บทความวิชาการ

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะ สำหรับการประเมินภาวะการขาดสารไอโอดีนในประชากร

นวลละออ รัตนวิมานวงศ์*

บทคัดย่อ

ไอโอดีนเป็นสารอาหารที่จำเป็นต่อร่างกาย ประชากรจำนวนมากเกือบถึงหนึ่งในสามของโลกกำลังประสบปัญหาการได้รับไอโอดีนที่ไม่เพียงพอ และมีความเสี่ยงที่จะพัฒนาอาการไปสู่ภาวะการเป็นโรคขาดสารไอโอดีนในหลายประเทศ รวมทั้งประเทศไทยได้มีการส่งเสริมการบริโภคไอโอดีนในรูปแบบต่างๆ และจัดทำระบบเฝ้าระวังและติดตามผล ในการศึกษาวิทยาการระบาดมักใช้ความเข้มข้นของไอโอดีนในน้ำปัสสาวะเป็นดัชนีบ่งชี้ภาวะการขาดสารไอโอดีนในประชากร อย่างไรก็ดีพบว่าวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เป็นประจำในห้องปฏิบัติการยังมีไม่มากนัก และวิธีดังกล่าวมักต้องการผู้ทำการทดลองที่มีทักษะในทางปฏิบัติการสูง เช่น การย่อยตัวอย่างเพื่อกำจัดสารรบกวนก่อนทำการทดสอบด้วยเครื่อง spectrophotometer โดยใช้ปฏิกิริยา Sandell and Kolthoff อาศัยการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของไอโอไดด์ที่มีต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง Cerium(IV) กับ Arsenic(III) หรือใช้เครื่องมือการวิเคราะห์ขั้นสูงราคาแพงอย่าง inductively coupled plasma mass spectrometer ทำให้ยังมีปัญหาของการติดตามวัดผลที่ยังไม่เพียงพอกับความต้องการในพื้นที่ที่มีปัญหาความเสี่ยงของการขาดไอโอดีน ในบทความนี้จะนำเสนอการวิเคราะห์ข้อดีและข้อเสียในแต่ละเทคนิค สำหรับการใช้งานเพื่อประเมินภาวะการขาดสารไอโอดีนของประชากร

คำสำคัญ: ภาวะการขาดสารไอโอดีน ไอโอดีน น้ำปัสสาวะ การวิเคราะห์ไอโอดีน ปฏิกิริยา Sandell and Kolthoff reaction

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, email: nuanlaorr@swu.ac.th

Methods of Urinary Iodine Measurements: Analytical Tools for Assessment of IDD in Population

Nuanlaor Ratanawimarnwong*

ABSTRACT

Iodine is an essential element for human. Nearly a third of the global population has inadequate iodine intake and is at risk of developing iodine deficiency disorder (IDD). Most countries, including Thailand, have iodine supplementation and monitoring programs. For epidemiological studies, urinary iodine (UI) is normally used as the biomarker. However, only a few methods are currently used routinely for analysis. These methods either require qualified personnel with skills or expensive instruments. The most common method employs oxidative sample digestion to remove potential interference prior to analysis by a spectrophotometric method with Sandell and Kolthoff reaction. The reaction is based on catalytic reaction of iodide on a redox reaction between Ce(IV) and As(III). Another method often used for UI measurement is based on sophisticated instrument of inductively coupled plasma mass spectrometer. These reasons cause insufficient routine analysis in an area with adequate iodine intake. This review demonstrates some advantage and disadvantage among the methods concerning their applications for assessment of IDD in population.

Keywords: iodine deficiency disorder (IDD), iodine, urine, iodine analysis, Sandell and Kolthoff reaction

Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University

*Corresponding author, e-mail: nuanlaorr@swu.ac.th.

บทนำ

โรคขาดสารไอโอดีนเป็นปัญหาทางด้านสาธารณสุขที่สำคัญและยังคงเรื้อรังอยู่ในสังคมไทย ในปี 2552 กระทรวงสาธารณสุขได้ทำการสำรวจระดับภาวะการขาดไอโอดีนตามมาตรฐาน WHO/UNICEF/ICCIDD พบว่าทุกจังหวัดในประเทศไทยยังมีภาวะการขาดสารไอโอดีน โดยเฉพาะในหญิงตั้งครรภ์มีภาวะเป็นโรคขาดสารไอโอดีนมากถึงร้อยละ 60 ซึ่งสอดคล้องกับผลการสำรวจระดับสติปัญญา (ไอคิว) ปี พ.ศ. 2552 ของสถาบันวิจัยระบบสาธารณสุข (สวรส.) ที่พบว่าเด็กไทยมีไอคิวเฉลี่ยอยู่ที่ 91 จุด ซึ่งเป็นค่าค่อนข้างต่ำ เมื่อเทียบกับค่าเฉลี่ยที่องค์การอนามัยโลกกำหนดไว้ที่ 90-110 จุด และเมื่อเปรียบเทียบกับเด็กในประเทศที่พัฒนาแล้ว ที่มีค่าไอคิว 104 จุด ก็ยังเห็นได้ว่าเด็กไทยมีไอคิวต่ำกว่ามาก โดยสาเหตุของค่าไอคิวเฉลี่ยของเด็กไทยที่ต่ำนี้คาดว่าเกิดจากการขาดสารไอโอดีนนั่นเอง [1-4]

ไอโอดีนเป็นสารอาหารจำเป็นที่ร่างกายต้องการในปริมาณน้อยแต่ก็ขาดไม่ได้ เนื่องจากไอโอดีนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในกระบวนการการสังเคราะห์ไธรอยด์ฮอร์โมนจากต่อมไธรอยด์ ไธรอยด์ฮอร์โมนนี้มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อกระบวนการเมตาบอลิซึมต่างๆ ในร่างกาย การขาดสารไอโอดีนในหญิงตั้งครรภ์จะส่งผลกระทบต่อเด็กตั้งแต่เริ่มปฏิสนธิโดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วง 12 สัปดาห์แรก เนื่องจากการพัฒนาและเจริญเติบโตของสมองของตัวอ่อนในครรภ์และทารกแรกเกิดจำเป็นต้องรับไทรอยด์ฮอร์โมนที่เพียงพอจากมารดา และถ้าหากขาดไธรอยด์ฮอร์โมนอย่างรุนแรงก็อาจทำให้เด็กเสียชีวิตในครรภ์มารดาได้แต่ถ้าสามารถรอดชีวิตได้ เด็กจะมีพัฒนาการทางด้านสมองที่ผิดปกติ ปัญญาอ่อน เป็นโรคเอ๋อ และมีโอกาสหูหนวก เป็นใบ้ เดินไม่ได้ หรือพิการอย่างถาวร [5]

การขาดสารไอโอดีนนอกจากจะเป็นปัญหาทางด้านสาธารณสุขดังได้กล่าวมาแล้ว ยังส่งผลกระทบต่อสภาพสังคมและการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศอีกด้วย เนื่องจากขาดประชากรที่มีคุณภาพ ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีมาตรการส่งเสริมการบริโภคไอโอดีนอย่างเพียงพอให้กับประชากรทุกช่วงอายุโดยเฉพาะอย่างยิ่งในเด็กและสตรีมีครรภ์ ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อระดับการพัฒนาสติปัญญาหรือไอคิว (IQ) ของเด็ก กระทรวงสาธารณสุขจึงได้กำหนดนโยบายเกลือเสริมไอโอดีนถ้วนหน้า เพื่อคุณภาพชีวิตคนไทยและเพื่อเป็นแนวทางในการแก้ปัญหาภาวะการขาดสารไอโอดีนอย่างยั่งยืน โดยการออกกฎหมายบังคับให้มีการเสริมไอโอดีนในเกลือบริโภค น้ำปลา น้ำเกลือปรุงอาหารและผลิตภัณฑ์ปรุงรสที่ได้จากการย่อยโปรตีนของถั่วเหลือง ได้แก่ ซีอิ๊ว เต้าเจี้ยว และซอสปรุงรส มีผลบังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 31 ธันวาคม พ.ศ. 2553 เป็นต้นไป [6]

