

全自动碘分析仪测定尿碘的方法讨论

王慧*, 李达, 李园园, 沙阁芊

(淮安市淮阴区疾病预防控制中心检验科, 淮安 223300)

摘要: 目的 研究全自动碘分析仪检测尿中碘含量, 从而为广大尿碘检测工作者提供一个科学高效的方法。**方法** 通过测试该方法的线性范围及相关系数、检出限、精密度、准确度, 了解该方法的可行性。**结果** 该方法线性范围在 0~400 $\mu\text{g/L}$ 时, 线性方程为 $\lg A = -0.0014C + 0.0013$, 相关系数 (r) 为 0.9998, 检出限 (Limit of Detection, LD) 为 3.9 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 为 2.7%~4.3%; 分别检测低浓度、高浓度的尿碘标准物质, 其检测结果均在不确定度范围内; 随机抽取 50 份孕妇尿液进行碘测定, 通过对比全自动碘分析仪和手工法, 其结果相对偏差在 -9.9%~12.8%, 符合国家碘缺乏病参考实验室质量控制要求; 本实验室连续 3 年参加全国碘缺乏病实验室外质控考核, 全部合格通过。**结论** 该方法线性范围及相关系数、检出限、精密度、准确度都具有较好的结果, 且自动化程度高、减少了检测的时间及工作人员的工作量, 同时在毒害和排废方面具有优越性。因此全自动碘分析仪法适用于测定尿液中碘含量, 尤其大批量尿碘的检测, 适合推广普及。

关键词: 全自动碘分析仪; 尿碘; 方法讨论

Discussion on the method of measuring urine iodine with a fully automatic iodine analyzer

WANG Hui*, LI Da, LI Yuan-Yuan, SHA Ge-Qian

(Laboratory Department of Huaiyin District Center for Disease Control and Prevention, Huai'an 223300, China)

ABSTRACT: Objective To study the automatic iodine analyzer to detect the content of iodine in urine, so as to provide a scientific and efficient method for the majority of urinary iodine detection workers. **Methods** The linear range and correlation coefficient, detection limit, precision and accuracy of the method were tested to understand the feasibility of the method. **Results** The linear range of this method is 0~400 $\mu\text{g/L}$, the linear equation was $\lg A = -0.0014C + 0.0013$, the correlation coefficient (r) was 0.9998, and the Limit of Detection (LD) was 3.9 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviation (RSD) was 2.7%~4.3%; the detection results of low and high concentrations of urinary iodine reference materials were in the range of uncertainty; 50 urine samples of pregnant women were randomly selected for iodine determination. By comparing the automatic iodine analyzer with the manual method, the relative deviation of the results is -9.9%~12.8%, which meets the quality control requirements of the National Reference Laboratory for iodine deficiency disorders for 3 consecutive years, he participated in the national external quality control examination of IDD laboratories and passed all of them. **Conclusion** The linear range, correlation coefficient, detection limit, precision and accuracy of the method are satisfactory, and the method has a high degree of automation, reducing the detection time and the workload of the staff, at the same time, it has advantages in toxicity and waste disposal, so the automatic iodine analyzer method is suitable for the determination of iodine in urine,

* 通信作者: 王慧, 助理工程师, 研究方向: 食品、水质、职业卫生等理化检测。E-mail: 1530208784@qq.com

*Corresponding author: WANG Hui, Assistant Engineer, Laboratory Department of Huaiyin District Center for Disease Control and Prevention, Huai'an 223300, China. E-mail: 1530208784@qq.com

especially for the detection of large-scale urine iodine, suitable for popularization.

