

全自动碘分析仪测定尿碘的方法及结果分析

许陈裔¹, 于春梅^{1*}, 徐惠林²

¹南通大学公共卫生学院, 江苏 南通

²南通市海门区人民医院药剂科, 江苏 南通

收稿日期: 2023年9月27日; 录用日期: 2023年11月17日; 发布日期: 2023年11月22日

摘要

目的: 建立测定尿碘的全自动分析仪方法, 了解样品人群中尿碘的浓度。方法: 在标准WS/T107.1-2016 砷铈催化分光光度法的基础上优化条件, 用全自动碘分析仪分析测定参数, 探讨实验注意事项, 并将两种方法测定比较了10份尿碘样品的值。结果: 全自动尿碘分析仪的检测范围0~1200 $\mu\text{g/L}$, 检出限为2 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率94.0%~108.0%, 重复进样RSD%在1.2%~2.9%之间。测得尿碘的数值与国标法无统计学意义, 其相对偏差小于10%符合国家碘缺乏病参照实验室质量控制要求。结论: 所建立的全自动尿碘分析仪方法精密度、准确度和线性相关性较好, 比手工法优越。实现了自动化添加试剂, 提高了检测速度, 避免操作人员有毒试剂直接接触, 能满足基层大批量样品检测的需求。测定了海门区共1777份尿样, 数据反映海门区人群中碘含量水平处于较好、大于碘适宜量的水平。

关键词

全自动碘分析仪, 尿碘, 方法, 分析

Method and Result Analysis of Urine Iodine Determination by Fully Automatic Iodine Analyzer

Chenyi Xu¹, Chunmei Yu^{1*}, Huilin Xu²

¹School of Public Health, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Department of Pharmacy, Haimen District People's Hospital, Nantong Jiangsu

Received: Sep. 27th, 2023; accepted: Nov. 17th, 2023; published: Nov. 22nd, 2023

Abstract

Objective: To establish a method for determining urinary iodine concentration using a fully automated analyzer and to understand the iodine concentration in the sample population. **Methods:**

*通讯作者。

Optimizing the conditions based on the standard WS/T107.1-2016 arsenic cerium catalytic spectrophotometry method, analyzing the measurement parameters using a fully automated iodine analyzer, discussing experimental precautions, and comparing the results of measuring 10 urine iodine samples with two methods. Results: The detection range of the fully automated urine iodine analyzer is 0-1200 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit is 2 $\mu\text{g/L}$. The recovery rate for spiked samples is 94.0% to 108.0%, and the RSD% for replicate injections is between 1.2% and 2.9%. The measured values of urinary iodine showed no statistical significance compared to the national standard method, with a relative deviation of less than 10%, which meets the requirements of the national reference laboratory quality control for iodine deficiency diseases. Conclusion: The established fully automated urine iodine analysis method has good precision, accuracy, and linearity compared to manual methods. It achieves automated reagent addition, improves detection speed, and avoids direct contact between operators and toxic reagents, meeting the needs of bulk sample testing at the grassroots level. A total of 1777 urine samples from Haimen District were analyzed, and the data reflected that the iodine levels in the population in Haimen District were at a good level and above the adequate iodine level.

Keywords

Fully Automatic Iodine Analyzer, Urine Iodine, Method, Analysis

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碘是人体的必需微量元素之一，有“智力元素”之称[1]。碘在人体的主要生理功能有：调节蛋白质的合成和分解；调节水盐、维生素代谢吸收；促进胎儿和婴幼儿的生长发育等[2] [3]。健康成人体内碘的总量为 20~50 mg，推荐摄入量为 150 $\mu\text{g/d}$ ，其中 70%~80% 浓集在甲状腺中，90% 通过尿液排出，尿碘水平是判断人体碘营养状况最敏感的指标[4]。根据《中国居民补碘指南(2018)》[5]成人和儿童尿碘中位数 100~199 $\mu\text{g/L}$ 为适宜量，尿碘中位数小于 20 $\mu\text{g/L}$ 为严重缺乏，大于等于 300 $\mu\text{g/L}$ 时为碘过量，碘的缺乏或高碘摄入对人体都有伤害，常见于甲减、甲亢、甲状腺肿大等疾病，推荐 14 岁以上健康青少年及健康成人每天摄入碘量为 120 μg ，孕妇和哺乳期妇女所需的量要比一般正常人多，约为 220 μg 。所以监测尿碘的含量对预防甲状腺疾病和科学补碘有重要的意义[6] [7] [8]。

