

全自动碘分析仪测定低、中浓度水碘的方法学评价

刘海杰 杨芳 郭瑞娟 黄居梅 刘源 王欣 张雪

山东省地方病防治研究所中心实验室, 济南 250014

通信作者: 刘海杰, Email: lhj85218@163.com, 电话: 0531-88569617

【摘要】 目的 评价全自动碘分析仪测定低、中浓度水碘方法(以下简称本方法)的可行性。**方法** 采用全自动碘分析仪测定低(0~10 μg/L)、中浓度(0~100 μg/L)水碘,对本方法进行方法学特性实验,包括标准曲线线性及检出限、精密实验、加标回收实验、标准物测定实验。**结果** 低、中浓度标准曲线线性相关系数绝对值均 > 0.999 0,检出限分别为 0.32、2.60 μg/L。低、中浓度水碘范围内测定低、中、高 3 个碘浓度水样的变异系数均 < 2% (n = 18), 总平均回收率分别为 100.7%、101.1% (n = 6)。对水碘标准物 GBW 09113d、GBW 09114d 的测定结果分别为 (8.3 ± 0.3)、(61 ± 2) μg/L (n = 6), 均在给定的标准值范围内。**结论** 本方法的精密性、准确度均较高,试剂用量少、耗时少、操作简单易行,便于大批量检测,适用性强。

【关键词】 水; 碘; 全自动碘分析仪

DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2019.08.015

Methodological evaluation on determination of low and medium concentrations water iodine by an automatic iodine analyzer

Liu Haijie, Yang Fang, Guo Ruijuan, Huang Jumei, Liu Yuan, Wang Xin, Zhang Xue

Central Laboratory, Shandong Institute for Prevention and Control of Endemic Disease, Jinan 250014, China

Corresponding author: Liu Haijie, Email: lhj85218@163.com, Tel: 0086-531-88569617

【Abstract】 Objective To evaluate feasibility of a method for determining low and medium concentrations water iodine by an automatic iodine analyzer (hereinafter referred to as this method). **Methods** The low (0 - 10 μg/L) and medium (0 - 100 μg/L) concentrations water iodine were determined by an automatic iodine analyzer. Methodological experiments were carried out on this method, including standard curve linearity, detection limit, precision experiment, standard recovery experiment, and standard substance determination. **Results** The absolute values of the linear correlation coefficients of the low and medium concentrations standard curves were > 0.999 0, and the detection limits were 0.32 and 2.60 μg/L, respectively. Precision: the coefficient of variations were all below 2% (n = 18) of low, medium and high iodine concentrations water samples in the range of low and medium concentrations water iodine, and the average recovery rates were 100.7% and 101.1% (n = 6), respectively. The determination results of the water iodine standard substance GBW 09113d and GBW 09114d were (8.3 ± 0.3) and (61 ± 2) μg/L (n = 6), respectively, which were within the given standard values range. **Conclusions** This method has higher precision and accuracy, less reagent consumption, less time consumption, and simple operation. It is convenient for large-scale detection, and has strong applicability.

【Key words】 Water; Iodine; Automatic iodine analyzer

DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2019.08.015

碘是合成甲状腺激素不可缺少的重要原料,碘缺乏或过量均会引起甲状腺疾病^[1-2]。而水碘又是影响人体碘营养状况的主要因素,因此对饮用水中碘化物的检测意义重大。常用的水碘检测方法有砷铈催化分光光度法^[3-5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]等。其中砷铈催化分光光度法因仪器设备成本低、准确度高,被我国各级实验室广泛采用。但该方法

步骤繁琐,检测效率低,使用的三氧化二砷为剧毒化学试剂,对实验室环境和实验人员技术要求高。全自动碘分析仪测定水碘的方法(以下简称本方法)采用计算机精确控制反应时间,完全自动化操作,避免了实验人员与有毒试剂的接触,具有操作简便、分析速度快、试剂用量少、准确度高优点,大大提高了检测效率,减轻了实验人员的工作强