KEY WORDS: automatic iodine analyzer; urine iodine; method discussion

0 引言

碘是人体必不可少的一种微量元素,是合成甲状腺激素的重要原料。碘的功能主要是参与人体的新陈代谢、促进身体生长发育等。若缺少碘会导致地方性甲状腺肿、地方性克汀病、地方性亚临床克汀病、流产、早产、死产、先天畸形等,而摄入过多会扰乱人体甲状腺的正常功能,导致甲状腺肿、甲状腺功能减退甚至诱发或者是促进自身免疫性甲状腺炎的发生和发展,因此控制碘的摄入至关重要。这就意味着碘的监测在临床上具有重要意义^[1-4]。碘主要从胃肠道吸收,皮肤、黏膜也可以少量吸收,食物中的碘通过胃肠道几乎全部吸收进入血液,然后分布到身体的各个组织器官中。吸收的碘 90% 从尿液排出,仅仅不足 10% 从粪便排出,因此尿碘水平能够反映近期人体碘的摄入量,故可以通过检测尿液中碘的含量来估算人体当日碘的摄入量,从而对人体碘营养状况作出评估^[1,5-6]。目前尿碘检测标准方法有铈铈催化分光光度法、电感耦合等离子体质谱法^[7-8]。但是前者需要使用三氧化二铈配制亚砷酸溶液,此溶液属于剧毒,易发生实验事故,而且实验过程操作繁琐、环境温度需要控制好,这对工作人员实验操作技能要求格外高;后者标准方法仪器价格昂贵,一般基层实验室难以购买,普及率不高。每年基层疾控实验室需要对辖区内 300 余名 8~10 岁儿童及 100 余名孕妇进行碘营养监测^[9],因此面对每年大批量的尿碘监测工作急需一个高效、便捷、安全、自动化的实验方法,而全自动碘分析仪模拟人工操作,通过计算机精准控制加样体积、反应温度、反应时间等因素,大大提高了实验效率,本文就针对全自动碘分析仪检测尿液中碘含量方法的检出限、线性范围、精密密度、准确度等方面进行研究讨论,并探讨全自动碘分析仪在基层实验室的实用性和可行性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器设备

全自动碘分析仪 CS-400 (武汉众生化技术有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9070A (上海精宏实验设备有限公司); 玻璃试管 (规格 10 mm×100 mm); 移液器 (品牌: 艾本德, 量程: 100~1000 μL)。

1.1.2 试剂与标准品

尿碘检测试剂盒 U 型 (全自动碘分析仪专用), 主要组成成分有消解液、试剂 R1、试剂 R2、校准品 6 瓶 (0~400 $\mu\text{g/L}$)、

纯水, 生产批号 10202303, 生产日期 20230403, 有效期: 6 个月, 检测范围: 0~400 $\mu\text{g/L}$, 生产单位: 武汉众生化技术有限公司; 冻干人尿中碘成分分析标准物质 (编号 GBW09108z, 标准值 102 $\mu\text{g/L}$, 不确定度 10 $\mu\text{g/L}$, 定值日期 2023 年 6 月, 有效期二年, 生产单位: 国家碘缺乏病参照实验室); 冻干人尿中碘成分分析标准物质 (编号 GBW09110f, 标准值 212 $\mu\text{g/L}$, 不确定度 15 $\mu\text{g/L}$, 定值日期 2023 年 6 月, 有效期二年, 生产单位: 国家碘缺乏病参照实验室); 纯水符合 GB/T 6682 二级水规格。

1.2 检测方法

1.2.1 检测原理

采用过硫酸铵溶液在 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下消化尿液, 利用碘对铈铈氧化还原反应的催化作用, 使用全自动碘分析仪测定试液的光密度值, 根据尿碘含量与光密度值成定量关系从而计算尿碘含量。

1.2.2 样品处理与保存

冻干人尿中碘成分分析标准物质: 拧开塑料瓶盖, 小心开启铝箔, 加入 5 mL 纯水, 盖好瓶盖轻轻摇匀, 静置片刻后备用, 一次用不完的复原标准物质, 重新密封储存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中, 可保存 7 天; 尿液: 收集不少于 5 mL 尿液置于聚乙烯塑料瓶中, 密封保存, 室温下可保存 2 周, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中可保存 2 月, -20 $^{\circ}\text{C}$ 以下冰箱中可保存 4 月, 检测时解冻至室温并混匀检测。

1.2.3 标准系列

使用武汉众生化技术有限公司的尿碘检测试剂盒 U 型 (全自动碘分析仪专用) 试剂盒里配有的 0、50、100、200、300、400 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。

1.2.4 检测过程

准确吸取 200 μL 碘标准溶液、冻干人尿中碘成分分析标准物质、尿液于试管中, 各加入 750 μL 消解液, 置于电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9070A 中 100 $^{\circ}\text{C}$ 消解 60 min, 试样溶液变清澈透明完全消化后将试样取出冷却至室温, 然后上全自动碘分析仪检测。