测定尿碘的方法主要有 WS/T107.1-2016 砷铈催化分光光度法(国标手工法) [9]、离子选择电极法、电感耦合等离子体质谱法、气相色谱法、中子活化法等，各种方法在尿碘含量小于 50 $\mu\text{g/L}$ 时，测定结果准确性、一致性较好。在高浓度时，国标法分光光度偏差最小，但其操作繁琐、耗费时间、接触有毒试剂、实验容易失败[10]；采用大型仪器电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测，记忆效应强、费用昂贵、操作要求高[11]。随着自动化的发展，在国标法的基础上运用全自动尿碘分析仪，能有效地提高测定尿碘的速度，自动加完尿样后自动消解和检测，几乎无人员操作误差，对设备、试剂和人员要求不高，被广泛采购和运用到基层实验室中[12] [13]。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

AutoChen 3300 型全自动碘分析仪；电热鼓风干燥箱；100~1000 μL 移液枪；武汉众生 0~300 $\mu\text{g/L}$ 尿

碘检测试剂盒：1 mol/L 过硫酸铵溶液、0.025 mol/L 亚砷酸溶液、 $C(\text{Ce}^{4+}) = 0.025$ mol/L 硫酸铈铵溶液、碘标准使用溶液系列、去离子水；冻干人尿中碘成份分析标准物质 GBW09108x 和 GBW09110c，标准值分别为 (80.8 ± 9.0) $\mu\text{g/L}$ 和 (227 ± 15) $\mu\text{g/L}$ 。

2.2. 仪器工作条件

仪器自动加消解液过硫酸铵溶液 1000 μL ，消解温度为 105 $^{\circ}\text{C}$ ，消化 60 min，平衡时间 30 min，反应温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$ ，选择 0~300 $\mu\text{g/L}$ 浓度终点测量方法，测量单位为 $\mu\text{g/L}$ ，小数点位数为 3，LED 光源波长 $\lambda = 400$ nm，R₁ 为亚砷酸溶液 300 μL ，平衡 300 S，R₂ 为硫酸铈铵 50 μL ，平衡 1800 S，读数时间为 30 S，曲线类型为非线性。

2.3. 试验原理

加样后，仪器自动消化，采用过硫酸铵和水反应生成酸性过氧化氢，过氧化氢在高温下使尿中有机物氧化分解，同时过硫酸铵自身在高温下分解产生原子态氧，分解尿中的有机物： $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{高温} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 。

测定时，碘对砷铈氧化还原反应有催化作用： $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+$ ，反应中黄色的 Ce^{4+} 被还原成无色的 Ce^{3+} ，碘含量越高，反应速度越快，所剩的 Ce^{4+} 则越少。控制反应温度和反应时间，比色测定体系中剩余 Ce^{4+} 的吸光度值，利用碘的质量浓度 C 与相应测得的吸光度值 A 之间的定量关系 $C = a + b\lg A$ 计算出碘含量。

2.4. 试验方法

送检尿样不少于 5 mL，置于聚乙烯塑料管或玻璃具塞试管中，以防止蒸发。室温下可以保存 2 周，4 $^{\circ}\text{C}$ 可以保存 2 个月，-20 $^{\circ}\text{C}$ 可以保存 4 个月。打开分析仪、外接超级循环水浴，进行仪器系统预热和管路润洗；吸取 250 μL 尿样和标准系列放入水浴中的样品架上，仪器自动加入过硫酸铵溶液混匀，105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下自动加热消解 1 小时；冷却后自动添加反应试剂，控温控时进行反应，得到样品吸光度，回归曲线计算浓度值，完成样品的全自动化检测。

3. 结果

3.1. 标准曲线和检出限

按照仪器工作条件测定标准溶液系列，以碘的质量浓度 C ($\mu\text{g/L}$) 为 X 横坐标，吸光度值 A 的对数值为 Y 纵坐标绘制曲线，获得标准曲线线性范围在 0~300 $\mu\text{g/L}$ 以内，线性回归方程为 $X = -449.4465Y + 142.9326$ ，相关系数为 0.9999，见图 1。

连续测量 10 次接近空白的尿样吸光度，以吸光度值标准偏差的 3 倍计算此法的检出限，结果为 2 $\mu\text{g/L}$ (以取 0.25 mL 尿样计)，与手工法相比，方法灵敏度高，检出限值低。

