

[尿碘检测技术培训讲义（1）]

尿中碘的砷铈催化分光光度测定方法  
(WS/T 107-2006)  
技术说明与操作要点

张亚平

2007.5

# 内容纲要

- 一、现方法是对WS/T 107-1999 方法的修订
- 二、主要修订内容简介
- 三、我国原标准方法与修订后的标准方法比较
- 四、尿碘测定方法原理 —— 砷铈催化分光光度法
- 五、尿碘测定方法
- 六、尿碘测定定量计算式与方法的化学动力学
- 七、尿碘测定中反应温度、反应时间控制与测定误差
- 八、有关尿碘测定的几点注意事项
- 九、结语

## 一、现方法是对WS/T 107-1999 方法的修订

《尿中碘的砷铈催化分光光度测定方法（WS/T 107-2006）》是对采用氯酸消化尿样的《WS/T 107-1999 尿碘的砷铈催化分光光度测定方法》的修订。

在2004年我国对检测尿碘的标准方法WS/T 107-1999进行了修订，此项修订工作是受卫生部全国卫生标准技术委员会委托，由天津医科大学内分泌研究所牵头，厦门市疾病预防控制中心、国家碘缺乏病参照实验室、安徽省疾病预防控制中心、山西省地方病防治研究所共同开展方法研究实验修订完成的。

## 二、主要修订内容简介

- 2004年6—9月原标准研制人员对我国尿碘测定方法标准——尿碘的砷铈催化分光光度测定方法（WS/T 107-1999）进行了修订。主要修订内容有3个方面：
  - **（1）** 采用过硫酸铵溶液取代氯酸消化尿样。该溶液极易配制，并大大减少了消化过程中分解产生有害气体的污染。
  - **（2）** 修订后的方法除了在控温（水浴 $30^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ）反应条件下进行测定，还可直接在 $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ 之间的某一稳定室温条件下进行测定。
  - **（3）** 修改和完善了原标准中的某些规定。

该修订后的新标准方法的方法论文  
在《中国地方病学杂志》2004年11月出版的  
第23卷第6期发表：

“尿中碘的过硫酸铵消化—砷铈催化分光光度测定方法”

阎玉芹<sup>1</sup> 张亚平<sup>2</sup> 刘列钧<sup>3</sup> 刘嘉玉<sup>1</sup> 李卫东<sup>4</sup> 华基礼<sup>5</sup> 陈祖培<sup>1</sup>

- 1.天津医科大学内分泌研究所；
- 2.厦门市疾病预防控制中心；
- 3.国家碘缺乏病参照实验室；
- 4.安徽省疾病预防控制中心；
- 5.陕西省地方病防治研究所。

# 对尿碘的砷铈催化分光光度 测定方法（WS/T 107-1999）的 修订简介

- 目的
- 必要性
- 修订内容

# 目的

- **1.** 与国际组织的推荐方法接轨；
- **2.** 进一步完善和改进原标准中某些规定和说明，使其更加简便易操作，更加适于各级实验室，尤其基层实验室应用。

# 必要性

- 该标准自**1999**年发布和实施以来，使全国的尿碘测定方法得到了统一，明显提高了尿碘检测质量，保证了我国尿碘监测结果的可信性和可比性。
- 但是该方法在使用过程中仍存在一定问题，需要对原标准中某些规定、步骤、试剂等进行改进和完善。该标准已实施近**5**年，应该及时修订，与国际方法接轨。
- **问题主要在：**尿样消化剂—氯酸溶液的配制比较麻烦，费时费力，其配制质量及稳定性影响尿碘测定的批间重复性，影响测定结果的稳定性，尤其对于基层实验室或经验不多的检测人员来说较难掌握；氯酸消化尿样有刺激性有害气体产生。



# 修订内容

1. 决定在尿样消化方法上改采用国际组织 ICCIDD/UNICEF/WHO 推荐的 过硫酸铵消化法；
2. 根据实际需要，建立可在 “控温” 和 “室温” 两种反应温度条件下操作的检测方法；

# 引进过硫酸铵消化法的依据

1. 过硫酸铵溶液**容易配制**，稳定性好；
2. 消化温度为**95-100℃**,1h，产生**有害气体少**；
3. **准确性好**（与其它方法比较）。

方法比较数据来自美国**CDC**组织的**EQUIP**项目：  
**Ensuring the Quality of Urinary Iodine Procedures** （尿碘检测质量保证）