1.2.5 上机参数

项目名称: 尿碘, 项目代号: UI, 分析方法: 两点终点法, 空白点为加入试剂 R2 之前任意一点, 终点为加入试剂 R2 后反应 6~8 min 时间点, 波长: 单波长 405 nm, 样品、试剂量: 试样为 50 μL 、试剂 R1 为 145 μL 、试剂 R2 为 40 μL , 反应方向: 下降, 校准类型: 非线性, 拟合函数: Logit-log4P 函数。

2 结果

2.1 线性范围及方程

根据试验方法对浓度为 0、50、100、200、300、400 $\mu\text{g/L}$ 标准系列溶液进行检测, 回归方程为 $\lg A = -0.0014C + 0.0013$, 其相关系数 (r) 为 0.9998, 满足相关系数绝对值 $r \geq 0.999$ ^[7], 线性关系良好。见图 1。

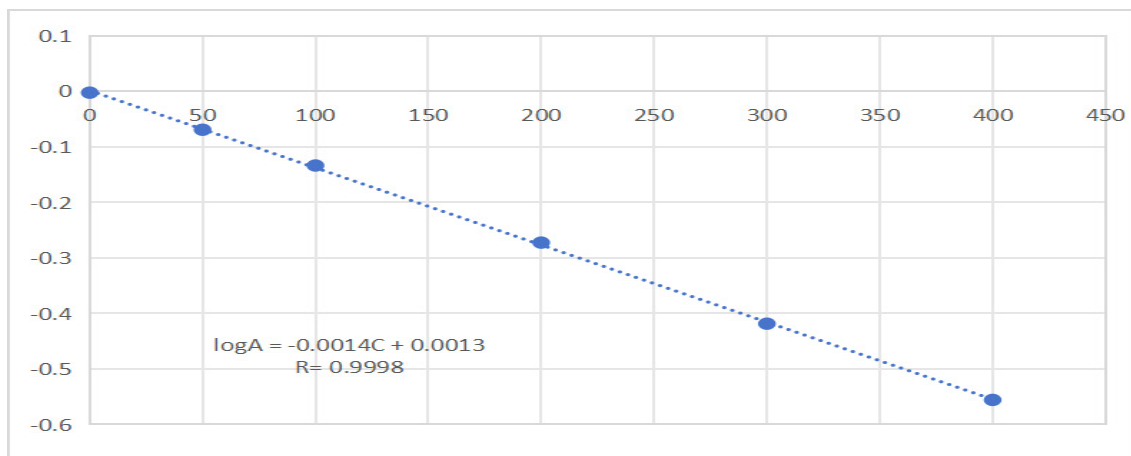


图 1 全自动碘分析仪测定尿碘的线性方程

Fig.1 Linear equation for determination of urinary iodine by automatic iodine analyzer

2.3 准确度及精密度试验

检测冻干人尿中碘成分分析标准物质 (GBW09108z、GBW09110f), 按照精密度检测方法, 对 2 份样品分别平行

2.2 最低检出限

根据《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中要求, 该试验选用空白标准偏差法评估检出限, 即检出限表示方法为样品空白平均值 +3 倍标准偏差^[10]。对空白样品平行测定 11 次, 结果分别为 2.5、1.4、2.1、0.7、1.5、2.9、1.6、0.9、1.1、3.2、1.5 $\mu\text{g/L}$, 计算空白平均值为 1.8 $\mu\text{g/L}$, 标准偏差为 0.7 $\mu\text{g/L}$ 。得到最低检出限 (LD) 为 3.9 $\mu\text{g/L}$ 。

测定 11 次, 均在不确定度范围内, 符合要求; 同时计算相对标准偏差 (RSD) 为 2.7%~4.3%, 结果满意。具体试验数据见表 1。

表 1 准确度及精密度试验结果

Table 1 Accuracy and precision test results

尿碘标准物质	参考值 ($\mu\text{g/L}$)	检测结果 ($\mu\text{g/L}$)			平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	
GBW09108z	102 \pm 10	1	97.8	7	109	102	4.3
		2	97.9	8	110		
		3	100	9	103		
		4	104	10	98.7		
		5	102	11	97.0		
		6	104				
GBW09110f	212 \pm 15	1	205	7	219	213	2.7
		2	211	8	212		
		3	204	9	216		
		4	212	10	209		
		5	219	11	215		
		6	222				

