

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 107.1—2016
代替 WS/T 107—2006

尿中碘的测定 第1部分：砷铈催化 分光光度法

Determination of iodine in urine—Part 1: As^{3+} - Ce^{4+} catalytic
spectrophotometry

2016-04-28 发布

2016-10-31 实施

前 言

WS/T 107《尿中碘的测定》拟分部分发布,分为以下两个部分:

- 第 1 部分:砷铈催化分光光度法;
- 第 2 部分:电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 WS/T 107 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 WS/T 107—2006《尿中碘的砷铈催化分光光度测定方法》。

本部分与 WS/T 107—2006 相比,主要技术变化如下:

- 修改了亚砷酸溶液和硫酸铈铵溶液的使用浓度,三氧化二砷使用量减少至原方法的四分之一;
- 增加了直接取样消化测定 $300\ \mu\text{g}/\text{L}\sim 1\ 200\ \mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围尿碘的方法步骤;
- 修改了 $0\ \mu\text{g}/\text{L}\sim 300\ \mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围尿碘测定方法的测定波长;
- 修改、增加了方法特性、质量保证和控制要点;
- 增加了附录 A,其中增加了 $300\ \mu\text{g}/\text{L}\sim 1\ 200\ \mu\text{g}/\text{L}$ 范围尿碘测定的不同温度对应的反应时间表。

本部分起草单位:福建省厦门市疾病预防控制中心、天津医科大学内分泌研究所、中国疾病预防控制中心营养与健康所、安徽省疾病预防控制中心、陕西省地方病防治研究所。

本部分主要起草人:张亚平、阎玉芹、刘列钧、孙毅娜、李卫东、华基礼、黄嫣红、李秀维、赵立胜。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- WS/T 107—1999;
- WS/T 107—2006。

尿中碘的测定 第1部分:砷铈催化 分光光度法

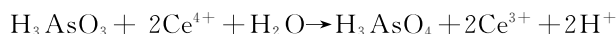
警告:三氧化二砷试剂是剧毒品!使用者有责任采取适当的安全措施。

1 范围

WS/T 107 的本部分规定了尿中碘的砷铈催化分光光度法测定方法。
本部分适用于尿中总碘浓度的测定。

2 原理

采用过硫酸铵溶液在 100 °C 条件下消化尿样,利用碘对砷铈氧化还原反应的催化作用:



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, 所剩余的 Ce^{4+} 则越少; 控制反应温度和时间, 比色测定体系中剩余 Ce^{4+} 的吸光度值, 利用碘的质量浓度与相应测得的吸光度值的对数值的线性关系计算出碘含量。

3 仪器

- 3.1 消化控温加热装置: 恒温消解仪(孔间温差 ≤ 1 °C)。
- 3.2 数显式分光光度计, 1 cm 比色杯。
- 3.3 超级恒温水浴: 控温精度 ± 0.3 °C。
- 3.4 玻璃试管: 15 mm \times 150 mm。
- 3.5 秒表。

4 试剂

- 4.1 试剂规格: 除另有指明外, 所用试剂均为分析纯试剂, 实验用纯水应符合 GB/T 6682 二级水规格。
- 4.2 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, M_r = 228.2]$ 。
- 4.3 硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4, \rho_{20\text{ °C}} = 1.84$ g/mL), 优级纯。
- 4.4 三氧化二砷($\text{As}_2\text{O}_3, M_r = 197.8$)。
- 4.5 氯化钠($\text{NaCl}, M_r = 58.4$), 优级纯。
- 4.6 氢氧化钠($\text{NaOH}, M_r = 40.0$)。
- 4.7 硫酸铈铵 $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, M_r = 632.6]$ 或四水合硫酸铈铵 $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, M_r = 668.6]$ 。
- 4.8 碘酸钾($\text{KIO}_3, M_r = 214.0$), 基准试剂或标准物质。

5 溶液配制

- 5.1 过硫酸铵溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.0$ mol/L $\}$: 称取 114.1 g 过硫酸铵(4.2)溶解于约 400 mL 纯水