**EQUIP**

Ensuring the Quality of Urinary Iodine Procedures



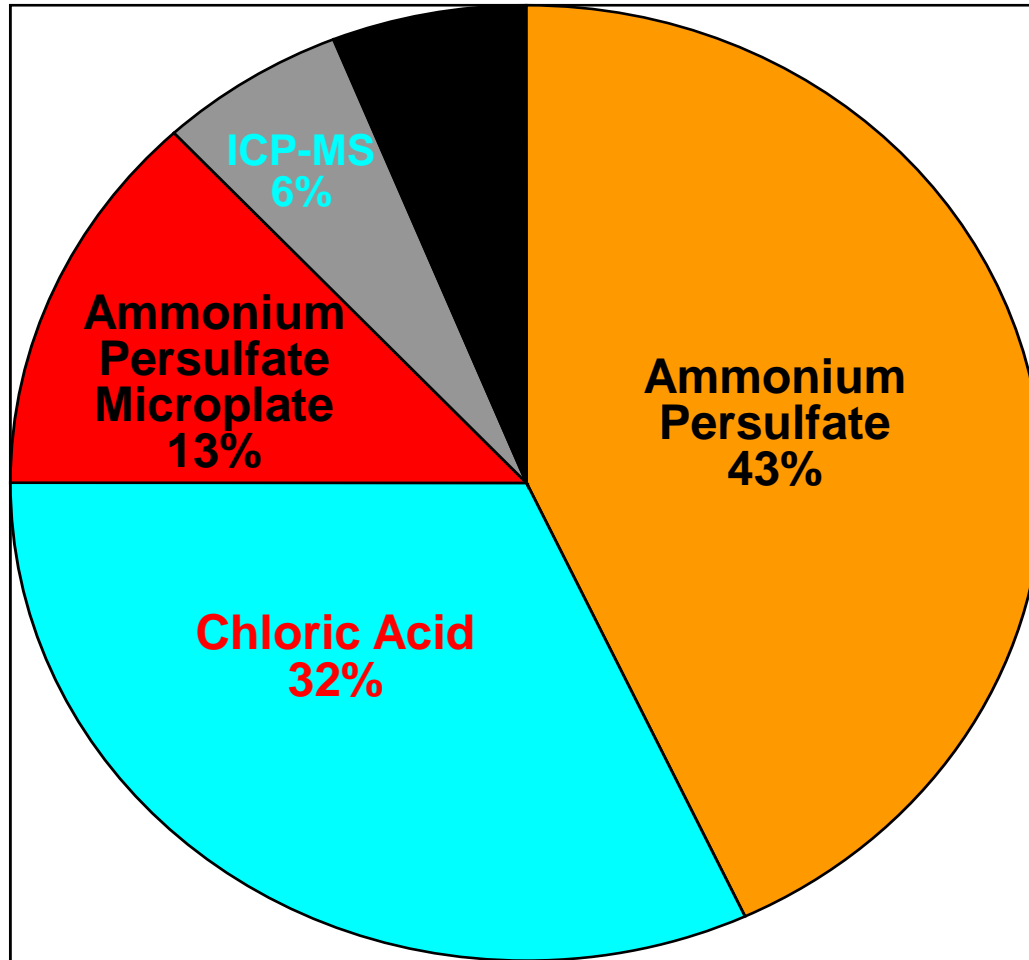
4770 Buford Highway, NE  
Mail Stop F18  
Atlanta, GA 30341  
Phone: (770) 488-7990  
Fax: (770) 488-4097  
E-Mail: KCaldwell@cdc.gov

February 23, 2004

# 关于EQUIP

- 来自世界许多国家参与的实验室有约**50**个。
- 目前在实验室测定尿碘采用的检测方法有：
  - ① 过硫酸铵消化法
  - ② 过硫酸铵消化微板法
  - ③ 氯酸消化法
  - ④ ICP-MS法
  - ⑤ 其它方法：干灰化法、全自动法等以**ICP-MS**法作为评价其它方法的参考值。