3.2. 精密度和准确度试验

取高、中、低 3 个不同浓度的尿样，按照试验方法重复测定 6 次，计算测定值的相对标准偏差(RSD)，RSD 在 1.2%~2.9%，小于 3%，精密度良好，见表 1。

对此 3 个浓度的尿样加入一定量的碘，进行加标回收试验，回收率在 94.0%~108.0%，见表 2。

分析测定冻干人尿中碘成份分析标准物质 GBW09108x 和 GBW09110c，所得测定值分别为 80.5 $\mu\text{g/L}$ ，225.8 $\mu\text{g/L}$ ，均在认定值的不确定度范围内。

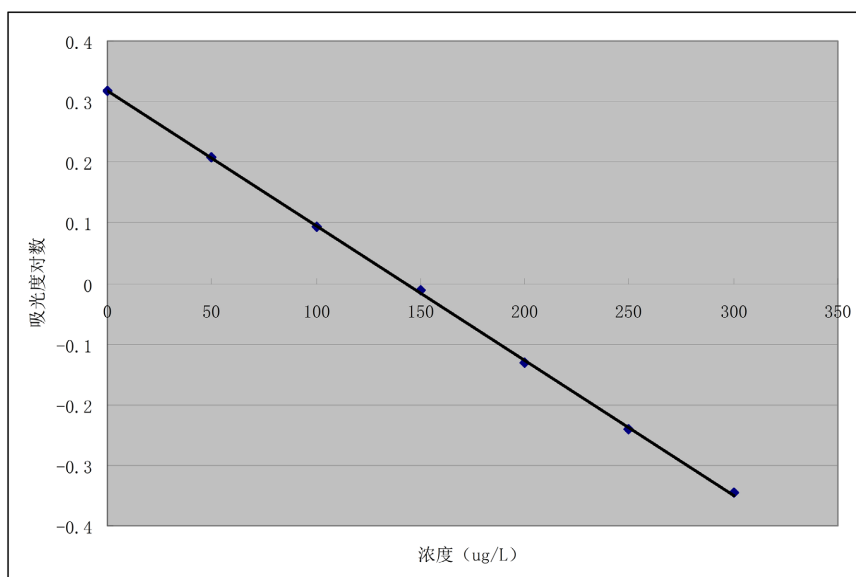


Figure 1. Standard curve

图 1. 标准曲线

Table 1. Results of precision experiment

表 1. 精密度实验结果

| 样品 | 含量(μg/L) | 平均值(μg/L) | RSD (%) |
|----|--|-----------|---------|
| 1# | 45.2, 46.5, , 45.4, 47.6, 45.8, , 45.3 | 46.0 | 2.0 |
| 2# | 146.6, 149.7, 150.1, 155.3, 158.2, 148.8 | 151.4 | 2.9 |
| 3# | 286.7, 285.0, 288.6, 280.1, 289.3, 283.5 | 285.5 | 1.2 |

Table 2. Recovery rate experiment

表 2. 回收率实验

| 样品 | 本底值(μg/L) | 加入量(μg/L) | 测得加入量(μg/L) | 回收率(%) |
|----|-----------|-----------|-------------|--------|
| 1# | 46.0 | 20.0 | 18.8 | 94.0% |
| 2# | 151.4 | 20.0 | 19.4 | 97.0% |
| 3# | 285.5 | 20.0 | 21.6 | 108.0% |

3.3. 方法比对

全自动碘分析仪与标准法在方法原理上是一致的, 线性范围可在 0~1200 μg/L, 其优点关键是实现了自动化添加试剂, 提高了检测速度, 避免操作人员和有毒试剂直接接触, 见表 3。

Table 3. Comparison between manual method and automatic analyzer method

表 3. 国标手工法与全自动分析法比较

| 方法 | 手工加入 WS/T 107-2016 | 全自动分析仪 |
|------|--------------------|--------------------------|
| 线性范围 | 一般做 0~300 μg/L | 0~300 μg/L、300~1200 μg/L |

Continued

| | | |
|---------|--|-----------------------|
| 样品消解 | 取 0.2 mL 加入 1 mL 过硫酸铵溶液, 在烤箱内 100℃ 消解 60 min | 仪器自动加样消解(100 位) |
| 亚砷酸 | 2.5 mL | 0.3 mL |
| 硫酸铈铵 | 0.3 mL | 0.05 mL |
| 反应温度及时间 | 30℃ 左右, 手工间隔计时 30s | 30℃ 恒温水浴, 电脑间隔计时 30 s |
| 测定波长 | 400 nm | 400~600 nm |
| 反应体积 | 约 4 mL | 小于 0.5 mL |
| 检测速度 | 约 100 个/天 | 约 500 个/天 |