การรณรงค์ให้คนไทยหันมาบริโภคอาหารที่มีเกลือไอโอดีนนั้นได้ดำเนินการมาเป็นเวลานานจนกระทั่งมติที่ประชุมคณะรัฐมนตรี เมื่อวันที่ 27 สิงหาคม 2545 ได้กำหนดให้**วันที่ 25 มิถุนายนของทุกปีเป็นวันไอโอดีนแห่งชาติ** และกระทรวงสาธารณสุขได้มอบหมายให้กรมอนามัยจัดทำภารกิจในการป้องกันโรคขาดสารไอโอดีน และเพื่อเป็นการแก้ปัญหาอย่างยั่งยืนจะต้องมีการติดตามผลเป็นระยะเพื่อประเมินประสิทธิภาพนโยบายการส่งเสริมการบริโภคไอโอดีนโดยการสำรวจภาวะการขาดสารไอโอดีนของประชากรควบคู่อีกทางหนึ่งด้วย เพื่อจะได้แก้ปัญหาได้ทันจากปัญหาภาวะการขาดไอโอดีนในประเทศ

ระดับไอโอดีนในปัสสาวะ: ดัชนีชี้ภาวะการขาดไอโอดีน

เนื่องจากปริมาณไอโอดีนที่ร่างกายได้รับเข้าไปนั้นส่วนใหญ่จะถูกขับออกทางปัสสาวะ ดังนั้น ระดับไอโอดีนในน้ำปัสสาวะจึงเป็นดัชนีที่ดีอันหนึ่งที่ใช้สะท้อนถึงปริมาณไอโอดีนที่ร่างกายได้รับเข้าไปในแต่ละวัน อีกทั้งการเก็บตัวอย่างปัสสาวะสามารถทำได้ง่ายและสะดวกกว่าการเก็บตัวอย่างเลือดหรือซีรัม ทำให้การวัดปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะเป็นวิธีที่นิยมใช้มากกว่าวิธีอื่นๆ ในการสำรวจสภาวะการขาดสารไอโอดีนของประชากรในปี ค.ศ. 1992 การประชุมขององค์กร ICCIDD/WHO/UNICEF ได้เสนอระดับปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะที่เก็บตลอด 24 ชั่วโมง เพื่อใช้เป็นเกณฑ์มาตรฐานในการประเมินสภาวะการขาดสารไอโอดีน [7] ในรูปของค่ามัธยฐานของความเข้มข้นของไอโอดีน ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะการขาดสารไอโอดีนจำแนกโดยปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะที่เก็บตลอด 24 ชั่วโมง [7]

สภาวะการขาดสารไอโอดีน	ค่ามัธยฐานของความเข้มข้นไอโอดีนในน้ำปัสสาวะ (μg/L)	ความเร่งด่วนในการแก้ปัญหา
0 (ปกติ)	> 100	-
1 (เล็กน้อย)	50-99	จำเป็น
2 (ปานกลาง)	20-49	เร่งด่วน
3 (รุนแรง)	< 20	ทันที

ตารางที่ 1 แสดงค่าความเข้มข้นของไอโอดีนในน้ำปัสสาวะที่ใช้ระบุภาวะการขาดสารไอโอดีน ซึ่งจะเชื่อมโยงไปถึงความเร่งด่วนในการแก้ปัญหาการขาดสารไอโอดีนในประชากรเพื่อป้องกันปัญหาอื่นๆ ที่จะตามมาดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยค่าความเข้มข้นของไอโอดีนจากการสำรวจเพื่อที่ใช้ในการประเมินนี้อาจคำนวณออกมาในรูปค่าเฉลี่ยหรือค่ามัธยฐานก็ได้ แต่พบว่าในกรณีที่ใช้ค่าเฉลี่ยจะให้ผลการประเมินที่คลาดเคลื่อนได้ ถ้าในกลุ่มประชากรที่สำรวจมีการบริโภคไอโอดีนที่แตกต่างกันมาก เช่น ในหมู่บ้านหนึ่งจำนวน 10 ครัวเรือน มีครอบครัวที่ได้รับไอโอดีนสูงและอยู่ในสภาวะปกติเพียง 2 ครัวเรือน แต่พบการขาดไอโอดีนระดับปานกลางในอีก 8 ครัวเรือนที่เหลือ ค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่างจากทั้ง 10 ครัวเรือนนี้อาจมีค่าความเข้มข้นไอโอดีนอยู่ในระดับสภาวะการขาดไอโอดีนเล็กน้อย แทนที่จะเป็นการขาดปานกลางได้ ซึ่งไม่สอดคล้องกับสภาพเป็นจริง ดังนั้นค่ามัธยฐานหรือค่ากลางของข้อมูลชุดนั้นจึงเป็นค่าที่เหมาะสมมากกว่าในการนำมาใช้กำหนดสภาวะการขาดไอโอดีนในประชากร เนื่องจากจะไม่มีผลของบางตัวอย่างที่สูงหรือต่ำมากเมื่อเทียบกับประชากรส่วนใหญ่

ระดับไอโอดีนในน้ำปัสสาวะจะมีปริมาณไม่เท่ากันในปัสสาวะที่เก็บในแต่ละช่วงเวลา ดังนั้นเพื่อความถูกต้องจึงต้องวัดปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะที่เก็บตลอด 24 ชั่วโมง เนื่องจากการเก็บตัวอย่างปัสสาวะแบบนี้ไม่สะดวกสำหรับการสำรวจสภาวะการขาดสารไอโอดีนในประชากรจำนวนมาก บางกลุ่มงานจึงได้มีการเสนอให้รายงานผลเป็นอัตราส่วนระหว่างปริมาณไอโอดีนและครีเอทินีนในกรณีที่เก็บตัวอย่างปัสสาวะแบบช่วงขณะหนึ่ง [8] แต่ก็พบปัญหาของความคลาดเคลื่อนของผลที่ได้ โดยเฉพาะในพื้นที่

ประชากรอดอยาก และบริโภคโปรตีนในปริมาณน้อย [9] ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำปัสสาวะในระหว่างวัน (spot urine) สามารถใช้ในการประเมินภาวะการขาดไอโอดีนได้ในกรณีที่มีจำนวนตัวอย่างตั้งแต่ 500 ตัวอย่างขึ้นไป [10]

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์อิสระในน้ำปัสสาวะ โดยใช้หลักการโครมาโทกราฟี