2.4 手工法比对试验

选取 50 份孕妇的尿样进行碘检测, 同时用砷铈催化分光光度法 (以下简称手工法) 检测, 其相对偏差范围在 -9.9%~12.8%, 符合国家碘缺乏病参考实验室质量控制要求^[6], 结果见表 2。

2.5 列年外质控结果

2021—2023 年, 本实验室连续 3 年参加全国碘缺乏病实验室外质控考核, 其中尿碘检测均使用全自动碘分析仪测定, 结果全部合格通过。见表 3。

表 2 全自动碘分析仪法与手工法检测结果比对
Table 2 Comparison of results between automatic iodine analyzer and manual method

尿样编号	碘分析仪法($\mu\text{g/L}$)	手工法($\mu\text{g/L}$)	相对偏差(%)	尿样编号	碘分析仪法($\mu\text{g/L}$)	手工法($\mu\text{g/L}$)	相对偏差(%)
1	121	126	-4.0	26	228	228	0.0
2	229	205	11.1	27	123	134	-8.6
3	221	217	1.8	28	207	210	-1.4
4	170	174	-2.3	29	234	240	-2.5
5	68.8	64.3	6.8	30	233	247	-5.8
6	174	166	4.7	31	212	214	-0.9
7	133	137	-3.0	32	248	252	-1.6
8	322	291	10.1	33	280	277	1.1
9	96.4	89.5	7.4	34	292	280	4.2
10	225	229	-1.8	35	113	106	6.4
11	238	231	3.0	36	150	162	-7.7
12	132	136	-3.0	37	41.4	45.5	-9.4
13	112	113	-0.9	38	99.6	106	-6.2
14	274	265	3.3	39	147	150	-2.0
15	279	280	-0.4	40	220	217	1.4
16	297	289	2.7	41	188	184	2.2
17	220	226	-2.7	42	139	143	-2.8
18	151	143	5.4	43	93.8	95.6	-1.9
19	213	205	3.8	44	162	164	-1.2
20	324	285	12.8	45	44.7	48.6	-8.4
21	175	166	5.3	46	257	250	2.8
22	203	224	-9.8	47	53.8	51.6	4.2
23	244	250	-2.4	48	23.9	26.4	-9.9
24	188	189	-0.5	49	156	160	-2.5
25	291	285	2.1	50	151	158	-4.5

表 3 2021—2023 年全国碘缺乏病实验室外质控考核结果
Table 3 Results of external quality control of IDD laboratories in China from 2021 to 2023

年份	样品编号	检测结果($\mu\text{g/L}$)	参考值及不确定度($\mu\text{g/L}$)	结果判定
2021	B2632	81.3	80.6 \pm 9.0	合格
	B6118	221	225 \pm 15	合格
2022	B2418	69.1	72.1 \pm 9.0	合格
	B6314	225.7	230 \pm 15	合格
2023	B2901	71.1	69.9 \pm 9.0	合格
	B5331	218.8	220 \pm 15	合格

3 讨论与结论

3.1 讨论

全自动碘分析仪测定尿碘(以下简称仪器法)与手工法的操作原理完全一致,都是利用碘对砷铈氧化还原反应的催化作

用。两者的区别就是仪器的机械臂代替了人手以及反应试剂的浓度和使用量不同,但仪器法具有独特的优越性。第一是手工法需要检验人员配制反应试剂,其中有一种亚砷酸溶液需要使用到三氧化二砷(俗称砒霜),它属于剧毒试剂,即使是有商品化的试剂盒也是需要检验人员一一加样反应,而仪器法不仅有