## 参与尿碘检测质量保证项目考核的分析方法分布

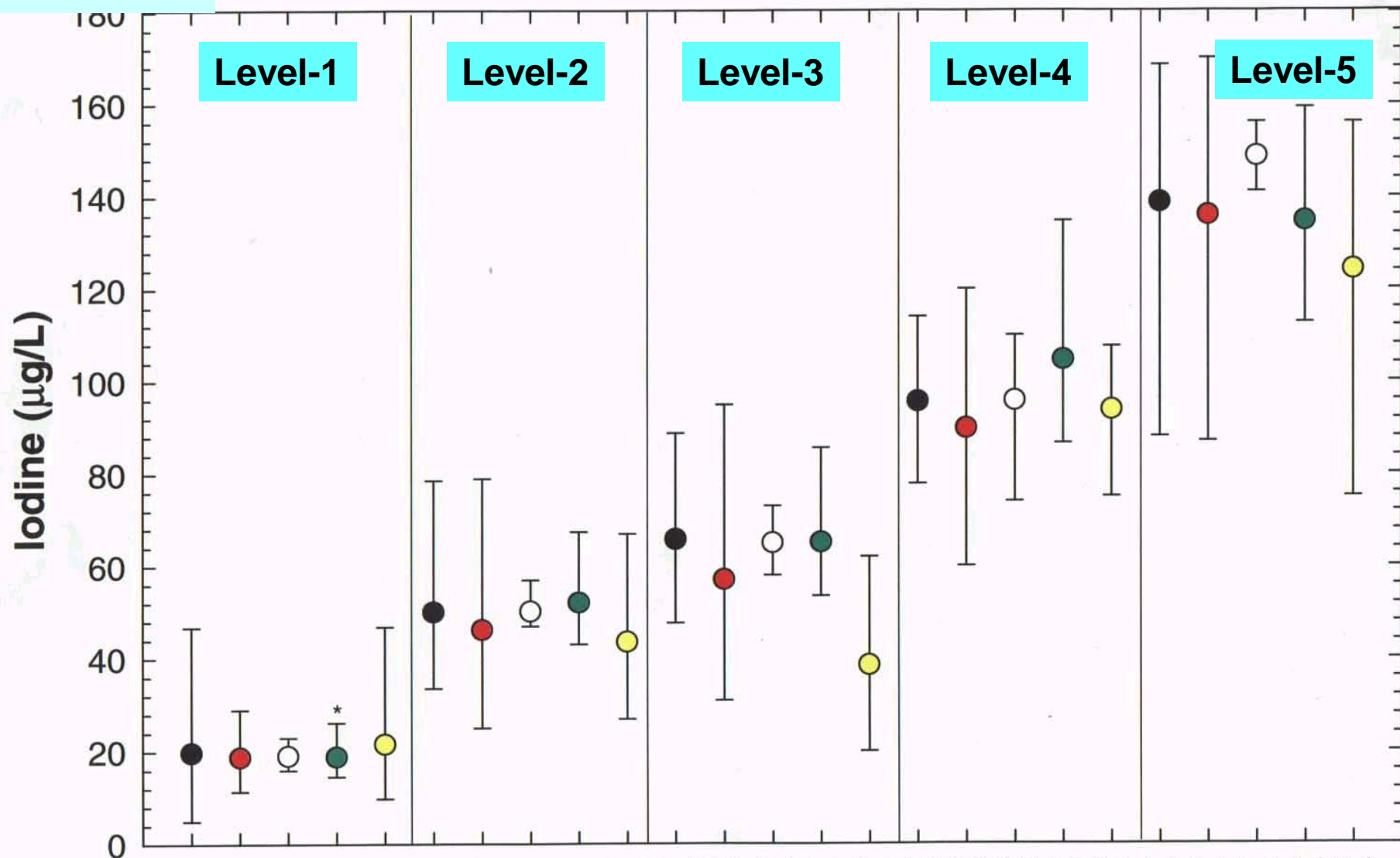


**结果通报**  
**2003-9**

**Analytical method  
distribution of  
EQUIP labs**

# 结果通报 2000-12

## Urinary Iodine Round Robin Method Range



● 过硫酸铵法

● 氯酸法

○ ICP-MS

● 过硫酸铵微板法

● 其它法

# Individual EQUIP Laboratory Round 7 Results

June, 2004

Method Groups	Specimen ID	CDC ICP-MS target value $\mu\text{g/L}$	Mean (all labs) $\mu\text{g/L}$	Standard Deviation (all labs)	Acceptable range* $\mu\text{g/L}$	Mean $\mu\text{g/L}$ (within method)	Standard deviation (within method)	Standard Error	Lab 13 results ( $\mu\text{g/L}$ )	comments
(1) Ammonium persulfate spectrophotometric manual n=12	Pool 4	27.2	28.9	9.6	19.0 - 35.4	28.3	7.5	2.2	32.2	
	Pool 8	46.0	44.4	9.8	32.2 - 59.8	45.6	8.2	2.4	48.6	
	Pool 11	89.5	87.0	11.3	67.1 - 116.4	87.4	6.7	1.9	91.1	
	Pool 12	230.7	224.4	26.8	196.1 - 265.3	232.3	22.9	6.6	238.8	
(2) Chloric acid spectrophotometric manual n=8	Pool 4	27.2	28.9	9.6	19.0 - 35.4	27.5	7.4	2.6		
	Pool 8	46.0	44.4	9.8	32.2 - 59.8	45.4	7.8	2.8		
	Pool 11	89.5	87.0	11.3	67.1 - 116.4	84.3	9.7	3.4		
	Pool 12	230.7	224.4	26.8	196.1 - 265.3	212.7	26.7	9.4		
(3) All other methods: microplate reader, technocon autoanalyzer, ICP-MS n=9	Pool 4	27.2	28.9	9.6	19.0 - 35.4	31.1	13.9	4.6		
	Pool 8	46.0	44.4	9.8	32.2 - 59.8	41.8	13.5	4.5		
	Pool 11	89.5	87.0	11.3	67.1 - 116.4	89.0	16.6	5.5		
	Pool 12	230.7	224.4	26.8	196.1 - 265.3	224.3	28.6	9.5		