ธาตุไอโอดีนในน้ำปัสสาวะสามารถแบ่งได้เป็น ไอโอดีนอิสระ (มักอยู่ในรูปของไอโอไดด์ไอออน) กับไอโอดีนที่เป็นองค์ประกอบของฮอร์โมนไทรอกซีน อย่างไรก็ดีมีรายงานว่าปริมาณธาตุไอโอดีนในน้ำปัสสาวะส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของไอโอไดด์อิสระ โดยพบเป็นจำนวนมากกว่า 90% ของปริมาณไอโอดีนทั้งหมด [11] ทำให้การประเมินความเข้มข้นของไอโอดีนสามารถวิเคราะห์จากข้อมูลปริมาณไอโอไดด์อิสระเพียงอย่างเดียวได้ ในการวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์อิสระ (I^-) ในน้ำปัสสาวะมักจะใช้วิธีการเตรียมตัวอย่างด้วยการนำไปผ่านคอลัมน์ C18 เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆ รวมไปถึงรงควัตถุที่มีสีและฮอร์โมนไทรอกซีน โดยสารดังกล่าวจะถูกจับอยู่ในคอลัมน์ สารที่จะผ่านออกมาได้จะมีเฉพาะไอออนต่างๆ และสารที่มีความเป็นขั้วสูงเท่านั้น โดยทั่วไปจะได้เป็นสารละลายใสไม่มีสีที่พร้อมจะทำการวิเคราะห์ต่อไป การวิเคราะห์ไอโอดีนอิสระที่อาศัยหลักการแยกไอโอไดด์ไอออนออกจากสารอื่นๆ ที่ปนออกมาจากคอลัมน์ C18 ได้แก่ การใช้เทคนิค liquid chromatography (LC) [12-16] ชนิดต่างๆ ทั้งที่เป็น ion chromatography (IC) [12, 13] ion-pair reverse-phase liquid chromatography [14, 15] size exclusion chromatography [16] และเทคนิค gas chromatography [17]

เทคนิค ion chromatography สามารถใช้ร่วมกับการตรวจวัดหลายประเภท ทั้งที่เป็นการตรวจวัดทางแสงและการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า โดยการตรวจวัดทางแสงสามารถทำได้โดยให้ไอโอไดด์ที่ผ่านการแยกจากคอลัมน์ IC แล้วไปเร่งปฏิกิริยา (post column reaction) ระหว่าง chloramine-T และ 4,4′-bis (dimethylamino) diphenyl methane (tetrabase) เกิดเป็นสารสีน้ำเงินของรูปออกซิไดซ์ tetrabase แล้วทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร [12]

การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าร่วมกับเทคนิค IC มักใช้เทคนิค amperometry ร่วมกับขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในปี ค.ศ. 2005 T.R.I. Cataldi และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาผลของอิเล็คโทรดสามชนิด คือ ขั้วเงิน ขั้วทอง และขั้วแพลททินัมที่มีการแปรสภาพในการวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์พบว่าอิเล็คโทรดที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไอโอไดด์ คือ ขั้วแพลททินัมที่มีการแปรสภาพ เพราะสามารถให้สัญญาณที่คงที่ดีกว่าแบบขั้วเงินและขั้วทองที่สัญญาณจะค่อยๆ ลดลงเมื่อทำการทดลองต่อเนื่องไปเรื่อยๆ

การใช้ ion-pair reverse-phase liquid chromatography [14, 15] ร่วมกับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า สามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์อิสระได้ โดยมีข้อดีกว่าการใช้ IC ทั่วไปตรงที่ใช้คอลัมน์เป็นชนิด reverse phase ซึ่งมีราคาถูกกว่า ion exchange column การแยกในเทคนิค ion-pair reverse-phase liquid chromatography นี้อาศัยหลักการเกิด ion pairing ระหว่างไอโอไดด์กับรีเอเจนท์ที่เหมาะสม มักใช้เป็นสารกลุ่ม alkyl amine สามารถทำการวิเคราะห์ทำได้รวดเร็วโดยใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 8 นาที [14] ซึ่งต่างจากเทคนิค IC ที่ใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 15 นาที [13]

เทคนิค size exclusion chromatography ได้ถูกนำมาใช้โดยการเปลี่ยนไอโอไดด์ให้อยู่ในรูปไอโอดีน แล้วนำไปผสมกับน้ำแป้ง เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอโอดีนกับน้ำแป้งในขวดวัดปริมาตร

ก่อนที่จะฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์เพื่อทำการแยกสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากรีเอเจ้นท์และสารรบกวนอื่นๆ ที่มีมาในตัวอย่าง ทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 224 นาโนเมตร [16] ผลการทดลองให้ค่าวิเคราะห์คืนกลับที่ดี อย่างไรก็ดี สัญญาณที่วัดได้มีค่าต่ำในช่วงประมาณ 0.02 absorbance unit ที่ความเข้มข้นของไอโอไดด์ 132 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟร่วมกับตัวตรวจวัดแบบ electron capture detector [17] สำหรับวิเคราะห์ไอโอไดด์อิสระในน้ำปัสสาวะทำได้โดยเปลี่ยนไอโอไดด์ให้อยู่ในรูป 2-iodiethanol แล้วทำการสกัดด้วย ethyl acetate ก่อนฉีดเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ และใช้ 1,2-dichlorobenzene เป็น internal standard โดยเติมเข้าไปในชั้นของ ethyl acetate ก่อนทำการสกัด เพื่อลดความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นจากการฉีดสารในปริมาตรระดับไมโครลิตร ทำให้ผลวิเคราะห์มีความถูกต้องมากขึ้น โดยรวมจะเห็นว่าวิธีทางโครมาโทรกราฟฟีนี้ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและแม่นยำ แต่ยังต้องทำการเตรียมตัวอย่างจากภายนอกตามด้วยทำการวิเคราะห์แยก ซึ่งใช้เวลารวมประมาณ 10 นาที อีกทั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ มีราคาค่อนข้างสูง และต้องการผู้ทำการวิเคราะห์ที่มีความชำนาญ

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์อิสระในน้ำปัสสาวะ โดยใช้ potentiometric probe

มีรายงานการตรวจวัดตัวอย่างน้ำปัสสาวะโดยตรงด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรีแบบจำเพาะเจาะจงกับไอโอไดด์ (Iodide-selective electrode, iodide-ISE) [18] โดยเสนอให้เจือจางตัวอย่างเท่านั้นสามารถใช้วิเคราะห์ตัวอย่างในช่วงความเข้มข้นของไอโอไดด์ตั้งแต่ 1×10^{-6} ถึง 1×10^{-2} โมลาร์ ใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 5 นาที เพื่อรอให้สัญญาณคงที่ก่อนบันทึกผล อย่างไรก็ดีวิธีนี้ถูกรบกวนได้ง่ายจากองค์ประกอบน้ำปัสสาวะ ซึ่งมีความหลากหลายมาก ทำให้ผลวิเคราะห์เบี่ยงเบนในทางที่มากกว่าค่าที่ได้จากการย่อยตัวอย่างก่อนวัดด้วยปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff หลายเท่า จึงไม่จัดว่าเป็นวิธีที่เหมาะสม

ขั้ว Iodide-ISE ที่มีขายอยู่ในท้องตลาดมักใช้ silver salt membrane ซึ่งให้สัญญาณที่ตอบสนองต่อไอออนลบชนิดอื่นๆ ที่ความเข้มข้นสูงได้ ผ่านการเกิดเป็นเกลือที่ไม่ละลายน้ำของซิลเวอร์โดยเฉพาะสารจำพวกเฮไลด์ และ pseudohalide ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาจึงได้มีความพยายามที่จะพัฒนา iodide selective ionophores ที่จะมีความจำเพาะกับไอโอไดด์มากขึ้น ดังที่ได้มีบทความวิชาการรวบรวมไว้ในปี 2005 [19] แต่จนถึงปัจจุบันยังไม่มีการใช้งาน Iodide-ISE ที่แพร่หลายนัก [20]

