddellite, Whewellite	
530832	Whewellite, Struvite	วิเคราะห์ Mg
537787	Whewellite	
543548	Whewellite	
543808	Weddellite, Whewellite	
541140	Whewellite, Calcium phosphate hydrate	วิเคราะห์ PO_4^{3-}
555658	Uric acid, Ammonium acid urate	
608361	Uric acid, Whewellite	วิเคราะห์ Ca
675477	Weddellite, Whewellite	
690591	Whewellite, Weddellite	

HN no.	ผลวิเคราะห์ด้วย XRD	หมายเหตุ
698912	Uric acid, Whewellite	
701362	Stuvite	
718712	Uric acid,	
719437	Uric acid, Ammonium acid urate	
728712	Uric acid, Whewellite	
730381	Uric acid	
733894	Uric acid, Weddellite, Whewellite	วิเคราะห์ Ca
734272	Uric acid	
735224	Uric acid, Whewellite	
750906	Uric acid, Ammonium acid urate, Weddellite	วิเคราะห์ Ca
731046	Uric acid, Whewellite	
741927	Uric acid, Ammonium acid urate	
563041	Weddellite, Whewellite	
664535	Uric acid, Whewellite	
671395	Whewellite	
720395	Struvite	
732061	Uric acid, Weddellite	
732636	Whewellite, Weddellite	
734904	Uric acid, Weddellite,	วิเคราะห์ Ca
736945	Uric acid	
738936	Uric acid	
739698	Uric acid, Whewellite	
751300	Uric acid, Whewellite, Weddellite	
281666	Uric acid	
461925	Uric acid, Ammonium acid urate, Whewellite	

หมายเหตุ : กราฟแสดงผลการเปรียบเทียบ diffractogram กับสารมาตรฐานในตารางจะอยู่ในภาคผนวก

ตารางที่ 3.3 ชื่อทางเคมี, ชื่อทางแร่ และ reference no. ของสารมาตรฐานในตารางที่ 3.2 ที่เปรียบเทียบ
พอดีกับตัวอย่างนี้

Reference no.	ชื่อทางแร่	ชื่อทางเคมี	สูตรเคมี
17-541	Weddellite	Calcium Oxalate Hydrate	$C_2CaO_4 \cdot 12H_2O$
20-231	Whewellite	Calcium Oxalate Hydrate	$C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$
31-1982	Uric acid	-	$C_5H_4N_4O_3$
15-762	Struvite	Ammonium Magnesium Phosphate Hydrate	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$
21-1518	-	Ammonium Acid Urate	$C_5H_7N_5O_3$
18-303	-	Calcium Phosphate Hydrate	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$

17-541

I

C2 Ca O4 12 H2 O
Calcium Oxalate Hydrate
Weddellite, syn
Hanawalt: 6.18/X 2.78/7 4.42/3 2.24/3 2.41/2 1.90/2 2.82/1 3.68/1 3.09/1 1.96/

Lambda 1.54056			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Tetragonal			8.730	4	1	1	0	3.120	2	3	2
SG I4/m	PS tI 104.00		6.320	6	1	0	1	3.090	10	4	0
a 12.35	b	c 7.363	6.180	100	2	0	0	2.815	14	2	2
α	β	γ	4.420	30	2	1	1	2.775	65	4	1
A 0.5962	C	Z 8	4.370	2	2	2	0	2.782	4	4	2
Dx 1.941	Dm 1.940	V 1123.02	3.910	8	3	1	0	2.679	2	3	1
F(N) 56.1	M(20) 35.9	I/Ic	3.680	12	0	0	2	2.482	8	5	1
d-sp Guinier			3.590	2	3	0	1	2.408	16	1	0
Int Film, densitometer reading			3.390	4	1	1	2	2.367	2	4	0
Total d's 88			3.160	4	2	0	2	2.342	4	4	3
color											
Temp											

Card 1, pattern 1 of 1 Copyright (C) 1991 Philips Export B.V
[Enter]=Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :

รูปที่ 3.1 JCPDS Card ของ Weddellite, reference no. 17-541

20-231

S

C2 Ca O4 1 H2 O Ca C2 O4 1 H2 O								
Calcium Oxalate Hydrate								
Whewellite, syn								
Hanawalt 5.93/X 3.65/7 2.97/5 5.79/3 2.36/3 2.49/2 2.08/1 2.35/1 3.01/1 2.92/								
Lambda 1.5405								
Sys. Monoclinic								
SG P21/n PS mP 40.00								
a 9.976 b 7.294 c 6.291								
α B 107.00 γ								
A 1.3677 C 0.8625 Z 4								
Dx 2.217 Dm 2.230 V 437.76								
F(N) 64.7 M(20) 38.9 I/Ic								
d-sp Guinier								
Int Film, densitometer reading								
Total d's 67								
Color Colorless, yellowish,								
Temp								
d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
5.930	100	-1	0	1	3.010	10	0	0
5.790	30	-1	1	0	2.966	45	-2	0
4.770	2	2	0	0	2.915	10	3	1
4.640	1	0	1	1	2.897	8	-2	2
4.520	4	1	0	1	2.840	10	1	2
3.780	6	-2	1	1	2.523	4	3	0
3.650	70	0	2	0	2.494	18	1	1
3.410	2	-1	2	0	2.447	4	-3	1
3.120	2	0	2	1	2.417	6	-3	2
3.110	2	-1	2	1	2.384	4	3	1

Card 1, pattern 1 of 1

Copyright (C) 1991 Philips Export B.V

[Enter]=Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :

รูปที่ 3.2 JCPDS Card ของ Whewellite, reference no. 20-231

31-1982

S

C5 H4 N4 O3								
Uric Acid								
Hanawalt 3.10/X 3.86/6 4.91/5 3.19/5 6.54/5 2.87/3 5.63/2 3.28/2 2.57/2 2.80/								
Lambda 1.540598								
Sys. Monoclinic								
SG P21/n PS mP 64.00								
a 13.102 b 7.416 c 6.225								
α B 90.37 γ								
A 1.7667 C 0.8394 Z 4								
Dx 1.846 Dm V 604.84								
F(N) 29.5 M(20) 27.6 I/Ic 0.94								
d-sp Not given								
Int Diffractometer								
Total d's 36								
Color Colorless								
Temp Pattern at 25 C								
d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
6.540	45	0	0	0	3.098	100	-1	2
5.633	18	-1	0	1	2.994	4	4	1
4.913	50	2	1	0	2.888	25	-2	2
4.769	7	0	1	1	2.801	11	1	1
4.489	9	-1	1	1	2.623	3	2	1
3.860	15	0	1	1	2.570	16	3	2
3.276	3	0	2	0	2.456	3	4	2
3.185	4	0	0	1	2.421	4	-5	0
3.176	17	0	0	0	2.312	4	2	3
3.185	50	0	2	1	2.280	5	4	2

Card 1, pattern 1 of 1

Copyright (C) 1991 Philips Export B.V

[Enter]=Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :

รูปที่ 3.3 JCPDS Card ของ Uric acid, reference no. 31-1982

15-762

S

N H4 Mg P O4 16 H2 O
 Ammonium Magnesium Phosphate Hydrate
 Struvite
 Hanawalt 4.26/X 5.60/6 2.92/6 2.69/5 2.66/5 5.91/4 4.14/4 2.80/4 5.38/3 3.29/

Lambda 1.54056			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Orthorhombic			6.140	8	0	0	1	3.192	2	0	3
SG Pm21n	PS oP 58.00		5.905	40	1	1	0	3.067	4	0	0
a 6.945	b 11.208	c 6.1355	5.601	60	0	2	0	3.022	14	2	0
α	β	γ	5.378	25	0	1	1	2.958	25	0	1
A 0.6196	C 0.5474	Z 2	4.600	6	1	0	1	2.919	55	2	1
Dx 1.707	Dm 1.711	V 477.58	4.257	100	1	1	1	2.802	35	0	4
F(N) 70.9	M(20) 63.1	I/Ic 1.00	4.139	40	0	2	1	2.722	16	1	1
d-sp Not given			3.557	4	1	2	1	2.690	50	0	2
Int Diffractometer			3.475	12	2	0	0	2.660	45	2	2
Total d's 39			3.289	25	1	3	0	2.548	4	0	4

Color Colorless
 Temp Pattern was made at 25 C.

Card 1, pattern 1 of 1 Copyright (C) 1991 Philips Export B.V
 [Enter]-Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :

รูปที่ 3.4 JCPDS Card ของ Struvite, reference no. 15-762

21-1518

B

C5 H7 N5 O3
 Ammonium Acid Urate
 Hanawalt 3.47/X 5.66/8 8.67/4 3.01/4 9.77/3 2.50/3 2.44/3 4.59/2 3.25/2 3.15/

Lambda 1.5418			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Crystal system not assigned *			9.770	25				3.250	20		
SG	PS		8.670	40				3.150	20		
a	b	c	5.660	80				3.010	40		
α	β	γ	5.250	6				2.940	16		
A	C	Z	4.870	10				2.640	16		
Dx	Dm	V	4.590	20				2.580	20		
F(N)	M(20)	I/Ic	4.310	10				2.500	25		
d-sp Debye-Scherrer			3.630	16				2.440	25		
Int Film, densitometer reading			3.470	100				2.260	10		
Total d's 33			3.340	16				2.240	10		

Color
 Temp
 Card 1, pattern 1 of 1 Copyright (C) 1991 Philips Export B.V
 [Enter]-Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :

รูปที่ 3.5 JCPDS Card ของ Ammonium Acid Urate, reference no. 21-1518

18-303

B

Ca ₃ (P O ₄) ₂ 1x H ₂ O Calcium Phosphate Hydrate								
Hanawalt 2.80/X 3.44/6 1.94/5 2.72/4 1.84/4 2.64/2 1.72/2 1.45/2 2.25/1 1.76/								
Lambda 1.5418			d	Int	h k l	d	Int	h k
Sys. Crystal system not assigned *								
SG	PS		8.190	10		2.520	8	
a	b	c	5.280	8		2.300	6	
α	B	γ	4.080	10		2.250	14	
			3.870	6		2.160	10	
A	C	Z	3.440	55		2.060	10	
Dx	Dm	V	3.160	10		1.990	10	
F(N)	M(20)	I/Ic	3.080	12		1.940	45	
d-sp Other			2.800	100		1.890	10	
Int Other			2.720	35		1.840	35	
Total d's 30			2.640	20		1.810	12	
Color								
Temp								

Card 1, pattern 1 of 1 Copyright (C) 1991 Philips Export B.V
[Enter]=Next pattern, N=Next card, P=Previous card, B=Back :

รูปที่ 3.6 JCPDS Card ของ Calcium Phosphate Hydrate, reference no. 18-303

3.3 ผลการวิเคราะห์โลหะและฟอสเฟต

การวิเคราะห์โลหะ แคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสเฟต เพื่อยืนยันผลการวิเคราะห์ diffractogram ของ XRD ในบางตัวอย่างที่มีฟอสเฟตไม่เด่นชัด และไม่ครบถ้วน เช่น ตัวอย่างนี้ no. 018583 ผลการวิเคราะห์ จาก XRD พบว่า มี Whewellite และ calcium phosphate hydrate แต่ฟอสเฟตของ calcium phosphate hydrate ขึ้นไม่เด่นชัดจึงต้องวิเคราะห์ฟอสเฟตเพิ่มเติม เพื่อยืนยันผลการวิเคราะห์จาก XRD

ตารางที่ 3.4 ผลการวิเคราะห์โลหะ แคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสเฟต ในตัวอย่าง

HN no.	สารประกอบที่พบจาก XRD	สูตรเคมี	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	PO ₄ ³⁻ (g/kg)
18583	Whewellite, Calcium phosphate hydrate	C ₂ CaO ₄ !H ₂ O Ca C ₂ O ₄ !H ₂ O, Ca ₃ (PO ₄) ₂ !xH ₂ O			193.29
441670	Uric acid, Whewellite	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ , C ₂ CaO ₄ !H ₂ O Ca C ₂ O ₄ !H ₂ O	18.48	-	-
479891	Whewellite, Calcium phosphate hydrate	C ₂ CaO ₄ !H ₂ O Ca C ₂ O ₄ !H ₂ O, Ca ₃ (PO ₄) ₂ !xH ₂ O			180.50

HN no.	สารประกอบที่พบจาก XRD	สูตรเคมี	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	PO ₄ ³⁻ (g/kg)
530832	Whewellite, Struvite	$C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$, $NH_4Mg PO_4 \cdot 6H_2O$		12.38	
541140	Whewellite, Calcium phosphate hydrate	$C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$			136.25
608361	Uric acid, Whewellite	$C_5H_4N_4O_3$, $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$	11.66	-	-
733894	Uric acid, Whewellite, Weddellite	$C_5H_4N_4O_3$, $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$, $C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$	27.81	-	-
750906	Uric acid, Ammonium acid urate, Weddellite	$C_5H_4N_4O_3$, $C_5H_7N_5O_3$, $C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$	10.05	-	-
734904	Uric acid, Weddellite	$C_5H_4N_4O_3$, $C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$	7.52	-	-
332496	Whewellite, Struvite	$C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$, $NH_4Mg PO_4 \cdot 6H_2O$	-	2.83	-
217652	Uric acid, Whewellite, Weddellite	$C_5H_4N_4O_3$, $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ Ca $C_2O_4 \cdot H_2O$, $C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$	2.25	-	-

บทที่ 4

วิจารณ์และสรุปผลการวิจัย

จากการวิจัยนี้ของผู้ป่วยที่เข้ารับการรักษา ณ โรงพยาบาลสงขลานครินทร์ จำนวน 50 ราย ที่ระบบทางเดินปัสสาวะ พบว่า เป็นผู้ชาย จำนวน 39 รายและผู้หญิง จำนวน 11 ราย และสามารถแบ่งตามช่วงอายุได้ดังนี้

ตารางที่ 4.1 ช่วงอายุของผู้ป่วยที่เป็นโรคนิ่ว

ช่วงอายุ (ปี)	จำนวน (ราย)
อายุ ต่ำกว่า 30 ปี	1
อายุ 30-40 ปี	2
อายุ 41-50 ปี	13
อายุ 51-60 ปี	11
อายุ 60 ปีขึ้นไป	23

จากตาราง 4.1 จะเห็นว่าผู้ป่วยที่เป็นโรคนิ่วระบบทางเดินปัสสาวะส่วนใหญ่อยู่ในช่วงอายุ 60 ปีขึ้นไป และคนส่วนใหญ่เริ่มจะเป็นนิ่วเมื่ออายุ 40 ปีขึ้นไป หรือเริ่มเข้าวัยกลางคน และถ้าจะจำแนกผู้ป่วยที่มาจากจังหวัดต่างๆ ที่เป็นโรคนิ่วพบว่า ให้ผลตามตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.2 จำนวนผู้ป่วยตามจังหวัดต่างๆ ที่เป็นโรคนิ่ว

จังหวัดที่มีผู้ป่วยเป็นโรคนิ่ว	จำนวน (ราย)
สงขลา	13
พัทลุง	5
นครศรีธรรมราช	13
กระบี่	4
ตรัง	6
ปัตตานี ยะลา นราธิวาส	3
อื่นๆ เช่น สตูล ชุมพร สุราษฎร์ธานี พะเยา	6

จากตาราง 4.2 จังหวัดที่มีผู้ป่วยเป็นโรคนี้มากที่สุดคือ จังหวัดสงขลา และจังหวัดนครศรีธรรมราช และจากตาราง 4.1 และ 4.2 นั้น สามารถสรุปได้ว่า โอกาสการเป็นนิ่วของผู้ชาย มากกว่าผู้หญิง นอกจากนี้ยังพบว่า คนจะเริ่มเป็นนิ่วเมื่อเข้าวัยกลางคน คือตั้งแต่อายุ 40 ปีขึ้นไป โดยปกติแล้วอัตราการเสี่ยงภายในของผู้ป่วยที่เป็นผู้ชาย มากกว่าเพศหญิง เนื่องจากพฤติกรรมการบริโภคอาหาร ดื่มน้ำน้อย โรคเก๊าต์ ทางเดินปัสสาวะอักเสบ หรือทางเดินปัสสาวะอุดตัน เป็นต้น [2] นอกจากนี้ปัจจัยความเสี่ยงภายในแล้ว ปัจจัยเสี่ยงภายนอก หรือสภาพแวดล้อมก็มีส่วนที่ทำให้เกิดนิ่วได้เหมือนกัน เช่น อากาศร้อน ขาดแคลนน้ำดื่ม พืช ผัก อาหาร หรืออาชีพเกษตรกรรมที่ตากแดด ก็มีโอกาสเกิดนิ่วได้เหมือนกัน เพราะปัจจัยเสี่ยงพวกนี้ จะทำให้เกิดความเสี่ยงในระบบปัสสาวะ คือ ถ้าในน้ำปัสสาวะ มีสารแคลเซียมสูง ออกซาเลตสูง ยูริกสูง ซิสทีนสูง สารยับยั้งเช่น ซิคเตรต และไพโรฟอสเฟตต่ำ จำนวนปัสสาวะต่อวันน้อย หรือภาวะกรด-ด่างของปัสสาวะเปลี่ยนแปลง เช่น ถ้าปัสสาวะมีภาวะเป็นกรด จะทำให้เกิดกรดยูริก หรือออกซาเลต ในขณะที่ถ้าปัสสาวะเป็นด่าง จะพบนิ่วประเภทฟอสเฟต เป็นต้น ปัจจัยเหล่านี้ ทำให้เกิดผลึกของสารในปัสสาวะ เกิดเป็นก้อนนิ่วได้

จากผลของการวิเคราะห์นิ่วด้วยเครื่อง XRD ดังตารางที่ 3.2 พบว่าถ้าจะจำแนกแล้ว นิ่วที่พบในผู้ป่วยแต่ละราย จะจำแนกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

1. **กลุ่มนิ่วประเภทกรดยูริก และเกลือยูริก** เช่น uric acid ($C_5H_4N_4O_3$) และ ammonium acid urate ($C_5H_7N_5O_3$) ส่วนใหญ่ที่พบจะมีสีน้ำตาล หรือสีน้ำตาลดำ ผิวเรียบ
2. **กลุ่มนิ่วประเภทออกซาเลต** เช่น แคลเซียมออกซาเลต (whewellite ; $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ หรือ weddellite ; $C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$) มีลักษณะค่อนข้างแข็ง ผิวขรุขระ สีเหลืองอ่อน หรือสีครีม ค่อนข้างขาว
3. **กลุ่มนิ่วประเภทฟอสเฟต** เช่น แอมโมเนียมแมกนีเซียมฟอสเฟต (struvite ; $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) หรือ calcium phosphate hydrate ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$) มีลักษณะเป็นสีขาว หรือสีครีมอ่อนๆ ผิวจะเรียบกว่านิ่วกลุ่มออกซาเลต เพราะ แตกง่าย

ในตัวอย่างนิ่วที่พบทั้ง 3 กลุ่มดังกล่าวนี้ มีทั้งนิ่วชนิดเดียวหรือองค์ประกอบเดียวในผู้ป่วยที่เป็นนิ่วแต่ละราย โดยส่วนใหญ่จะเป็นนิ่วชนิด ยูริก, struvite หรือ whewellite นอกจากนี้ยังพบว่า ผู้ป่วยหลายๆ ราย จะเกิดนิ่วได้หลายชนิดในก้อนเดียวกัน และเกิดร่วมกัน เช่น นิ่วชนิด uric acid เกิดร่วมกับ ammonium acid urate หรือ uric acid เกิดร่วมกับ whewellite หรือ whewellite เกิดร่วมกับ weddellite หรือ struvite เกิดร่วมกับ whewellite เป็นต้น

การเกิดนิ่วหลายชนิดในก้อนเดียวกันนั้น สามารถอธิบายได้ เช่น นิ่วชนิด uric acid ($C_5H_4N_4O_3$) เกิดร่วมกับ ammonium acid urate ($C_5H_7N_5O_3$) เพราะถ้าดูโครงสร้างแล้ว จะเป็นสารประเภทเดียวกัน คือ กรดยูริกและเกลือของกรดยูริก และยังพบว่า กรดยูริก จะเป็นแกนกลาง ที่ให้แคลเซียมมาเกาะ เกิดเป็นแคลเซียมออกซาเลต (whewellite ; $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ $CaC_2O_4 \cdot H_2O$) หรือแคลเซียมฟอสเฟต ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$)

ได้ดี [6] ทำให้ uric acid เกิดร่วมกับ whewelite หรือ weddellite ได้ หรือ กรดยูริก เกิดร่วมกับ calcium phosphate hydrate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ได้เช่นกัน ในกรณีการเกิดนี้ร่วมกันของ whewelite กับ weddellite ก็สามารถเกิดขึ้นได้ เพราะสารประกอบทั้งสอง เป็น แคลเซียมออกซาลेट คือมีโครงสร้างเป็น $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตามลำดับ ซึ่งโครงสร้างคล้ายกัน แต่ต่างกันที่จำนวนโมเลกุลของน้ำและการจัดเรียงลำดับของโมเลกุลเท่านั้น และในกรณีของนิ่วประเภทฟอสเฟต ก็อาจเกิดร่วมกันเกิดร่วมกับนิ่วประเภทออกซาลेटได้ เช่น calcium phosphate hydrate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) และ แคลเซียมออกซาลेट ซึ่งก็คือ whewelite ; $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เนื่องจากมีแคลเซียมเหมือนกัน ถ้าสภาวะร่างกายของผู้ป่วยมีสารออกซาลेटสูง สารออกซาลेटก็จะตกตะกอนกับแคลเซียม กลายเป็นแคลเซียมออกซาลेटได้

จากการศึกษาโครงสร้างของนิ่ว และองค์ประกอบของนิ่วด้วยเครื่อง XRD นั้น จะเห็นว่าประกอบด้วยอินทรีย์สาร เช่น กรดยูริก และเกลือของยูริก พวกแร่ธาตุต่างๆ เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม ซึ่งตกตะกอนในปัสสาวะ ก้อนนิ่วจะมีขนาดและสีแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับสารที่เป็นองค์ประกอบ ด้วยเหตุนี้ จึงสามารถนำผลการศึกษาร่องรอยขององค์ประกอบของก้อนนิ่ว ไปป้องกันไม่ให้เกิดนิ่วขึ้นซ้ำอีกในผู้ป่วย เพราะว่า โดยทั่วไปร้อยละ 50 ของผู้ที่เป็นนิ่วนั้น จะมีนิ่วเกิดซ้ำใหม่ภายใน 5 ปี และร้อยละ 70 จะเกิดนิ่วซ้ำภายใน 10 ปี [2] เนื่องจากโรคนิ่วเป็นโรคที่เจ็บปวด และทรมานมาก บางครั้งอาจทำให้ไตเสื่อมได้ ดังนั้นจึงจำเป็นที่ต้องหาทางป้องกันไม่ให้นิ่วเกิดซ้ำขึ้นอีก โดยการวิเคราะห์ถึงกระบวนการรวมกันของอินทรีย์สาร และธาตุต่างๆ ที่กล่าวมาแล้ว ขึ้นเป็นก้อนนิ่ว แต่ละชนิด

การป้องกันไม่ให้เกิดนิ่วซ้ำโดยการกินอาหารที่ทำให้ปัสสาวะเป็นกรด และเป็นด่างโดยดูจากชนิดของก้อนนิ่ว ควรได้รับอาหารที่มีวิตามินเอสูงเพียงพอ หรือควรหลีกเลี่ยงอาหารที่เป็นต้นเหตุของการเกิดนิ่ว เช่น อาหารที่มีธาตุแคลเซียม แมกนีเซียม ออกซาลेट หรือสารที่มีพิวรีนสูงมากเกินไป นอกจากนี้ควรดื่มน้ำมากๆ เพื่อเจือจางสารละลายในปัสสาวะ เป็นการป้องกันไม่ให้ตกตะกอน

หลักของการป้องกันโรคนิ่วโดยการกินอาหาร

จากการตรวจสอบประกอบของก้อนนิ่ว จะมีประโยชน์ในการป้องกันไม่ให้เกิดนิ่วซ้ำอีก หลังเอานิ่วก้อนเดิมไปวิเคราะห์แล้ว เพราะผู้ที่เคยเป็นนิ่วจะมีโอกาสเป็นนิ่วได้อีกมากกว่าคนที่ไม่เคยเป็นประมาณ 8 เท่า [2] และมักจะเป็นนิ่วชนิดเดียวกับที่เคยเป็นอยู่ก่อนแล้ว การป้องกันมิให้เป็นนิ่วซ้ำอีกมีวิธีง่ายๆ คือ ควรรู้จักหลีกเลี่ยงอาหารที่เป็นต้นเหตุของการเกิดนิ่ว โดยมีหลักการดังนี้ [6]

1. **นิ่วชนิดกรดยูริก และเกลือยูริก** โดยเฉพาะผู้ป่วยที่มีกรดยูริกในเลือดสูง หรือผู้ป่วยที่เป็นโรคเก๊าต์ ควรหลีกเลี่ยงอาหารที่มีสารพิวรีนสูง เพราะตับจะเปลี่ยนสารนี้ให้เป็นกรดยูริก และขับออกทางปัสสาวะ อาหารที่มีสารพิวรีนสูง เช่น เครื่องในสัตว์ทุกชนิด ตับอ่อน ตับ ไต มันสมอง ปลาแอนโชวี ปลาซาร์ดีน

น้ำตาล เนื้อ นม เนย ชีส ไข่ไก่ ข้าว แป้ง อาหารที่มีไขมันอิ่มตัวสูง เช่น เนื้อสัตว์ ปลา อาหารทะเล ถั่ว เมล็ดแห้ง หน่อไม้ฝรั่ง ผักโขม ดอกกะหล่ำ ข้าวที่ไม่ขัดจนขาว และอาหารที่มีไขมันต่ำ เช่น ผักและผลไม้ทั่วไป นมเนยเหลว เนยแข็ง ไข่ทุกชนิด ข้าว ขนมปัง เจลลาติน ผลไม้เปลือกแข็ง ไขมันจากสัตว์และพืช น้ำตาล และขนมหวาน เป็นต้น ดังนั้นควรงดอาหารที่มีไขมันสูง และไม่ควรงดอาหารที่มีไขมันปานกลางมากนัก นอกจากนี้ ควรรับประทานอาหารที่ทำให้ปัสสาวะเป็นด่าง เพราะกรดยูริกจะละลายได้ดีในด่าง และไม่ทำให้เกิดตะกอนเป็นก้อนนิ่ว อาหารพวกนี้ได้แก่ นม ผลไม้ทุกชนิด ยกเว้น ลูกพรุนและข้าวโพด ควรงดสุรา และน้ำสกัดจากเนื้อสัตว์ [4]

2. **กลุ่มนิ่วประเภทออกซาเลต** เช่น แคลเซียมออกซาเลต ควรลดอาหารที่มีปริมาณแคลเซียมและออกซาเลต สูงๆ พร้อมๆ กัน และลดอาหารเค็มจัดหรือวิตามินซีเกินความจำเป็น เพราะวิตามินซีทำให้มีการดูดซึมของแคลเซียมและมีการสร้างออกซาเลตสูง อาหารที่มีแคลเซียมสูงเช่น กุ้งแห้ง นม เนยแข็ง ปลาเล็กปลาน้อย กุ้ง ปลา ไบซันฉายา ไบยอ ไบสระแห่น ผักกะเฉด ใบโหระพา ใบชะพลู ผักโขมหวาน สะเดา ยอดแค และอาหารที่มีออกซาเลตสูง เช่น ช็อกโกแลต โกโก้ มันเทศ น้ำชา ใบชะพลู ผักแพว ผักเสมีด หน่อไม้ ผักกะโดน อาหารที่มีวิตามินซีสูง เช่น ถั่วเหลือง พริกหยวก ดอกกะหล่ำ ยอดผัก ลูกเชอร์รี่ มะขามป้อม มะขามเทศ ฝรั่ง สตรอเบอร์รี่ เป็นต้น นอกจากนี้ควรรับประทานอาหารที่ทำให้ปัสสาวะเป็นกรด [4] เพราะ แคลเซียมจะละลายได้ดีในกรด นอกจากนี้ยังพบว่า การมีโปรตีนสูงๆ จะช่วยให้กระดุกจับแคลเซียมได้มากขึ้นด้วย นิ่วประเภทนี้จึงมักจะพบในผู้ป่วยที่มีปัสสาวะเป็นด่าง อาหารที่ทำปฏิกิริยาแล้วให้ปัสสาวะเป็นกรด และให้โปรตีนสูง ได้แก่ ข้าว ขนมปัง ไข่ ปลา เนื้อสัตว์ ถั่วลิสง ไข่ ข้าวโพด