\*Acceptable error is calculated by multiplying the CDC target value by a fixed percentage as defined in the table below. This system takes into account the increase in analytical difficulty with decreasing concentration of the analyte.

Concentration Range (ug/L)	Assigned Deviation
<50	30%
50-100	25%
100-200	20%
200-300	15%

结果通报  
2004-6



# EQUIP对测定尿碘方法评价的结论

- 1.各种方法测定结果的总体一致性是可以接受的；
- 2.各种方法在测定低尿碘时（ $<50\mu\text{g/L}$ ）均较准确，一致性好；但检测高尿碘时则逐渐出现负偏差；
- 3.与ICP-MS方法比较，所有其它方法均随着尿碘浓度增高（尤其 $>100\mu\text{g/L}$ 时）存在一定的负偏差，但**过硫酸铵法**的负偏差最小。
- 4.仍需继续跟踪观察。

在多年跟踪尿碘检测的国际先进经验的基础上，并充分考虑了我国国情以及各级实验室的实际条件，针对我国现行的尿碘测定方法标准在操作中所存在的问题，并考虑与国际组织的推荐方法接轨，此次修订的我国测定尿碘标准方法采用过硫酸铵为尿样消化的消化剂。



# 我国原标准方法与修订后的标准方法比较

内 容	WS/T107—1999	WS/T107—2006
标准曲线的线性范围	0 ~ 300 $\mu\text{g/L}$	0 ~ 300 $\mu\text{g/L}$
尿样体积	0.20 mL	0.25 mL
消化液. 体积	28% 氯酸 0.50 mL	1.0mol/L 过硫酸铵 1.0 mL
消化温度	110 ~ 115 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
消化时间	60 min	60 min
亚砷酸浓度. 体积	[0.07mol/L] 4mL	[0.1mol/L] 2.5mL
铈液浓度. 体积	[0.05mol/L] 0.50mL	[0.076mol/L] 0.30mL
反应温度	30 $\pm$ 0.2 $^{\circ}\text{C}$ (恒温水浴)	30 $\pm$ 0.2 $^{\circ}\text{C}$ / 室温
反应时间	15 min	30min / 不同室温时间不同
光度测定波长	405 nm	420 nm
测300 $\mu\text{g/L}$ 管 OD值	0.15 ~ 1.0	0.17 ~ 1.06
总反应体积	5.20 mL	4.05 mL
反应体系中NaCl 浓度	19.23 g/L	15.43 g/L
初始 $[\text{As}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$	11.20	10.96
总酸度 $[\text{H}^{+}]$	1.4 mol/L $[\text{H}^{+}]$	1.6 mol/L $[\text{H}^{+}]$ <sup>17</sup>

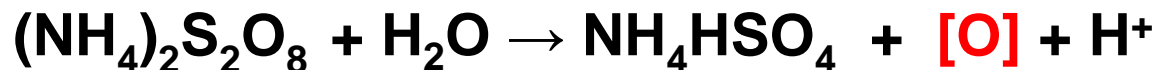
# 我国原标准方法与修订后的标准方法中消化剂的比较

- **氯酸溶液的配制**：称取500g氯酸钾于2L烧杯中，加入910mL 水，加热至溶解后缓慢加入（约15mL/min）375mL 优级纯高氯酸（HClO<sub>4</sub>70%），边加边搅拌，此过程在通风橱操作。冷至室温后封盖烧杯口置于冰箱（4℃）过夜，然后用沙芯漏斗抽滤去除沉淀物，可得到约850mL 氯酸溶液。盛于具塞棕色瓶存于冰箱（4℃）内可保存1个月。
- **过硫酸铵溶液的配制** [c( [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]=1.0mol/L]：称取114.1g 过硫酸铵，溶于500mL去离子水中。盛于具塞棕色瓶存于冰箱（4℃）内可保存1个月。
- 氯酸溶液受热分解，产生**活性氯**等，起消解样品作用：