采集正常正常人尿样 10 份, 用两种方法测定其尿碘含量, 结果见表 4。经配对资料的秩和 $\chi^2 = 2.5 < 3.84$, $P > 0.05$, 说明两组数据差异无统计学意义, 其相对偏差值小于 10% 符合国家碘缺乏病参照实验室质量控制要求。

Table 4. Comparison of two methods ($\mu\text{g/L}$)

表 4. 两种方法测定结果比较($\mu\text{g/L}$)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|------|------|-----|------|-----|------|------|-----|------|------|
| 国标法 | 108 | 57.3 | 112 | 108 | 261 | 86.5 | 205 | 192 | 66.2 | 20.8 |
| 分析仪 | 98.8 | 56.8 | 110 | 99.0 | 258 | 84.6 | 207 | 188 | 65.0 | 21.3 |
| 相对偏差(%) | 8.9 | 0.9 | 1.8 | 8.7 | 1.2 | 2.2 | -1.0 | 2.1 | 1.8 | -2.4 |

3.4. 试验注意事项

仪器操作前要确保清洗水和试剂足量, 如果试剂冷藏保存, 需取出平衡 30 min 至室温; 试剂针和样品针要清洗, 确保液路中无气泡, 运行结束要多次清洗比色盘, 排空仪器水路; 每批样品均需同时做标准曲线及空白; 实验环境污染控制要远离高碘物质, 实验前用 1% 硫代硫酸钠溶液擦拭桌面和地面; 容器器皿不用消毒剂和洗涤剂清洗, 要放入 10% 盐酸 + 5% 氯化钠溶液中浸泡 24 小时, 再用去离子水冲洗 2~3 次, 晾干备用; 所用试剂亚砷酸有毒, 需要妥善保管, 过硫酸铵性质不稳定, 溶液宜避光冷藏保存, 固体易潮解, 干燥器保存; 正常的过硫酸铵固体试剂为颗粒状、透明状晶体, 若使用已风化或潮解的过硫酸铵固体试剂, 将可能致使尿样消化效果不理想和致使工作曲线碘空白管的吸光度值很小、曲线斜率小而趋于平坦、尿样的测定结果误差增大; 当空白管吸光度值很小($A < 0.700$)时, 应当检查反应体系: 所用试剂、水、器皿、实验环境是否存在碘污染。

3.5. 样品分析

实际采集 2022~2023 年南通市(海门区)共 1777 份尿样, 经全自动碘分析仪测定数据分析。尿碘的测得范围: 2022 年为 10.65~596.38 $\mu\text{g/L}$, 2023 年为 21.21~495.98 $\mu\text{g/L}$; 中位数: 2022 年为 206 $\mu\text{g/L}$, 2023 年为 200 $\mu\text{g/L}$ 。具体频数分布见表 5, 可见尿碘浓度在 100~299 $\mu\text{g/L}$ 占比约 70%, 频数分布最多, 这与文献调查的某地区孕妇和学生的尿碘结果状况也相符合[14] [15] [16], 反映在群体层面海门区人群碘含量为适宜量偏高的水平, 为高碘地区分布。

Table 5. 1777 samples of urinary iodine frequency distribution [n (%)]
表 5. 1777 份样品的尿碘频数分布[n (%)]

| μg/L | <20 严重缺乏 | 20~49 中度缺乏 | 50~99 轻度缺乏 | 100~199 适宜 | 200~299 大于适宜量 | ≥300 过量 |
|---------------|-------------|---------------|---------------|---------------|------------------|------------|
| 2022 年(962 份) | 3 (0.3) | 22 (2.3) | 151 (15.7) | 322 (33.5) | 319 (33.2) | 145 (15.0) |
| 2023 年(815 份) | 0 (0.0) | 14 (1.7) | 73 (9.0) | 362 (44.4) | 261 (32.0) | 105 (12.9) |