3. **กลุ่มนิ่วประเภทฟอสเฟต** เช่น แคลเซียมฟอสเฟต หรือ แมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต โดยส่วนใหญ่ นิ่วประเภทนี้มักจะเกิดการการอักเสบของทางเดินปัสสาวะ เกิดการติดเชื้อในทางเดินปัสสาวะบ่อยๆ จนเป็นเหตุปัสสาวะมีสภาพเป็นด่างมากเกินไป เกิดการตกตะกอนของ แมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต นิ่วประเภทนี้โตเร็ว อุดตันที่กรวยไต และทำให้เกิดไตพิการได้ง่าย ดังนั้น จึงต้องควรตรวจปัสสาวะ และให้ยาปฏิชีวนะ ภายใต้การดูแลของแพทย์อย่างใกล้ชิด

จะเห็นว่าอาหารมีส่วนสำคัญที่ป้องกันไม่ให้เกิดนิ่วซ้ำอีก อย่างมีประสิทธิภาพอย่างหนึ่ง ดังนั้น นิ่วทุกชั้นที่หลุดออกมาเอง หรือผ่าตัด และสลายออกมา ควรส่งตรวจวิเคราะห์ให้แน่ชัดว่าเป็นประเภทใด มีองค์ประกอบใดบ้าง จะได้หาทางรักษาและป้องกันได้อย่างถูกต้อง XRD ก็เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ชนิดหนึ่ง ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ได้ โดยเฉพาะการตรวจวิเคราะห์นิ่ว จะเห็นได้ว่า ผลการวิเคราะห์ได้ผลดี และมีประโยชน์มหาศาล เพราะสามารถจำแนกและแจกแจงองค์ประกอบของนิ่วได้อย่างเด่นชัด การวิเคราะห์นิ่วด้วย XRD นั้นมีข้อดีหลายอย่าง เช่น มีการเตรียมตัวอย่างที่ง่าย สะดวก และรวดเร็ว ไม่มีการทำลายสารตัวอย่าง สามารถนำไปศึกษาอย่างอื่นได้อีก แต่ XRD ก็มีข้อเสีย ก็คือ ต้องใช้สารตัวอย่างปริมาณมากพอสมควร คือต้องมากกว่า 1 กรัม ซึ่งทำให้ไม่สะดวกสำหรับผู้ป่วยที่เป็นนิ่วประมาณไม่มากนัก เพราะส่วนใหญ่ การเป็นนิ่วนั้น ก็ไม่ใหญ่โตมากอยู่แล้ว นอกจากนี้ ถ้าผู้ป่วยที่เข้ารับการรักษาโดยใช้เครื่องสลายนิ่ว (Shock Wave Litho Tripter) [2] ที่สามารถทำลายนิ่วได้ โดยอาศัยคลื่นเสียง (Shock Wave) ที่มีความเร็วสูงผ่านร่างกาย เข้าไปทำลายนิ่ว ให้แตกเป็นผง แล้วให้หลุดออกนอกร่างกายทางปัสสาวะ ซึ่งนิยมใช้กันมากในปัจจุบัน นิ่วที่หลุดออกมานั้น จะเป็นผงละเอียด และมีปริมาณน้อย ซึ่งบางครั้งทำให้ยากต่อการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ด้วย XRD และสรุปโดยรวม XRD ก็เป็นเครื่องมือชนิดหนึ่งที่น่าจะเลือกใช้ในการตรวจวิเคราะห์นิ่ว

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

เครื่อง X-ray diffractometer ซึ่งเป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบจำพวก หิน แร่ หรือสารเคมีอื่นๆ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้เป็นอย่างดี กับการวิเคราะห์หิน เพราะหินก็เปรียบเสมือนแร่ชนิดหนึ่งนั่นเอง และในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาเฉพาะหินในระบบทางเดินปัสสาวะ (Kidney stone) เท่านั้น ซึ่งโดยปกติแล้วหินที่เกิดในร่างกายนั้น จะมีได้หลายตำแหน่ง เช่น ในตับและถุงน้ำดี

หินในถุงน้ำดีนั้น ส่วนใหญ่จะพบได้ 2 ชนิด คือ Cholesterol stone และ Pigment stone ซึ่งจะประกอบด้วย แคลเซียมบิลิรูบินเนต แคลเซียมฟอสเฟต แคลเซียมคาร์บอเนต หรือเกลือแคลเซียมอื่นๆ คอแลสเตอรอล และโปรตีน โดยจะมีสาเหตุการเกิดเป็นหินนั้นแตกต่างกันออกไป ซึ่งถ้าดูจากโครงสร้างแล้ว น่าจะมีการวิเคราะห์หินเหล่านี้ได้ด้วยเครื่อง XRD เช่นกัน ดังนั้นน่าจะทำการวิจัยต่อไป โดยเป็นการศึกษาวิจัยโครงสร้างหินในตับและถุงน้ำดี

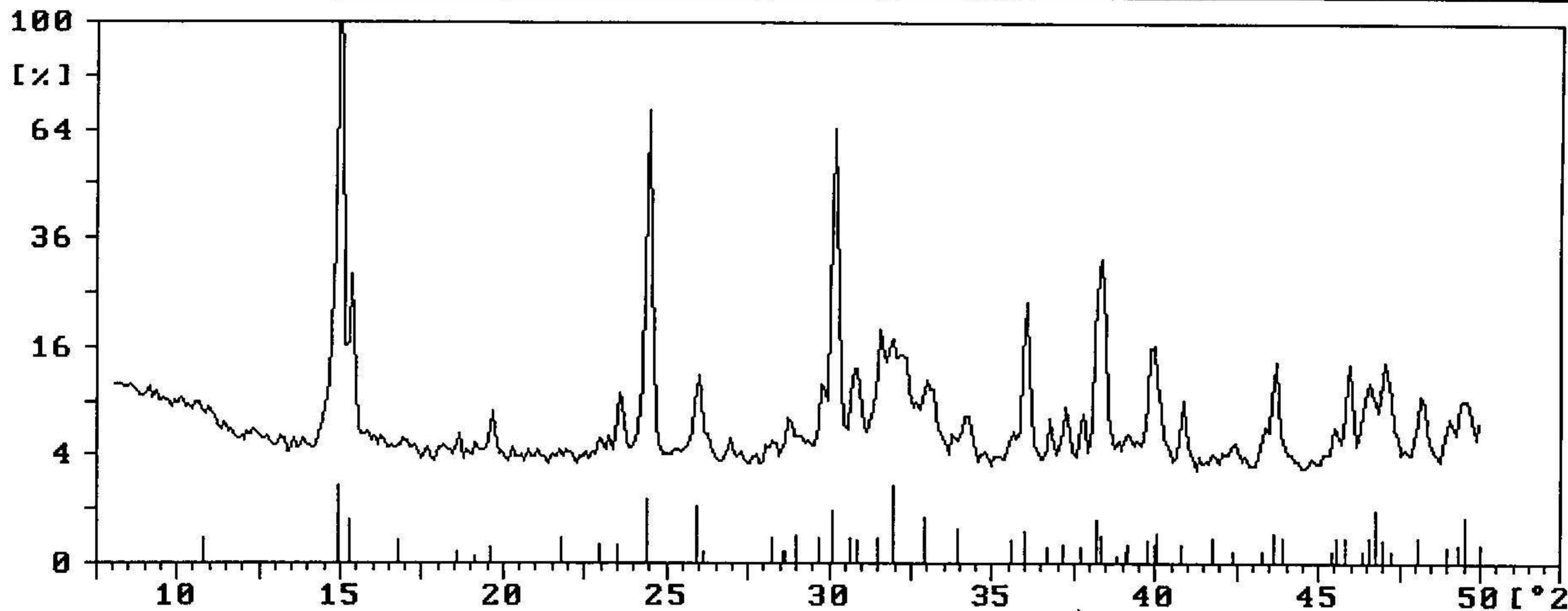
บรรณานุกรม

1. ชูศักดิ์ ปริพัฒนานนท์, มณฑิรา มฤคทัต, ยูโร, 17, 20(2539), 38-46.
2. ดำรงพันธุ์ วัฒนะโชติ, หมอชาวบ้าน, 10, 115(พย. 2531), 22-30.
3. แม้น อมรประสิทธิ์ และอมร เพชรสม, "หลักการและเทคนิควิเคราะห์เชิงเครื่องมือ", โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2534.
4. สุวิทย์ อารีกุล, ว. สุขภาพ, 6, 1(ตค. 2520), 87-90.
5. สุนทรีย์ ปัทมสุต, ข. การธรณี, 37, 5(พค. 2535), 14-19.
6. หมอนิว, ไกล้มหมอ, 12, 5(พค. 2531), 30-32.
7. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, USA, 1956.
8. P. Puttisak, *J. Med. Assoc. thai*, 76, 2(Feb. 1993), p 98-100.
9. Robert D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis", McGRAW-HILL International editions, USA, 1987.
10. Shou-Chuan Shih, Y.R. Shiau, J.S. Chu, S.C. Lin, C.R. Kao and S.Y. Chou, *J. Med. Ultrasound*, 2, (1994), p 176-179.
11. William F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering", McGRAW-HILL International editions, USA, 1990.
12. X-ray Diffractometer Model PW3710 Manual, Phillips, Natherland.

Websites :

13. http://www.pku.edu.cn/academic/xb/98_98e403.html (Study on the Composition of Pigment Gallstones.)
14. <http://www.niddk.nih.gov/health/digest/pubs/gallstns/gallstns.html> (Gallstones)
15. <http://www.dialogmedical.com> (Kidney Stones in Adults)
16. <http://www.uro.org.stone.htm> (Kidney stones)