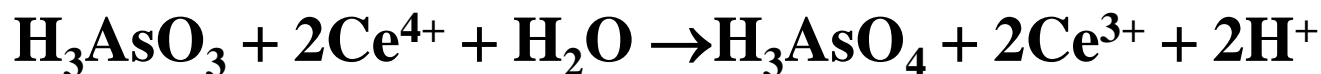
氯气为强刺激危害性气体。

- 过硫酸铵溶液受热分解，产生**活性氧**，起消解样品作用：



## 四、尿碘测定方法原理 —— 砷铈催化分光光度法

采用过硫酸铵溶液在100℃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 $\text{Ce}^{4+}$  被还原成无色的 $\text{Ce}^{3+}$ ，碘含量越高，反应速度越快，所剩余的 $\text{Ce}^{4+}$  则越少；控制反应温度和时间，于420nm 波长下测定体系中剩余 $\text{Ce}^{4+}$  的吸光度值，求出碘含量。

碘浓度*C*与测定吸光度*A*二者的定量关系式为：

$$C = a + b \ln A \quad (\text{或} \lg A)$$

## 五、尿碘测定方法（引原文）

### 4 仪器

- 4.1 消化控温加热装置：控温消解仪。
- 4.2 超级恒温水浴箱： $30^{\circ}\text{C}\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.3 分光光度计：1cm 比色杯。
- 4.4 玻璃试管：15mm×120mm 或  
15mm×150mm。
- 4.5 秒表。

## 5 试剂

本标准所使用的试剂纯度除特别指明外均为分析纯。

5.1 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 。

5.2 浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$ ) , 优级纯。

5.3 三氧化二砷 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 。

5.4 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) , 优级纯。

5.5 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 。

5.6 硫酸铈铵  $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  。

5.7 碘酸钾( $\text{KIO}_3$ ) , 基准试剂、或GBW06110碘酸钾纯度标准物质。

## 6 溶液配制

- 6.1 过硫酸铵溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1.0 \text{ mol/L}\}$ : 称取114.1g 过硫酸铵, 溶于500mL去离子水中, 储于棕色瓶, 置冰箱(4°C)可保存1个月。
- 6.2 硫酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4)=2.5\text{mol/L}]$ : 取140mL浓硫酸缓慢加入到700mL去离子水中, 边加边搅拌, 冷却后用水稀释至1L。
- 6.3 亚砷酸溶液 $[c(\text{H}_3\text{AsO}_3)=0.1\text{mol/L}]$ : 称取10.0g 三氧化二砷、25g 氯化钠和2g氢氧化钠置于1L的烧杯中, 加水约500mL, 加热至完全溶解后冷至室温, 再缓慢加入200mL硫酸溶液(6.2), 冷至室温后用水稀释至1L, 储于棕色瓶, 室温放置可保存6个月。
- 6.4 硫酸铈铵溶液 $[c(\text{Ce}^{4+})=0.076\text{mol/L}]$ : 称取48.0g硫酸铈铵(5.6)或50.8g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700mL硫酸溶液(6.2)中, 用水稀释至1L, 储于棕色瓶, 室温放置可保存6个月。

## 6.5 碘标准溶液:

6.5.1 碘标准储备溶液: 准确称取经 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的碘酸钾 $0.1686\text{g}$ 于烧杯中, 用水溶解后定量转移入 $1000\text{mL}$ 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液 $1\text{mL}$ 含碘 $100\mu\text{g}$ 。储于具塞严密的棕色瓶, 置冰箱( $4^{\circ}\text{C}$ )可保存6个月。

6.5.2 碘标准中间溶液: 吸取 $10.00\text{mL}$ 碘标准储备溶液(6.5.1)置于 $100\text{mL}$ 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液 $1\text{mL}$ 含碘 $10\mu\text{g}$ 。储于具塞严密的棕色瓶, 置冰箱( $4^{\circ}\text{C}$ )内可保存1个月。

6.5.3 碘标准使用系列溶液: 临用时吸取碘标准中间溶液(6.5.2)  $0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00\text{mL}$ 分别置于 $100\text{mL}$ 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此标准系列溶液的碘浓度分别为 $0, 50, 100, 150, 200, 250, 300\mu\text{g/L}$ 。

## 7 样品收集、运输和保存

收集不少于5mL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无需考虑特殊保存条件，在室温下可保存2周；样品在4℃下可保存2个月，采用聚乙烯塑料试管装样，密封后冷冻（-20℃）至少可保存4个月。



## 8 分析步骤

**8.1** 分别取**0.25mL**碘标准使用系列溶液（**6.5.3**）及混匀的尿样（取样前需摇匀尿液，使所有沉淀物混悬；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（**4.4**）中，各管加入**1mL**过硫酸铵溶液（**6.1**），混匀后置于控温**100℃**的消化控温加热装置中，消化**60min**，取下冷却至室温。以下分析步骤**8.2~8.4**，可在**20~35℃**之间一个稳定的温度环境下（室温或控温）进行，要求温度波动不超过**0.3℃**。