การวิเคราะห์ปริมาณไอโอดีนทั้งหมดในน้ำปัสสาวะ

การวิเคราะห์ปริมาณไอโอดีนทั้งหมดในน้ำปัสสาวะสามารถทำได้หลายวิธีเช่นกัน โดยเทคนิคที่นิยมมากที่สุดในห้องปฏิบัติการในปัจจุบัน และยังเป็นวิธีที่ WHO แนะนำสำหรับการใช้ประเมินสภาวะการขาดสารไอโอดีนในตัวอย่างน้ำปัสสาวะ [21] เป็นแบบ Batch analysis อาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง Ce(IV) กับ As(III) ที่มีไอโอไดด์เป็นคะตะลิสต์ ดังแสดงในปฏิกิริยา (1)

$$Ce(IV) + As(III) \xrightarrow{I^-} Ce(III) + As(V) \quad \text{.....(1)}$$

ปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง Ce(IV) และ As(III) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดได้ช้ามาก แต่สามารถเร่งให้เกิดได้เร็วขึ้นด้วยไอโอไดด์ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามความเข้มข้นของไอโอไดด์ที่เข้าร่วมปฏิกิริยา การตรวจวัดเริ่มจากการผสมสาร Cerium sulfate เข้ากับสารละลาย arsenic trioxide จากนั้นจะเริ่มอ่านสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของ Ce(IV) ภายหลังการเติมไอโอไดด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ Ce(IV) ที่เหลืออยู่ที่เวลาคงที่เท่ากันทุกๆ ครั้ง ทั้งเมื่อใช้ตัวอย่างและสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นไอโอไดด์ต่างๆ ซึ่งการที่ผลจะมีค่าความถูกต้องและแม่นยำดีหรือไม่ขึ้นกับความแม่นยำของเวลาที่อ่านค่าการดูดกลืนแสงนี้อย่างมาก ต้องอาศัยประสบการณ์ของผู้ทำการวัดเป็นหลัก

วิธีการวัดไอโอดีนทั้งหมดนี้ยังสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูงที่เรียกว่า Inductively couple plasma mass spectrometry (ICP-MS) โดยอาศัยหลักการวัดไอออนของธาตุไอโอดีนและใช้การวัดมวลต่อประจุของไอออน ดังนั้นตัวอย่างจะต้องผ่านกระบวนการทำให้ไอออนเหลวด้วยความร้อนสูงจากพลาสมา ก่อนเข้าสู่หน่วยตรวจวัด mass spectrometer วิธีนี้สามารถทำการตรวจวัดตัวอย่างน้ำปัสสาวะได้โดยตรงที่ระดับความเข้มข้นต่ำในช่วงหนึ่งในพันล้านส่วน (part per billion, ppb) แต่ก็ยังต้องใช้ควบคู่กับสารมาตรฐานตัวอื่น หรือที่เรียกว่า internal standard เพื่อลดผลของสัญญาณที่เกิดเนื่องมาจากสารอื่นๆ ที่มีมาในตัวอย่าง

ปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff reaction

ปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff reaction ถูกนำเสนอครั้งแรก โดย Sandell และ Kolthoff ในปี ค.ศ. 1934 [22] นิยมใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์ในตัวอย่างประเภทต่างๆ รวมถึงน้ำปัสสาวะ เนื่องจากเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่มีความไวสูง สามารถตรวจวัดที่ไอโอไดด์ปริมาณน้อยในระดับ ppb กลไกการเกิดปฏิกิริยา ได้ถูกนำเสนอไว้ในปี ค.ศ. 1696 โดย Rodriguez และ Pardue [23] และในปี ค.ศ. 2000 [24] ได้ศึกษาสภาวะการทดลองที่จะทำให้ปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order reaction) ซึ่งที่สภาวะดังกล่าวจะทำให้การวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์เป็นไปได้อย่างถูกต้อง [25] โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ Ce(IV) กับเวลาที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$[Ce^{IV}] = [Ce^{IV}]_0 e^{-kt} \quad \text{.....(2)}$$

เมื่อ $[Ce^{IV}]_0$ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Ce(IV) ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา

$[Ce^{IV}]_t$ คือ ความเข้มข้นของ Ce(IV) ที่มีอยู่ ณ เวลา t

k คือ ค่าคงที่ปฏิกิริยา pseudo-first order ซึ่งจะเท่ากับ $k_{uncatalysed} + k_{catalysed}[I^-]$

จากสมการที่ 1 สามารถปรับให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$-\ln[Ce^{IV}]_t = -\ln[Ce^{IV}]_0 + tk_{uncatalysed} + tk_{catalysed}[I^-] \quad \text{.....(3)}$$

หรือจาก Beer's law ($A = \varepsilon b[Ce^{IV}]t$) สามารถปรับสมการที่ใหม่ได้ดังนี้

$$-\ln[A]_t = -\ln[A]_0 + tk_{uncatalysed} + tk_{catalysed}[I^-] \quad \text{.....(4)}$$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสงของ Ce^{IV} จากความสัมพันธ์ข้างต้นสามารถสร้างกราฟมาตรฐานได้ 2 วิธีด้วยกัน คือ

1. สร้างจากความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ปฏิกิริยา (k) กับ ความเข้มข้นของไอโอไดด์
2. สร้างจากความสัมพันธ์ระหว่างลอกการิทึมของค่าการดูดกลืนที่เวลาคงที่ ($-\ln A_t$) กับความเข้มข้นของไอโอไดด์

หลักการวัดแบบนี้ถูกนำเสนอสำหรับการวัดไอโอไดด์ปริมาณน้อยๆโดยไม่ระบุว่าในตัวอย่างอะไร เมื่อใช้หลักการ Sandell และ Kolthoff เพื่อวัดระดับไอโอดีนในปัสสาวะนั้น ในการวิเคราะห์จำเป็นที่จะต้องย่อยปัสสาวะเพื่อทำลายสารอินทรีย์ในตัวอย่างที่จะส่งผลรบกวนปฏิกิริยาการวิเคราะห์ก่อน

การย่อยตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff reaction

การย่อยตัวอย่างน้ำปัสสาวะก่อนการวิเคราะห์ปริมาณไอโอดีนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงในสภาวะด่าง การย่อยตัวอย่างด้วยกรด และการใช้สารออกซิไดซ์ในปี ค.ศ. 1971 Mantel [26] ได้เสนอวิธีการเตรียมตัวอย่างโดยการตกตะกอนโปรตีนด้วย $ZnSO_4$ แล้วนำมาเติม KOH ที่มากเกินพอก่อนที่จะนำไประเหยแห้งที่อุณหภูมิ 85-95 องศาเซลเซียส และเผาในเตาอบที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงครึ่ง จากนั้นนำเถ้าที่ได้มาละลายในสารละลายกรด HCl เจือจาง เพื่อที่จะนำไอโอดีนที่ละลายออกมาไปทำการวิเคราะห์ต่อด้วยปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff

การย่อยตัวอย่างด้วยสารละลายกรดสามารถทำได้หลายแบบ แต่การย่อยแบบนี้ต้องใช้ด้วยความระมัดระวัง เพราะอาจทำให้สูญเสียไอโอดีนบางส่วนไปได้ เนื่องจากไอโอไดด์ในสภาวะกรดสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นไอโอดีน (I_2) ได้ โดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ ซึ่ง I_2 ระเหยได้ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมา Zak และคณะ [27] ได้พัฒนาวิธีการย่อยน้ำปัสสาวะโดยใช้กรดคลอริก ($HClO_3$) เนื่องจากสามารถเปลี่ยนไอโอไดด์ไปอยู่ในรูปไอโอเดตที่เสถียรกว่าได้อย่างรวดเร็ว แต่กรดคลอริกไม่มีขายในท้องตลาด ต้องเตรียมขึ้นใช้เองในห้องปฏิบัติการ โดยการเติม perchloric acid ($HClO_4$) เข้มข้น 70%(v/v) ลงในสารละลาย $KClO_3$ จะเกิดตะกอนสีขาวของ $KClO_4$ ขึ้น ตั้งทิ้งไว้ข้ามคืนในตู้เย็นก่อนที่จะกรองเอาของแข็งออก เก็บเฉพาะส่วนของสารละลายที่เป็นกรดคลอริกไว้ใช้ในการย่อยต่อไป วิธีการย่อยด้วยกรดคลอริกจะทำได้โดยการนำสารละลายผสมระหว่างตัวอย่างน้ำปัสสาวะกับกรดคลอริกที่เตรียมได้ที่อัตราส่วน 1:3 มาผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นานถึง 50 ถึง 60 นาทีในตู้ดูดควัน ก่อนที่จะนำมาปรับปริมาตรอีกครั้ง แล้วจึงทำการเติมคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ Ce(IV)- As(III) ลงไป [12]

เนื่องจากการเตรียมกรดคลอริกค่อนข้างที่จะยุ่งยาก และ $KClO_3$ ที่เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมก็เป็นสารที่ระเบิดได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก อีกทั้งในการย่อยด้วยกรดคลอริกนั้นจะเกิดแก๊สคลอรีนปริมาณมาก ซึ่งแก๊สคลอรีนนี้เป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง อาจทำอันตรายต่อผู้ทำการทดลอง จึงต้องทำการ

ย่อยในตู้ดูดควันเสมอ จึงได้มีการพัฒนาใช้สารเคมีชนิดอื่นในการย่อยเพื่อให้มีความปลอดภัยมากขึ้น ซึ่งสารที่ได้รับการยอมรับว่าสามารถนำมาใช้ทดแทนกรดคลอริก คือ ammonium persulfate [28, 29] โดยการย่อยจะผ่านการเกิดปฏิกิริยาการเกิด radical ของ persulfate [28] ดังสมการ

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ SO_4^{-} \quad \text{.....(5)}$$

$$SO_4^{-} + 2\text{-}\ H_2O \rightarrow H_2SO_4^{-} + HO^{\circ} \quad \text{.....(6)}$$

$$2\ HO^{\circ} \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2 \quad \text{.....(7)}$$

ในการย่อยจะใช้ตัวอย่างน้ำปัสสาวะต่อสารละลาย ammonium persulfate เข้มข้น 1 โมลาร์ ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 1:5 แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 91-95 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที จากการเปรียบเทียบวิธีการย่อยด้วย ammonium persulfate กับกรดคลอริก ในตัวอย่างน้ำปัสสาวะของผู้มีร่างกายแข็งแรงเพศชาย-หญิง อายุ 6 ถึง 79 ปี จำนวน 110 ตัวอย่าง พบว่าได้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน (จาก Pearson's correlation ได้ค่า r = 0.994) [29]

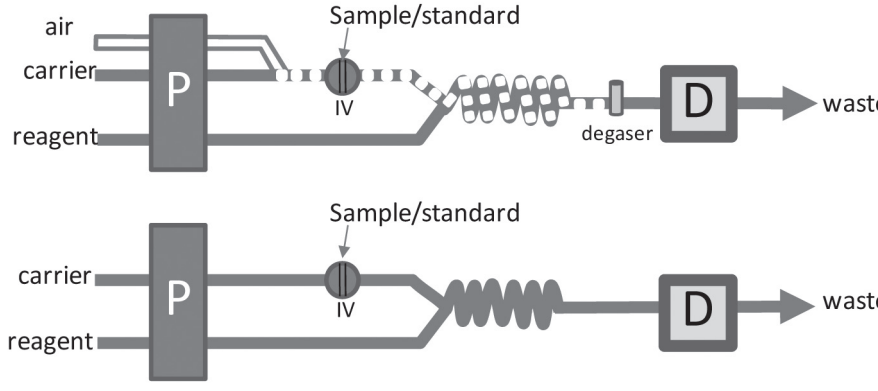
ในปี ค.ศ. 2004 Fallouch และคณะ [30] ได้ทดสอบการย่อยตัวอย่างด้วยกรดผสม HNO_3-HCl โดยใช้สภาวะการย่อยที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที แต่วิธีนี้ไม่ประสบความสำเร็จนัก เนื่องจากพบว่าในบางตัวอย่างสารละลายยังมีสีเหลืองอ่อนเหลืออยู่ ซึ่งจะรบกวนการวิเคราะห์ที่ได้ โดยจะได้ผลที่ต่ำกว่าค่าจริง

ระบบวิเคราะห์ที่ใช้ร่วมกับปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff

จากวิธีการย่อยตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ดังที่ได้กล่าวมาจะเห็นว่าไม่สะดวก ใช้เวลานาน และมีโอกาสของความผิดพลาดจาก operational error สูง ทั้งโดยความผิดพลาดนั้นอาจเกิดได้จากทั้งในขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างและขั้นตอนของการวิเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff เนื่องจากต้องทำการอ่านค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาคงที่ดังได้กล่าวมาแล้ว ทำให้มีผู้สนใจพัฒนาระบบสำหรับวิเคราะห์ไอโอดีนในน้ำปัสสาวะ ซึ่งใช้ปฏิกิริยาเดียวกันกับ Batch analysis ให้เป็นแบบอัตโนมัติโดยอาศัยเทคนิคการไหลของสารละลายในระบบปิด

Air segmented flow analyzer (SFA) โดยบริษัท Technicon Instruments Corp. [31] เป็นระบบวิเคราะห์แบบอัตโนมัติ โดยอาศัยหลักการของการผสมสารในท่อลำเลียงก่อนเข้าหน่วยตรวจวัด ระบบ SFA อย่างง่ายแสดงดังรูปที่ 1 (บน) ลักษณะเด่นที่สำคัญของระบบนี้ คือ การแทรกท่อนอากาศเข้าไประหว่างสารละลายทำให้การผสมสารในระบบนี้มีลักษณะคล้ายการแบ่งของผสมออกเป็นส่วนย่อยๆ ในแต่ละท่อนของสารละลายนั่นเอง ระบบ SFA ได้ถูกนำมาปรับใช้ร่วมกับอุปกรณ์ dialysis แทนการย่อยน้ำปัสสาวะ [32] โดยการปรับค่าความเป็นกรดด่างของตัวอย่างด้วยกรด HCl เข้มข้น (2 หยดต่อตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร) ก่อนฉีดเข้าสู่ระบบโดยตรง โดยไม่ต้องทำการย่อยตัวอย่างก่อน ท่อนของตัวอย่างจะไหลผ่านท่อไปสู่อุปกรณ์ dialysis ซึ่งมีเยื่อเลือกผ่านกั้นระหว่างสารละลาย 2 กระแส คือ สารละลายตัวให้ (donor stream) และสารละลายตัวรับ (acceptor stream) ตัวอย่างจะไหลมากับ donor stream เมื่อเคลื่อนที่มาถึงภายใน dialysis unit นี้ ไอโอไดด์และไอออนอื่นๆ ที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของเยื่อเลือกผ่านจะแพร่