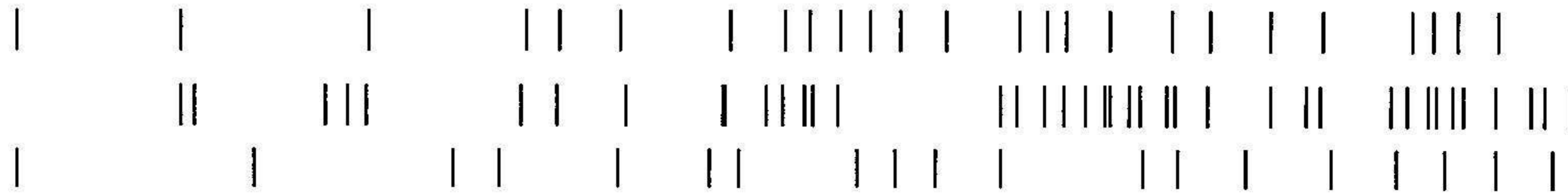
ภาคผนวก



018583

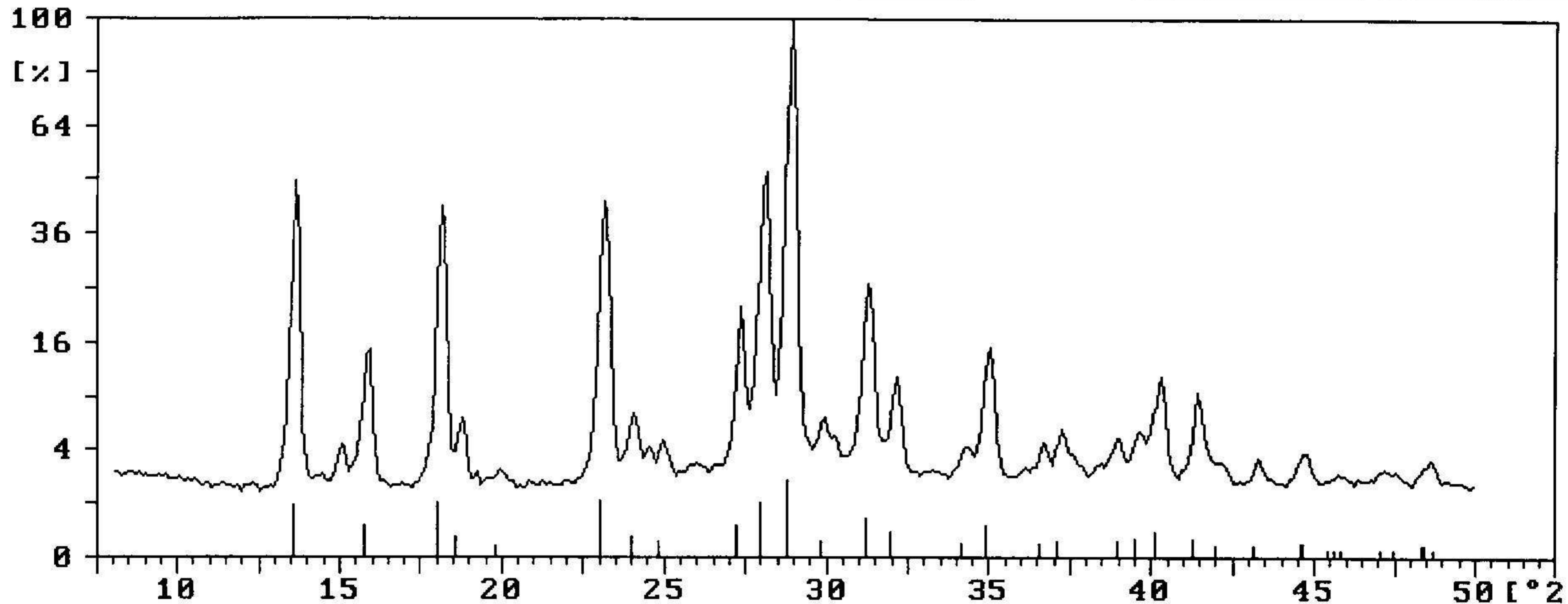
200231

180303



Sample identification: 196743

30-Jul-2002 10:55

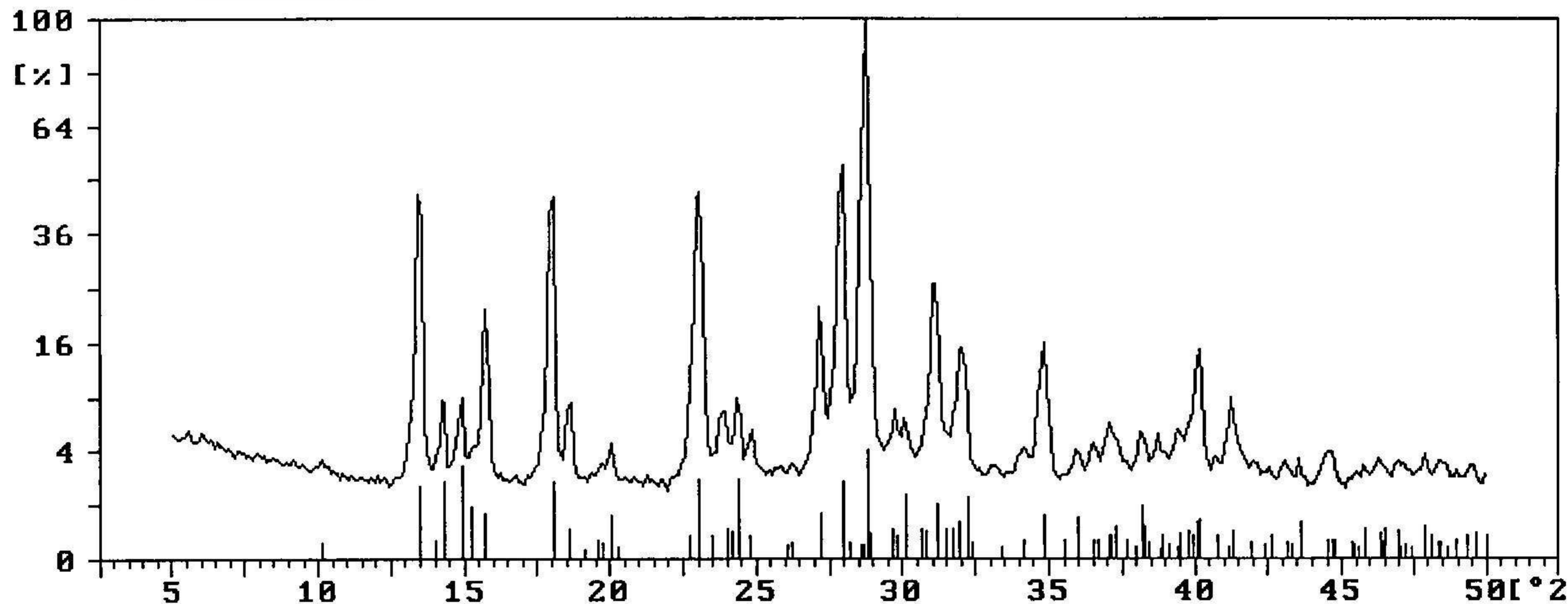


196743

311982

Sample identification: 217652

16-May-2002 13:01

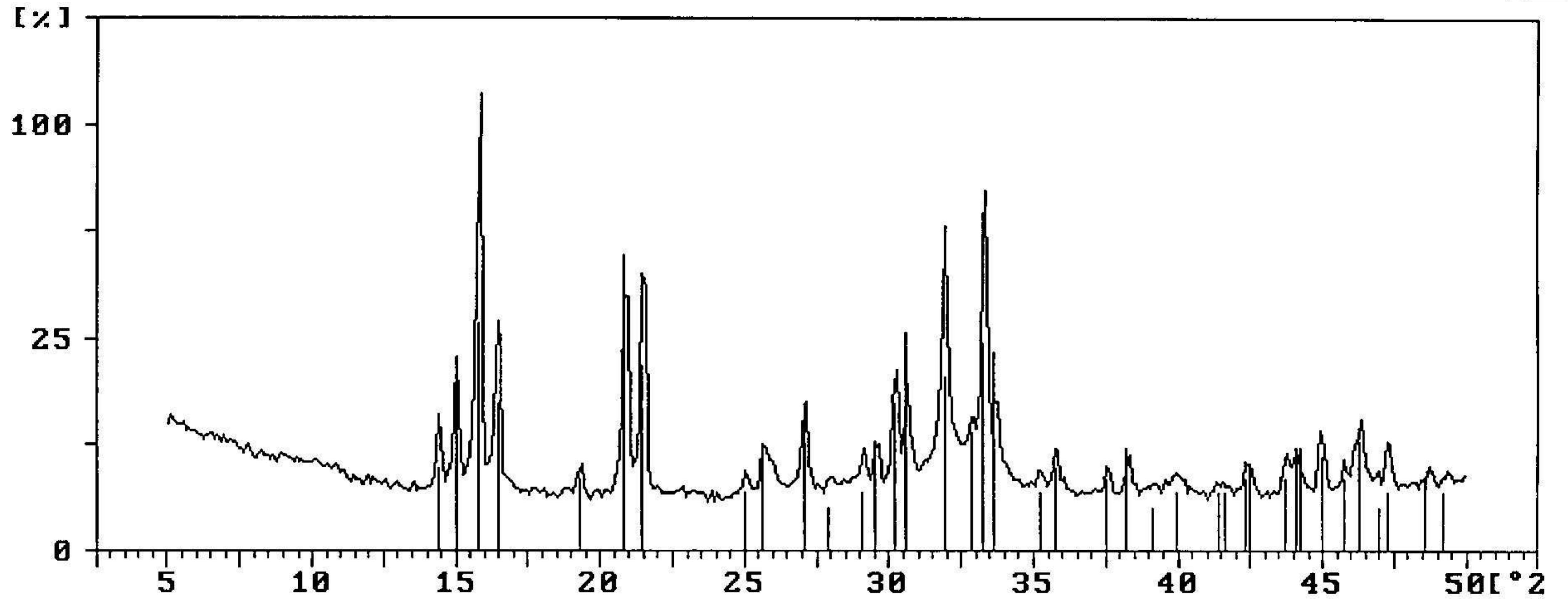


217652

170541

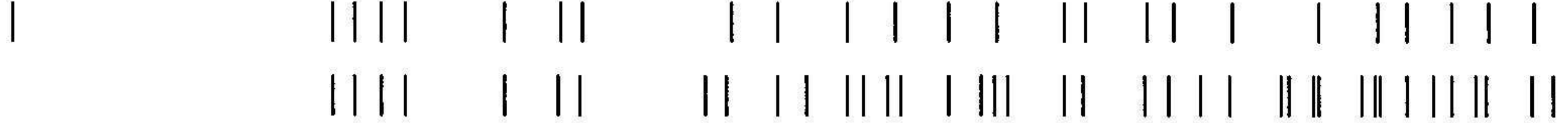
200231

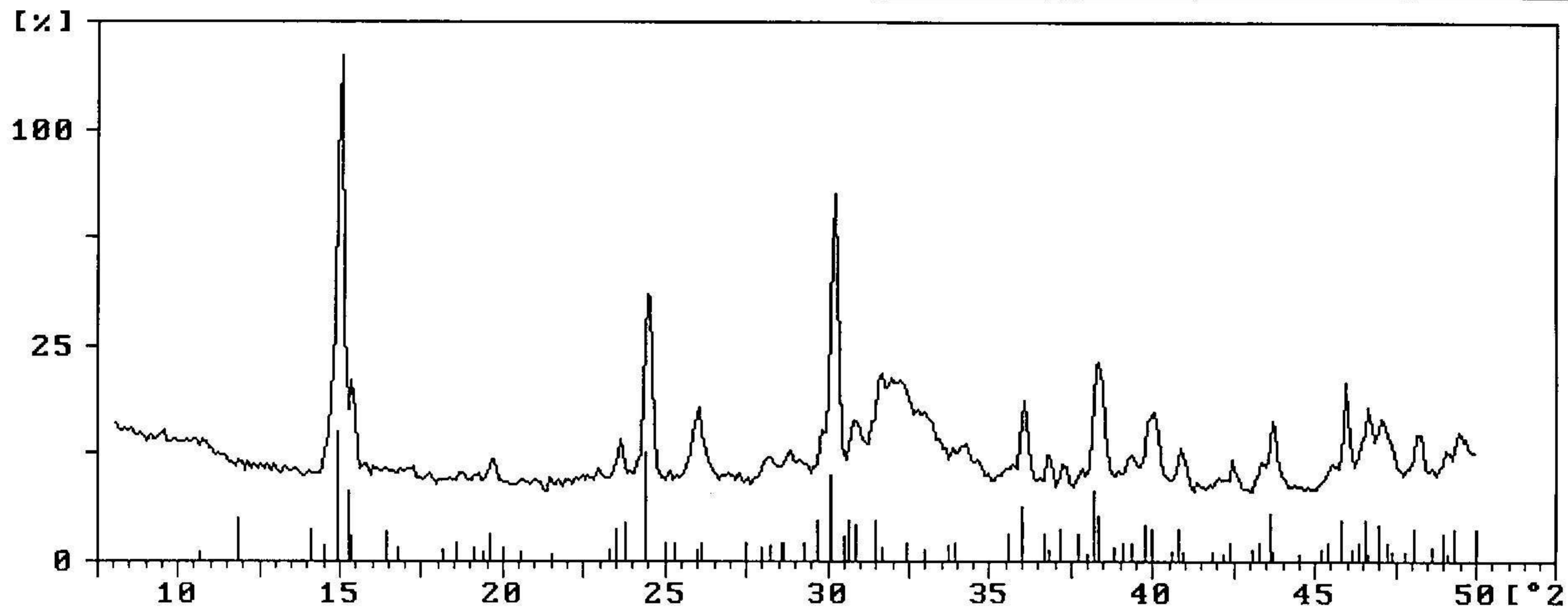
311982



277381

150762

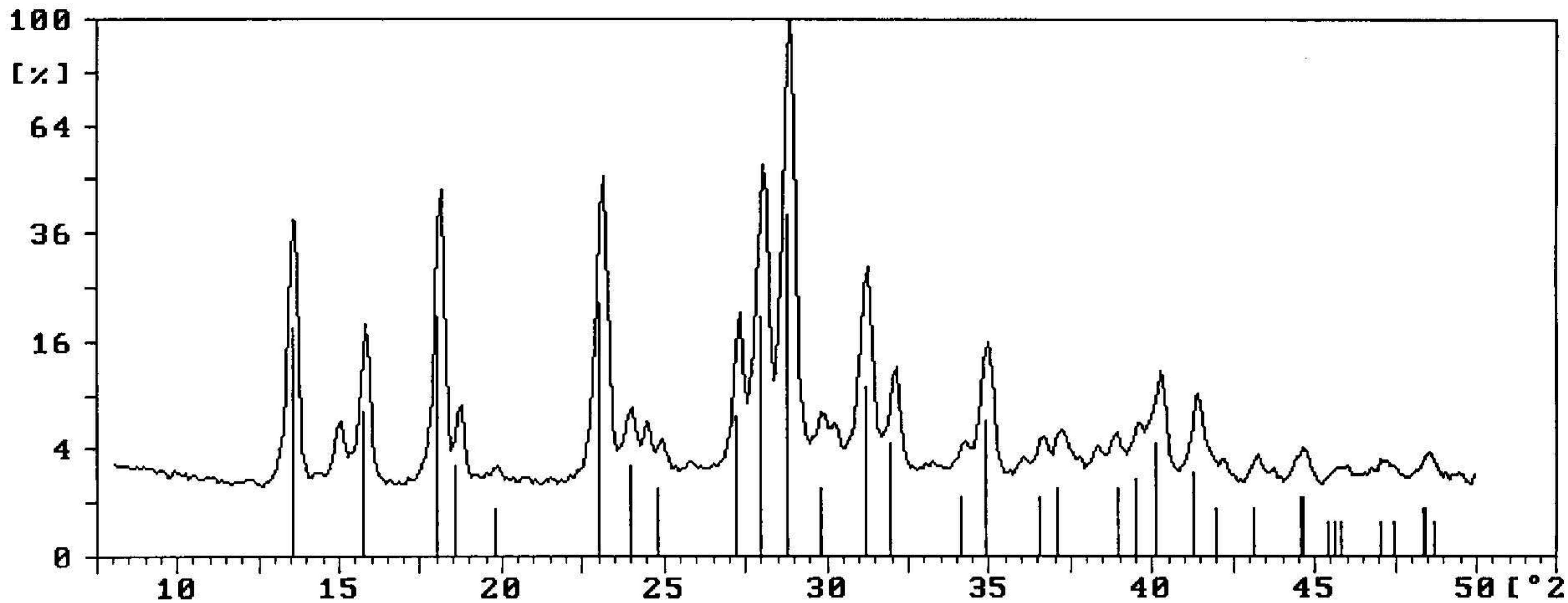




332496

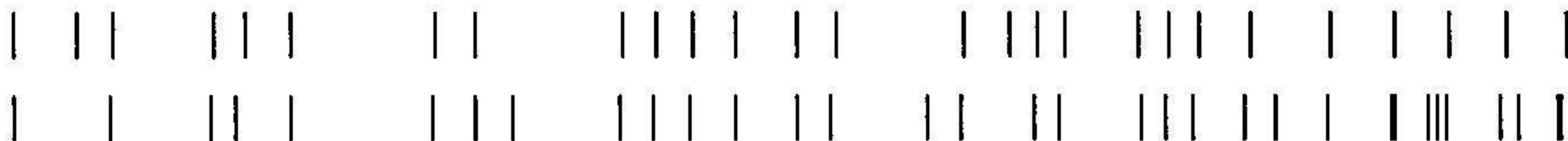
200664

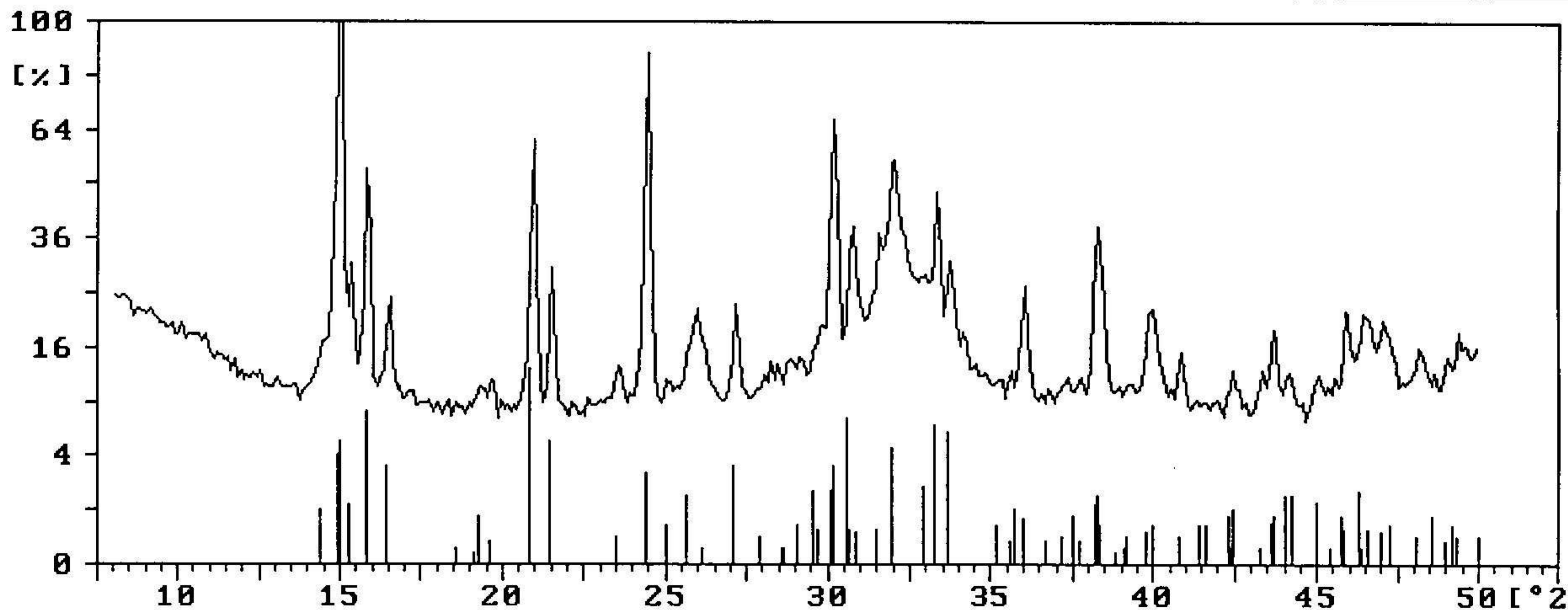
200231



366548

311982

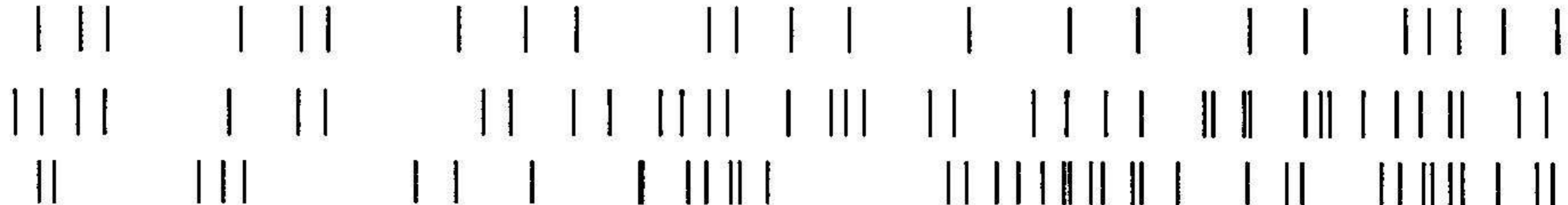




380259

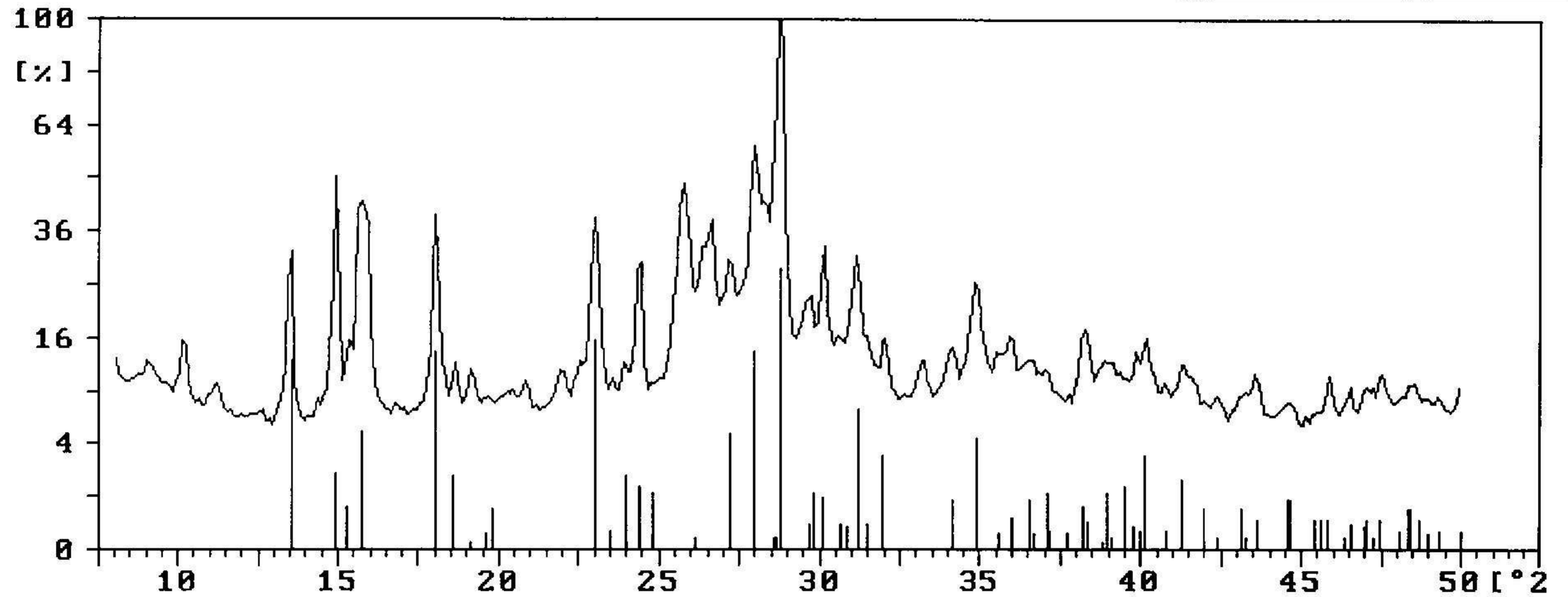
150762

200231



Sample identification: 441670

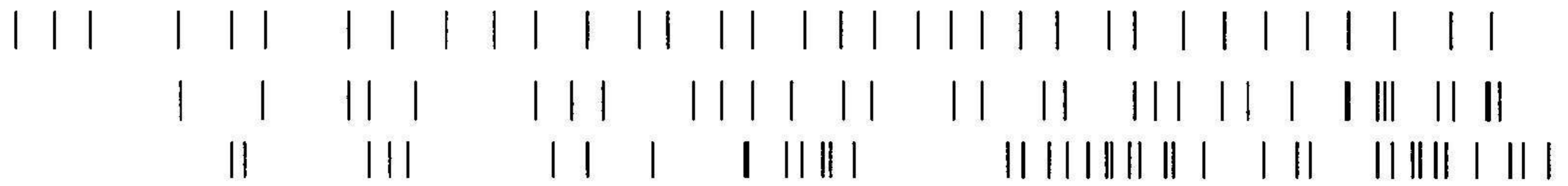
30-Jul-2002 10:58



441670

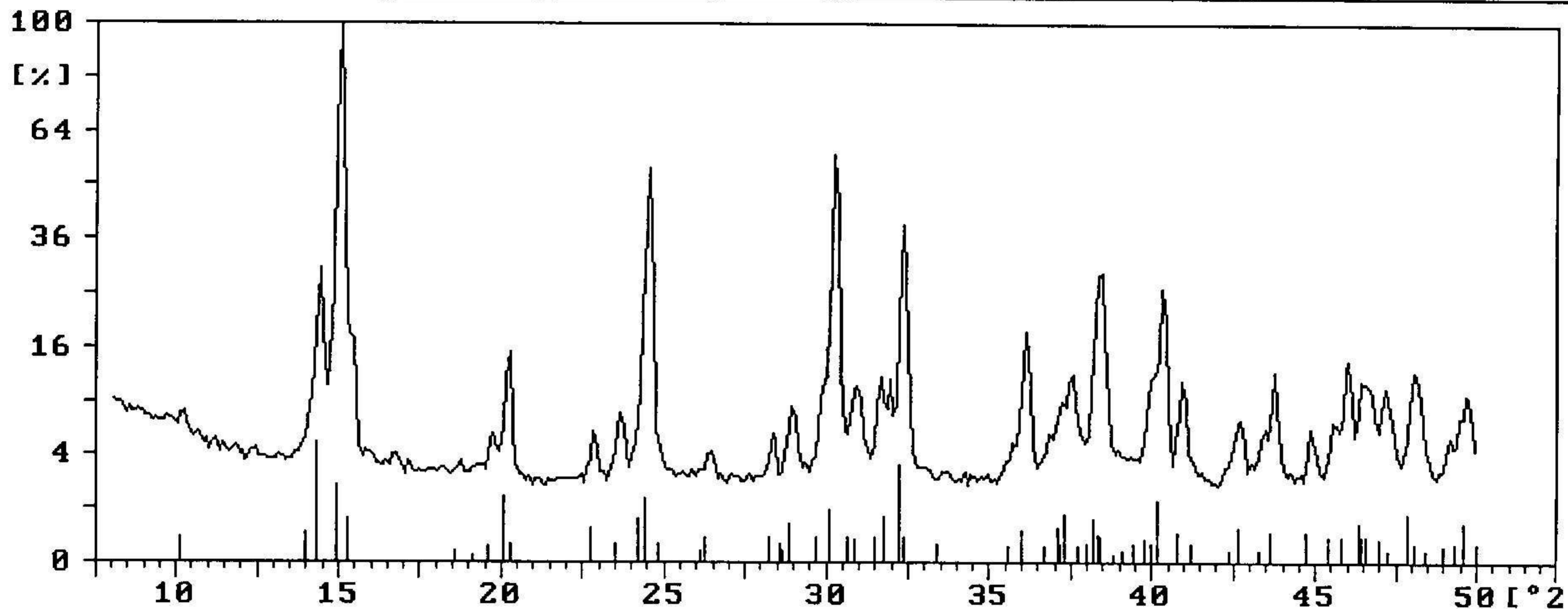
311982

200231



Sample identification: 468193

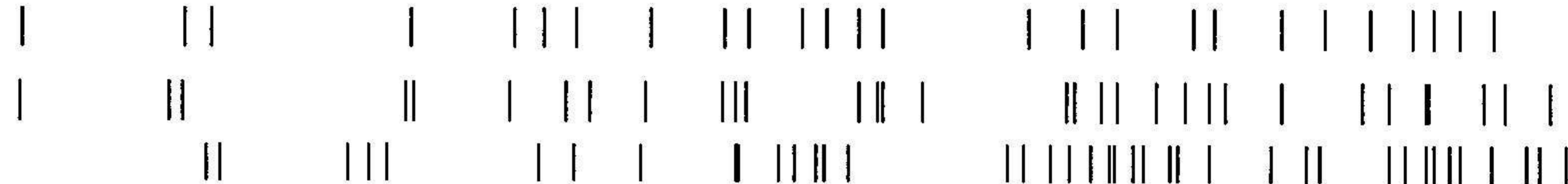
16-May-2002 13:30