**8.2** 各管加入**2.5mL**亚砷酸溶液(**6.3**)，充分混匀后放置**15min**，使其温度达到平衡；注意将标准系列管按碘浓度由高至低顺序排列。

- 8.3 按下秒表计时，依顺序每管间隔相同的一定时间（30s）向各管准确加入0.30mL硫酸铈铵溶液(6.4)，立即混匀。
- 8.4 待第一管（即标准系列中加300 $\mu\text{g/L}$ 碘浓度管）的吸光度值达到0.15~0.20之间时，依顺序每管间隔同样时间（30s）于420nm波长下，用1cm比色杯，以水作参比，测定各管的吸光度值。标准曲线绘制：以碘标准使用系列溶液（6.5.3）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。

为方便操作，提供了在不同温度下分析步骤8.3~8.4中所测第一管（即标准系列中加300 $\mu\text{g/L}$ 碘浓度管）吸光度值达到0.15~0.20时砷铈反应所需时间的参考值（表1）。

表1. 不同温度对应的反应时间

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反应时间 (min)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	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

## 六、尿碘测定定量计算式与方法的化学动力学

1、在标准方法中的第9节——

### 9 尿中碘浓度计算

**9.1 查标准曲线法：**以样品管的吸光度由标准曲线上查得样品中碘浓度 $C$ ，按（9.3）计算尿中碘浓度。

**9.2 回归方程法：**标准曲线的碘浓度 $C$ （ $\mu\text{g/L}$ ）与吸光度值 $A$ 的回归方程为 $C=a+b\ln A$ （或 $\lg A$ ），计算标准曲线的回归方程，将样品管的吸光度值代入此方程，求出所测样品中碘浓度，再按（9.3）计算尿中碘浓度。

**9.3 尿中碘浓度：**  $X = C \cdot K$

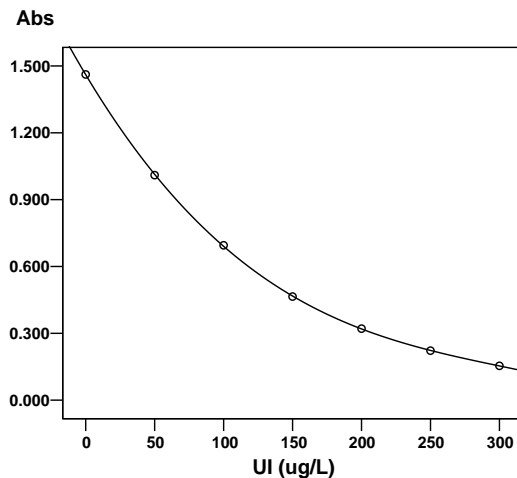
式中： $X$ ——尿中碘浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$C$ ——由标准曲线查得的或由标准曲线回归方程计算得的尿样碘浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

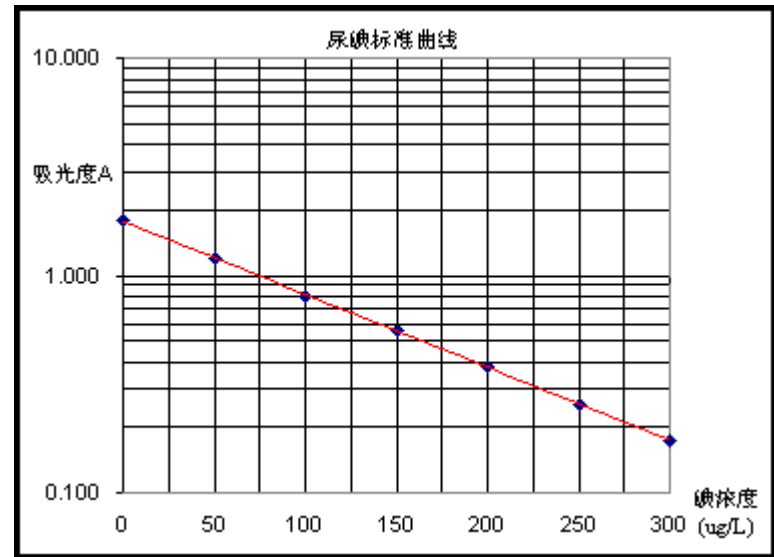
$K$ ——尿样稀释倍数。

# 标准曲线图

- 以碘标准使用系列溶液的碘浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制标准曲线（为凹面向上的下滑曲线）或以吸光度为对数坐标在半对数坐标系中绘制标准曲线（为下斜直线）。