度。山东省地方病防治研究所中心实验室对本方法做了方法学特性实验,现报道如下。

1 材料与方

1.1 主要仪器:全自动碘分析仪(Autochem3100 型,长春星锐智能化科技有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型,温度波动 ≤ 1 °C,上海精宏实验设备有限公司);玻璃消化管(15 mm \times 120 mm);定量移液器(1 000,5 000 μ l)。

1.2 主要试剂:砷铈催化分光光度法水碘检测试剂盒(武汉众生生化技术有限公司);实验用去离子超纯水符合《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682-2008)中二级水规格。

1.3 水碘检测试剂盒的碘标准溶液:低浓度水碘标准系列溶液的碘浓度分别为 0、2、4、6、8、10 μ g/L;中浓度水碘标准系列溶液的碘浓度分别为 0、20、40、60、80、100 μ g/L。

1.4 水样和水碘标准物:水样来自山东省烟台市莱阳市河洛镇涧沟头村和济宁市嘉祥县;水中碘成分分析标准物 GBW 09113d、GBW 09114d 均来自国家碘缺乏病参照实验室,标准值 \pm 不确定度分别为(8.2 \pm 1.2)、(62 \pm 6) μ g/L。

1.5 仪器条件:仪器的操作条件见表 1。

表 1 全自动碘分析仪参数设置条件

参数名称	水碘	
	低浓度	中浓度
波长(nm)	400	400
样品体积(μ l)	240	120
亚砷酸溶液进样体积(μ l)	120	300
亚砷酸溶液反应时间(s)	600	600
硫酸铈铵溶液进样体积(μ l)	30	30
硫酸铈铵溶液反应时间(s)	1 200	1 000
读数时间(s)	30	30
反应温度(°C)	30	30

1.6 本方法

1.6.1 原理:利用碘对砷铈氧化还原反应的催化作用,反应中黄色的 4 价铈离子(Ce^{4+})被亚砷酸还原成无色的 3 价铈离子(Ce^{3+}),碘含量越高,反应速度越快,剩余的 Ce^{4+} 越少。通过全自动碘分析仪控制反应温度和时间,在一定波长下自动比色测定体系中剩余 Ce^{4+} 的吸光度(A)值,碘浓度(C , μ g/L)值与相应测得 A 值对数值呈线性关系,由标准曲线回归方程求取样品 C 值。

1.6.2 样品前处理:参照砷铈催化分光光度法^[4],低浓度水碘(0~10 μ g/L):分别取碘标准系列溶液及水样各 2.0 ml 置于玻璃试管中,各管加入 0.5 ml 过硫

酸铵溶液(0.5 mol/L),混匀后置于控温 100 °C 的电热恒温鼓风干燥箱中(关闭鼓风),消化 20 min,取出冷却至室温。中浓度水碘(0~100 μ g/L)无需进行前处理。

1.6.3 上机测定:将标准系列溶液、质控溶液、消解后的样品溶液或原液放入样品盘,将亚砷酸溶液和硫酸铈铵溶液放入分析仪的试剂槽中,设定好仪器运行条件,待反应温度到达设定温度(30 °C)后启动测试程序,即可自动完成样品检测、反应杯清洗、出具报告等全部检测过程。

1.6.4 结果计算:标准曲线的 C 值与 A 值对数值呈线性关系,回归方程为 $C = a + blgA$ 。根据标准曲线的回归方程,将样品管的 A 值代入此方程,求出所测样品的 C 值。超出标准曲线浓度范围的水样加纯水稀释后测定,结果乘以稀释倍数。

1.7 方法学特性实验:①标准曲线线性及检出限,检验标准曲线回归方程的相关性并检测 10 份空白样的 A 值,计算出均值和标准差,由空白样 A 值的 3 倍标准差计算方法的检出限;②精密度的实验,在低、中浓度水碘范围内各取低、中、高 3 个不同碘浓度的水样,每个水样取 3 份,每份重复测量 6 次,求得结果的均值及标准差和变异系数;③加标回收实验,在低、中浓度水碘范围内各对低、中、高 3 个不同碘浓度的水样做加标回收实验,各进行 6 次平行样实验;④标准物测定实验,应用本方法测定水碘标准物 GBW 09113d、GBW 09114d,每个标准物取 6 份,测定结果取均值;⑤方法对比实验,在低、中浓度水碘范围内分别选取 15 份平行的水碘样品,用本方法与砷铈催化分光光度法^[4]进行对比试验,并对结果进行比较。