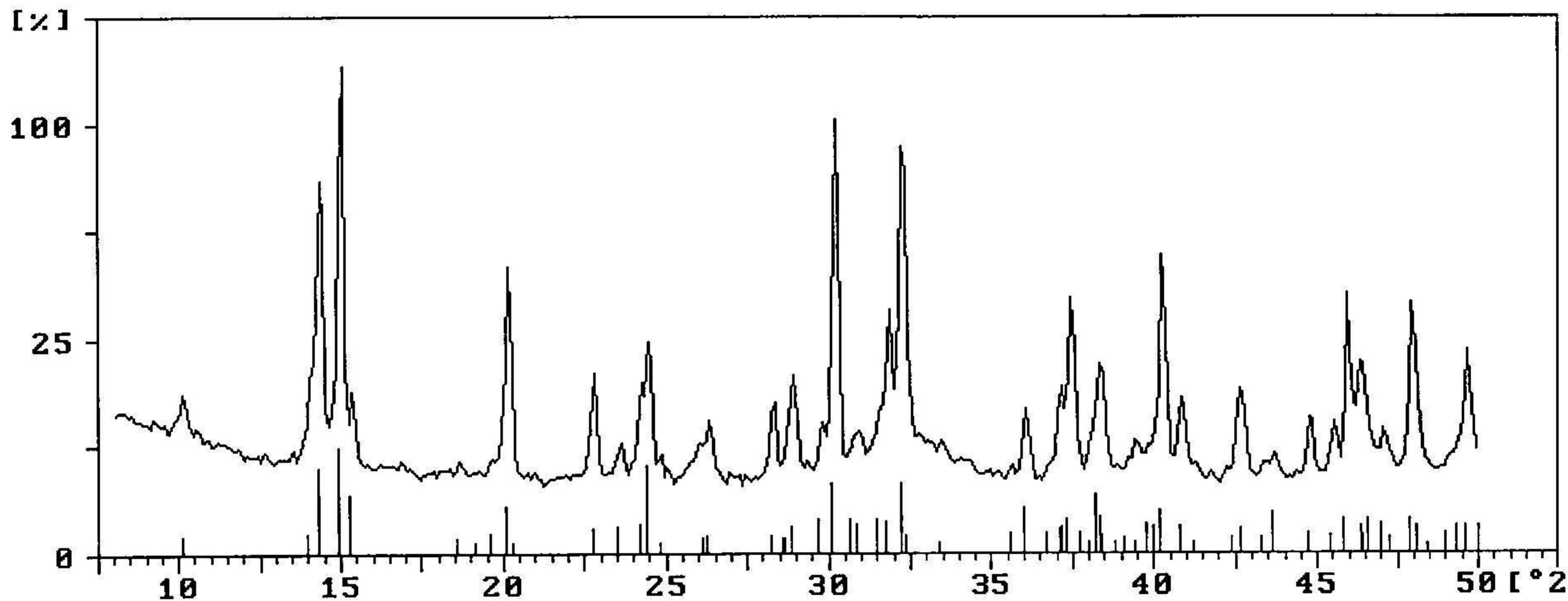


468193

170541

200231

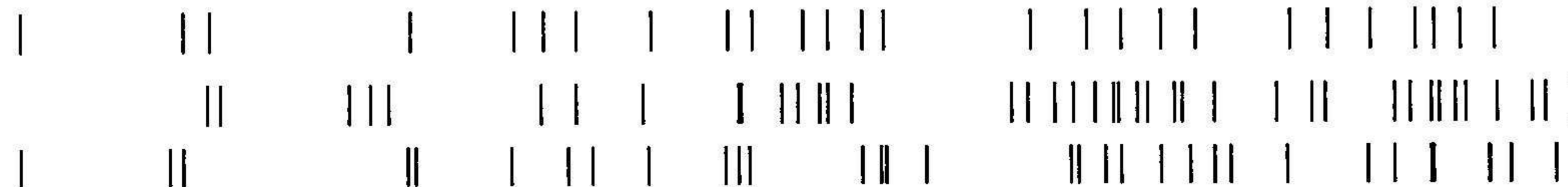


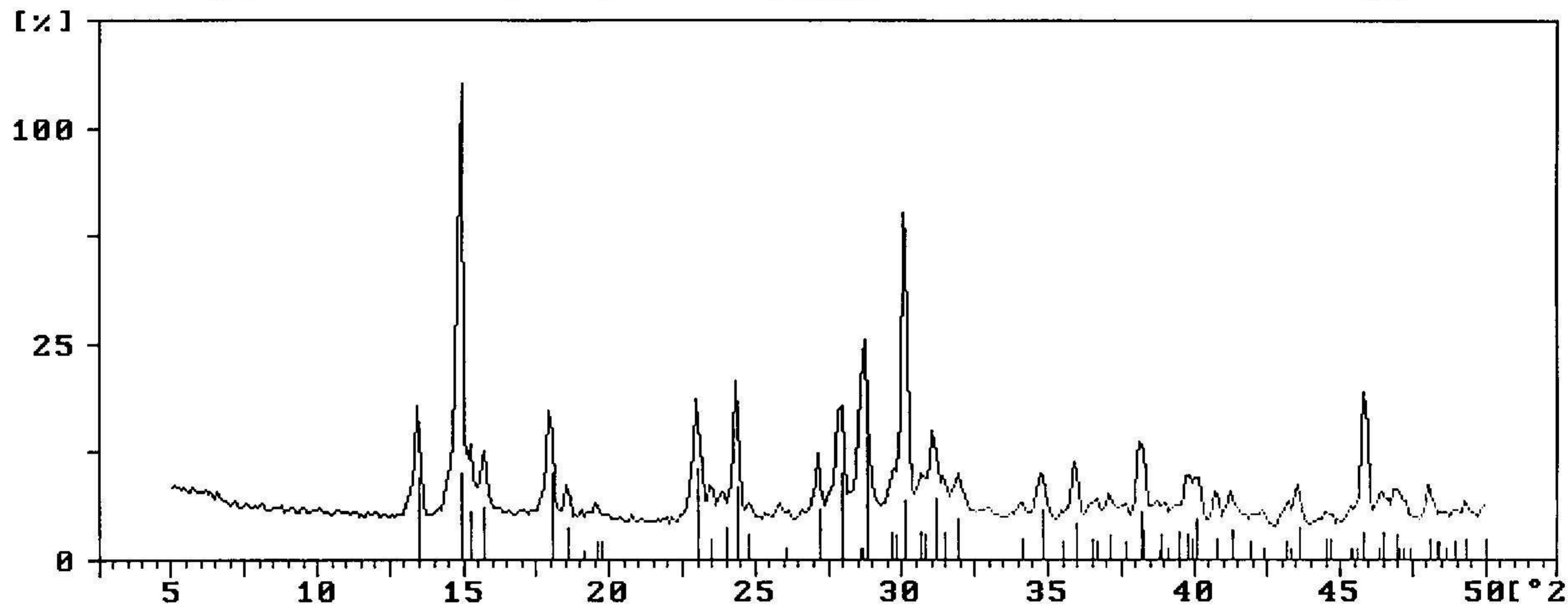


471249

200231

170541

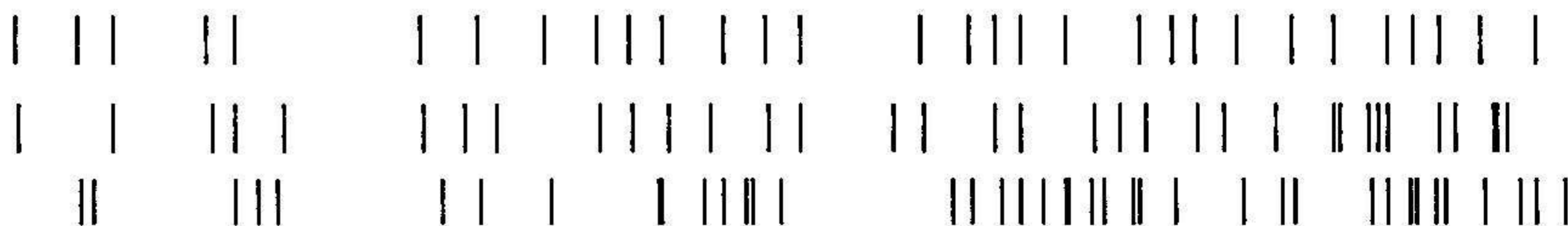


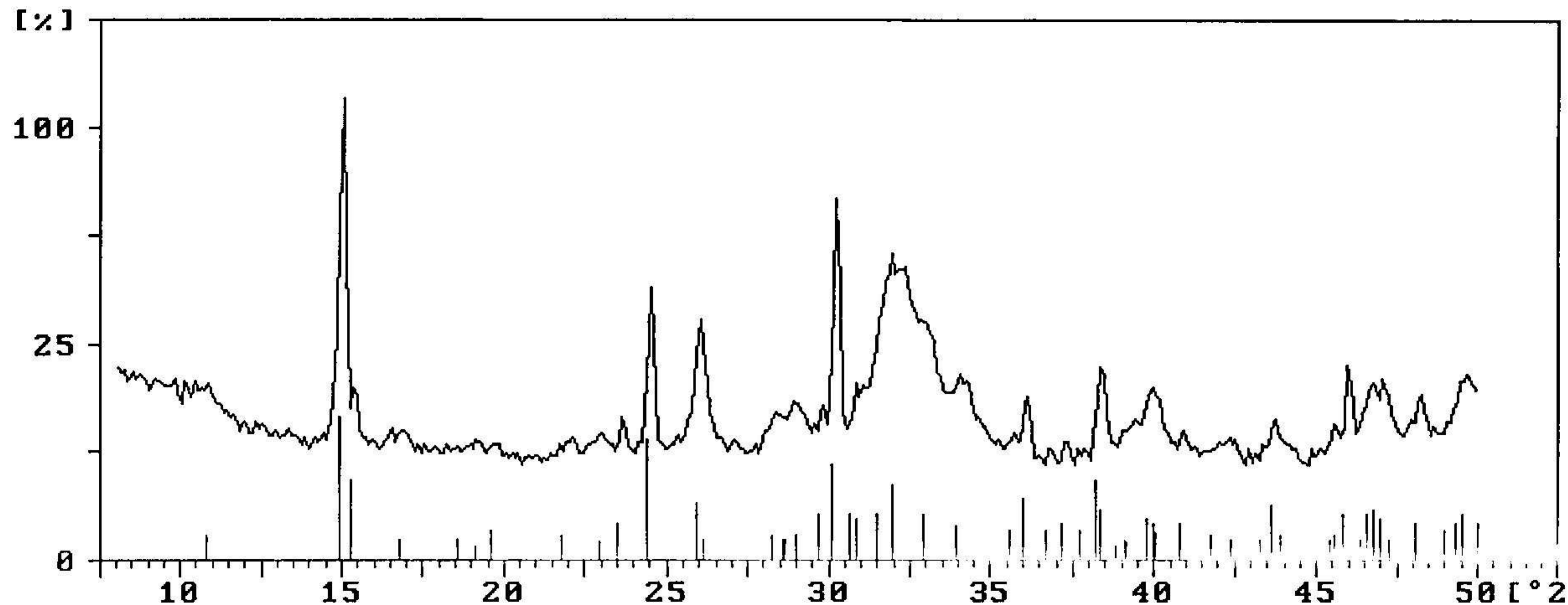


477277

311982

200231

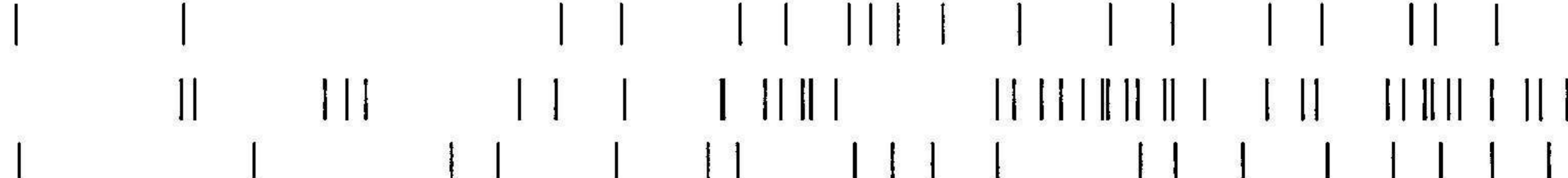


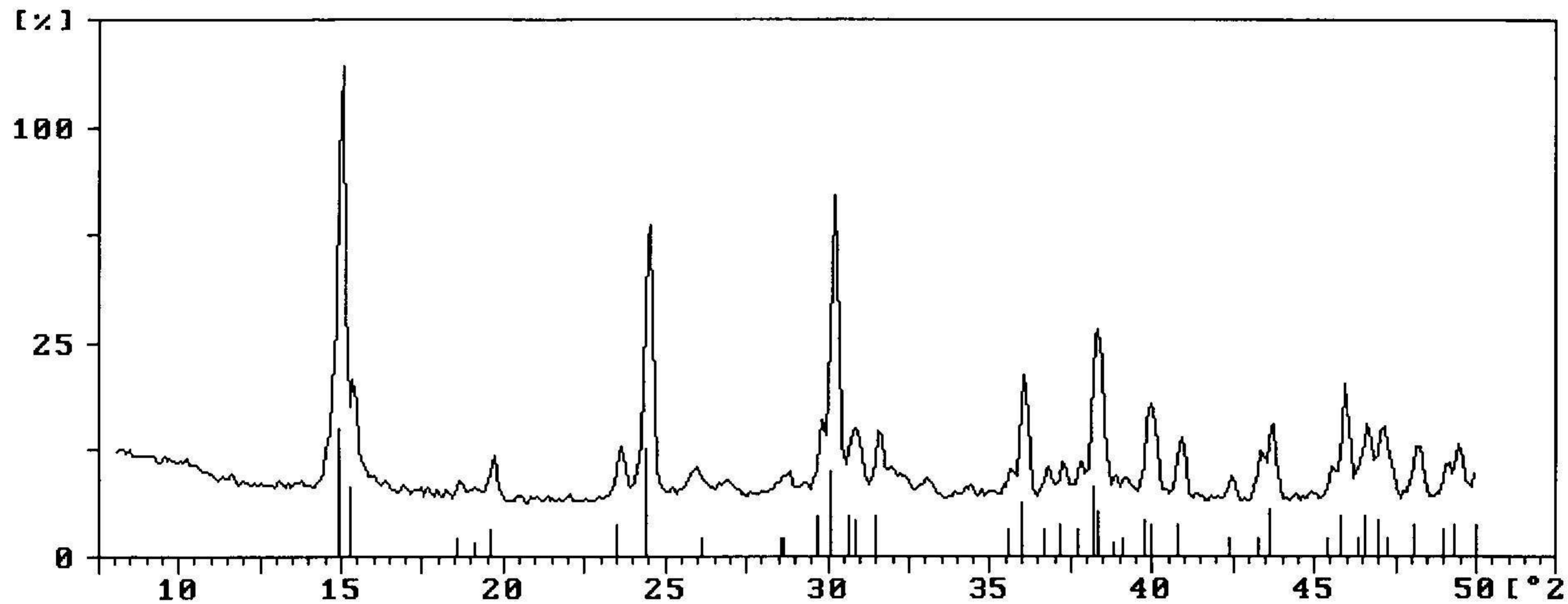


479891

200231

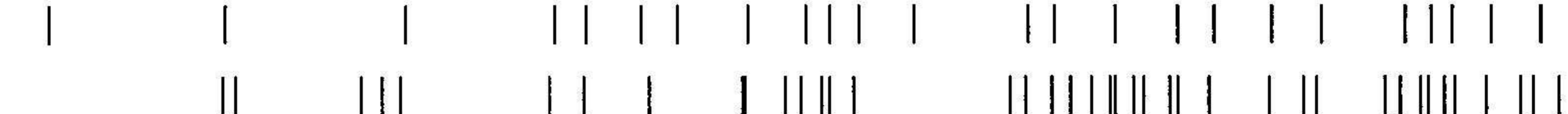
180303

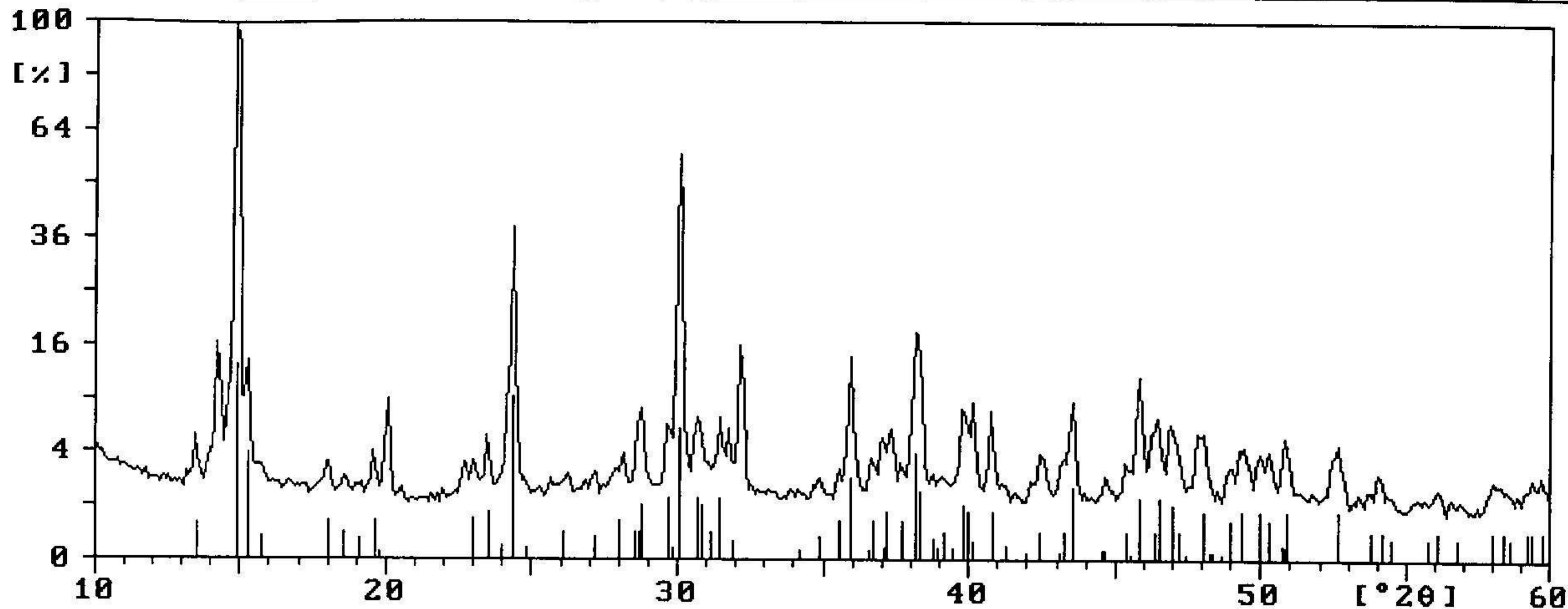




520955

200231

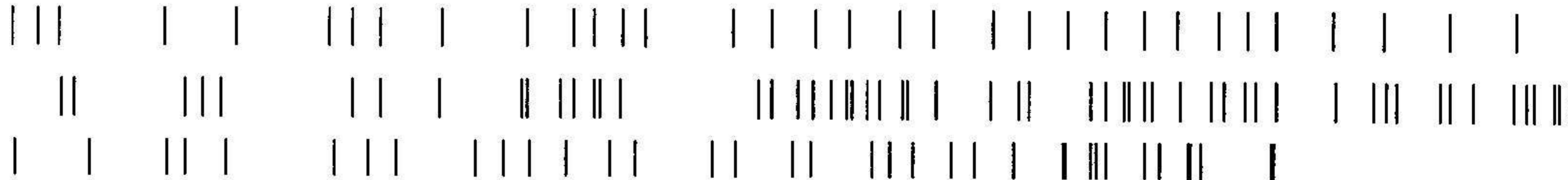


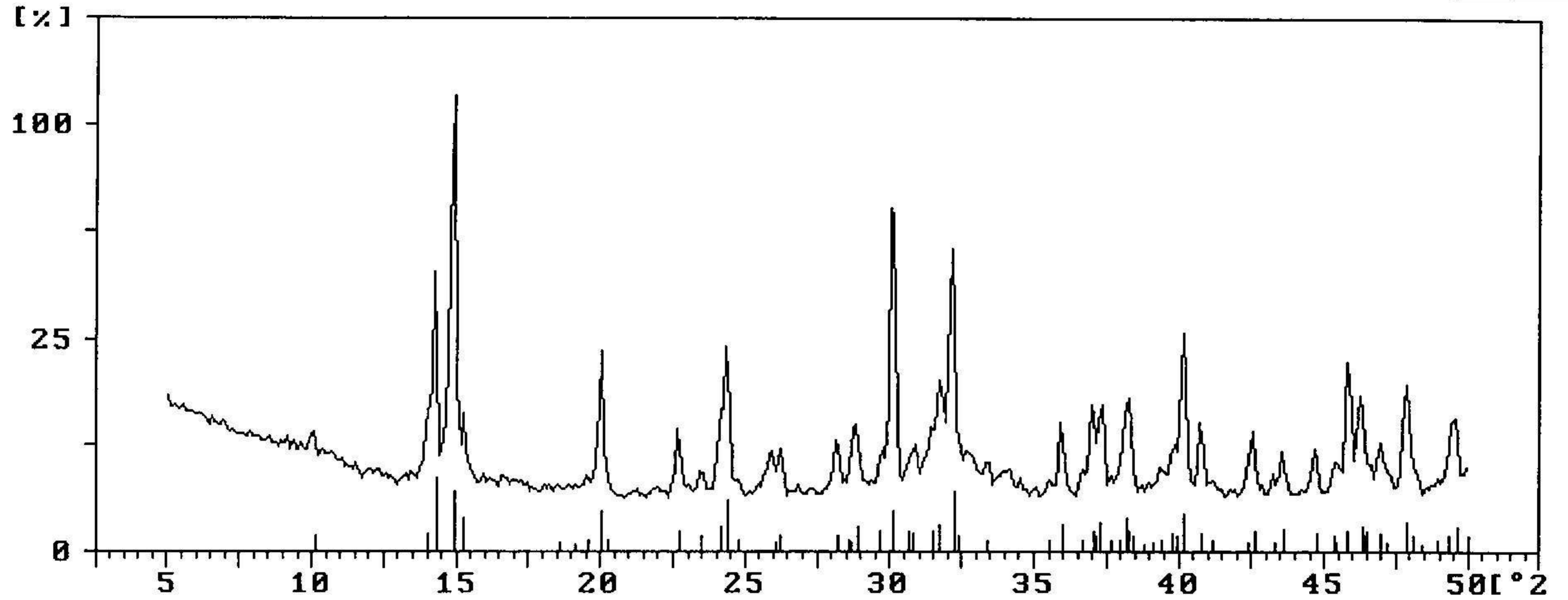


0522499

200231

311982

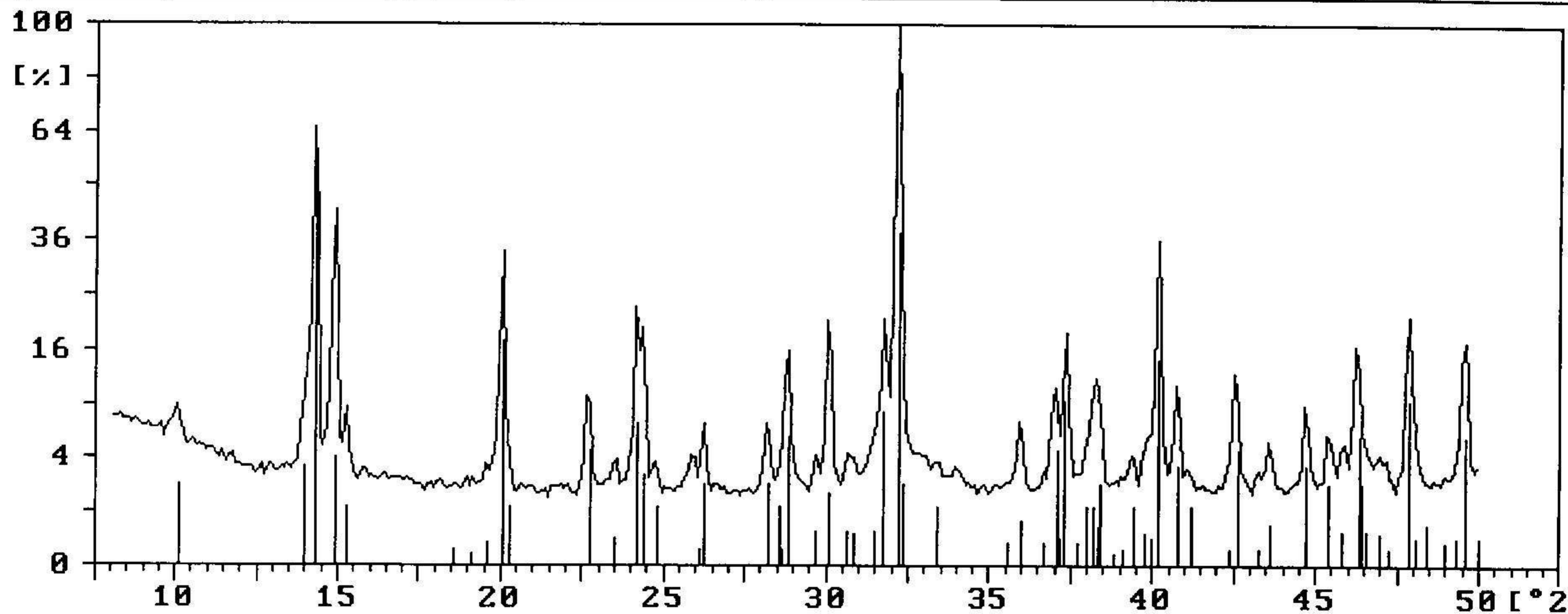




526565

170541

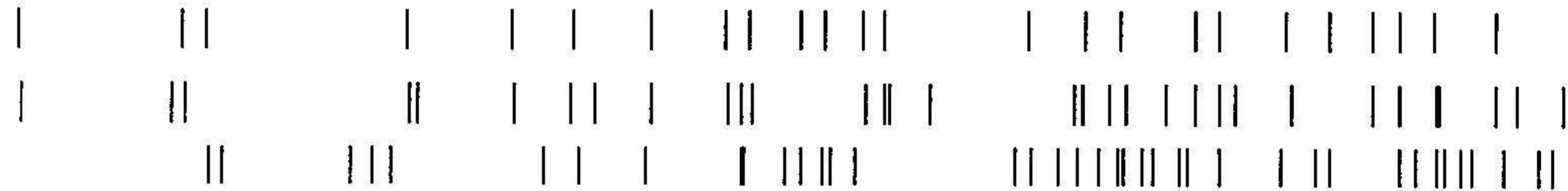
200231

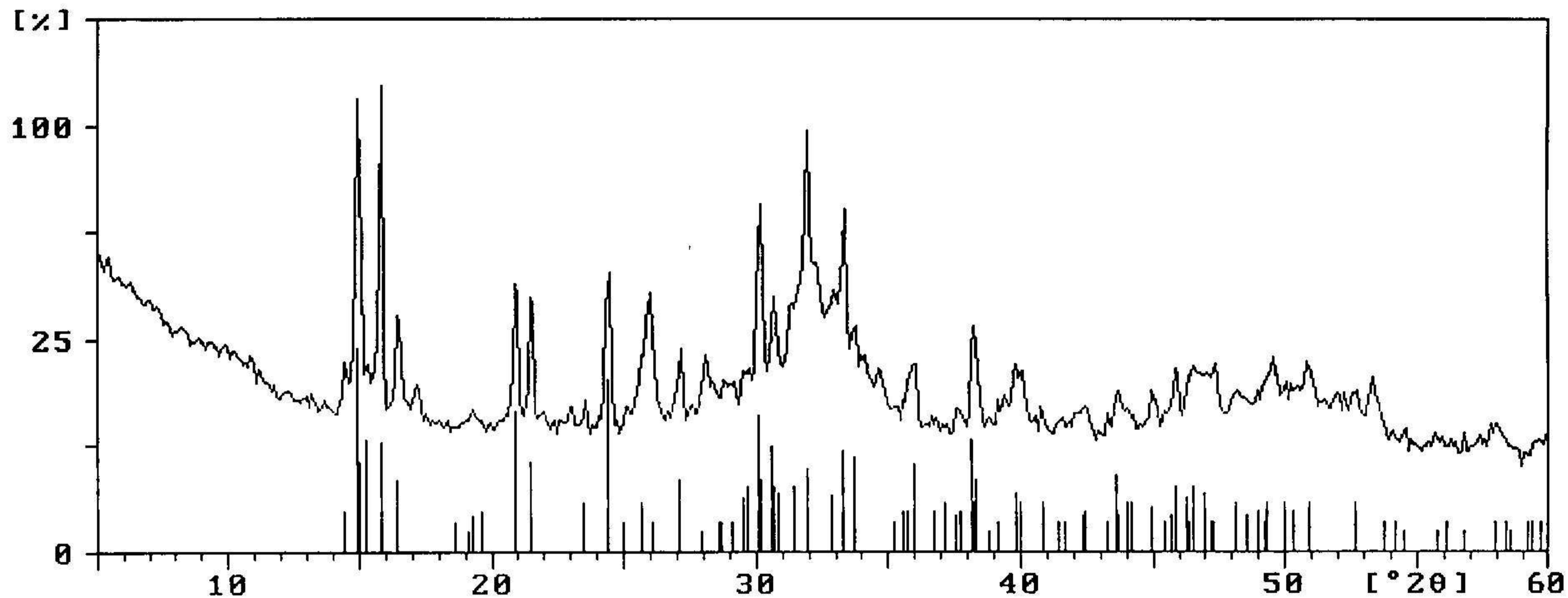


526938

170541

200231

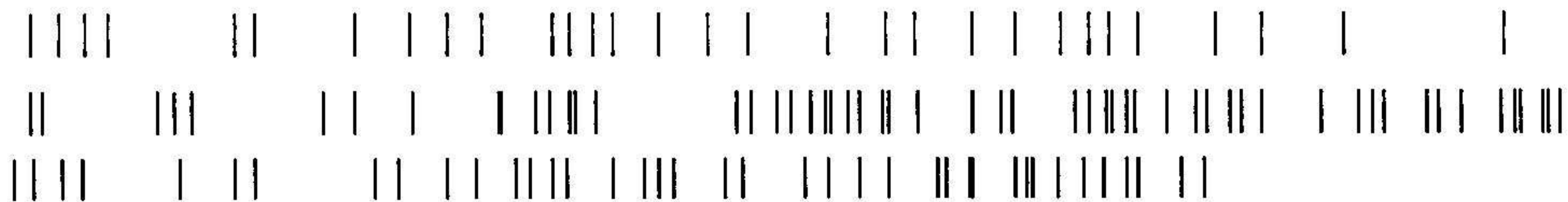




530832

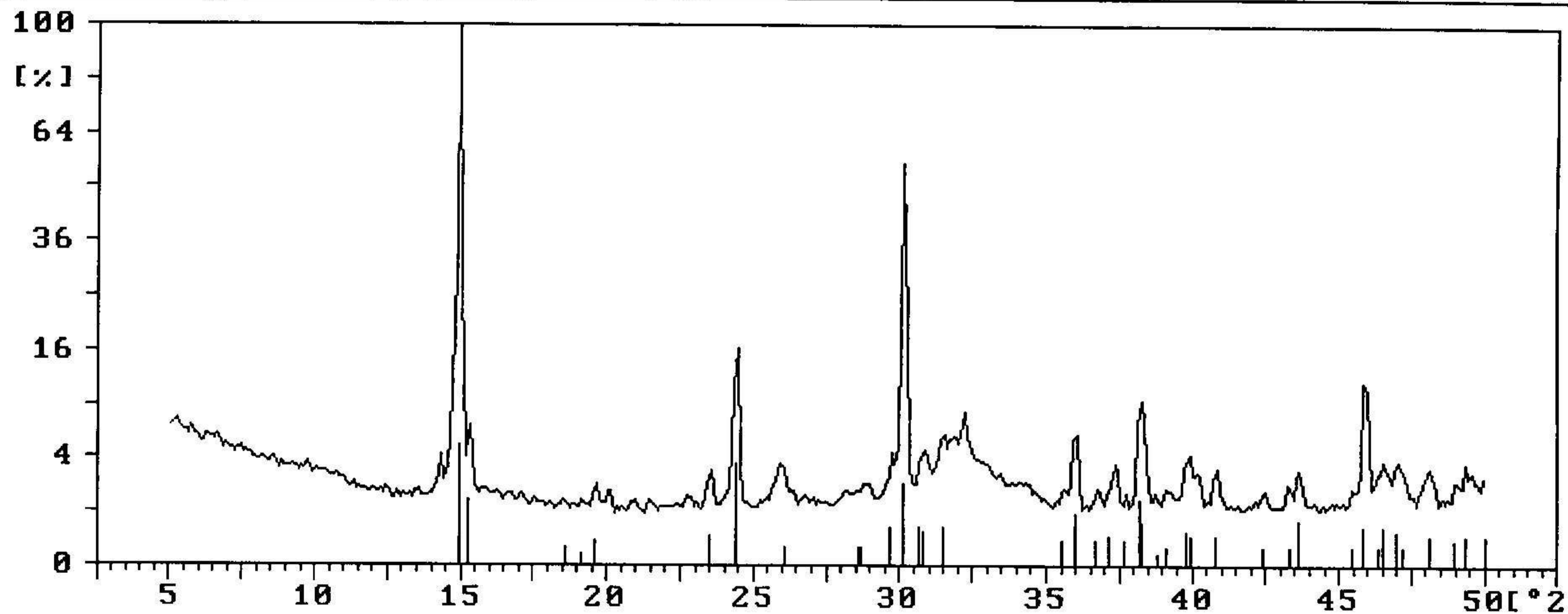
200231

150762



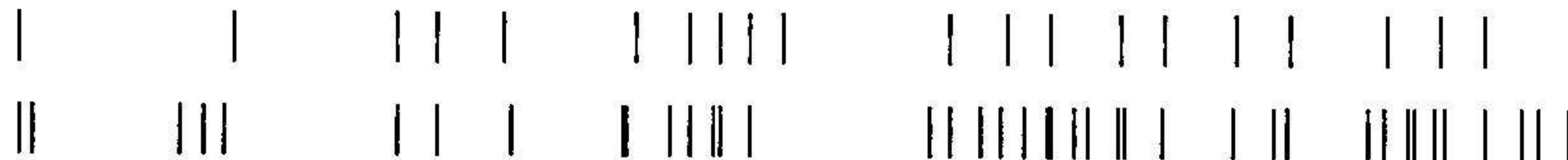
Sample identification: 537787

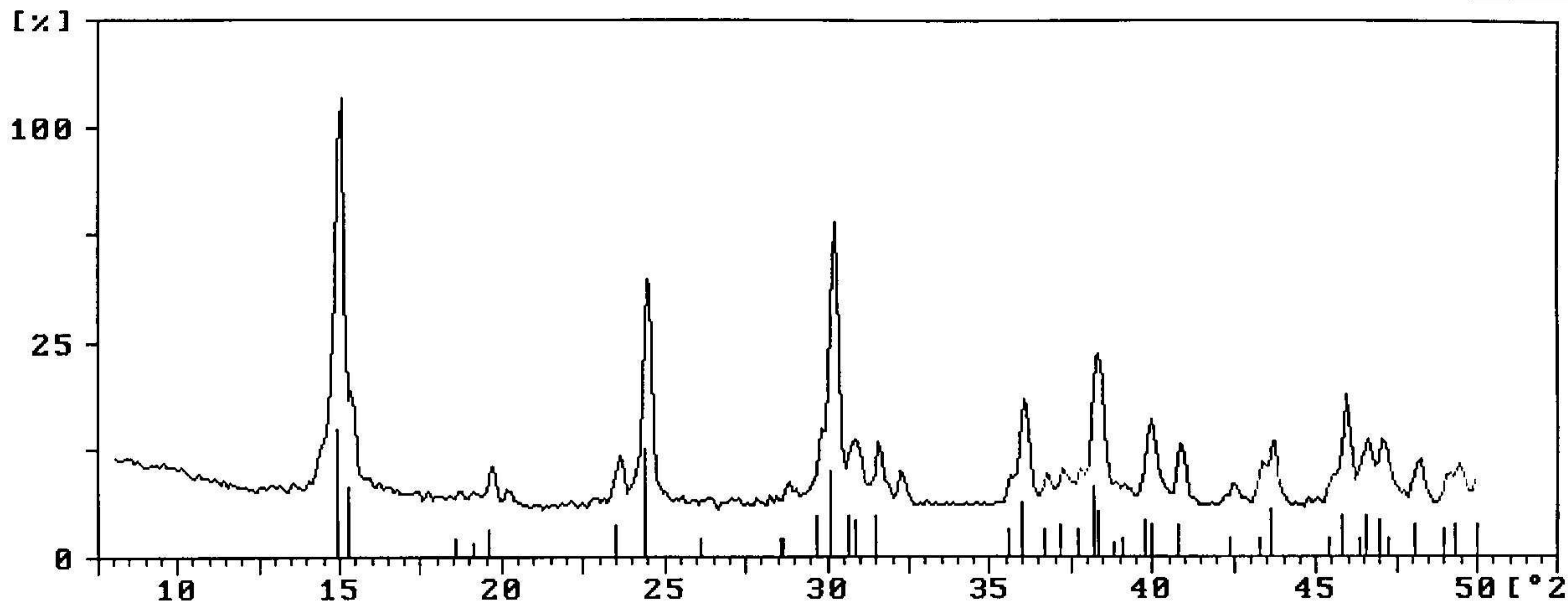