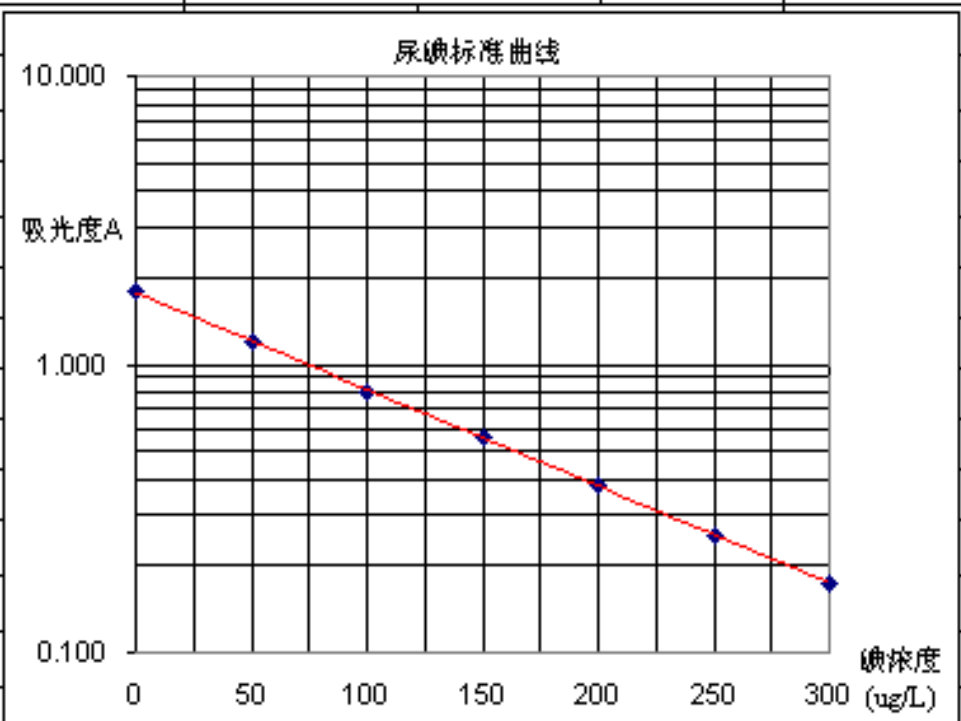


直角坐标



半对数坐标

# 实例：在23.5℃室温下反应43min测定

3	检测项目	尿碘含量		检测依据	卫办疾控发(2004)196号附件3《尿中碘的过硫酸铵消化—砷铈催化分光光度测定方法》	
4	仪器名称	722		检验者		检测日期
5	标准曲线			 <p>尿碘标准曲线</p> <p>吸光度A</p> <p>碘浓度 (ug/L)</p> <p>The graph shows a linear relationship between iodine concentration (C in ug/L) on the x-axis and absorbance (A) on the y-axis. The x-axis ranges from 0 to 300 ug/L with major ticks every 50 units. The y-axis is logarithmic, ranging from 0.100 to 10.000 with major ticks at 0.100, 1.000, and 10.000. Seven data points are plotted and connected by a red line, showing a clear downward trend. The points correspond to the data in the table below.</p>		
6	序号	A	C (ug/L)			
7	1	1.787	0			
8	2	1.194	50			
9	3	0.808	100			
10	4	0.554	150			
11	5	0.378	200			
12	6	0.255	250			
13	7	0.175	300			
14	注：标准溶液取样量为0.25mL。					
15	截距a	73.682				
16	斜率b	-297.970				
17	r	-1.0000				
18	$C = a + b \lg A$		点数n = 7			

## 2、过硫酸铵消化测定尿碘方法的化学动力学

### 问题的提出

1. 我国测定尿碘标准方法修订为采用过硫酸铵溶液取代氯酸消化尿样，并且该检测方法要可在“控温”和“室温”两种反应温度条件下操作进行。那么有必要实验研究确证新修订的尿碘测定方法中碘浓度 $C$ 与测定吸光度 $A$ 定量关系式 $C=a+b\ln A$ 的实验条件范围；
2. 既然可在各个合适稳定的室温进行测定反应操作，那么有必要探讨该方法不同反应温度与对应反应时间的适宜组合；
3. 由于该方法本质是动力学分光光度法，当选择在室温进行测定反应操作，有必要了解该方法操作中反应温度和反应时间波动偏差对测定结果的影响大小。