1.8 数据处理:应用 Excel 2010 软件进行数据处理。

2 结果

2.1 低浓度水碘的测定

2.1.1 标准曲线检出限:标准曲线在 0、2、4、6、8、10 μ g/L 各点的平均 A 值分别为 0.561、0.493、0.446、0.398、0.361、0.323,回归方程为 $C = -10.792 - 42.258lgA$,相关系数(r) = -0.999 3,检出限为 0.32 μ g/L。

2.1.2 精密度及加标回收率:测得 3 份水样的碘浓度均值分别为 2.1、5.8、8.7 μ g/L($n = 18$),对应的标准差分别为 0.0、0.1、0.1 μ g/L,变异系数分别为 1.8%、1.6%、1.0%。3 份水样加标回收率范围为 97.2%~103.1%,总平均回收率为 100.7%,见表 2。

2.1.3 标准物测定及方法对比实验:水碘标准物

表2 低碘浓度水样加标回收实验结果($n=6$)

水样碘浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	回收率范围 (%)
2.1	2.0	4.2	102.6	98.2 ~ 103.1
3.4	3.0	6.3	98.8	97.2 ~ 100.5
4.6	4.0	8.6	100.6	98.6 ~ 101.4

GBW 09113d的测定结果为 $(8.3 \pm 0.3)\mu\text{g/L}$ ($n=6$),在给定的标准值范围内。采用本方法与砷铈催化分光光度法进行水碘测定($n=15$),前者结果为 $(5.6 \pm 0.6)\mu\text{g/L}$,后者结果为 $(5.8 \pm 0.7)\mu\text{g/L}$,相对偏差 $< 5\%$ 。

2.2 中浓度水碘的测定

2.2.1 标准曲线检出限:标准曲线在0、20、40、60、80、100 $\mu\text{g/L}$ 各点的平均A值分别为0.983、0.623、0.396、0.246、0.162、0.104,回归方程为 $C = -1.123 - 102.322lgA$, $r = -0.9999$,检出限为2.60 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.2 精密性及加标回收率:测得3份水样的碘浓度均值分别为21.3、50.8、81.5 $\mu\text{g/L}$ ($n=18$),对应的标准差分别为0.2、0.3、0.5 $\mu\text{g/L}$,变异系数分别为0.8%、0.6%、0.6%。3份水样加标回收率范围为98.4% ~ 103.9%,总平均回收率为101.1%,见表3。

表3 中碘浓度水样加标回收实验结果($n=6$)

水样碘浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	回收率范围 (%)
20.7	20.0	41.1	102.1	99.2 ~ 103.9
32.5	30.0	63.1	101.9	98.9 ~ 102.5
41.3	40.0	80.9	99.2	98.4 ~ 100.8

2.2.3 标准物测定及方法对比实验:水碘标准物GBW 09114d的测定结果为 $(61 \pm 2)\mu\text{g/L}$ ($n=6$),在给定的标准值范围内。采用本方法与砷铈催化分光光度法进行水碘测定($n=15$),前者结果为 $(55.3 \pm 2.9)\mu\text{g/L}$,后者结果为 $(56.7 \pm 3.3)\mu\text{g/L}$,相对偏差 $< 5\%$ 。

3 讨论

与砷铈催化分光光度法比较,本方法大大减少了剧毒试剂三氧化二砷的使用和含砷废液的排放,节约了检测试剂成本;仪器自动化测定,实验人员无需接触有毒试剂亚砷酸,安全性高;仪器自动控制催化反应时间和比色时间,无需人工计时,减轻了实验人员的劳动强度,减少了人为误差,提高了准确度;仪器开始读取A值后的检测速度可达每小时50个样品以上,单人每天可轻松检测至少200个样品,提高了工作效率,便于大批量检测水中碘含量;全自动碘分析仪检测直接得到水样的C值,无需再进行手工计算,减轻了实验人员的工作强