จาก donor stream เข้าสู่ acceptor stream ในขั้นตอนนี้จะเป็นการช่วยลดผลรบกวนจากองค์ประกอบในตัวอย่างที่จะแพร่ไปสู่ acceptor stream เพราะสารอินทรีย์ต่างๆ ที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถแพร่ผ่านรูพรุนได้ จากนั้น acceptor stream จะเคลื่อนที่ไปผสมกับคู่รีดอกซ์ Ce(IV)-As(III) เกิดปฏิกิริยาก่อนเข้าสู่ตัวตรวจวัดต่อไป ระบบการวิเคราะห์ SFA นี้ ใช้กันอย่างแพร่หลายและเป็นที่ยอมรับในขณะหนึ่ง เนื่องจากสามารถทำการวิเคราะห์ได้อย่างสะดวกและรวดเร็ว จนกระทั่งต่อมาในปี 1990 ได้มีรายงานวิจัยแสดงว่าวิธีการใช้ dialysis unit ดังกล่าวจะทำให้มีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นได้ เนื่องจาก Thiocyanate ion และ ascorbic acid ที่มีในตัวอย่างปัสสาวะสามารถแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านมารบกวนปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff ส่งผลให้ได้ค่าความเข้มข้นของไอโอดีนที่สูงกว่าความเป็นจริงมาก [33]



รูปที่ 1 เปรียบเทียบระบบอย่างง่ายของเทคนิค SFA (บน) และ FIA (ล่าง)
P: peristaltic pump, IV: injection valve, D: detector

ระบบ Flow Injection Analysis (FIA) [34] เป็นเทคนิคการไหลที่มีการพัฒนาต่อมาจากระบบ SFA เสนอครั้งแรกโดย Ruzicka และ Hansen ในปี 1978 ระบบ FIA นี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับระบบ SFA มาก แตกต่างกันเฉพาะระบบ FIA ไม่มีท่อนอากาศแทรกระหว่างสารละลาย ทำให้ไม่ต้องใช้อุปกรณ์ในการกำจัดท่อนอากาศก่อนที่จะเข้าสู่ระบบตรวจวัดระบบ FIA อย่างง่าย แสดงดังรูปที่ 1 (ล่าง) ต่อมามีการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะเช่นกัน โดยกลุ่มของ Nacapricha และคณะ [35-36] นำตัวอย่างปัสสาวะที่ผ่านการย่อยด้วยกรดคลอริกจากภายนอกก่อนนำมาฉีดเข้าสู่ระบบ FIA โดยได้ทำการปรับลดอัตราส่วนของตัวอย่างต่อกรดคลอริกเป็น 1:1 เพื่อลดการใช้กรดคลอริกลง และทำการตรวจวัดทางจลนศาสตร์ด้วยปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff 2 วิธี คือ Continuous และ Stopped mode เทคนิคการวิเคราะห์นี้มีความสะดวก รวดเร็ว และมีความแม่นยำมากขึ้น แต่ยังต้องมีขั้นตอนการย่อยตัวอย่างปัสสาวะด้วยกรดคลอริกอยู่ จึงเป็นเพียงระบบการวิเคราะห์แบบกึ่งอัตโนมัติเท่านั้น

Yaping และคณะ [37] เสนอระบบ FIA ที่สามารถย่อยตัวอย่างภายในระบบวิเคราะห์ โดยใช้สารละลายผสม $KMnO_4$-$K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4 ในการย่อย นอกจากนี้ยังได้เพิ่มการใช้ Mn^{2+} เข้าไปในระบบเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาของไอโอไดด์ โดยพบว่า Mn^{2+} ที่เติมเข้าไปนี้มีความจำเป็น เพราะถ้าไม่มีจะทำให้ผลวิเคราะห์สูงกว่าค่าจริง ระบบวิเคราะห์นี้ให้ค่าการวิเคราะห์คืนกลับที่ดี และผลวิเคราะห์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับ

วิธีการเผาตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff อย่างไรก็ดีวิธีการนี้ยังไม่ได้มีผู้นำไปใช้อย่างแพร่หลายนัก

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไอโอไดด์อิสระในน้ำปัสสาวะ โดยใช้เทคนิค ICP-MS

ถึงแม้ว่าธาตุไอโอดีนจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงมากกว่า 10eV ในการทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน และมีปริมาณการแตกตัวที่ไม่มากนัก (ประมาณ 25% ที่สภาวะปกติของพลาสมา) แต่การใช้เครื่อง ICPMS ก็สามารถวิเคราะห์ไอโอดีนที่ระดับความเข้มข้นต่ำๆ ได้ดี ทำให้เมื่อนำเทคนิค ICP-MS มาใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำปัสสาวะจะมีข้อดีที่เหนือกว่าวิธีอื่น คือ มีความไวสูง เตรียมตัวอย่างง่ายด้วยการเจือจาง ใช้ตัวอย่างน้อย (ระดับไมโครลิตร) และรู้ผลเร็วภายใน 2 นาที นอกจากนี้ยังไม่มีปัญหาเรื่อง spectral interference ทำให้การประเมินผลทำได้ง่าย โดยการวัดที่ mass/charge เท่ากับ 127 ได้โดยตรง ในปี 1990 Allain และคณะ [38] เสนอวิธีการวิเคราะห์ โดยการเจือจางตัวอย่าง 10 เท่าด้วยสารละลายกรด HNO_3 เจือจางที่มี europium เข้มข้น 25 μg/l เป็น internal standard ละลายอยู่ วิธีการนี้สามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้งในตัวอย่างน้ำปัสสาวะและตัวอย่างซีรัมในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0 ถึง 400 μg/l อย่างไรก็ดีมีรายงานแสดงว่าเมื่อตัวอย่างอยู่ในสภาวะที่เป็นกรดจะส่งผลให้สัญญาณที่ได้ไม่คงที่ และมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นเมื่อทำการวิเคราะห์ซ้ำตัวอย่างเดิม ทั้งนี้เนื่องจากการเกิด HI หรือ I_2 ตกค้างใน spray chamber ซึ่งสารทั้งสองตัวนี้ระเหยเป็นไอได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ระเหยเข้าไปในส่วนของพลาสมาได้

ต่อมาในปี 1996 Polluzzi และคณะ [39] ได้เสนอทำวิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-MS โดยใช้ internal standard 2 ชนิด คือ indium ในสภาวะกรด และ rhodium ในสภาวะเบส ทำการทดลองร่วมกับระบบ FIA โดยให้ตัวอย่างเข้าไปผสมกับสารละลายที่ใช้ในการเจือจางที่มีสารละลาย internal standard ละลายอยู่ ก่อนที่จะเข้าสู่ spray chamber ผลการทดลองได้ค่าที่คงที่โดยไม่พบการเกิดปัญหาของสัญญาณไม่คงที่ดังกล่าวในสภาวะกรดที่ใช้ในการทดลอง (0.65% m/m HNO_3) และจากการเปรียบเทียบ internal standard ทั้งสองให้ผลการทดลองที่ไม่แตกต่างกัน