后,再加纯水至 500 mL,置冰箱(4 ℃)可保存 1 个月。

5.2 硫酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.5 \text{ mol/L}]$:取 140 mL 硫酸(4.3)缓慢加入到 700 mL 纯水中,边加边搅拌,冷却后用纯水稀释至 1 000 mL。

5.3 亚砷酸溶液 $[c(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.025 \text{ mol/L}]$:称取 2.5 g 三氧化二砷(4.4)、40 g 氯化钠(4.5)和 1.0 g 氢氧化钠(4.6)置于 1 L 的烧杯中,加纯水约 500 mL,加热至完全溶解后,冷至室温,再缓慢加入 200 mL 硫酸溶液(5.2),冷至室温,用纯水稀释至 1 000 mL,储存于棕色瓶,室温放置可保存 6 个月。

注:此溶液剧毒!

5.4 硫酸铈铵溶液 $[c(\text{Ce}^{4+}) = 0.025 \text{ mol/L}]$:称取 15.8 g 硫酸铈铵(4.7)或 16.7 g 四水合硫酸铈铵 $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 700 mL 硫酸溶液(5.2),用纯水稀释至 1 000 mL,储存于棕色瓶,室温放置可保存 6 个月。

5.5 碘标准储备溶液 $[\rho(\text{I}) = 100 \mu\text{g/mL}]$:准确称取 0.168 6 g 经 105 ℃~110 ℃烘干至恒重的碘酸钾(4.8),加纯水溶解,并用纯水定容至 1 000 mL。储存于具塞严密的棕色瓶,置冰箱(4 ℃)可保存 6 个月。

5.6 碘标准中间溶液 $[\rho(\text{I}) = 10 \mu\text{g/mL}]$:吸取 10.00 mL 碘标准储备溶液(5.5)置于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。储存于具塞严密的棕色瓶,置冰箱(4 ℃)内可保存 1 个月。

5.7 碘标准使用系列溶液 I $[\rho(\text{I}) = 0 \mu\text{g/L} \sim 300 \mu\text{g/L}]$:临用时吸取碘标准中间溶液(5.6)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,此标准系列溶液的碘浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 。

5.8 碘标准使用系列溶液 II $[\rho(\text{I}) = 300 \mu\text{g/L} \sim 1\,200 \mu\text{g/L}]$:临用时吸取碘标准中间溶液(5.6)3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,此标准系列溶液的碘浓度分别为 300 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 、600 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 、1 000 $\mu\text{g/L}$ 、1 200 $\mu\text{g/L}$ 。

6 尿样的收集、运输和保存

收集不少于 5 mL 尿液,置于聚乙烯塑料或玻璃试管中,严密封口以防蒸发。尿样在现场收集和运输过程中应避免与加碘物品接触;无需考虑特殊保存条件,在室温下可保存 2 周;在 4 ℃下可保存 2 个月;采用聚乙烯塑料管保存样品,密封后在-20 ℃可保存 4 个月。

7 分析步骤

7.1 0 $\mu\text{g/L}$ ~300 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围尿碘的测定

7.1.1 分别取 0.25 mL 碘标准使用系列溶液 I (5.7)及尿样(取样前摇匀尿液,使沉淀物混悬;如果尿样中碘浓度超过标准曲线的碘浓度范围,则按 7.2 测定)各置于玻璃试管(3.4)中,各管加入 1.0 mL 过硫酸铵溶液(5.1),混匀后置于控温 100 ℃的消化控温加热装置中,消化 60 min,取下冷却至室温。可在 20 ℃~35 ℃之间一个稳定的温度环境下(室温或控温)进行 7.1.2~7.1.4 分析,要求温度波动不超过 ± 0.3 ℃。

7.1.2 各管加入 2.5 mL 亚砷酸溶液(5.3),充分混匀后放置 15 min;注意将标准系列管按碘浓度由高至低顺序排列。

7.1.3 秒表计时,依顺序每管间隔相同时间(均 30 s 或均 20 s)向各管准确加入 0.30 mL 硫酸铈铵溶液(5.4),立即混匀。

7.1.4 待第一管(即标准系列中 300 $\mu\text{g/L}$ 碘浓度管)的吸光度值达到 0.15~0.18 之间时,依顺序每管间隔同样时间(与 7.1.3 的间隔时间一致)于 400 nm 波长下,用 1 cm 比色杯,以纯水作参比,测定各管的吸光度值。砷铈反应不同温度对应的反应时间参考值参见附录 A 表 A.1。