度。

实验结果显示,本方法中C值与A值对数值相关性好,检出限低,测定精密度和准确度高,并具有自动化程度高、操作简单、试剂用量少、测定快速、检测效率高等优点,适用于对水碘的检测。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参 考 文 献

- [1] 申红梅. 中国普及食盐加碘20年碘缺乏病防治历程及展望[J]. 中华地方病学杂志, 2015, 34(9): 628-631. DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2015.09.002.
Shen HM. Prevention of iodine deficiency disorders in China over 20 years of iodized salt[J]. Chin J Endemiol, 2015, 34(9): 628-631. DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2015.09.002.
- [2] 申红梅. 碘与甲状腺癌的关系[J]. 中华地方病学杂志, 2018, 37(6): 431-435. DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2018.06.001.
Shen HM. Advances in the relationship between iodine and thyroid carcinoma[J]. Chin J Endemiol, 2018, 37(6): 431-435. DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2018.06.001.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标(GB/T 5750.5-2006)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Ministry of Health, People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water - nonmetal parameters (GB/T 5750.5-2006)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [4] 王海燕, 刘列钧, 李淑华, 等. 适合缺碘及高碘地区水碘检测的方法研究[J]. 中国地方病学杂志, 2007, 26(3): 333-336. DOI: 10.3760/cma.j.issn.1000-4955.2007.03.035.
Wang HY, Liu LJ, Li SH, et al. Determination of iodine in drinking water by As^{3+} - Ce^{4+} catalytic spectrophotometry[J]. Chin J Endemiol, 2007, 26(3): 333-336. DOI: 10.3760/cma.j.issn.1000-4955.2007.03.035.
- [5] 郭瑞娟, 刘海杰, 黄居梅, 等. 2015、2016年山东省聊城市水源性高碘地区水碘含量和碘营养状况调查[J]. 中华地方病学杂志, 2018, 37(9): 746-749. DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2018.09.014.
Guo RJ, Liu HJ, Huang JM, et al. Investigation on water iodine level and iodine nutritional status in excessive iodine intaking areas in 2015 - 2016 in Liaocheng City Shandong Province[J]. Chin J Endemiol, 2018, 37(9): 746-749. DOI: 10.3760/cma.j.issn.2095-4255.2018.09.014.
- [6] 王云, 张国平, 吴婷婷, 等. 电感耦合等离子体质谱法与硫酸铈催化法测定水碘的方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(17): 2452-2453.
Wang Y, Zhang GP, Wu TT, et al. Comparison of the detection methods for water iodine by inductively coupled plasma mass spectrometer and cerium sulfate catalytic spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(17): 2452-2453.

(收稿日期:2019-02-03)

(本文编辑:周静)

度。山东省地方病防治研究所中心实验室对本方法做了方法学特性实验,现报道如下。

1 材料与方

1.1 主要仪器:全自动碘分析仪(Autochem3100 型,长春星锐智能化科技有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型,温度波动 $\leq 1^\circ\text{C}$,上海精宏实验设备有限公司);玻璃消化管(15 mm \times 120 mm);定量移液器(1 000,5 000 μl)。

1.2 主要试剂:砷铈催化分光光度法水碘检测试剂盒(武汉众生生化技术有限公司);实验用去离子超纯水符合《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682-2008)中二级水规格。

1.3 水碘检测试剂盒的碘标准溶液:低浓度水碘标准系列溶液的碘浓度分别为 0、2、4、6、8、10 $\mu\text{g/L}$;中浓度水碘标准系列溶液的碘浓度分别为 0、20、40、60、80、100 $\mu\text{g/L}$ 。

1.4 水样和水碘标准物:水样来自山东省烟台市莱阳市河洛镇涧沟头村和济宁市嘉祥县;水中碘成分分析标准物 GBW 09113d、GBW 09114d 均来自国家碘缺乏病参照实验室,标准值 \pm 不确定度分别为(8.2 \pm 1.2)、(62 \pm 6) $\mu\text{g/L}$ 。