16-May-2002 14:12



537787

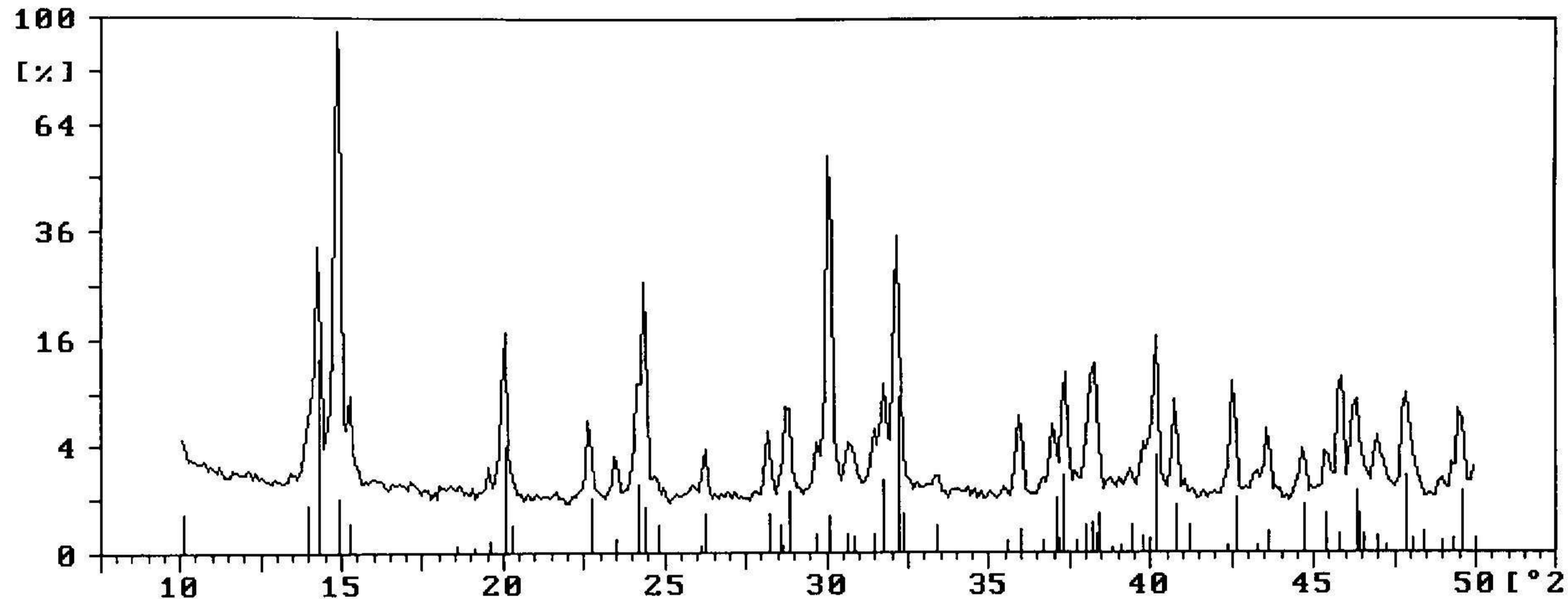
200231





543548

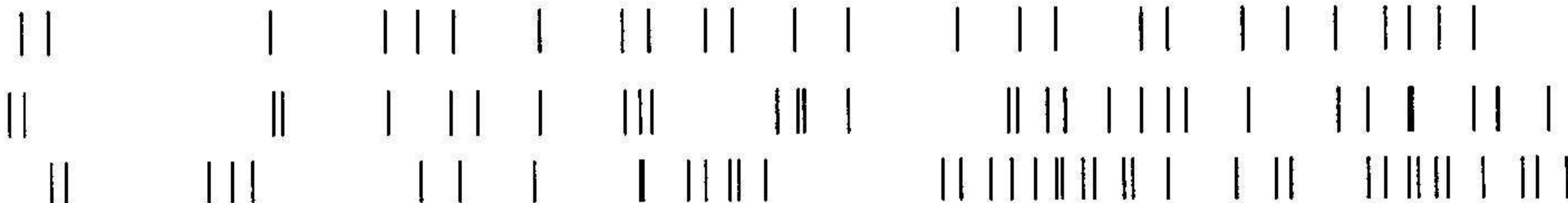
200231

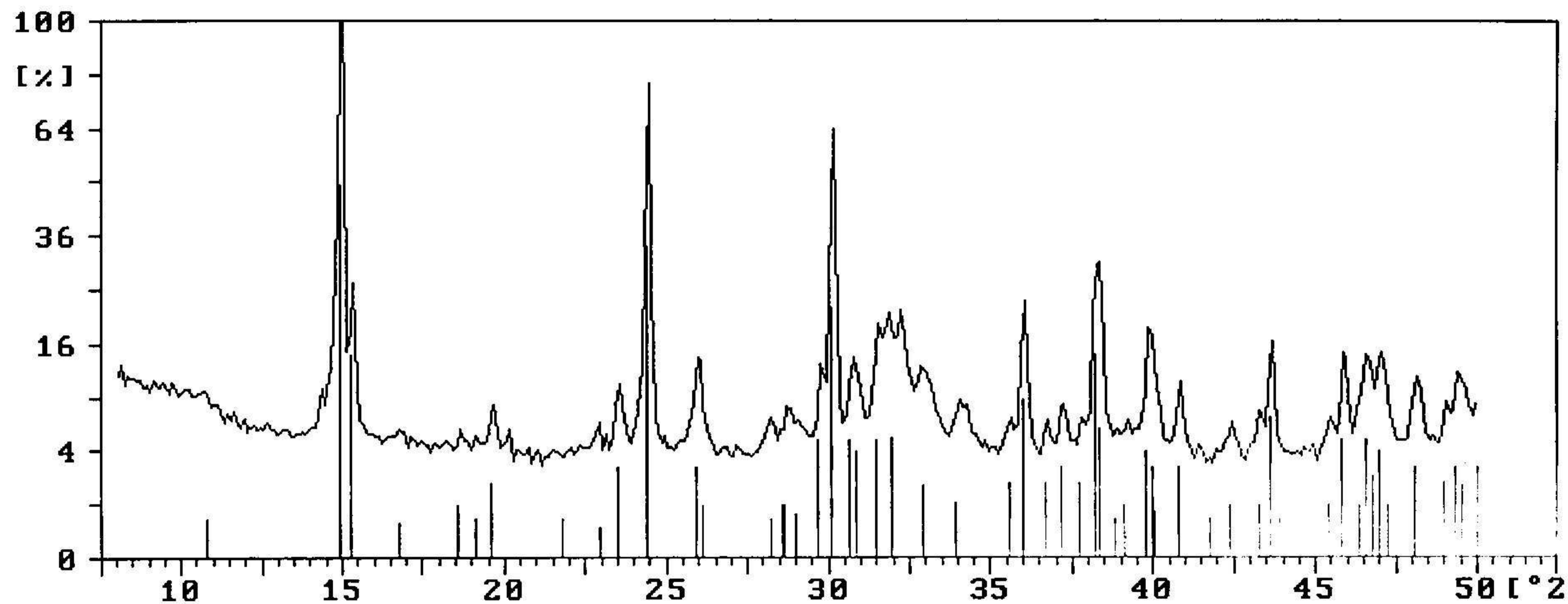


543808

170541

200231

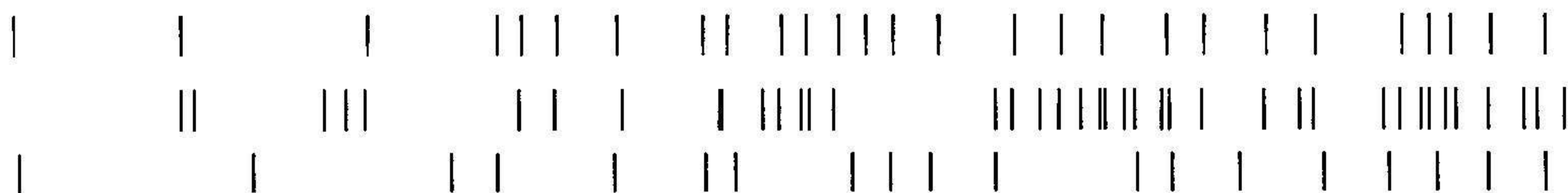


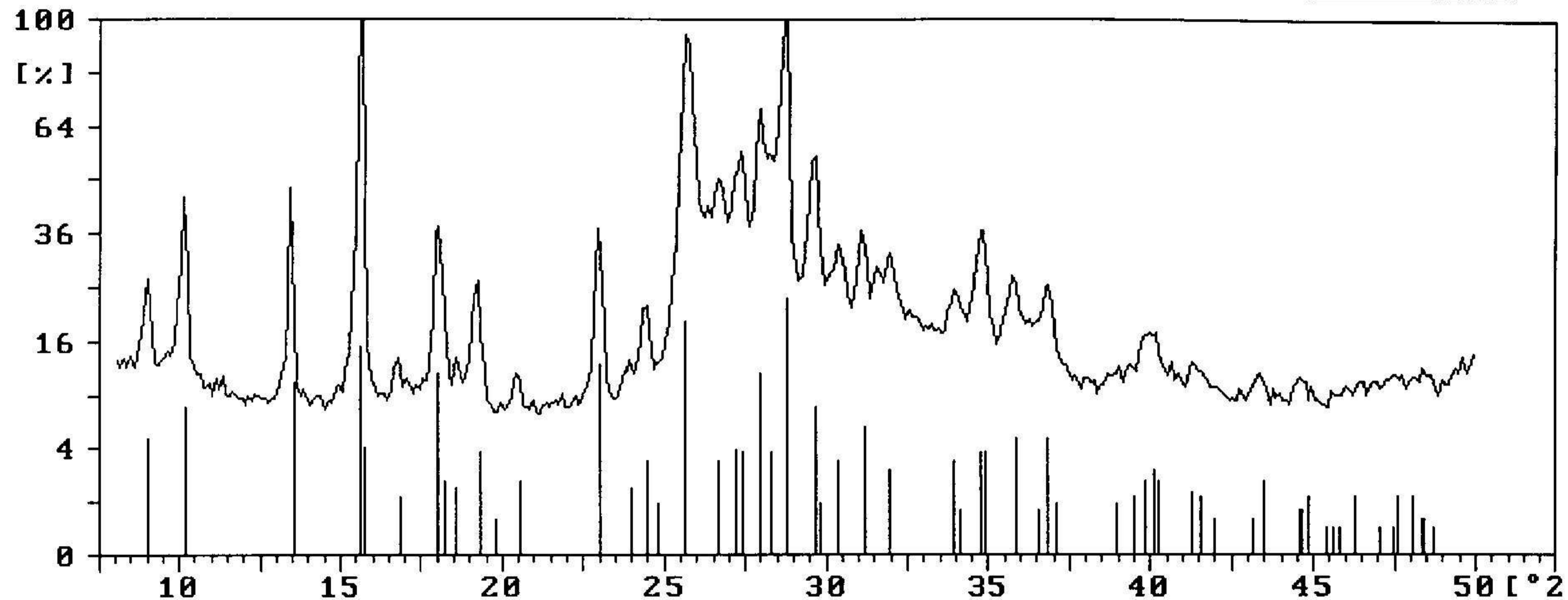


541140

200231

180303

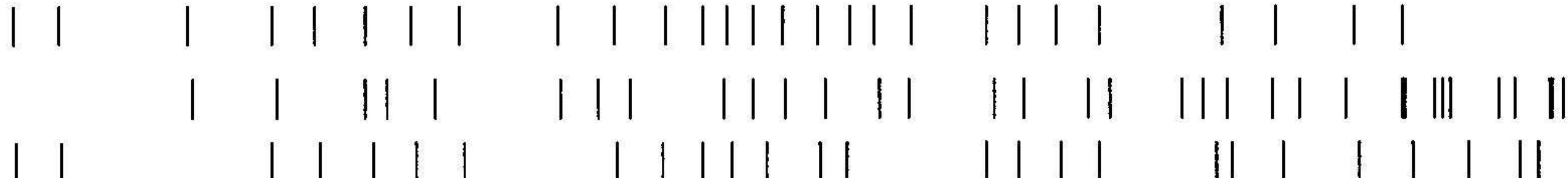




555658

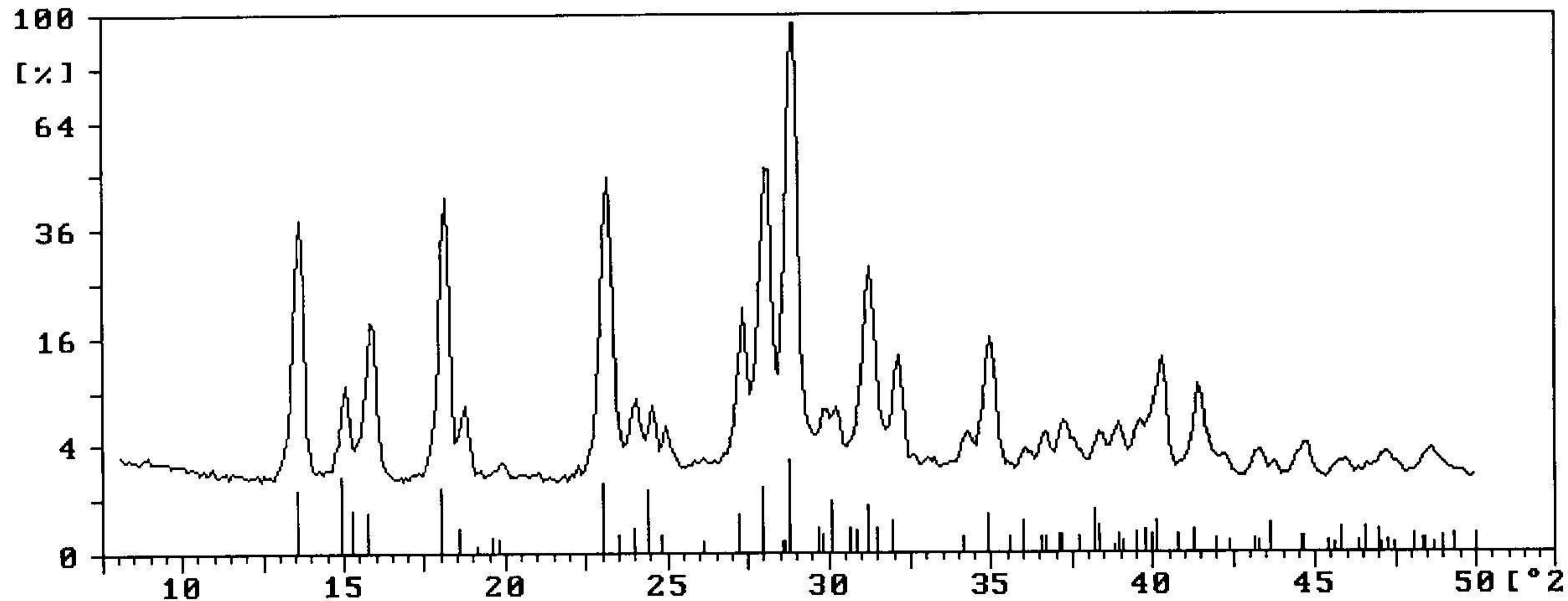
311982

211518



Sample identification: 608361

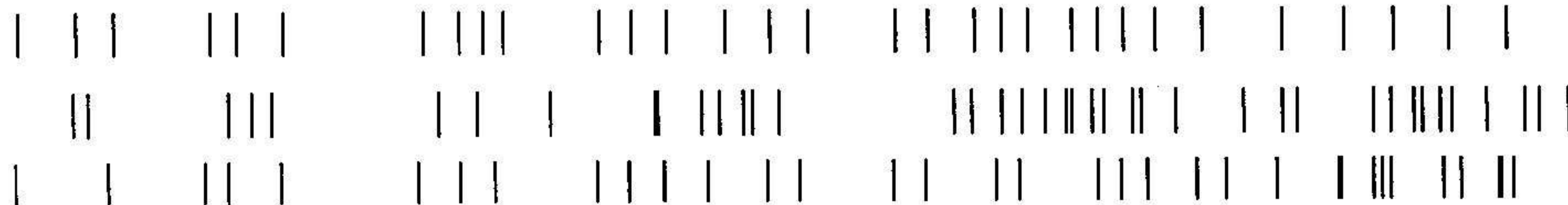
30-Jul-2002 10:59

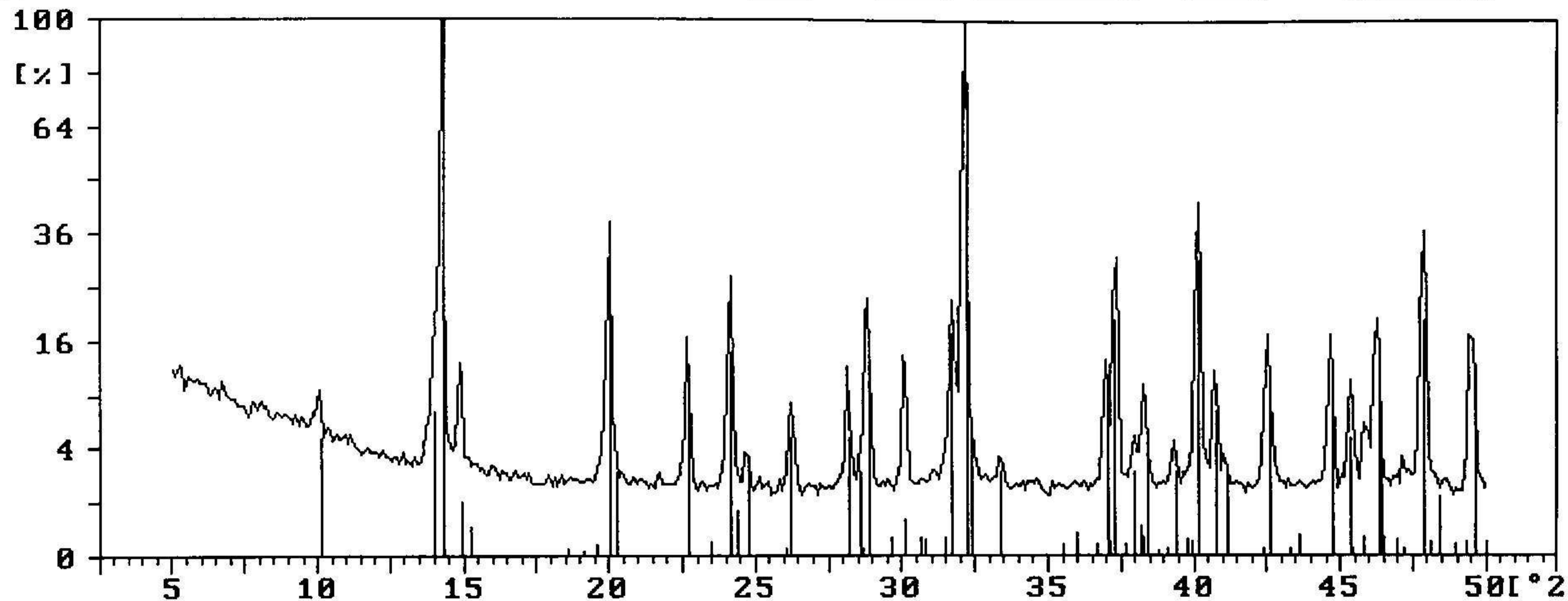


608361

200231

311982

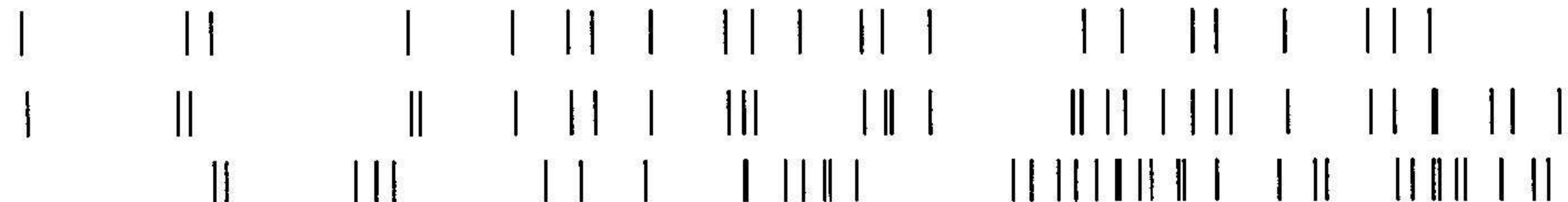




675477

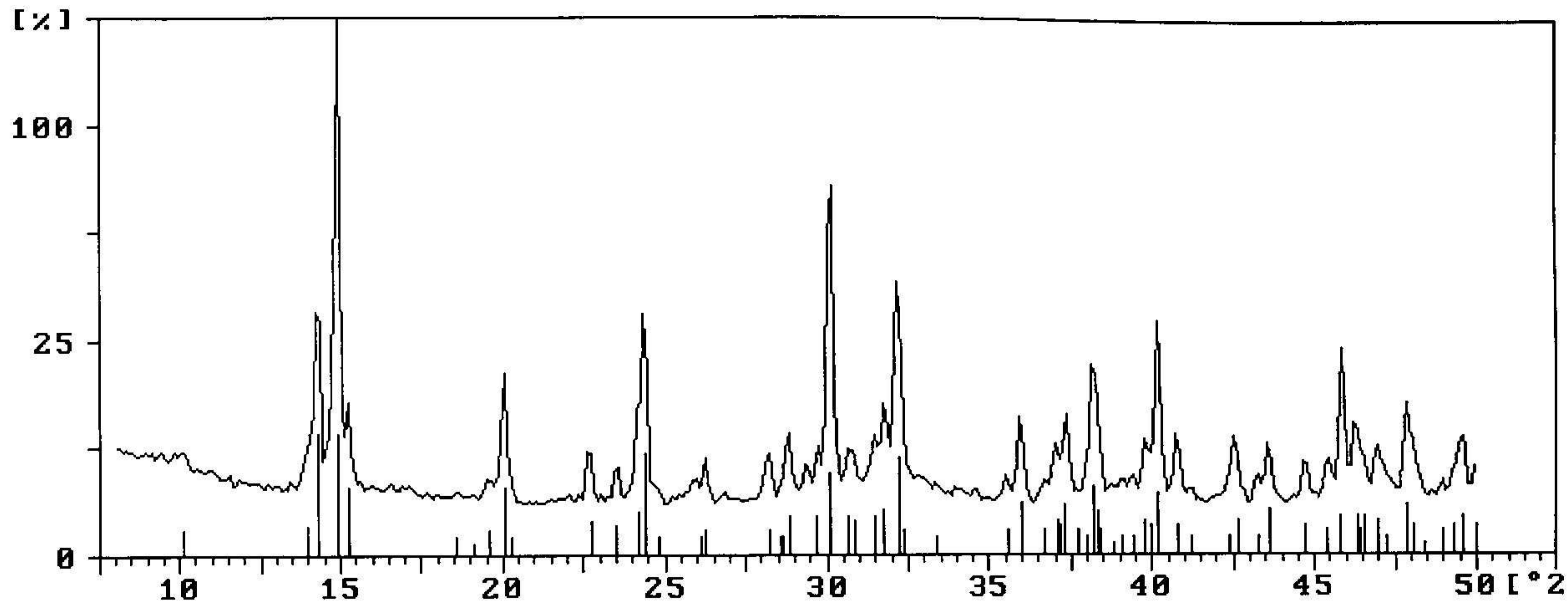
170541

200231



Sample identification: 690591

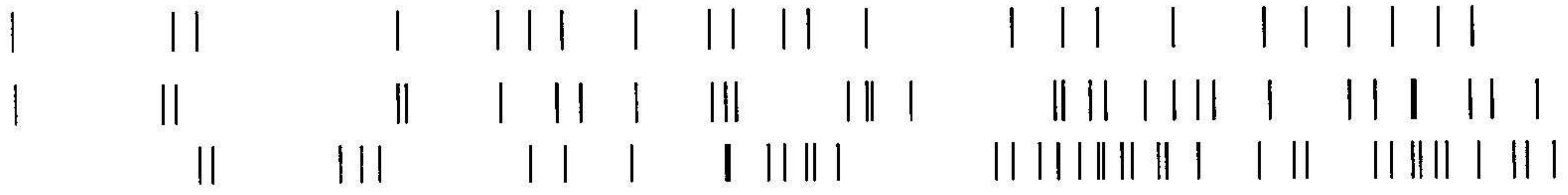
16-May-2002 14:28



690591

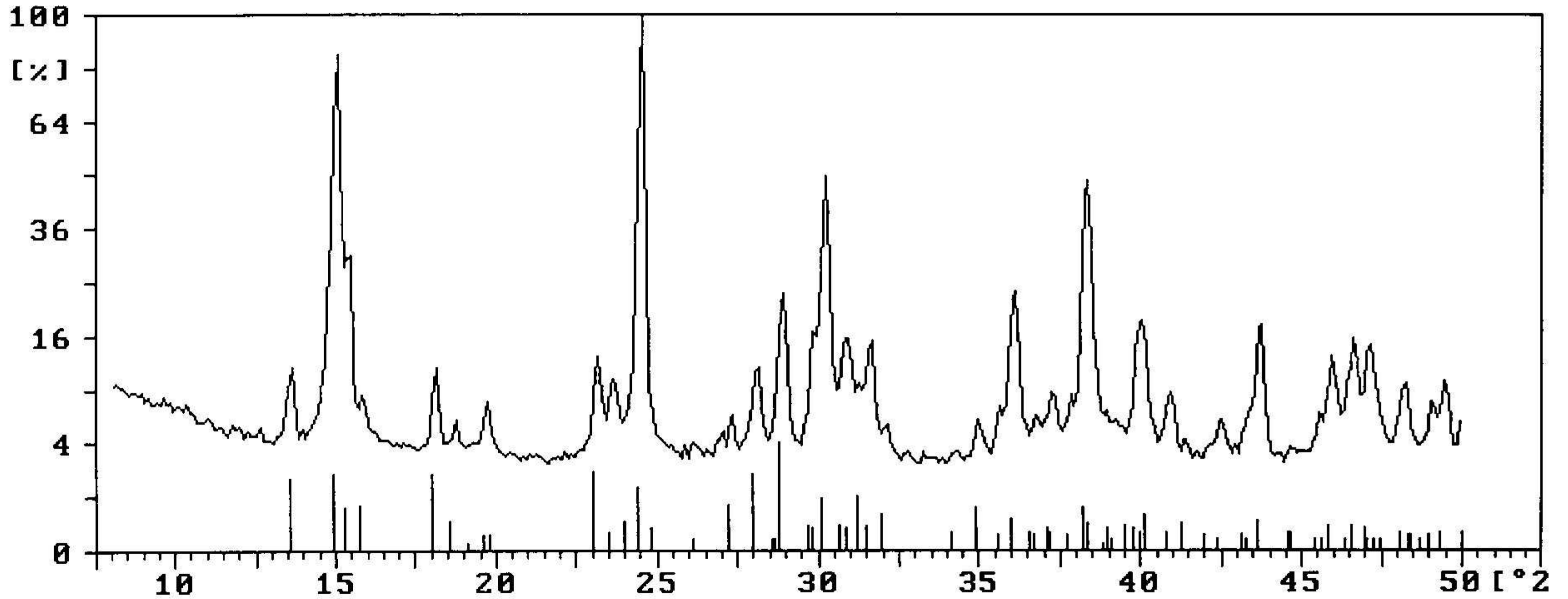
170541

200231



Sample identification: 698912

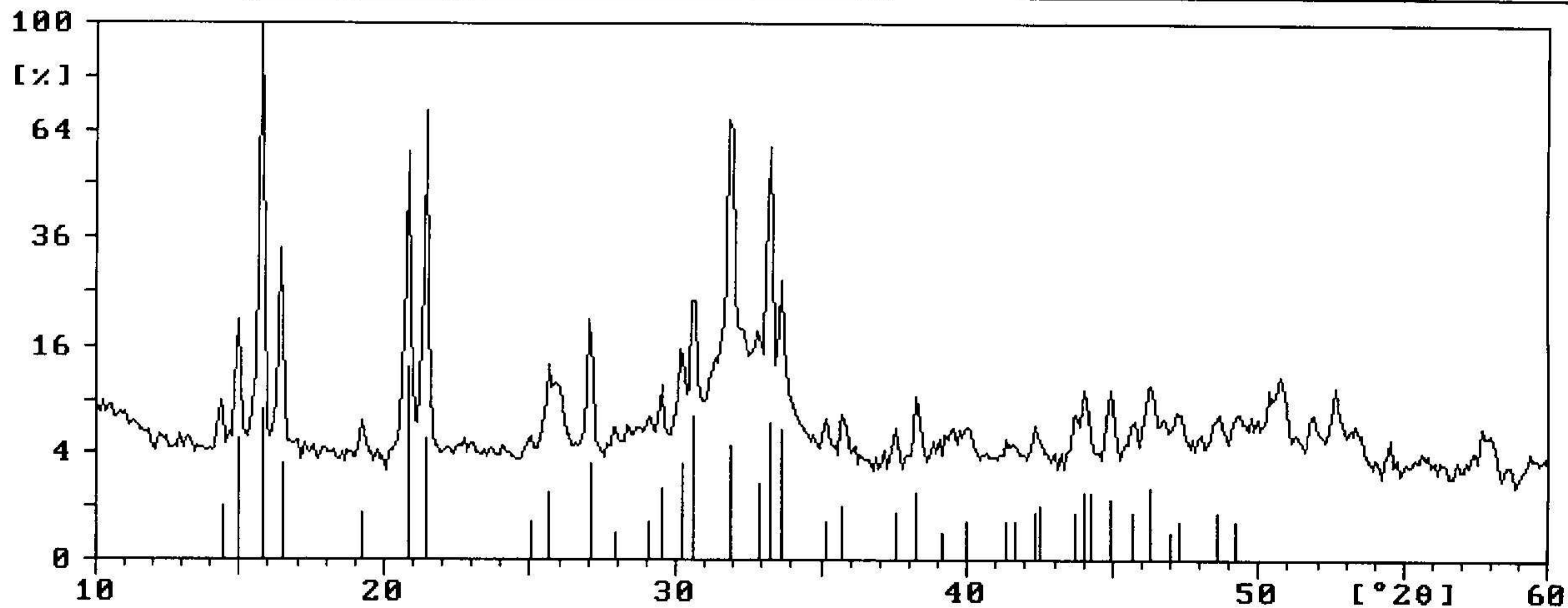
30-Jul-2002 11:01



698912

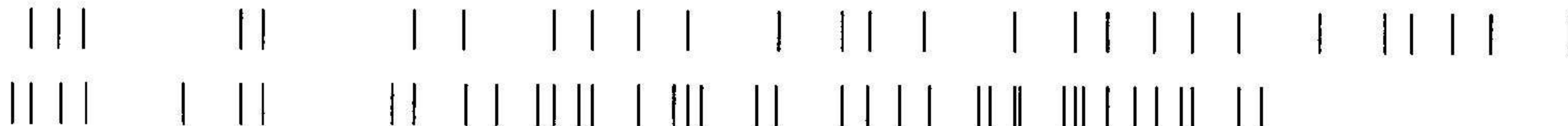
311982