4. 结论

相比有文献在国标手工法的测定条件[17] [18] [19]和抗干扰实验[20]方面的探讨改进,应用全自动碘分析仪测定尿碘,与国标手工法相比本法检出限值低,精密度、准确度和线性相关性要好。由仪器控制试剂用量、反应时间、反应温度等,减少人为操作影响,实现了自动化,提高了检测效率,能满足基层大批量样品检测的需求。测定了海门区共 1777 份尿样,数据反映海门区人群中碘含量水平处于较好、大于碘适宜量的水平,这与人们食用加碘盐的意识增强以及近年来国家碘缺乏病参照实验室的宣传工作是密切相关的。

参考文献

- [1] 张利明, 辜艳琴, 苏静, 等. 全自动碘分析仪测定尿碘和盐碘的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2023, 33(2): 147-149.
- [2] 赵德伟, 陈婷婷, 徐雁秋, 等. 合肥市包河区成年人群碘营养状况与甲状腺疾病调查分析[J]. 安徽医科大学学报, 2019, 54(9): 1434-1438. <https://doi.org/10.19405/j.cnki.issn1000-1492.2019.09.021>
- [3] 高四海, 张鹤美, 林丹, 等. 温州市孕妇碘营养状况调查[J]. 营养学报, 2019, 41(5): 450-454. <https://doi.org/10.13325/j.cnki.acta.nutr.sin.2019.05.006>
- [4] 李艳萍, 郑维斌, 黄东升, 等. 保山市 8~10 岁儿童尿碘水平分析[J]. 中国学校卫生, 2015, 36(1): 119-120, 123. <https://doi.org/10.16835/j.cnki.1000-9817.2015.01.036>
- [5] 国家卫生计生委关于印发全民健康素养促进行动计划(2014-2020 年)的通知[J]. 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会公报, 2014(4): 30-34.
- [6] 邹冬梅, 欧宗梅. 1581 例孕妇尿碘检测结果分析[J]. 海南医学, 2008, 19(9): 136, 115.
- [7] 孙校楼, 韩淑芬, 谭云鹏, 等. 吉林省孕妇产前尿碘检测结果分析[J]. 中国地方病防治杂志, 1999(1): 26-27.
- [8] 程义勇. 《中国居民膳食营养素参考摄入量》的历史与发展[J]. 营养学报, 2021, 43(2): 105-110. <https://doi.org/10.13325/j.cnki.acta.nutr.sin.20210521.001>
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. WS/T 107.1-2016 尿中碘的测定 第 1 部分: 砷铈催化分光光度法[S]. 北京: 中华人民共和国卫生标准, 2016.
- [10] 张念恒, 杨宇, 林广初, 等. 碘元素全自动检测仪对比试用结果分析[J]. 微量元素与健康研究, 2018, 35(4): 66-67.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. WS/T 107.2-2016 尿中碘的测定 第 2 部分: 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中华人民共和国卫生标准, 2016.
- [12] 代涛娟, 宋康. 全自动碘分析仪测定尿碘方法的验证[J]. 疾病预防控制通报, 2023, 38(1): 83-84. <https://doi.org/10.13215/j.cnki.jbyfkztb.2206039>
- [13] 李海杰, 陈琴, 陈艳芳. 全自动碘分析仪测定尿碘结果分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2021, 27(4): 74-76.
- [14] 邹冬梅, 欧宗梅, 周进. 2497 例孕妇尿碘检测结果分析[C]//中国营养学会妇幼分会. 中国营养学会妇幼营养第七次全国学术会议论文汇编. 2010: 301-303.
- [15] 周芳玲, 张菡, 王钦娥, 等. 十堰市 2017-2020 年孕妇碘营养状况分析[J]. 安徽预防医学杂志, 2023, 29(4): 332-335, 338. <https://doi.org/10.19837/j.cnki.ahyf.2023.04.015>
- [16] 周童, 李蕊, 石艳, 等. 湖南省 2018-2020 年孕妇尿碘时空分布特征分析[J]. 中国卫生统计, 2023, 40(2): 231-234.

238.

- [17] 张春雨, 李壮, 张桂清. 尿碘检验中存在问题的探讨[J]. 中国卫生工程学, 2010, 9(5): 396, 398.
<https://doi.org/10.19937/j.issn.1671-4199.2010.05.031>
- [18] 陈美莲. 尿碘测定实验条件的探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(1): 152-153.
- [19] 华基礼, 刘韵辉, 武红英, 等. 标准化尿碘测定方法中某些实验条件的研究[J]. 中国地方病防治杂志, 1998(1): 22-23.
- [20] 李俊设. 全自动碘分析仪测定尿中的碘[J]. 黑龙江中医药, 2021, 50(4): 457-458.