1.5 仪器条件:仪器的操作条件见表 1。

表 1 全自动碘分析仪参数设置条件

参数名称	水碘	
	低浓度	中浓度
波长(nm)	400	400
样品体积(μl)	240	120
亚砷酸溶液进样体积(μl)	120	300
亚砷酸溶液反应时间(s)	600	600
硫酸铈铵溶液进样体积(μl)	30	30
硫酸铈铵溶液反应时间(s)	1 200	1 000
读数时间(s)	30	30
反应温度($^\circ\text{C}$)	30	30

1.6 本方法

1.6.1 原理:利用碘对砷铈氧化还原反应的催化作用,反应中黄色的 4 价铈离子(Ce^{4+})被亚砷酸还原成无色的 3 价铈离子(Ce^{3+}),碘含量越高,反应速度越快,剩余的 Ce^{4+} 越少。通过全自动碘分析仪控制反应温度和时间,在一定波长下自动比色测定体系中剩余 Ce^{4+} 的吸光度(A)值,碘浓度($C, \mu\text{g/L}$)值与相应测得 A 值对数值呈线性关系,由标准曲线回归方程求取样品 C 值。

1.6.2 样品前处理:参照砷铈催化分光光度法^[4],低浓度水碘(0~10 $\mu\text{g/L}$):分别取碘标准系列溶液及水样各 2.0 ml 置于玻璃试管中,各管加入 0.5 ml 过硫

酸铵溶液(0.5 mol/L),混匀后置于控温 100 $^\circ\text{C}$ 的电热恒温鼓风干燥箱中(关闭鼓风),消化 20 min,取出冷却至室温。中浓度水碘(0~100 $\mu\text{g/L}$)无需进行前处理。

1.6.3 上机测定:将标准系列溶液、质控溶液、消解后的样品溶液或原液放入样品盘,将亚砷酸溶液和硫酸铈铵溶液放入分析仪的试剂槽中,设定好仪器运行条件,待反应温度到达设定温度(30 $^\circ\text{C}$)后启动测试程序,即可自动完成样品检测、反应杯清洗、出具报告等全部检测过程。

1.6.4 结果计算:标准曲线的 C 值与 A 值对数值呈线性关系,回归方程为 $C = a + b\lg A$ 。根据标准曲线的回归方程,将样品管的 A 值代入此方程,求出所测样品的 C 值。超出标准曲线浓度范围的水样加纯水稀释后测定,结果乘以稀释倍数。

1.7 方法学特性实验:①标准曲线线性及检出限,检验标准曲线回归方程的相关性并检测 10 份空白样的 A 值,计算出均值和标准差,由空白样 A 值的 3 倍标准差计算方法的检出限;②精密度的实验,在低、中浓度水碘范围内各取低、中、高 3 个不同碘浓度的水样,每个水样取 3 份,每份重复测量 6 次,求得结果的均值及标准差和变异系数;③加标回收实验,在低、中浓度水碘范围内各对低、中、高 3 个不同碘浓度的水样做加标回收实验,各进行 6 次平行样实验;④标准物测定实验,应用本方法测定水碘标准物 GBW 09113d、GBW 09114d,每个标准物取 6 份,测定结果取均值;⑤方法对比实验,在低、中浓度水碘范围内分别选取 15 份平行的水碘样品,用本方法与砷铈催化分光光度法^[4]进行对比试验,并对结果进行比较。

1.8 数据处理:应用 Excel 2010 软件进行数据处理。

2 结果

2.1 低浓度水碘的测定

2.1.1 标准曲线检出限:标准曲线在 0、2、4、6、8、10 $\mu\text{g/L}$ 各点的平均 A 值分别为 0.561、0.493、0.446、0.398、0.361、0.323,回归方程为 $C = -10.792 - 42.258\lg A$,相关系数(r) = -0.999 3,检出限为 0.32 $\mu\text{g/L}$ 。

2.1.2 精密度及加标回收率:测得 3 份水样的碘浓度均值分别为 2.1、5.8、8.7 $\mu\text{g/L}$ ($n = 18$),对应的标准差分别为 0.0、0.1、0.1 $\mu\text{g/L}$,变异系数分别为 1.8%、1.6%、1.0%。3 份水样加标回收率范围为 97.2%~103.1%,总平均回收率为 100.7%,见表 2。

2.1.3 标准物测定及方法对比实验:水碘标准物