7.2 300 $\mu\text{g/L}$ ~1 200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围尿碘的测定

7.2.1 分别取 0.20 mL 碘标准使用系列溶液 II (5.8) 及尿样(取样前摇匀尿液,使沉淀物混悬;如果尿样的碘浓度超过标准曲线的碘浓度范围,则作适当稀释后取样)各置于玻璃试管(3.4)中,按与 7.1.1 的消化处理相同操作后,冷却至室温。可在 20 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$ 之间一个稳定的温度环境下(室温或控温)进行 7.2.2~7.2.4 分析,要求温度波动不超过 ± 0.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.2.2 各管加入 2.5 mL 亚砷酸溶液(5.3),充分混匀后放置 15 min;注意将标准系列管按碘浓度由高至低顺序排列。

7.2.3 秒表计时,依顺序每管间隔相同时间(均 30 s 或均 20 s)向各管准确加入 0.50 mL 硫酸铈铵溶液(5.4),立即混匀。

7.2.4 待第一管(即标准系列中 1 200 $\mu\text{g/L}$ 碘浓度管)的吸光度值达到 0.05~0.08 之间时,依顺序每管间隔同样时间(与 7.2.3 的间隔时间一致)于 380 nm 波长下,用 1 cm 比色杯,以纯水作参比,测定各管的吸光度值。砷铈反应不同温度对应的反应时间参考值参见附录 A 表 A.2。

8 分析结果计算

8.1 回归方程法:碘质量浓度 c ($\mu\text{g/L}$) 与吸光度值 A 的对数值成线性关系:见式(1),求出标准曲线的回归方程,将样品管的吸光度值代入式(1),求出所测样品中碘质量浓度,再按式(2)计算尿中碘的质量浓度。

$$c = a + b \lg A \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{或 } c = a + b \ln A$$

式中:

c ——碘标准使用系列溶液(或所测样品)中碘的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A ——碘标准使用系列溶液(或所测样品)测定的吸光度值;

a ——标准曲线回归方程的截距;

b ——标准曲线回归方程的斜率。

8.2 标准曲线法:以碘标准使用系列溶液 I (5.7) 或 II (5.8) 的碘浓度为横坐标和吸光度值为对数纵坐标,在半对数坐标系中绘制标准曲线,以样品管的吸光度值在标准曲线上查得所测样品中碘质量浓度,再按式(2)计算尿中碘的质量浓度。

8.3 尿中碘的质量浓度,按式(2)计算:

$$\rho(\text{I}) = c \times K \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\rho(\text{I})$ ——尿中碘(I)的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

K ——尿样稀释倍数;

c ——由标准曲线回归方程计算得的或由标准曲线查得的所测样品中碘的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

9 方法特性

9.1 检出限和测定范围

本方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ (取尿样 0.25 mL),可直接取样消化测定 0 $\mu\text{g/L}$ ~300 $\mu\text{g/L}$ 低浓度范围和 300 $\mu\text{g/L}$ ~1 200 $\mu\text{g/L}$ 高浓度范围尿碘。

9.2 精密度

7个实验室对含碘 35.6 $\mu\text{g/L}$ ~265.5 $\mu\text{g/L}$ 的尿样各做 6 次重复测定,相对标准偏差为 0.5%~3.4%,平均为 1.7%;对含碘 330 $\mu\text{g/L}$ ~1 112 $\mu\text{g/L}$ 的尿样各做 6 次重复测定,相对标准偏差为 0.4%~2.2%,平均为 1.2%。