ในการตรวจวัดด้วยเครื่อง mass spectrometry วิธีการทำ isotope dilution เป็นวิธีการวิเคราะห์สารที่ให้ค่าที่ถูกต้อง เพราะสามารถใช้ในการแก้ปัญหาการหายไปของสารที่วิเคราะห์ระหว่างการตรวจวัดผลรบกวนองค์ประกอบในตัวอย่างเอง และ instrumental drift สำหรับไอโอดีนเป็นธาตุที่มีไอโซโทปเดียว ที่น้ำหนัก 127 amu (atomic mass unit, ^{127}I) ในการทำ isotope dilution จึงต้องใช้ ^{129}I ที่ได้มาจากการสลายตัวของธาตุ uranium หรือ plutonium วิธีการตรวจวัดเริ่มจากการเจือจางตัวอย่างในสารละลายแอมโมเนียที่บรรจุ ^{129}I อยู่ [38] การวิเคราะห์ผลจะใช้อัตราส่วนของสัญญาณ $^{129}I/^{127}I$ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับจำนวนโมลของ ^{127}I และ ^{129}I [40] ดังสมการ

$$R \cdot f = \frac{n_s \cdot a_s^{129}}{n_s \cdot a_s^{127} + n_u \cdot a_u^{127}} \quad \text{.....(8)}$$

เมื่อ R = อัตราส่วนของสัญญาณ $^{129}I/^{127}I$

f = mass bias factor

n_s และ n_u คือ จำนวนโมลของไอโอดีนในสารละลายที่เติมเข้าไป และในตัวอย่าง ตามลำดับ

a_s^{127}, a_s^{129}, a_u^{127}, a_u^{129} คือ isotopic abundance ของไอโอดีนในสารละลายที่เติมเข้าไป และในตัวอย่าง ตามลำดับ

ปรับสมการที่ 8 โดยตั้งสมมติฐานว่า a_u^{127} = 100% จะได้ดังสมการที่ 9

$$n_u = \frac{n_s}{100} \cdot \left(\frac{a_s^{129}}{R \cdot f} - a_s^{127} \right) \quad \text{.....(9)}$$

วิธีการวิเคราะห์ด้วย isotope dilution ด้วย ^{129}I นี้ จำเป็นต้องทำ background correction เพิ่มเติมขึ้นมา เนื่องจากที่ mass 129 จะมี spectral interference ของ ^{129}Xe ที่ปนมากับอาร์กอนแก๊ส แก้ปัญหาได้โดยหักสัญญาณแบลงค์กับสารละลายแอมโมเนียที่ใช้เป็นตัวทำละลายทุกครั้งก่อนคำนวณผล

สรุป

การขาดสารไอโอดีนในประเทศไทยเป็นปัญหาสาธารณสุขมาอย่างยาวนาน และยังพบอยู่ในปัจจุบัน เป็นที่ยอมรับกันทั่วโลกว่าวิธีการแก้ปัญหาขาดสารไอโอดีนได้อย่างทั่วถึง คือ รณรงค์ให้ทุกครัวเรือนบริโภคเกลือเสริมไอโอดีนและการติดตามและประเมินผลอย่างใกล้ชิด ในการประเมินผลนี้ การใช้ปริมาณไอโอดีนในน้ำปัสสาวะเป็นตัวชี้วัดที่เหมาะสมและยอมรับทางด้านระบาดวิทยา

จากวิธีการวิเคราะห์ไอโอดีนในน้ำปัสสาวะที่ได้กล่าวมาจะเห็นได้ว่าวิธีการส่วนใหญ่สามารถใช้งานได้ดี สามารถวิเคราะห์ไอโอดีนปริมาณน้อยได้ถึงความเข้มข้นที่ต่ำกว่า 20 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดในการประเมินผลภาวะการขาดไอโอดีน ในการเลือกใช้วิธีวิเคราะห์ต่างๆ สามารถเลือกได้จากคุณลักษณะของแต่ละวิธีที่แตกต่างกันไป เช่น ราคา เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ และอุปกรณ์ที่มีในห้องปฏิบัติการ อย่างไรก็ตาม วิธีที่มีการใช้งานแพร่หลายมากที่สุด ได้แก่ การใช้ปฏิกิริยา Sandell-Kolthoff ซึ่งยังต้องการขั้นตอนของการย่อยตัวอย่างก่อนการตรวจวัดด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ในการย่อยนี้ได้มีการใช้ ammonium persulfate แทนกรดคลอริก เพื่อความสะดวกและปลอดภัยมากขึ้น ระบบการวิเคราะห์แบบอัตโนมัติและกึ่งอัตโนมัติด้วยระบบ SFA และ FIA ช่วยให้การวิเคราะห์รวดเร็วมากขึ้น เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมาก

ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง เทคนิค ICP-MS เป็นเทคนิคที่มีการนำมาใช้มากกว่าวิธีอื่น โดยให้ผลวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องสูงและเตรียมตัวอย่างได้ง่าย แต่การใช้เทคนิค ICP-MS นี้มีค่าใช้จ่ายสูง และต้องการผู้ที่ชำนาญในการวิเคราะห์ จึงไม่เหมาะกับการวิเคราะห์ในระดับท้องถิ่นในพื้นที่ห่างไกล ดังนั้น การพัฒนาวิธีการเตรียมตัวอย่างและวิธีการวิเคราะห์เพื่อการตรวจวัดปริมาณไอโอดีนในกรณีดังกล่าวยังเป็นที่ต้องการ และคาดว่าจะมีงานวิจัยในด้านนี้ออกมาอีกเป็นจำนวนมากในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

1. ข่าวงานแถลงข่าวของกระทรวงสาธารณสุข เรื่อง เพิ่มไอโอดีน เพิ่มไอคิว 1. ได้จาก http://www.moph.go.th. 10 ตุลาคม 2553.
2. ไพศาล ลิ้มสถิตย์. 2554. การแก้ปัญหาภาวะขาดสารไอโอดีนของไทย (ตอนที่ 1). นิตยสารหมอชาวบ้าน เล่มที่ 383.
3. กรมอนามัยเปิดมาตรการเชิงรุก รณรงค์เพิ่มไอโอดีน เพิ่มไอคิว. สยามรัฐ. 12 พฤศจิกายน 2553. ได้จาก http://www.hiso.or.th/hiso/ghealth/newsx2187.php. 23 เมษายน 2555.
4. ชลทิศ อุไรฤกษ์กุล. Thyroid Hormone & Iodine Deficiency. ได้จาก http://hph4.anamai.moph.go.th/data/cat9/thyroid.pdf. 23 เมษายน 2555.
5. แสงโสม สีนะวัฒน์. โรคขาดสารไอโอดีนในประเทศไทย. Fact sheet กรมอนามัย ได้จาก http://advisor.anamai. moph.go.th/factsheet/nutri1-4.htm. 23 เมษายน 2555.
6. จุรีรัตน์ ห่อเกียรติ. 2011. บทบาทของ อย. และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องในการป้องกันและแก้ไขปัญหาโรคขาดสารไอโอดีน. *FDA Journal:* 4-8.
7. Dunn, J. T. 1993. Techniques for Measuring Urinary Iodine-An Update. *IDD newsletter.* Vol. 9. ได้จาก http://www.iccidd.org/media/IDD%20Newsletter/1991-2006/idd1193.htm# Techniques. 23 เมษายน 2555.
8. Furnee, C. A., Haar, F., West, C. E., and Hautvast, J. G. A. J. 1994. A Critical Appraisal of Goiter Assessment and Ratio of Urinary Iodine to Creatinine for Evaluating Iodine Status. *American Journal of Clinical Nutrition* 59: 1415-1417.
9. Bourdoux, P. P. Measurement of Iodine in the Assessment of Iodine Deficiency. 1988. *IDD Newsletter* 4: 8-12.
10. Vejbjerg, P., Knudsen, N., Perrild, H., Laurberg, P., and Andersen, S. 2009. Estimation of Iodine Intake from Various Urinary Iodine Measurements in Population Studies. *Thyroid* 19: 1281-1286.
11. Abraham, G. E. 2005. Iodine: The Universal Nutrient. *Townsend Letter :* 85-88.
12. Buchbeger, W., and Winsauer, K. 1985. Determination of Traces of Iodide in Serum and Urine by Ion Chromatography. *Mikrochimica Acta* 3: 374.
13. Cataldi, T. R. I., Rubino, A., Laviola, M. C., and Ciriello R. 2005. Comparison of Silver, Gold and Modified Platinum Electrode for the Electrochemical Detection of Iodide in Urine Samples Following Ion Chromatography. *Journal of Chromatography B* 827: 224-231.
14. Rendl, J., Seybold, S., and Börner, W. 1994. Urinary Iodide Determined by Paired-ion Reverse-phase HPLC with Electrothermal Detection. *Clinical Chemistry* 40: 908-913.
15. Odink, J., Bogaards, J. J. P., and Sandman, H. 1988. Extraction of Iodine in 24-h Urine as Determined by Ion-pair Reverse-phase Liquid Chromatography with Electrothermal Detection. *Journal Chromatography* 431: 309.