配套的商品化试剂盒, 还不需要试验人员加样; 第二是仪器法比手工法反应试剂使用量减少, 降低了砷废液的排废处理量; 第三是手工法需要从高浓度到低浓度依次比色, 同时需要严格控制最高点的吸光度在 0.15~0.18 之间, 依次间隔相同的时间(试验通常选用 30 s) 进行比色, 而仪器法拥有良好的温度及时间控制系统, 无需人工操作, 大大提高了试验的精密度和准确度; 第四是手工法每批次只能检测 50 个样品, 且至少需要两名检验人员配合操作才能顺利完成检测任务, 而仪器法消化后冷却至室温后可直接上机检测, 每批次可以检测 120 个样品, 且反应时间由原来的 30 min 缩短至 8 min, 极大地提高了检测效率; 第五是手工法需要经过 1 h 消解、30℃ 恒温水浴、多次添加反应试剂、掐秒表计时和比色等一系列的繁琐操作步骤, 这不仅增加了检测结果的不确定度而且对检验人员的专业性也提高了要求, 而仪器法只需经过 1 小时消化冷却后就可以直接上机检测, 减少了人工控制水浴温度、添加反应试剂、掐秒表控制时间及比色等步骤带来的误差, 提高了检测结果的精密度和准确度。而全自动碘分析仪相对于昂贵的电感耦合等离子体发射质谱仪而言, 显得更加接地气。综上所述全自动碘分析仪更适合被基层实验室广泛应用。

3.2 结论

通过试验研究表明: 全自动碘分析仪检测尿碘的方法, 其线性范围及相关系数、检出限、准确度、精密度都具有较好的结果; 而且自动化程度高, 大幅缩短了检测的时间及检测人员的工作量; 同时避免了实验人员与有毒有害试剂砷的接触, 提高了检测工作的安全性, 减少了试剂用量和污染排放, 在毒害和排废方面具有优越性^[10-12], 因此全自动碘分析仪法适用于测定尿液中碘含量, 尤其适合运用在大批量尿碘的检测。有其他研究表明, 全自动碘分析仪还可以检测水质中碘^[13-14]、鲜奶及奶粉中碘含量^[15], 因此全自动碘分析仪法适合推广普及。

参考文献

- [1] 连小兰. 碘营养[J]. 中国实用内科杂志, 2022, 42(08): 651-654.
- [2] 李志霞. 2018—2021 年甘肃省玉门市重点人群碘营养监测结

- 果分析[J]. 中国地方病防治, 2024, 39(03): 221-223.
- [3] 章阳, 解磐磐, 丁洁, 等. 碘与甲状腺常见疾病相关性研究[J]. 中国肿瘤预防杂志, 2015, 22(09): 687-691.
- [4] 张倩为, 綦一澄, 汤明明, 等. 碘与甲状腺疾病的研究进展[J]. 医学综述, 2021, 27(07): 1373-1379.
- [5] 冯奋栋, 赖少阳. 碘元素全自动检测仪测定尿中碘的方法对比[J]. 微量元素与健康研究, 2020, 38(02): 59-60.
- [6] 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(04): 74-76.
- [7] 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: 中国标准出版社, 2016.
- [8] 张宏斌, 王媛, 胡斌, 等. 尿碘分析仪测定水碘与尿碘方法的研究[J]. 中国地方病防治杂志, 2018, 33(05): 491-492.
- [9] 柯文胜. 2016—2022 年彭泽县重点人群碘营养监测结果分析[J]. 微量元素与健康研究, 2024, 41(03): 43-44, 47, 50.
- [10] 杨芳, 王春雷, 刘海杰, 等. 全自动碘分析仪测定尿碘的方法学评价[J]. 中华地方病学杂志, 2019, 38(08): 667-670.
- [11] 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(04): 457-458.
- [12] 耿振, 王丹, 姜延国. 尿碘检测环节的探讨[J]. 检验检疫学刊, 2019, 29(04): 86-87.
- [13] 牛宗红, 范传彩, 张世强. 全自动碘分析仪在水碘检测中的应用[J]. 河南预防医学杂志, 2021, 32(11): 852-853.
- [14] 刘海杰, 杨芳, 郭瑞娟, 等. 全自动碘分析仪测定低、中浓度水碘的方法学评价[J]. 中华地方病学杂志, 2019, 38(08): 671-673.
- [15] 王林. 应用全自动碘分析仪测定鲜奶及奶粉中碘含量的方法学评价[J]. 中国校医, 2023, 37(01): 43-46.

作者简介

王慧, 助理工程师, 研究方向: 食品、水质、职业卫生等理化检测。