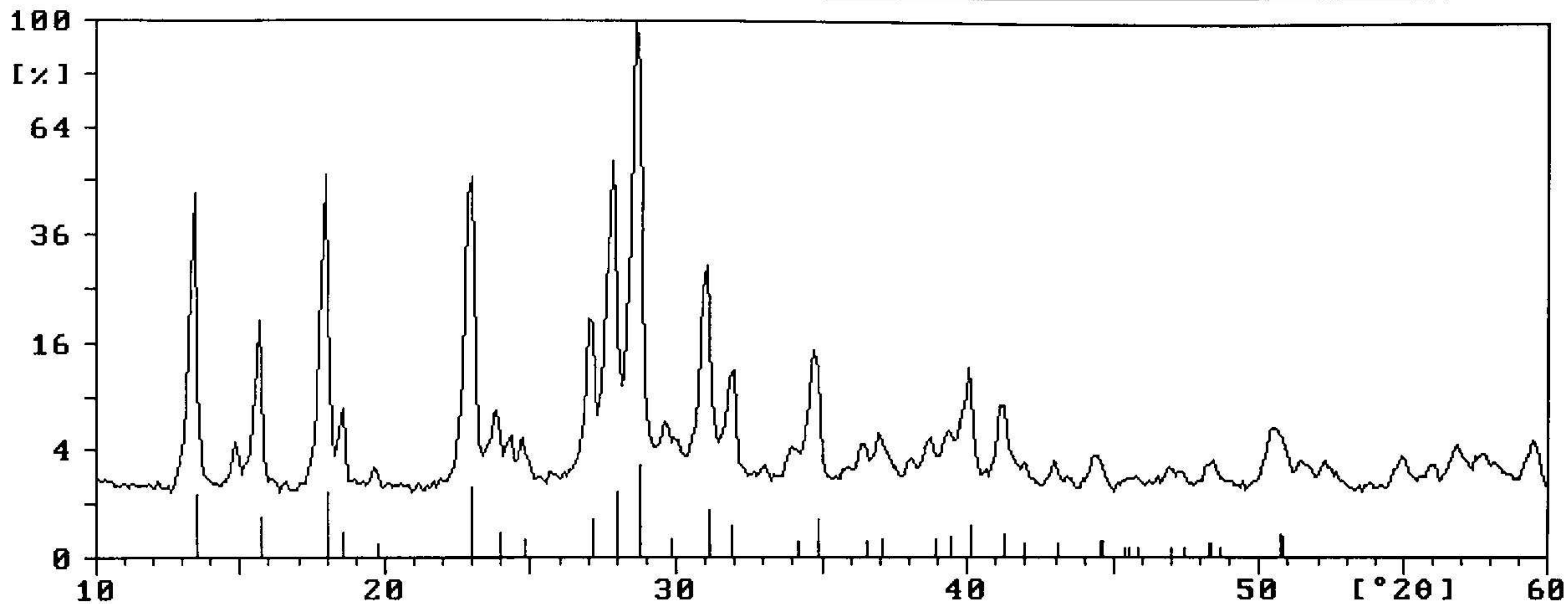
200231



701362

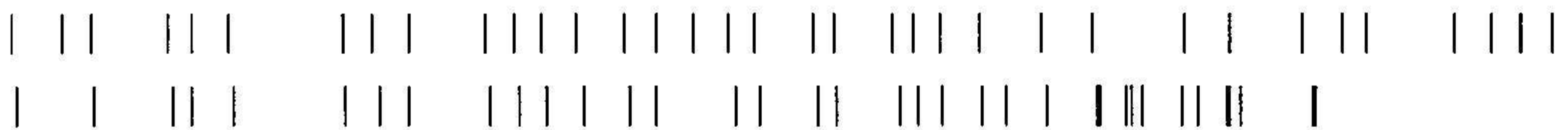
150762





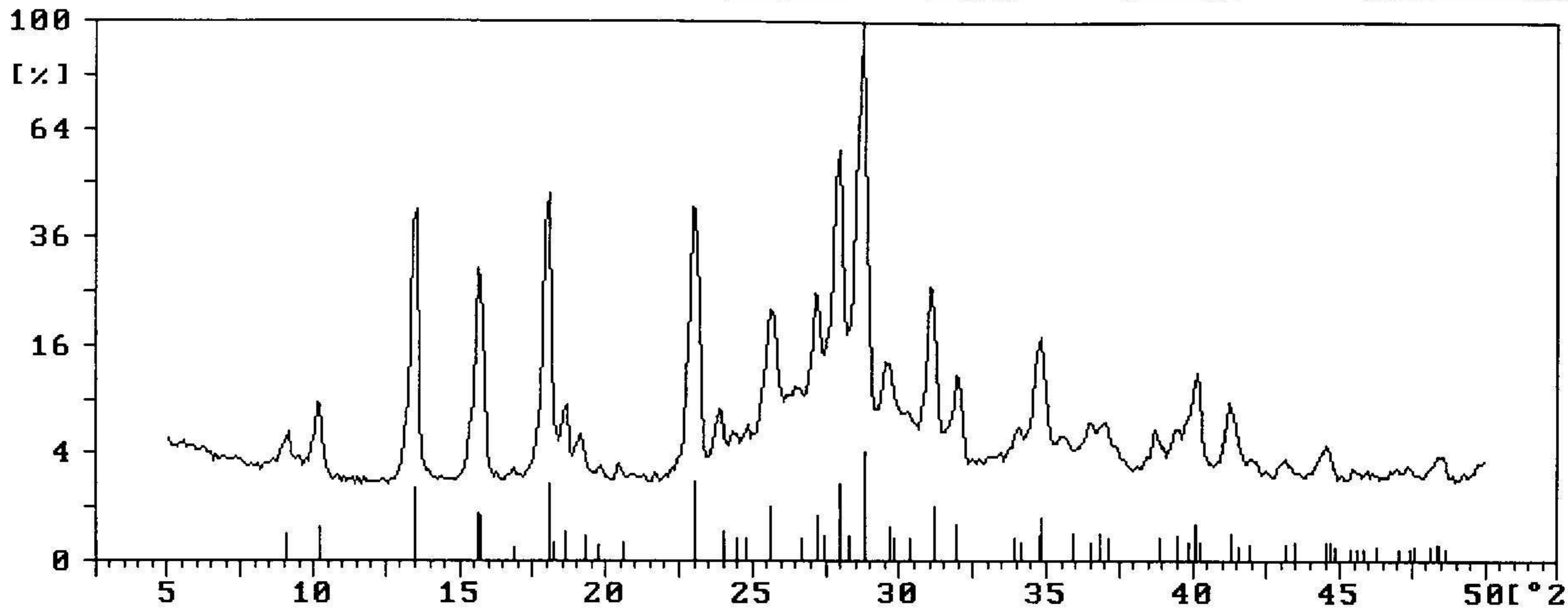
718712

311982



Sample identification: 719437

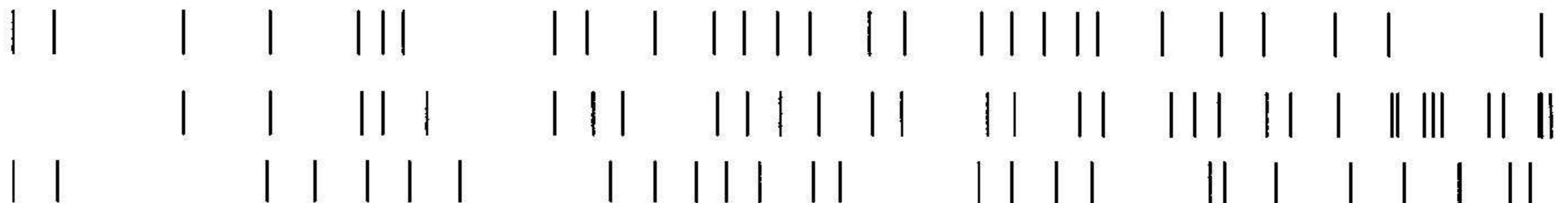
30-Jul-2002 11:03



719437

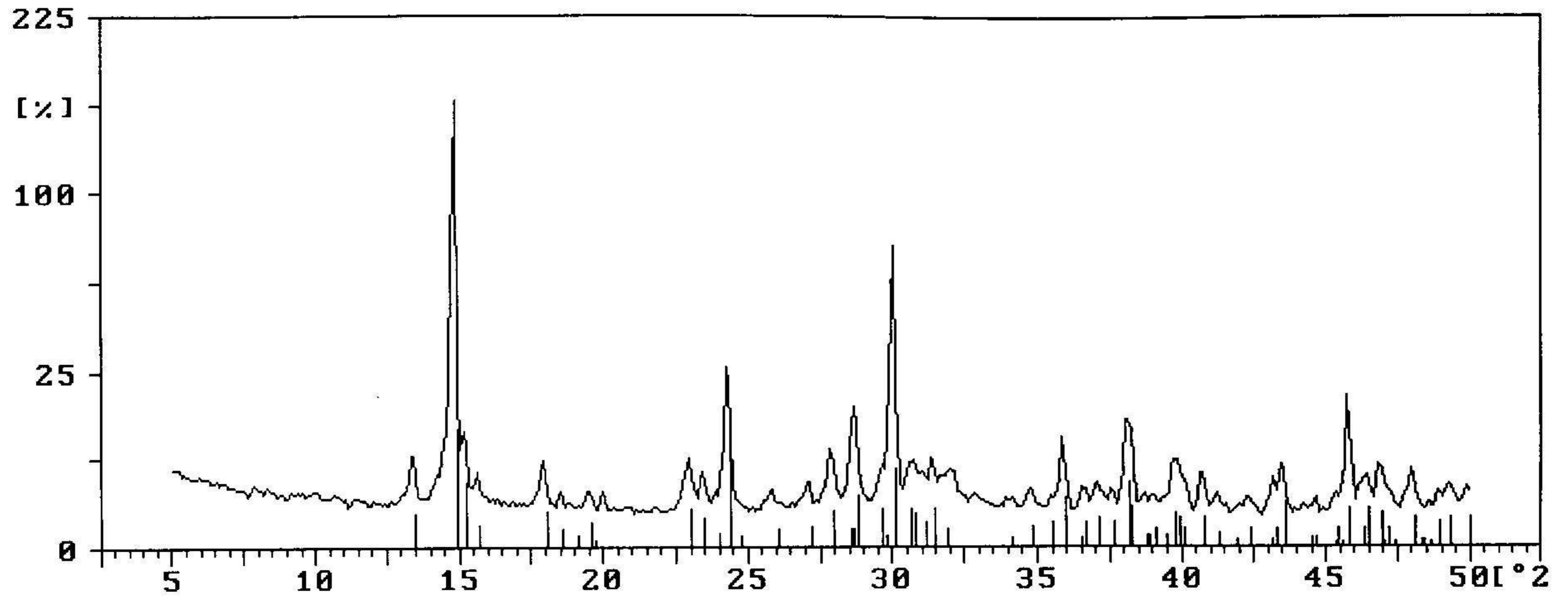
311982

211518



Sample identification: 728712

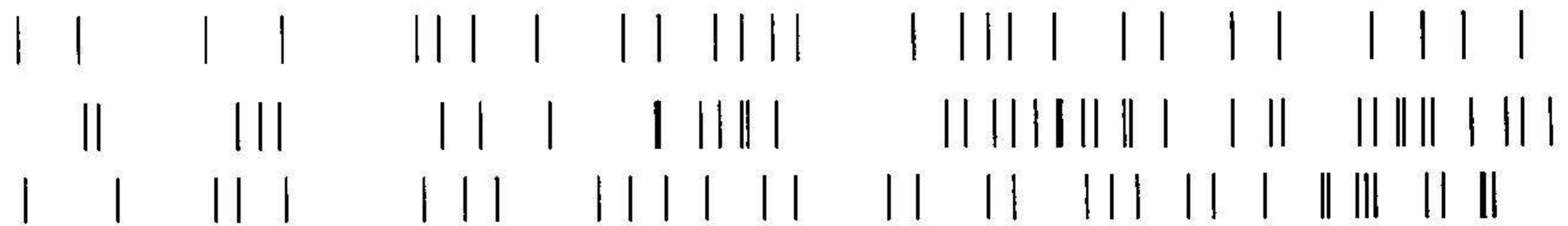
30-Jul-2002 11:04



728712

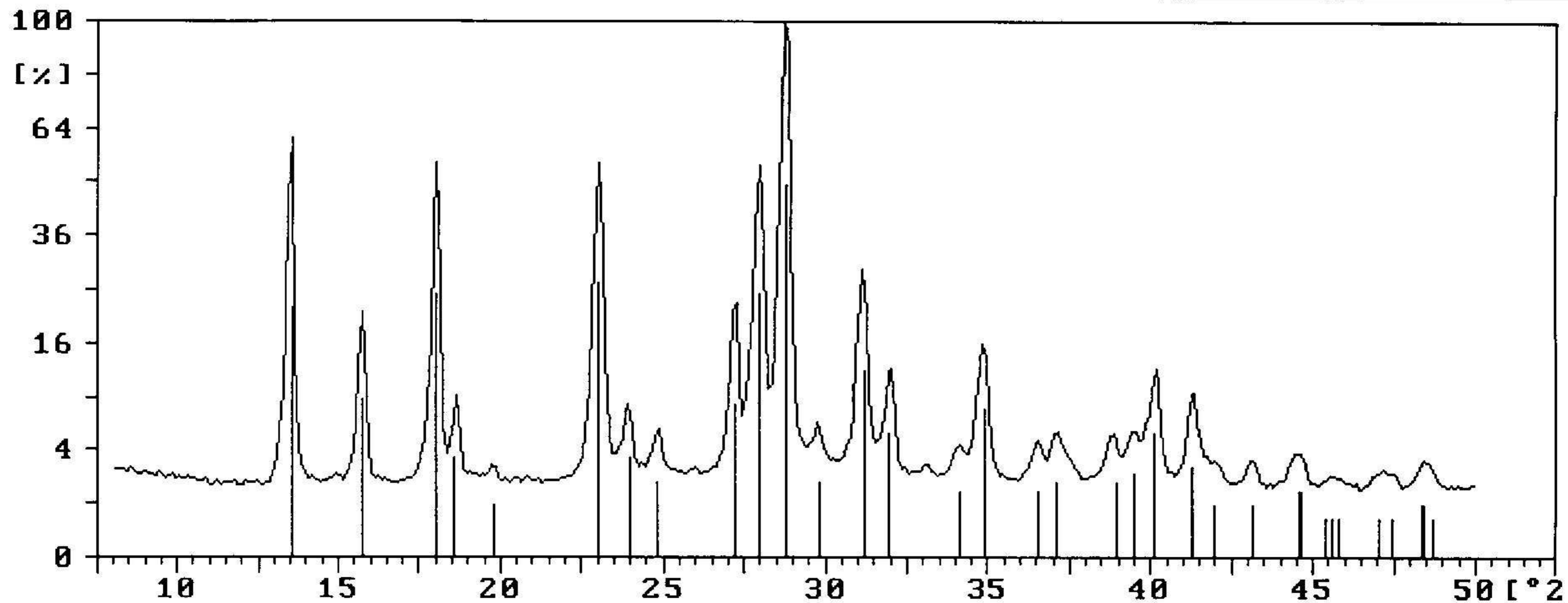
200231

311982



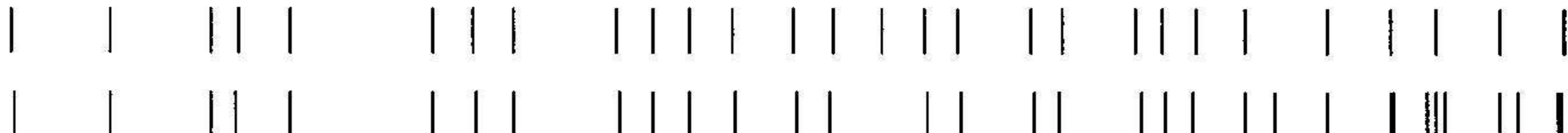
Sample identification: 730381

16-May-2002 14:33



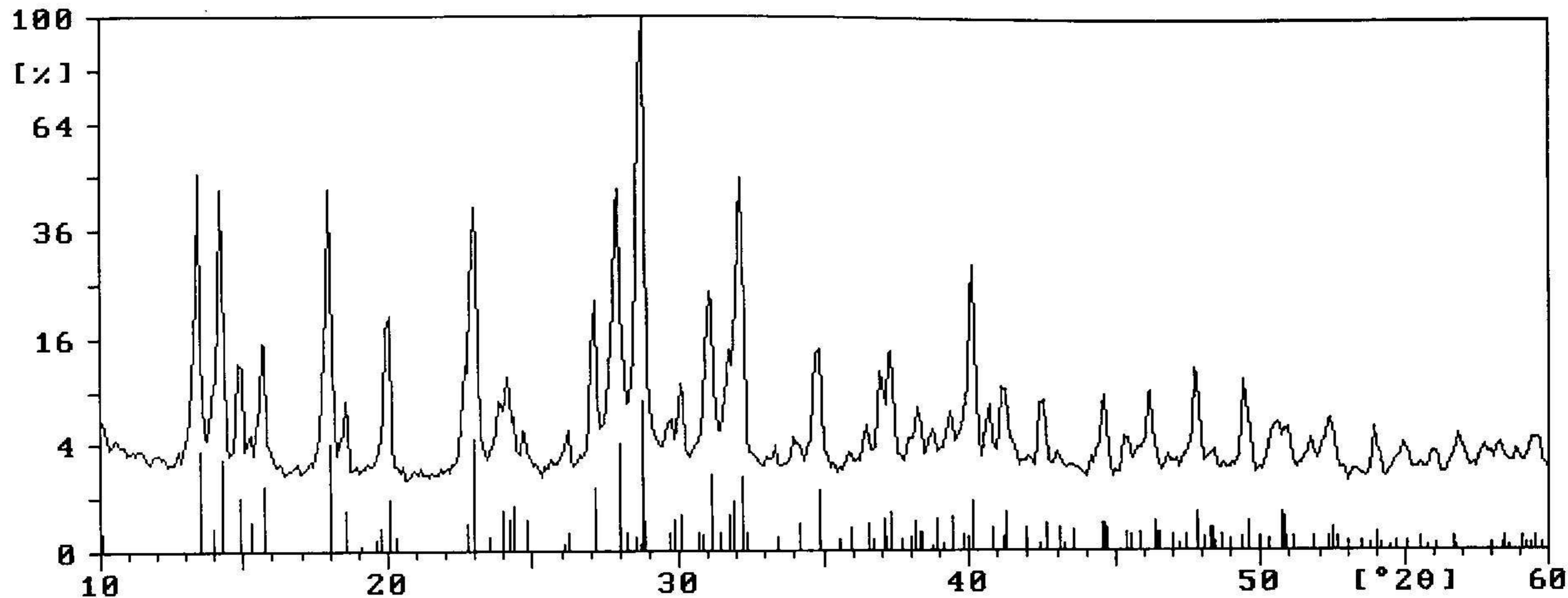
730381

311982



Sample identification: 733894

30-Jul-2002 11:04

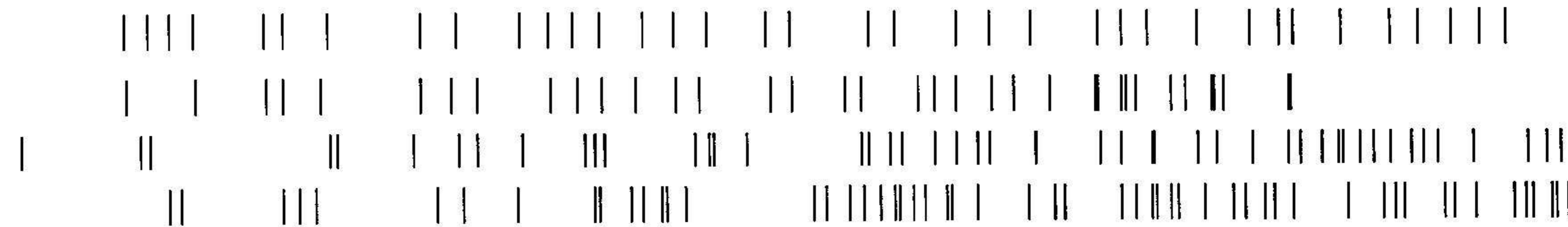


733894

311982

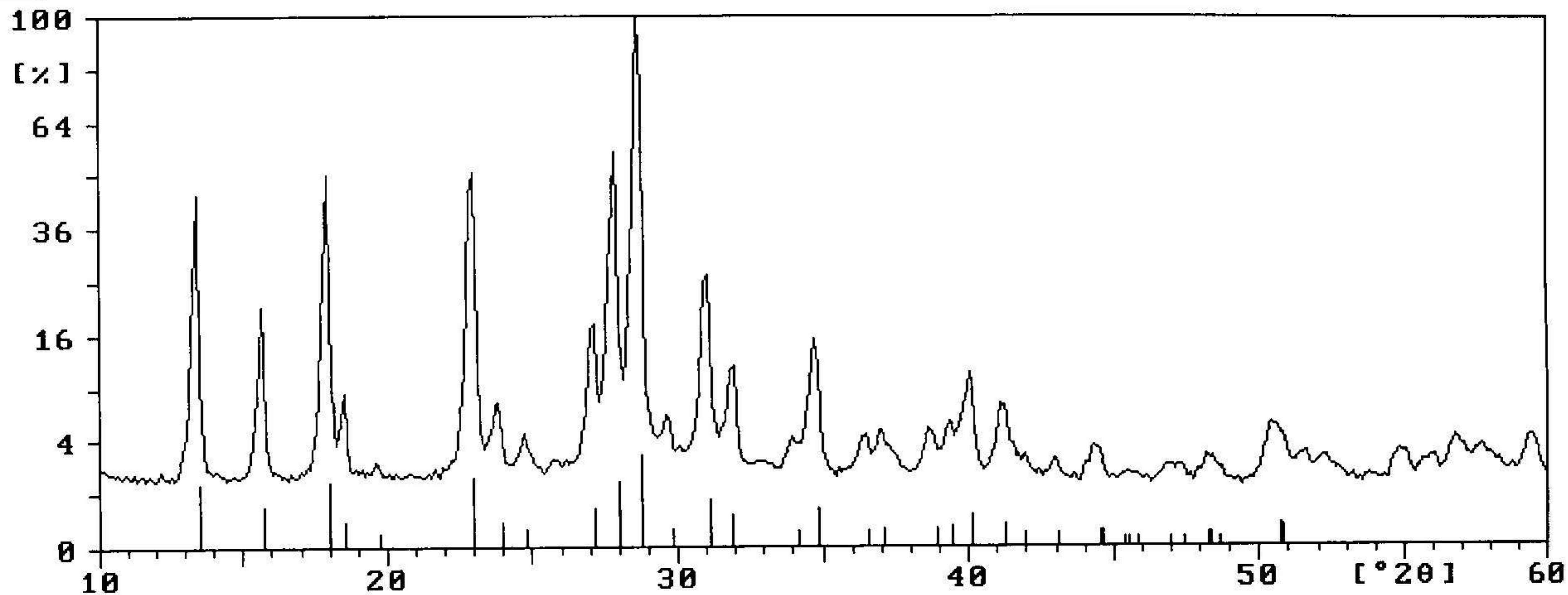
170541

200231



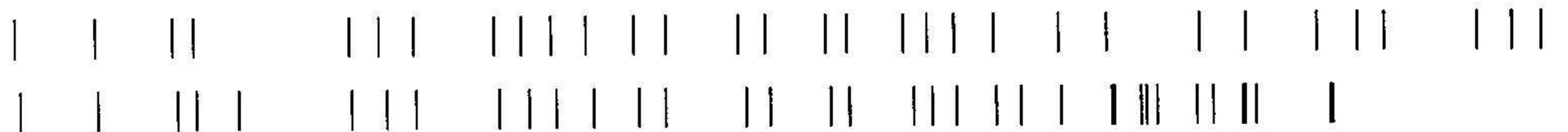
Sample identification: 734272

16-May-2002 14:35



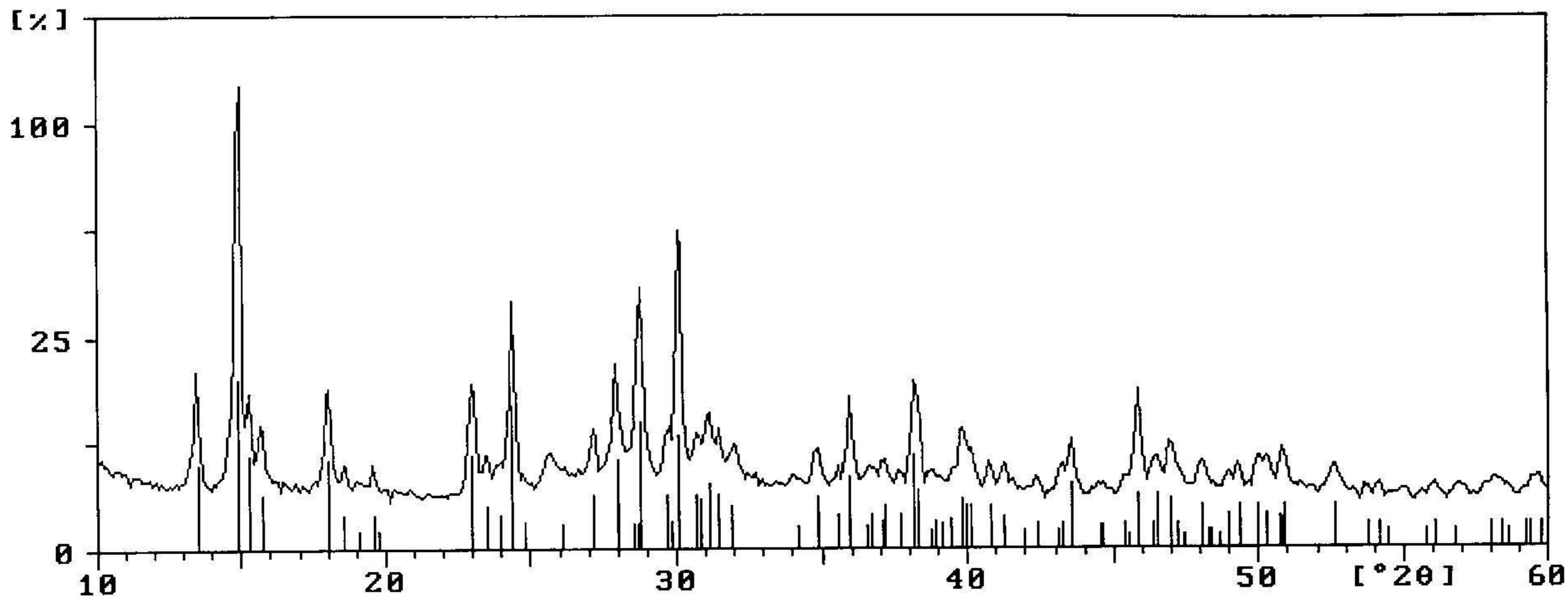
734272

311982



Sample identification: 735224