16. Li, H., Chen, F., and Xu, X. 2001. Determination of Iodide in Seawater and Urine by Size Exclusion Chromatography with Iodine-starch Complex. *Journal of Chromatography A* 918: 335.
17. Buchberger, W., and Huebauer, U. 1989. Selective Determination of Bromide and Iodide in Serum and Urine by Gas Chromatography. *Mikrochimica Acta* 3: 137.
18. Yabu, Y., Miyai, K., Hayashizaki, S., Endo, Y., Hata, N., Iijima, Y., and Fushimi, R. 1986. Measurement of Iodide in Urine Using the Iodide-selective Ion Electrode. *Endocrinological Japonica* 33: 905-911.
19. Yabu, Y., Miyai, K., Endo, Y., Hata, N., Iijima, Y., Hayashizaki, S., Fushimi, R., Harada, T., Nose, O., Kobayashi, A., Matsuzuka, F., and Kuma, K. 1988. Urinary Iodide Excretion Measured with an Iodide-Selective Ion Electrode: Studies on Normal Subjects of Varying Ages and Patients with Thyroid Diseases. *Endocrinolology Japonica* 35: 391-398.
20. Shelor, C. P., and Dasgupta, P. K. 2011. Review of Analytical Methods for the Quantification of Iodine in Complex Matrices. *Analytical Chimica Acta* 702: 16-36.
21. ICCIDD, WHO, UNICEF. 2001. Assessment of Iodine Deficiency Disorders and Monitoring their Elimination. A Guide for Programme Manager. 2nd Edition. Geneva. WHO Press.
22. Sandell, E. B., and Kolthoff, I. M. 1934. Chronometric Catalytic Method for the Determination of Micro Quantities of Iodine. *Journal of the American Chemical Society* 56: 1426.
23. Rodriguez, P. A., and Pardue, H. L. 1969. Kinetics of the Iodide-catalyzed Reaction between Cerium(IV) and Arsenic(III) in Sulfuric Acid Medium. *Analytical Chemistry* 41: 1369.
24. Tongkaew, P. 2000. Kinetics of Iodide Catalyzed Reaction Between Cerium(IV) and Arsenic(III) in Sulfuric Acid. Master Thesis at Mahidol University. Bangkok. Mahidol University.
25. Choengchan, N., Lukkanakul, K., Ratanawimarnwong, N., Waiyawat, W., Wilairat, W., and Nacapricha, D. 2003. Use of Pseudo-first Order Kinetics in Flow Injection for Determination of Trace Inorganic Iodine. *Analytical Chimica Acta* 499: 115-122.
26. Mantel, M. 1971. Improvement Method for the Determination of Iodine in Urine. *Clinical Chimica Acta* 33: 39-44.
27. Zak, B., Willard, H. H., Myers, G. B., and Boyle, A. J. 1952. Chloric Acid Method for Determination of Protein-Bound Iodine. *Analytical Chemistry* 24: 1345-1348.
28. Pino, S., Fang, S., and Braverman, L. E. 1998. Ammonium Persulfate: A New and Safe Method for Measuring Urinary Iodine by Ammonium Persulfate Oxidation. *Experimental and Clinical Endocrinology Diabetes* 106: S22.
29. Pino, S., Fang, S., and Braverman, L. E. 1996. Ammonium Persulfate: A Safe Alternative Oxidizing Reagent for Measuring Urinary Iodine. *Clinical Chemistry* 42: 239.

30. Fallouch, S., Lejeune, P., Barbaria, J., Carayon, P., and Mallet, B. 2004. Urinary Iodine Analysis: An Alternative Method for Digestion of Urine Samples. *Clinical Chemistry* 50: 780-781.
31. Seal Analytical Ltd. The Technicon AutoAnalyzer II (AAII). ได้จาก http://www.seal-analytical.com/Products/AutoAnalyzerII/tabid/108/Default.aspx. 23 เมษายน 2555.
32. Garry, P. J., Lashley, D. W., and Owen, G. M. 1973. Automated Measurement of Urinary Iodine. *Clinical Chemistry* 19: 950-953.
33. May, W., Wu, D., Eastman, C., Bourdoux, P., and Maberly, G. 1990. Evaluation of Automated Urinary Iodine Methods: Problems of Interfering Substances Identified. *Clinical Chemistry* 36: 865-869.
34. Ruzicka, J., and Hansen, E. H. 1988. Flow Injection Analysis, Vol. 62. New York. John Wiley & Sons.
35. Nacapricha, D., Muangkaew, S., Ratanawimarnwong, N., Shiowatana, J., and Grudpan, K. 2001. Continuous and Stopped Flow Injection for Catalytic Determination of Total Iodine in Urine. *The Analyst* 126: 121-126.
36. Nacapricha, D., Ratanawimarnwong, N., Suwannachoat, S., Wilairat, P., Shiowatana, and J., and Grudpan, K. 2001. Kinetic Determination of Iodine in Urine Using Stopped-Flow Injection. *Anaytical Science* 17: i33-i36.
37. Yaping, Z., Dongxin, Y., Jixiang, C., Tianshiu, L., and Huiqin, C. 1996. Spectrophotometric Determination of Urinary Iodine by Flow-Injection-Analysis with On-line Catalytic Digestion. *Clinical Chemistry* 42: 2021-2027.
38. Allain, P., Mauras, Y., Douge, C., and Jaunault, L. 1990. Determination of Iodine and Bromine in Plasma and Urine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *The Analyst.* 115: 813-815.
39. Poluzzi, V., Cavalchi, B., Mazzoli, A., Alberini, G., Lutman, A., Coan, P., Ciani, I., Trentini, P., Ascanelli, M., and Davoli, V. 1996. Comparison of Two Different Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Procedures and High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection in the Determination of Iodine in Urine. *Journal of the American Chemical Society* 11: 731-734.
40. Haldimann, M., Zimmerli, B., Als, C., and Gerber, H. 1998. Direct Determination of Urinary Iodine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Isotope Dilution with Iodine-129. *Clinical Chemistry* 44: 817-824.

ได้รับบทความวันที่ 24 เมษายน 2555
ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 20 มิถุนายน 2555