9.3 准确度

8个实验室对含碘 33.7 $\mu\text{g/L}$ ~203 $\mu\text{g/L}$ 的尿样做加标回收,加入碘标准溶液,使加标回收样品浓度增加 32 $\mu\text{g/L}$ ~150 $\mu\text{g/L}$,回收率为 93.0%~104.0%,平均为 99.2%;对含碘 312 $\mu\text{g/L}$ ~783 $\mu\text{g/L}$ 的尿样做加标回收,加入碘标准溶液,使加标回收样品浓度增加 200 $\mu\text{g/L}$ ~550 $\mu\text{g/L}$,回收率为 91.2%~103.2%,平均为 98.6%。

8个实验室测定含碘 73.0 $\mu\text{g/L}$ ~212 $\mu\text{g/L}$ 的 5 个尿碘标准物质,相对误差为 -2.8%~3.9%;测定含碘 556 $\mu\text{g/L}$ 和 883 $\mu\text{g/L}$ 的尿碘标准物质,相对误差为 -1.6%~1.5%。

在本法条件下,20 g/L NaCl,3.7 g/L HPO_4^{2-} ,1.3 g/L NH_4^+ ,1 g/L KNO_3 ,500 mg/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,100 mg/L SCN^- ,10 mg/L F^- ,5 mg/L Fe^{2+} ,1 mg/L Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Co^{2+} ,0.1 mg/L Hg^{2+} ,25 g/L 尿素,1.5 g/L 肌酐,5 g/L 甘氨酸,不干扰测定。

10 质量保证和控制要点

10.1 实验环境、器皿及试剂应避免碘污染。

10.2 每批样品消化、测定应同时设置标准系列。

10.3 在分析步骤 7.1.2~7.1.4 和 7.2.2~7.2.4 中,如果室温不稳定或室温较低时,应采用控温条件(使用超级恒温水浴)进行测定。

10.4 测定前应检查比色皿空白吸光度的一致性,样品皿与参比皿盛纯水在测定波长下比较,吸光度值差异不超过 ± 0.002 。

10.5 标准曲线回归方程 $c = a + b \lg A$ (或 $c = a + b \ln A$) 的相关系数绝对值应 ≥ 0.999 。

10.6 宜采用尿碘有证标准物质作为准确度控制手段。

附录 A

(资料性附录)

砷铈反应不同温度对应的反应时间

A.1 对 $0\ \mu\text{g/L}\sim 300\ \mu\text{g/L}$ 范围尿碘的测定,为方便操作,提供在不同温度下 7.1.4 中所测第一管(即标准系列中 $300\ \mu\text{g/L}$ 碘浓度管)吸光度值达到 $0.15\sim 0.18$ 时砷铈反应所需时间的参考值,见表 A.1。

表 A.1 $0\ \mu\text{g/L}\sim 300\ \mu\text{g/L}$ 范围尿碘的不同温度测定对应的反应时间

| 温度 ℃ | 反应时间 min | 温度 ℃ | 反应时间 min |
|---------|-------------|---------|-------------|
| 20 | 53 | 28 | 34 |
| 21 | 50 | 29 | 32 |
| 22 | 47 | 30 | 30 |
| 23 | 45 | 31 | 29 |
| 24 | 42 | 32 | 27 |
| 25 | 40 | 33 | 26 |
| 26 | 38 | 34 | 24 |
| 27 | 36 | 35 | 23 |

A.2 对 $300\ \mu\text{g/L}\sim 1\ 200\ \mu\text{g/L}$ 范围尿碘的测定,为方便操作,提供在不同温度下 7.2.4 中所测第一管(即标准系列中 $1\ 200\ \mu\text{g/L}$ 碘浓度管)吸光度值达到 $0.05\sim 0.08$ 时砷铈反应所需时间的参考值,见表 A.2。

表 A.2 $300\ \mu\text{g/L}\sim 1\ 200\ \mu\text{g/L}$ 范围尿碘的不同温度测定对应的反应时间

| 温度 ℃ | 反应时间 min | 温度 ℃ | 反应时间 min |
|---------|-------------|---------|-------------|
| 20 | 33 | 26 | 24 |
| 21 | 31 | 27 | 23 |
| 22 | 30 | 28 | 21 |
| 23 | 28 | 29 | 20 |
| 24 | 27 | 30 | 19 |
| 25 | 25 | — | — |