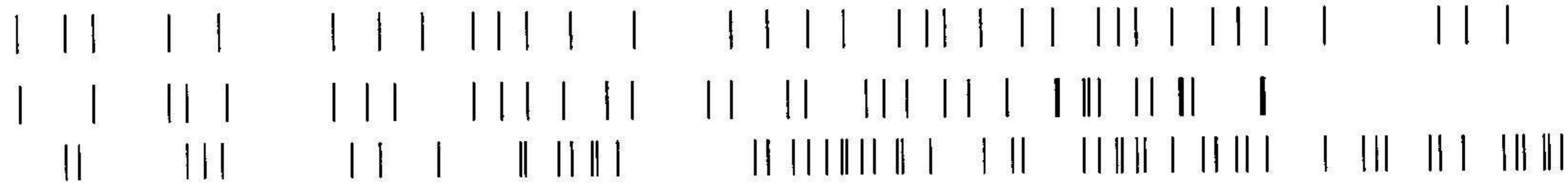
16-May-2002 14:36

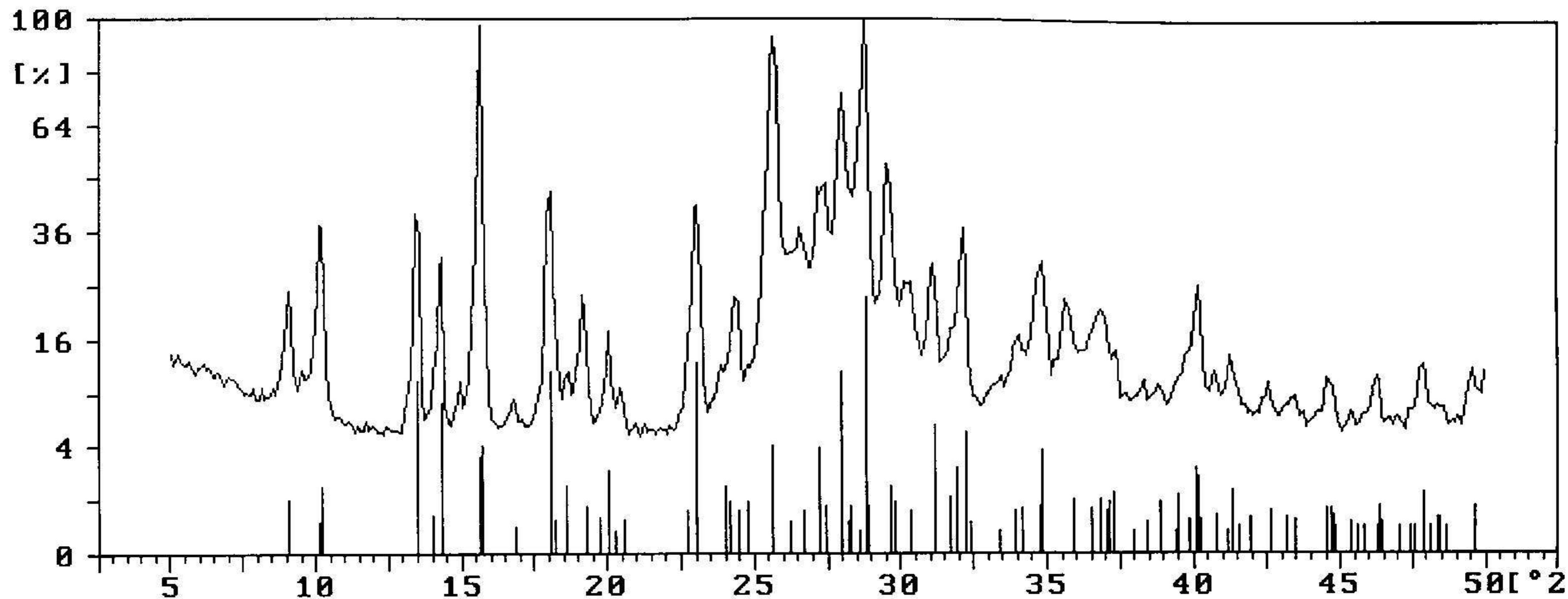


735224

311982

200231



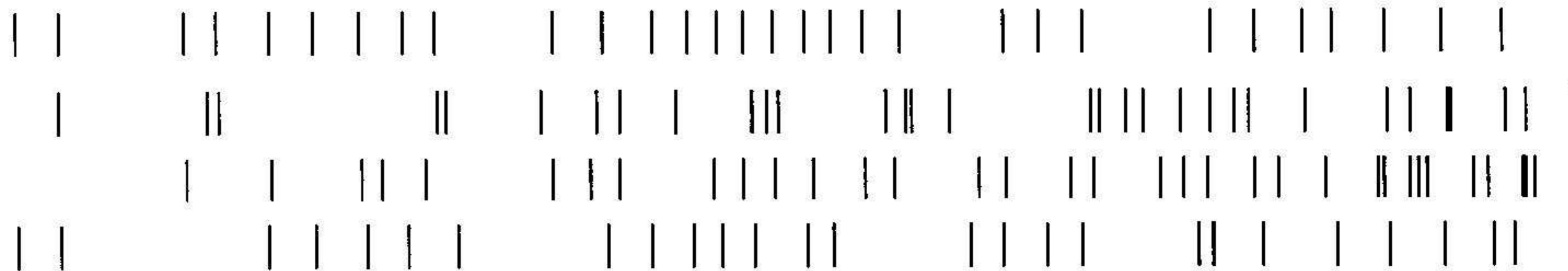


750906

170541

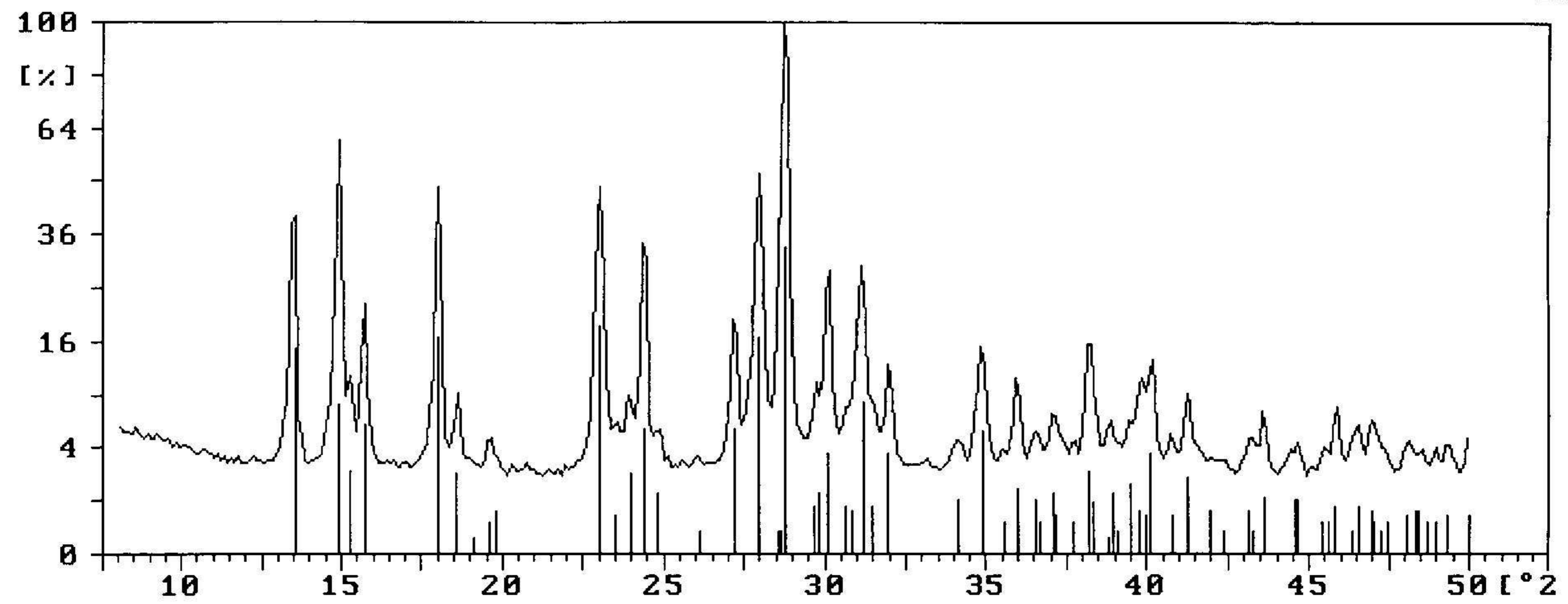
311982

211518

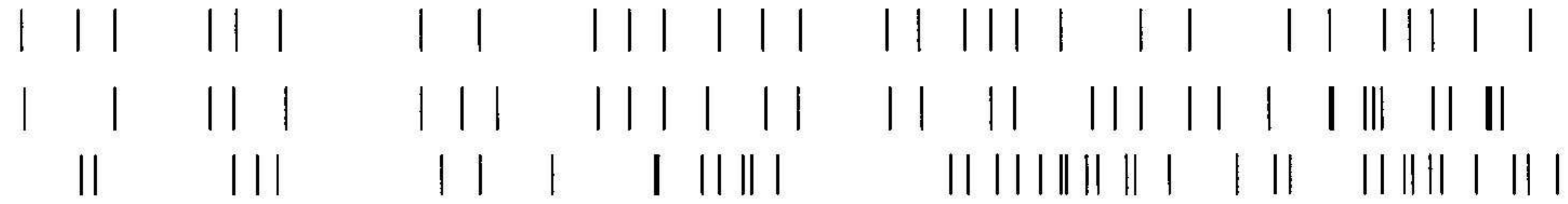


Sample identification: 731046

16-May-2002 14:37

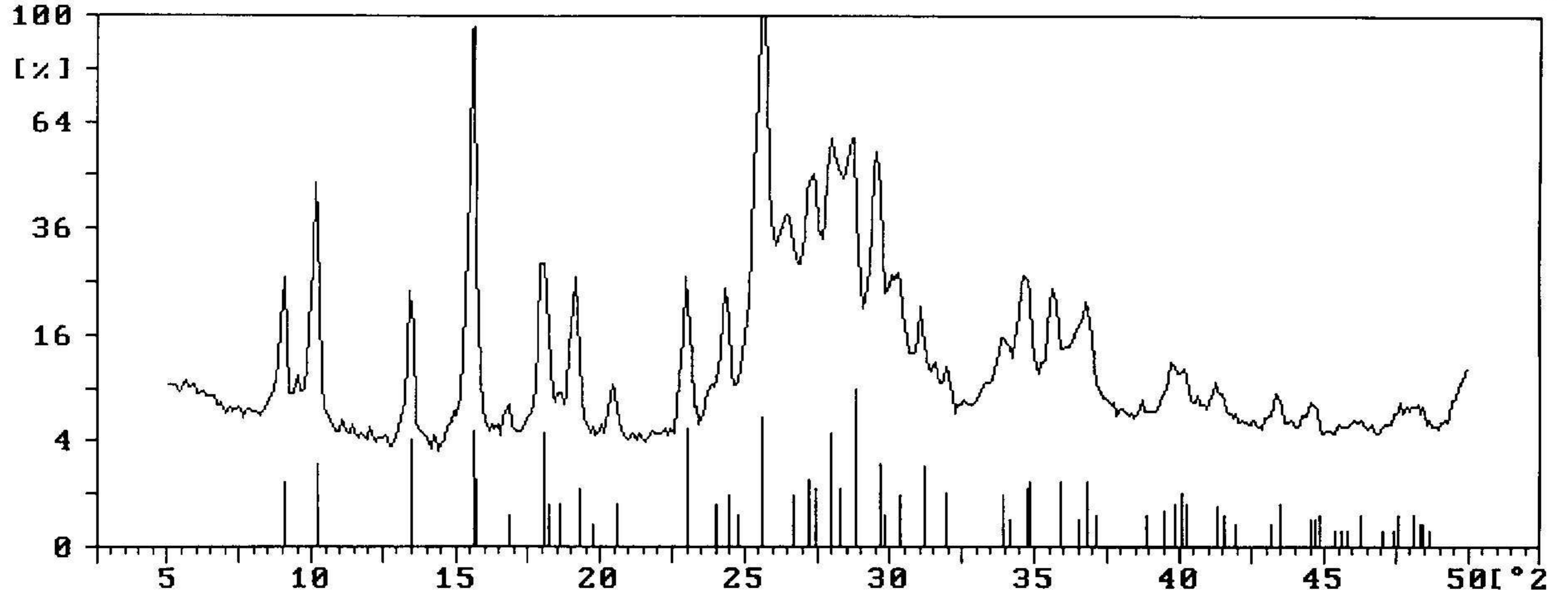


731046
311982
200231



Sample identification: 741927

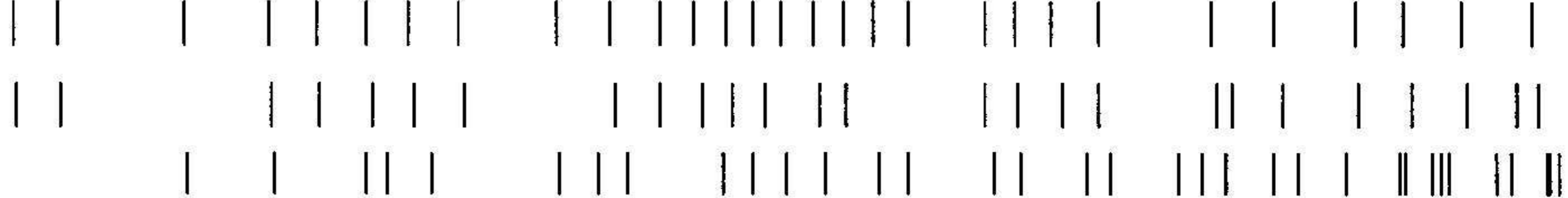
30-Jul-2002 11:06



741927

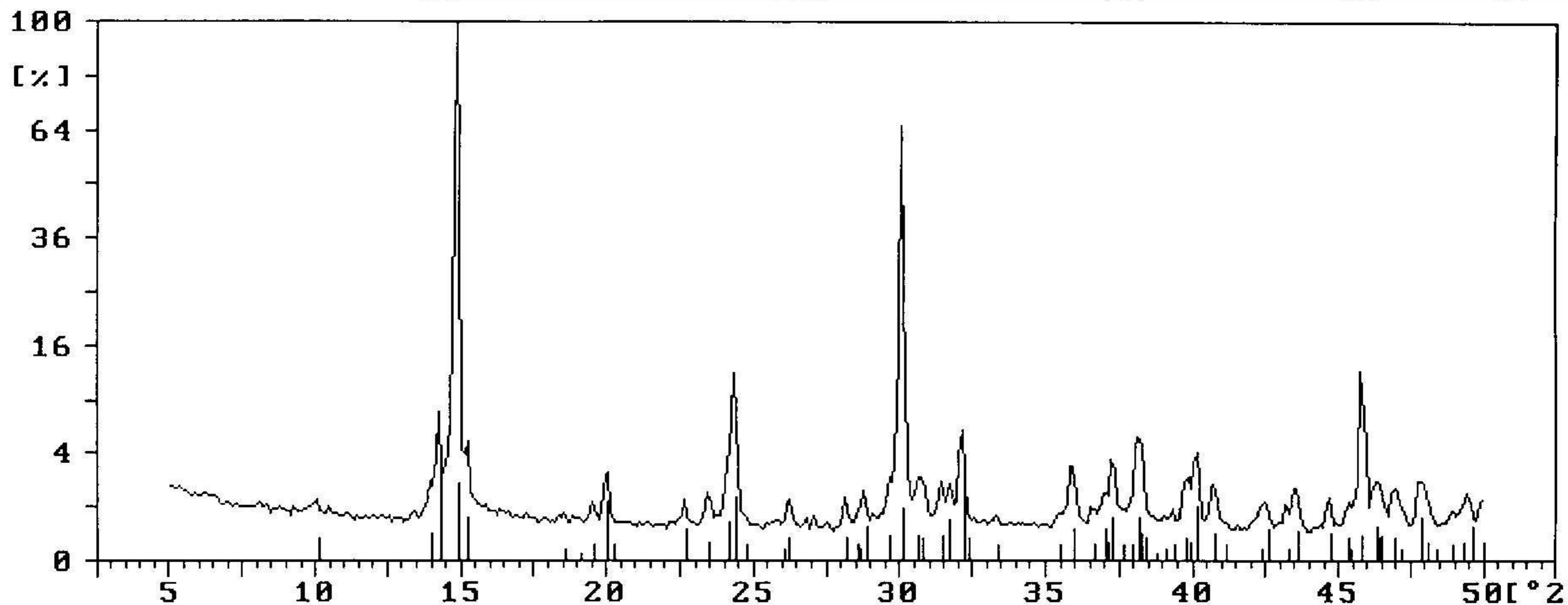
211518

311982



Sample identification: 563041

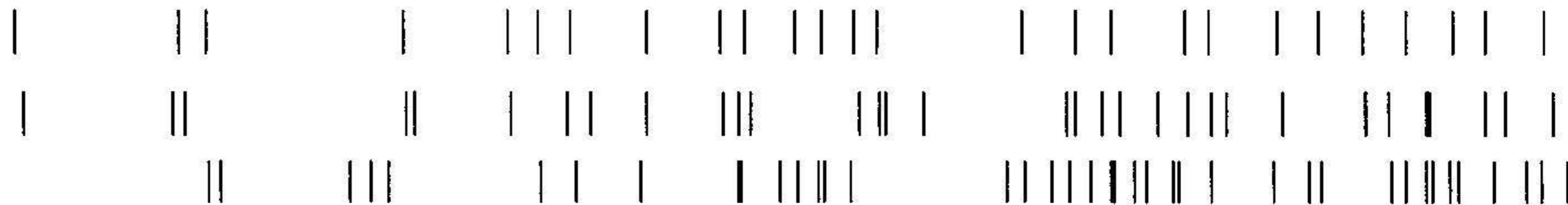
22-May-2002 10:07

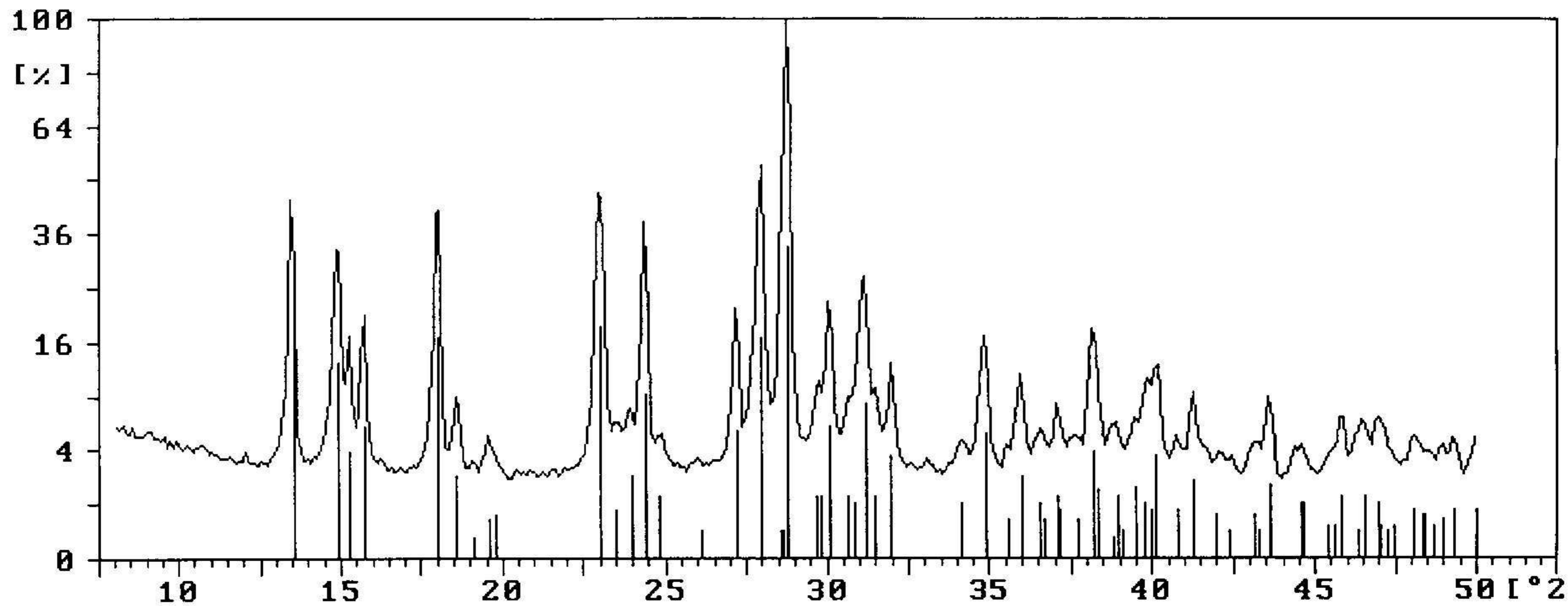


563041

170541

200231

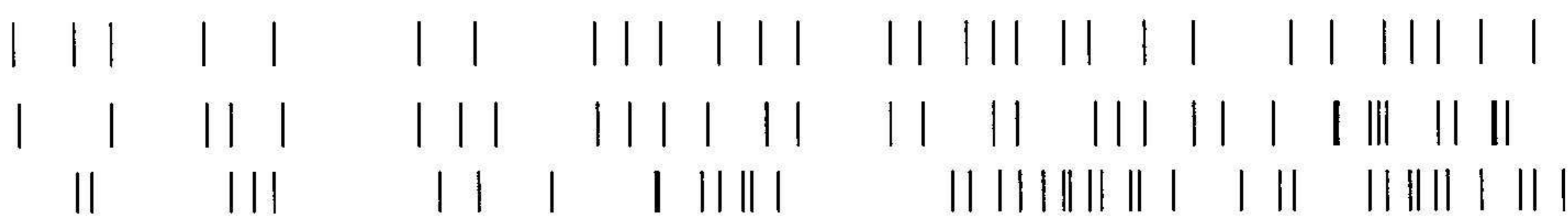




664535

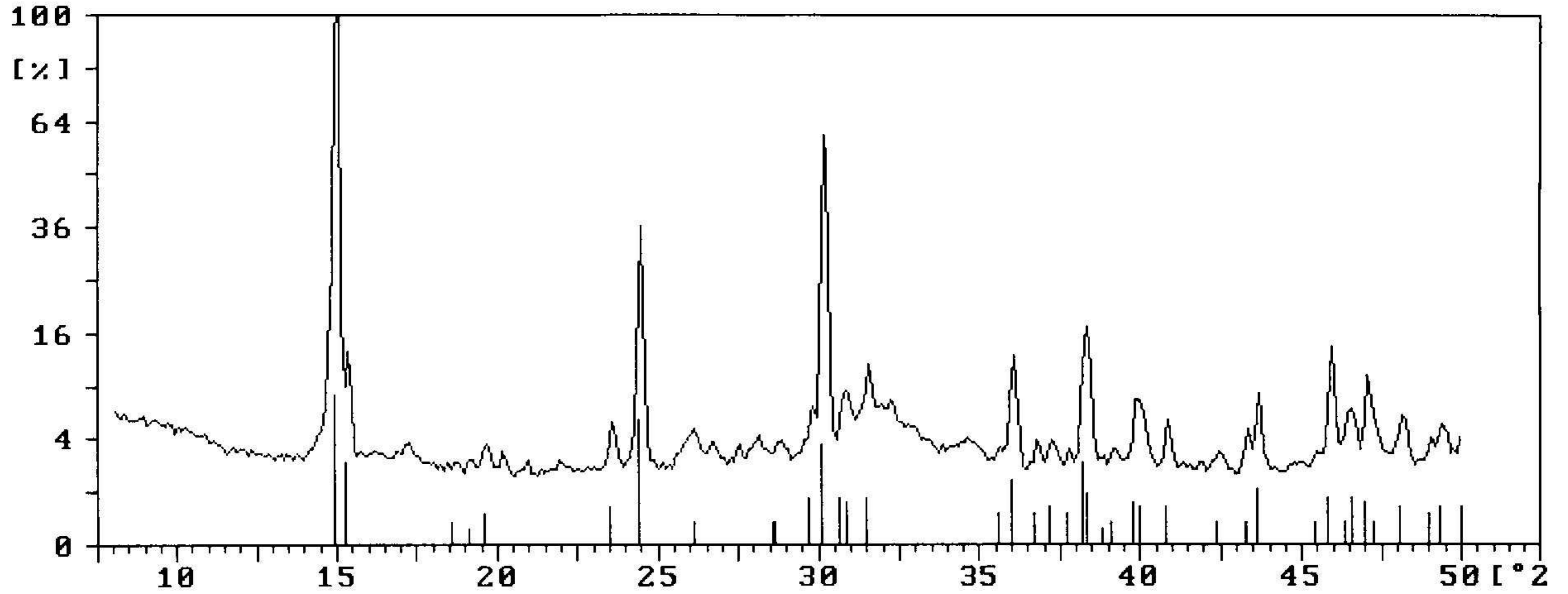
311982

200231



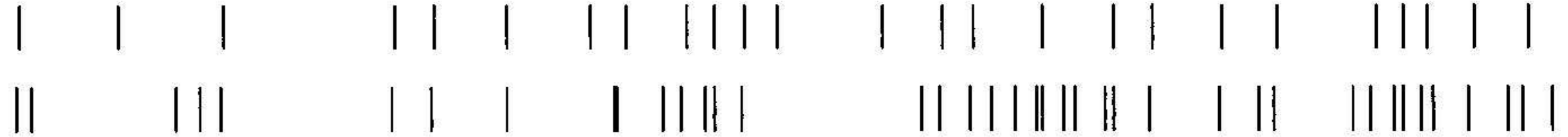
Sample identification: 671395

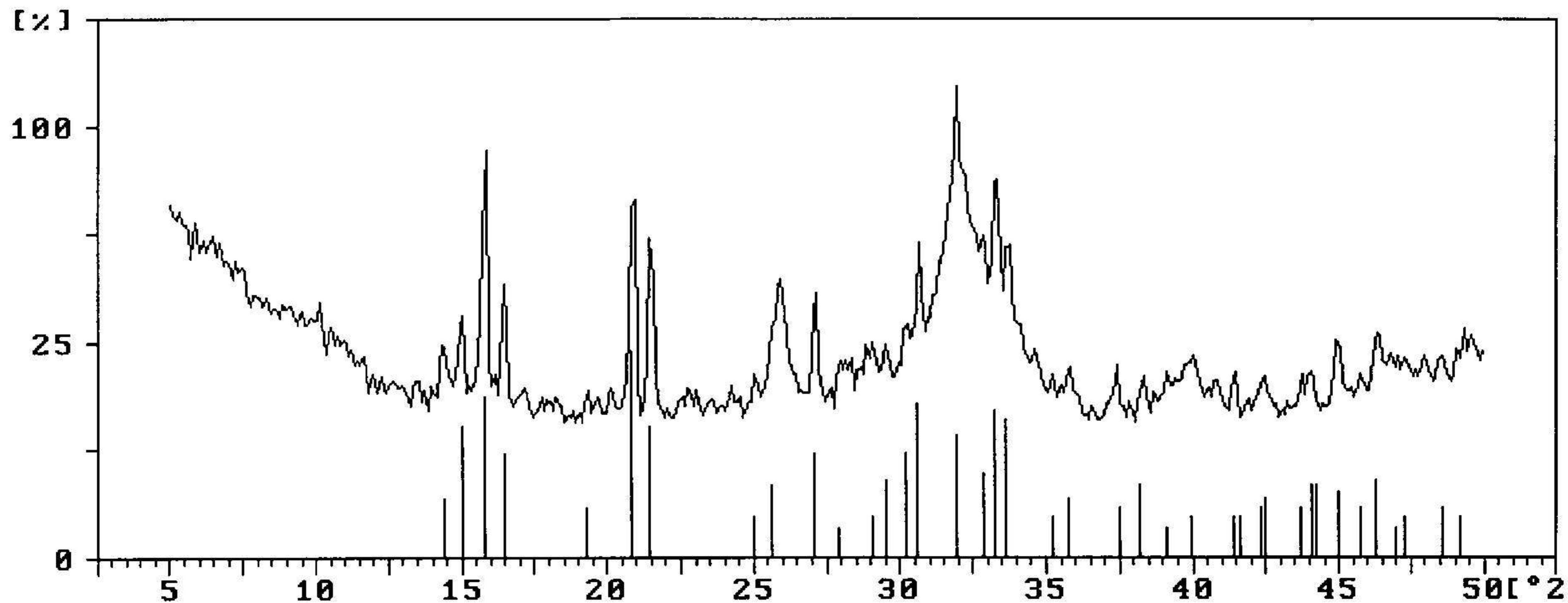
22-May-2002 10:13



671395

200231





720395

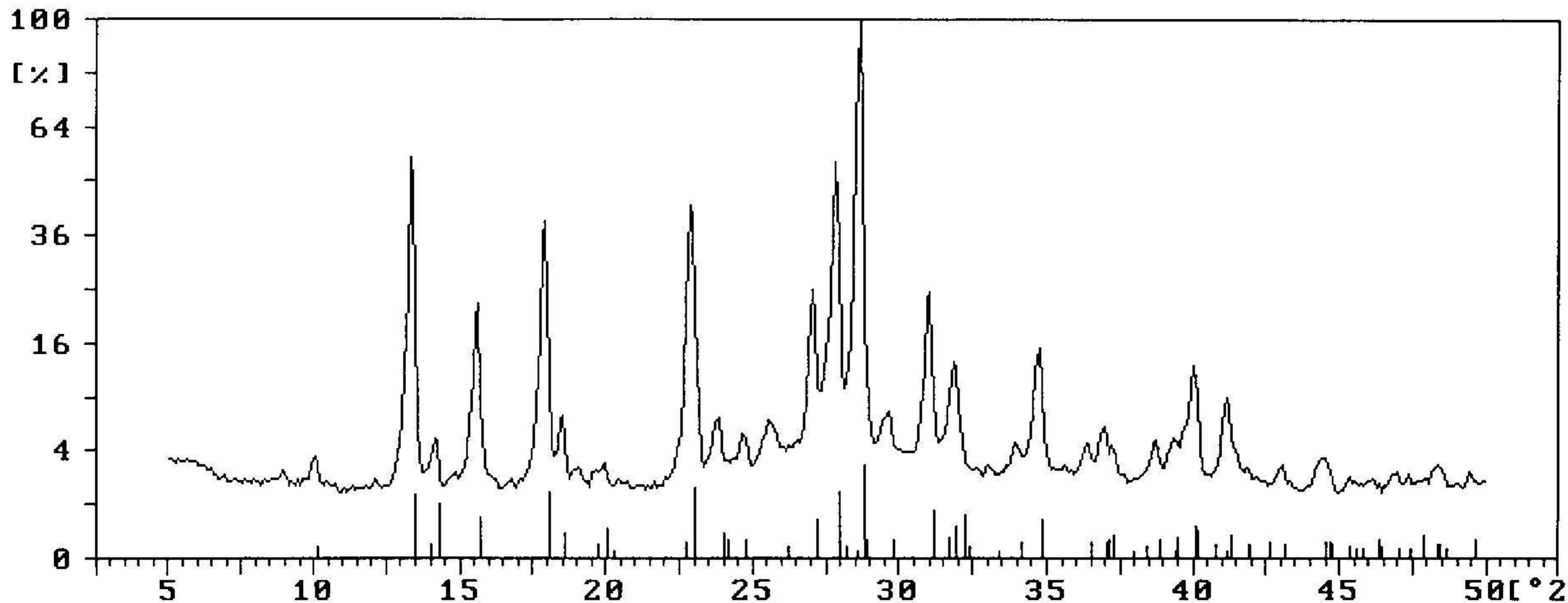


150762



Sample identification: 732061

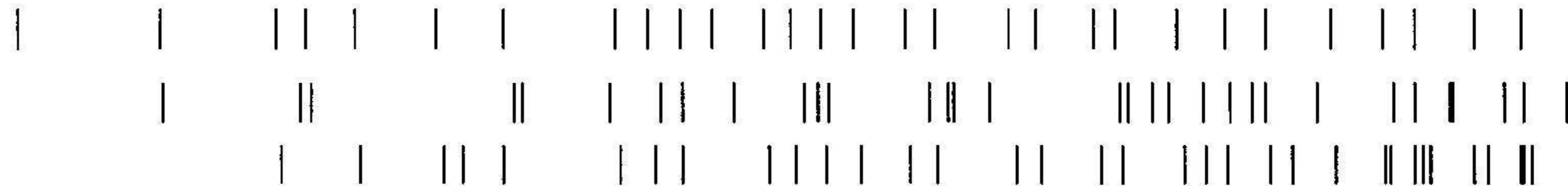
30-Jul-2002 11:07

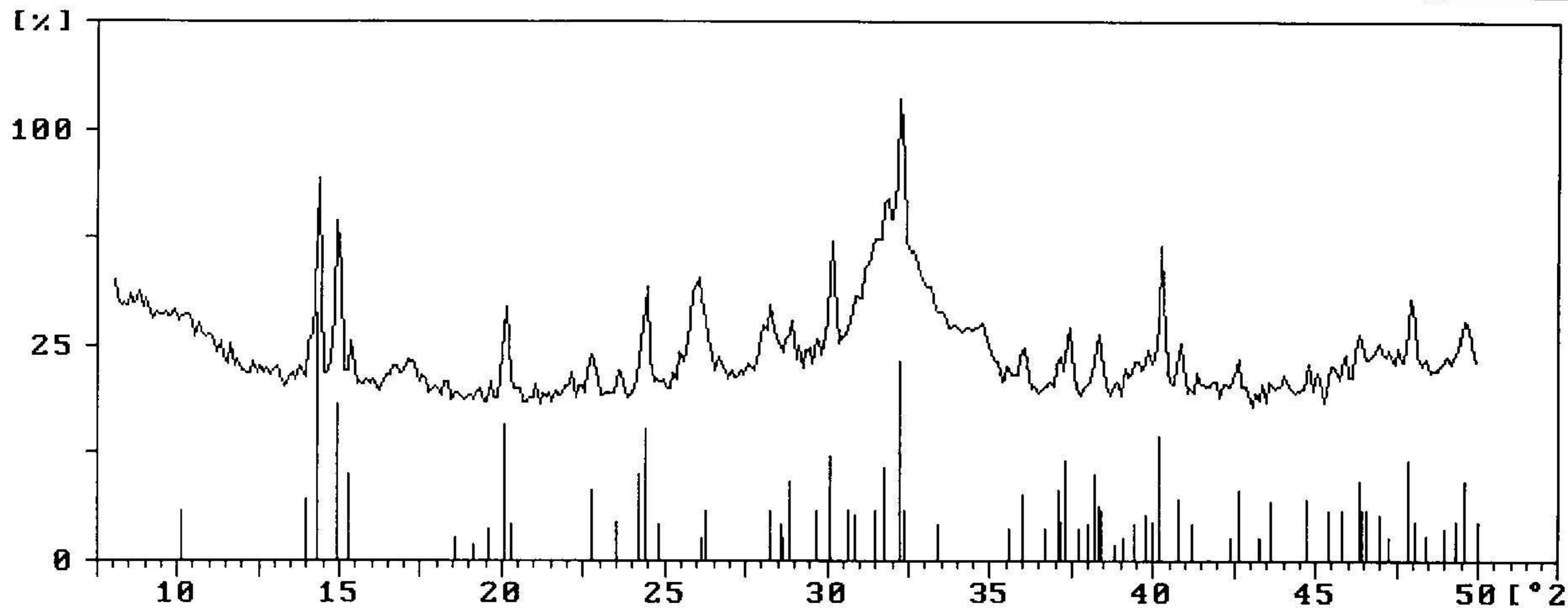


732061

170541

311982

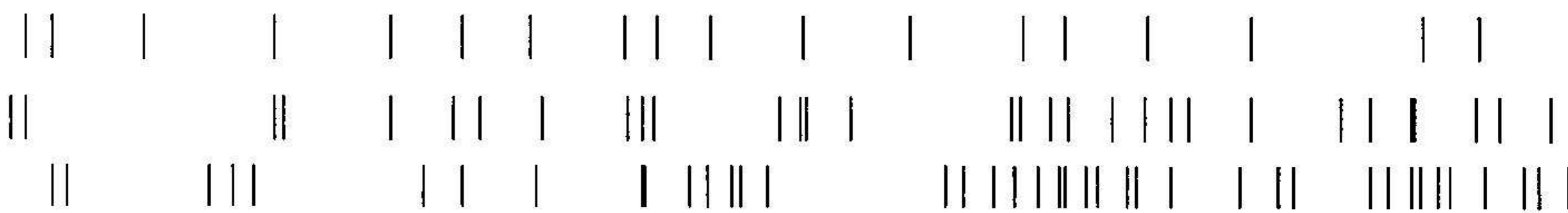


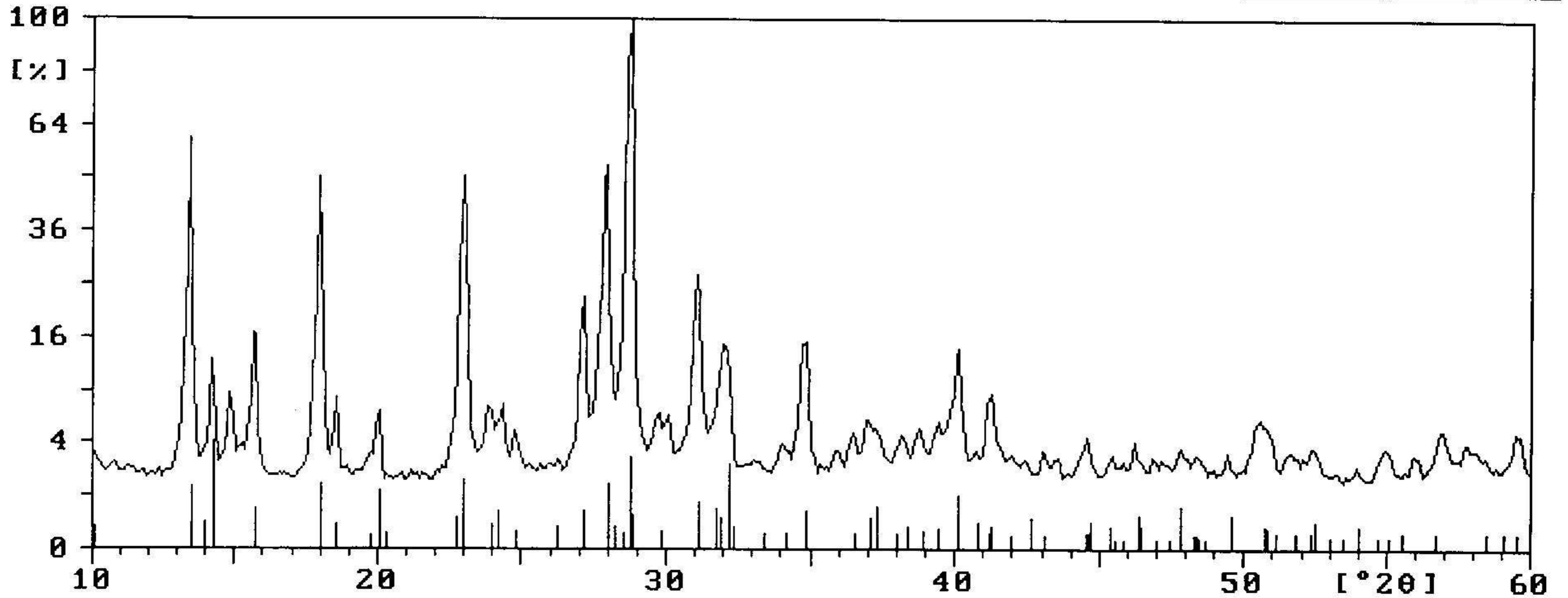


732636

170541

200231





734904

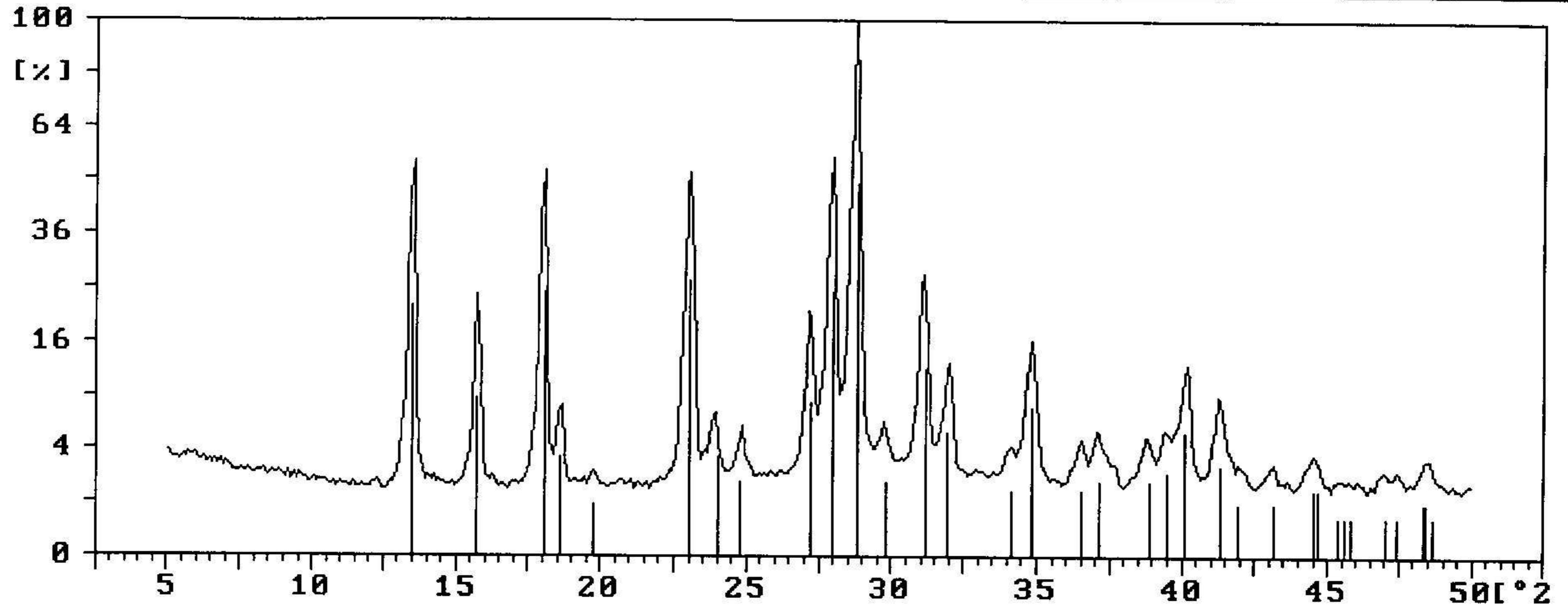
170541

311982



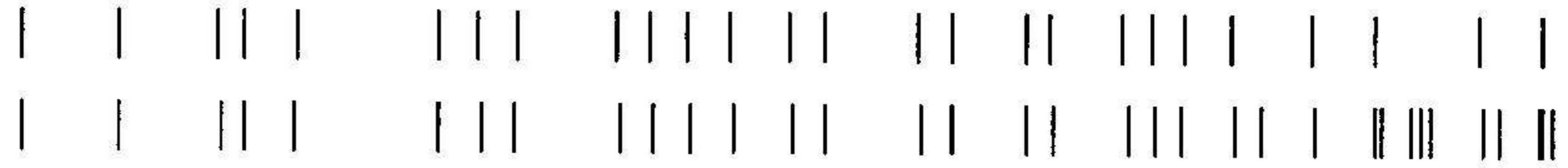
Sample identification: 736945

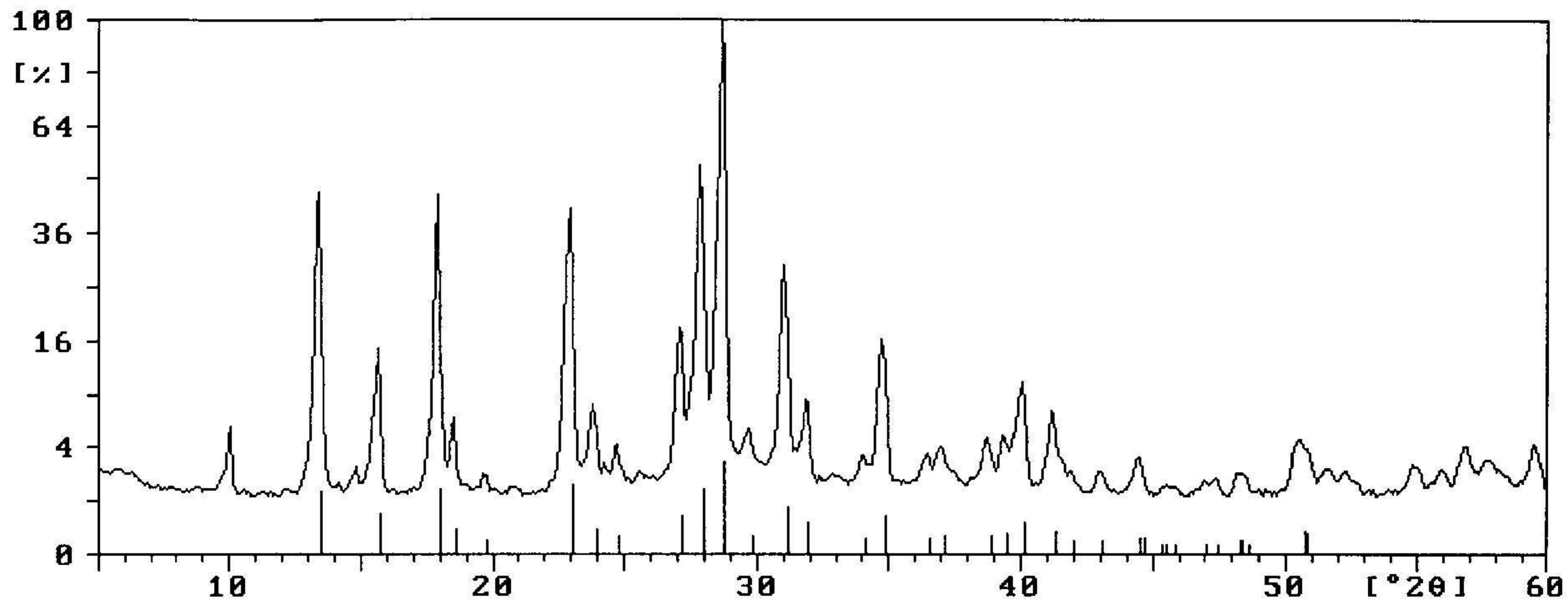
5-Jul-2002 11:07



736945

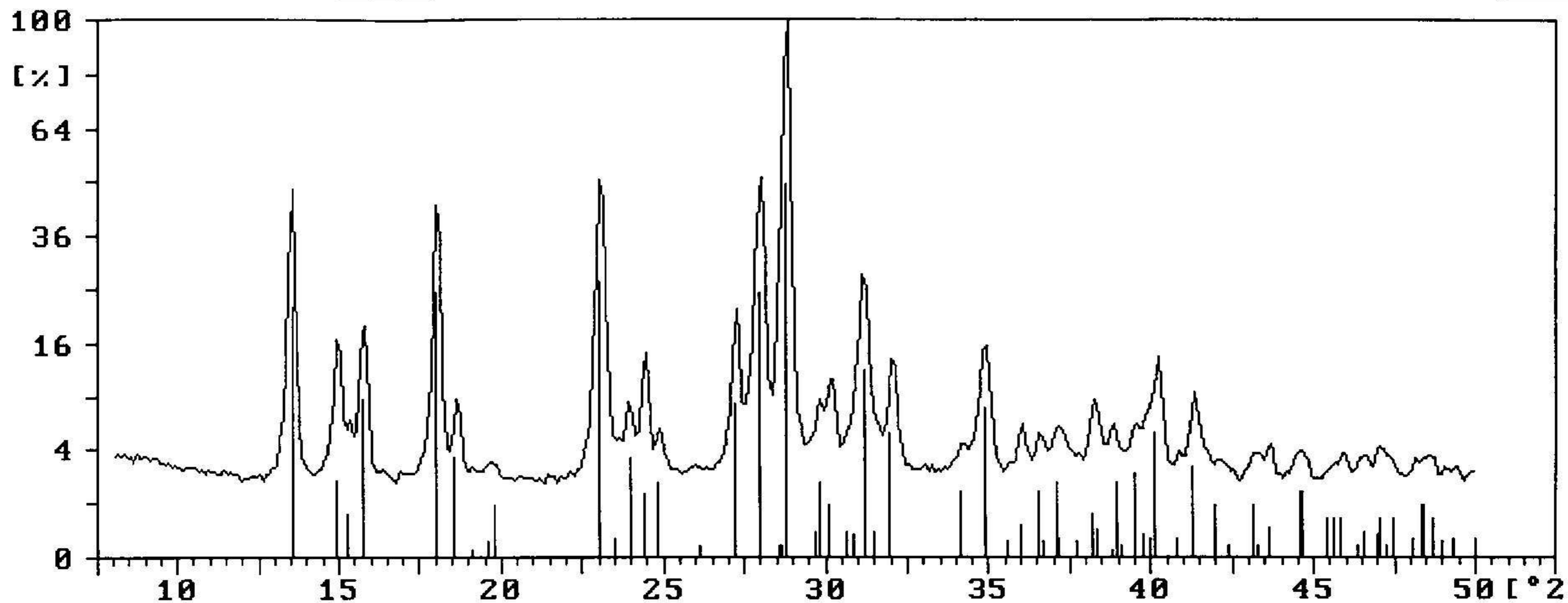
311982





738936

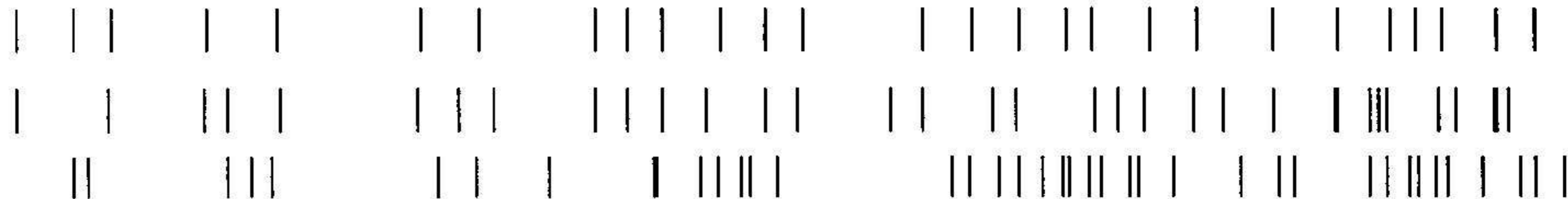
311982

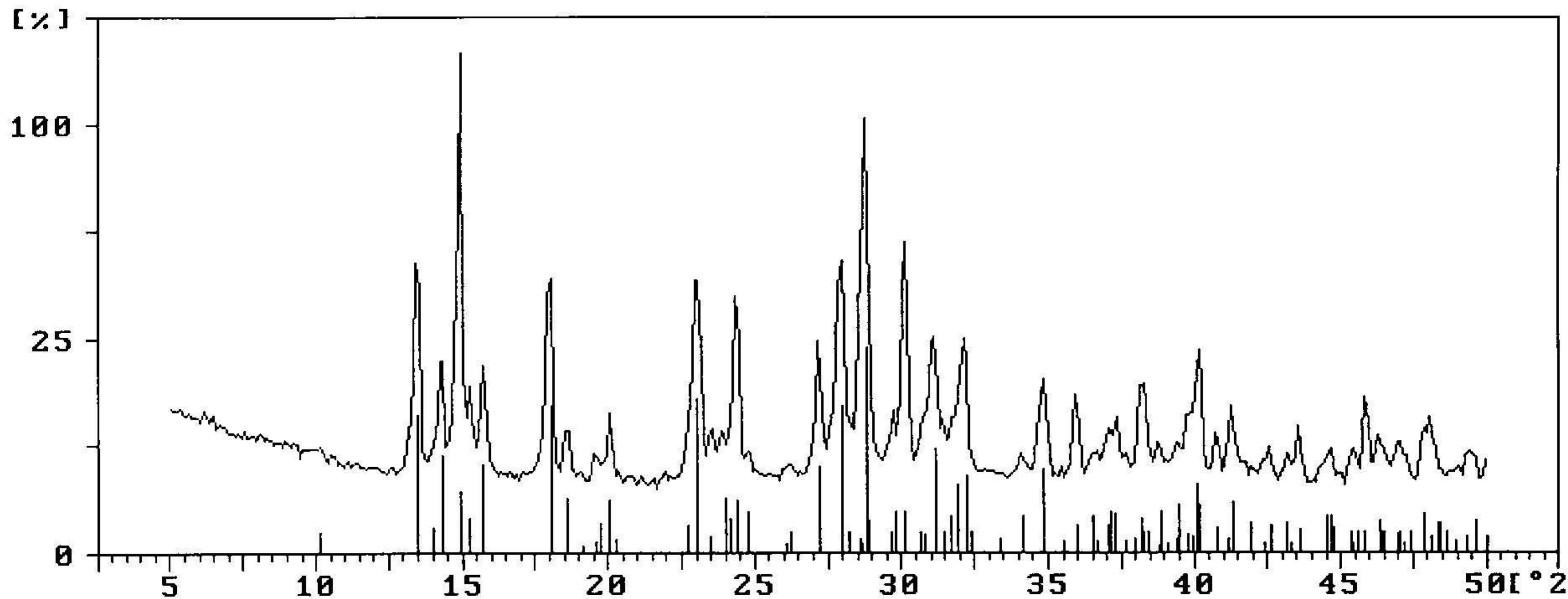


739698

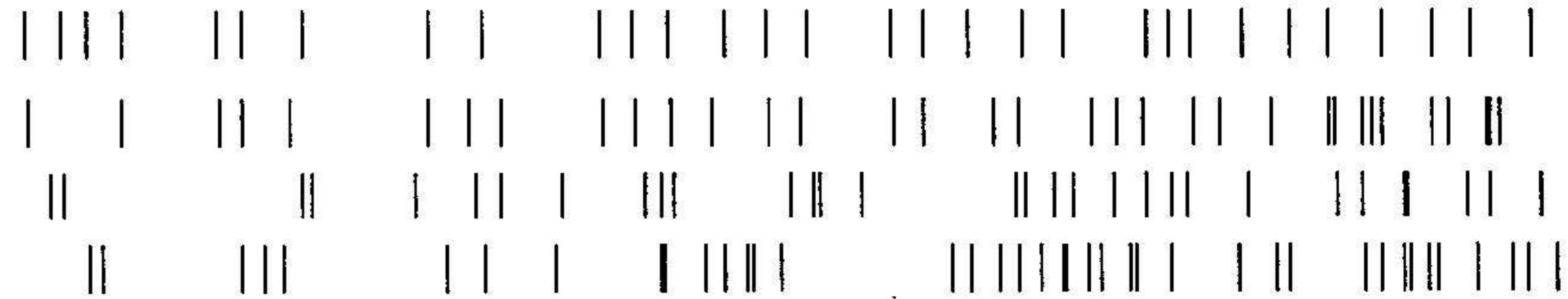
311982

200231



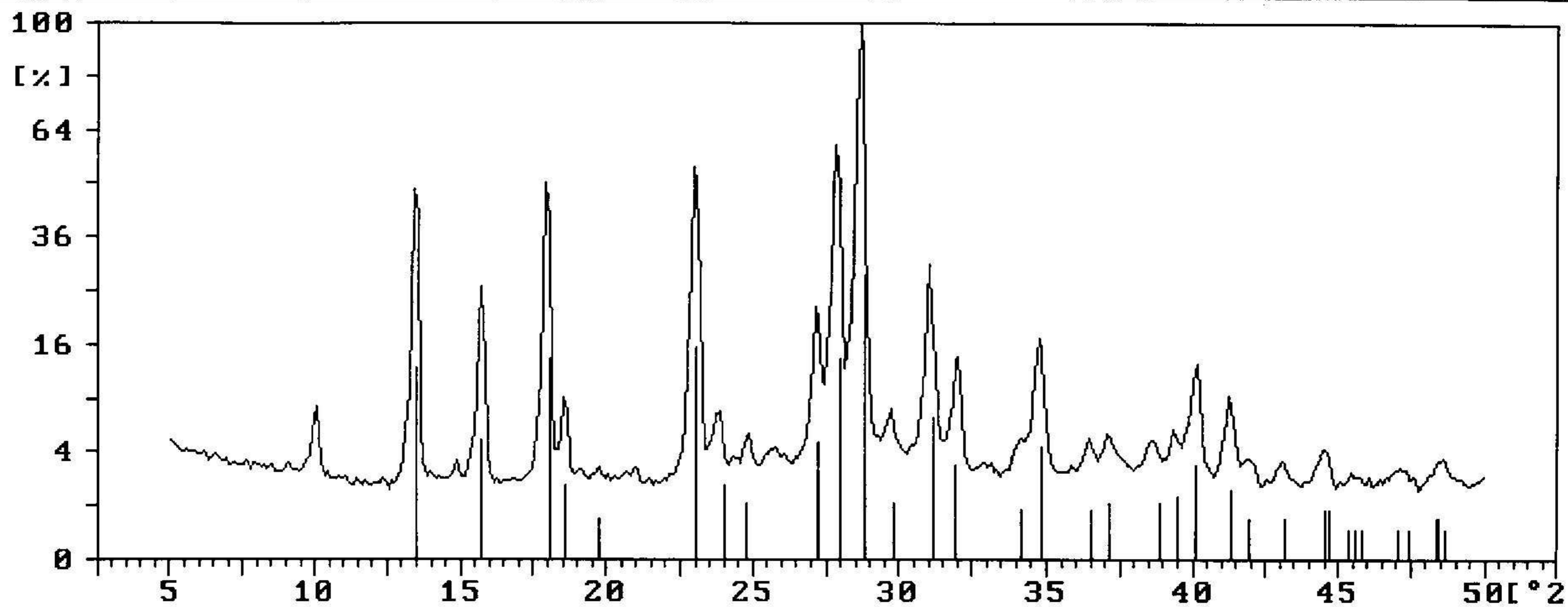


751300
311982
170541
200231



Sample identification: 281666

5-Jul-2002 11:13

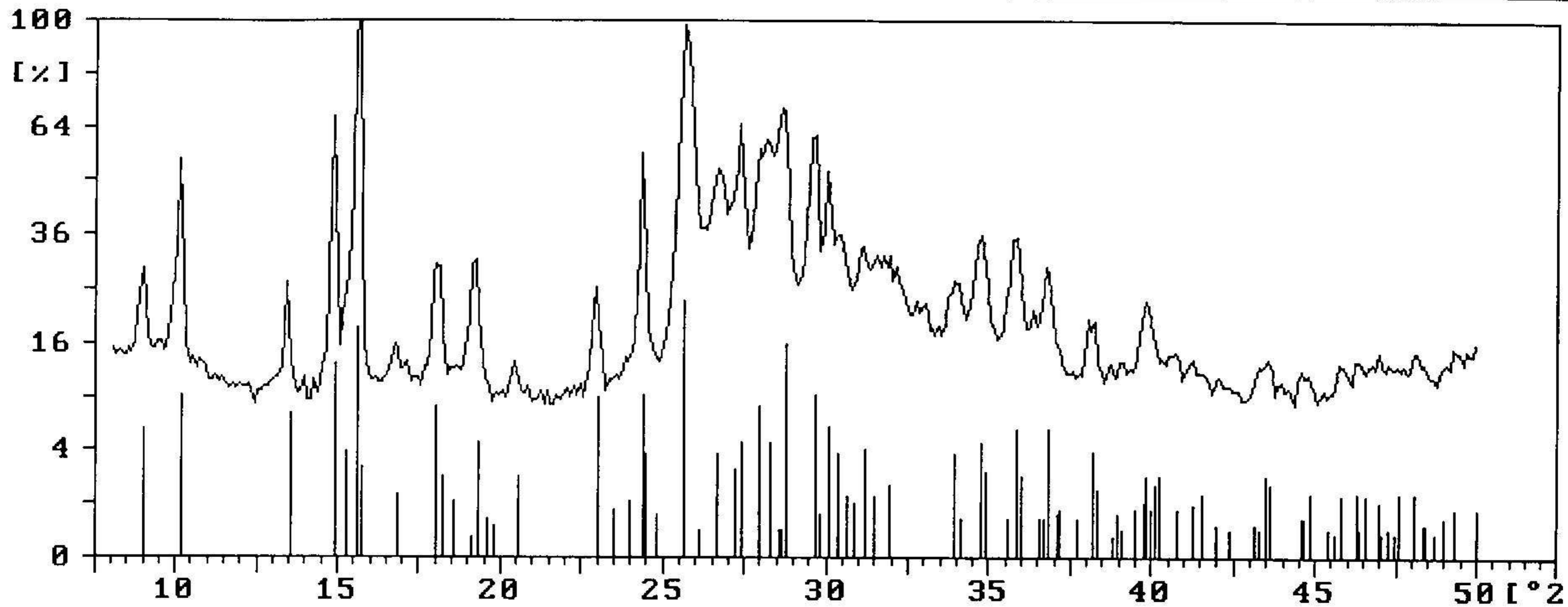


281666

311982

Sample identification: 461925

22-May-2002 10:26



461925

211518

311982

200231