- 尿碘测定采用的砷钼催化分光光度法属于动力学光度分析法，砷钼反应的条件控制是准确测定尿碘的重要环节。我国原来的尿碘测定标准方法（WS/T107-1999）是采用氯酸消化尿样，该方法配制的氯酸溶液中余留的高氯酸及氯酸分解物对碘催化砷钼反应有加快反应速度作用，砷钼反应需水浴控温30℃反应15min进行光度测定，使用氯酸成为可产生测定误差的主要因素，必须较严格控制消化条件的一致性和砷钼反应温度及反应时间的一致性以能准确测定尿碘。修订后的我国尿碘测定标准方法采用过硫酸铵消化尿样，过硫酸铵溶液的配制十分简便，方法便于操作掌握，该方法避免了使用氯酸的影响而使砷钼反应速度较为缓慢，30℃时反应30min进行光度测定。另外，该方法操作中加入高钼溶液后的砷钼反应还可在20～35℃之间的某一稳定的室温（或控温）条件中进行，反应时间以监控碘标准浓度300 μg/L管的吸光度达到0.15～0.20Abs时进行光度测定。



## 2.1 不同砷铈反应温度和时间下的标准曲线线性关系

9批次水浴控温30℃砷铈反应30 min测定的尿碘标准曲线结果见表1，在测定碘浓度0~300μg/L范围内，碘浓度*C*与测定吸光度*A*的对数ln*A*（或lg*A*，本文取ln*A*）有很好的线性关系，相关系数 $r = -0.9996 \sim -0.9999$ （ $|r| \pm s = 0.9998 \pm 0.0001$ ， $n=9$ ），所实验的不同砷铈反应温度和时间下测定尿碘标准曲线的结果见表2，都得到了很好符合 $C=a+b\ln A$ 关系的标准曲线。

表1 30℃砷铈反应30 min的标准曲线 (n=9)

碘浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	0	50	100	150	200	250	300
吸光度(x)	1.476	1.019	0.697	0.465	0.321	0.222	0.152
标准差(s)	0.037	0.026	0.016	0.010	0.009	0.007	0.005
CV(%)	2.53	2.52	2.26	2.10	2.65	3.26	2.97

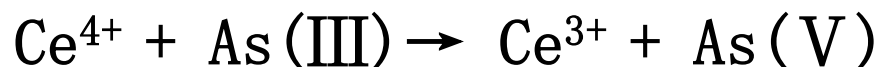
表2 不同砷铈反应温度的标准曲线

反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反应时间 (min)	碘300 $\mu\text{g/L}$ 管 吸光度	$C = a + b \ln A$		相关系数r
			a	b	
22.3	48	0.129	55.523	-120.582	-0.9998
29.0	30	0.178	58.739	-140.520	-0.9996
30.0	30	0.152	51.441	-131.421	-0.9998
35.0	24	0.146	42.699	-134.181	-0.9999

## 2.2 本方法测定体系的化学动力学分析

### 2.2.1 本方法测定体系化学动力学相关方程式及定量关系式的推导

本方法测定尿碘的指示反应



方法测定体系化学动力学相关方程式及定量关系式的推导过程见下页。

有关动力学方程  $d[\text{Ce}^{4+}]/dt = K[\text{As(III)}][\text{Ce}^{4+}][\text{I}]$  (1)

$$d[\text{Ce}^{4+}]/dt = K_2[\text{Ce}^{4+}][\text{I}] \quad (2)$$

$$\ln([\text{Ce}^{4+}]_0 / [\text{Ce}^{4+}]_t) = (K_1 + K_2 C) t \quad (3)$$

$$\ln(A_0 / A_t) = (K_1 + K_2 C) t \quad (4)$$

$$\ln(A_0 / A_F) = K_1 t \quad (5)$$

$$\ln(A_F / A_t) = K_2 C t \quad (6)$$

$$C = (1 / K_2 t) (\ln A_F - \ln A_t) \quad (7)$$

$$C = a + b \ln A_t \quad (8)$$

- 由式1到式7 逐次推导，最后得到式(8)。

- 是令式(7)中  $(\ln A_F)/(K_2 t) = a$  ;  $-1/(K_2 t) = b$ ,  
才有最后得到的式(8):

- $$C = a + b \ln A_t \quad (8)$$

- $C$ 为碘浓度,  $K_1$ 、 $K_2$ 分别为非催化反应、催化反应的速率常数,  $A_t$ 为含碘浓度 $C$ 体系反应 $t$ 时刻的吸光度。 $K_1$ 、 $K_2$ 大小与反应温度有关, 同时其数值大小体现反应速度快慢, 数值大反应快。
- 推导得到的式(8)表明碘浓度 $C$ 与测定吸光度 $A$ 的对数 $\ln A$ 成直线相关, 根据推导过程中 $a$ 、 $b$ 的实质, 必须再次指出, 这里得到的碘浓度与测定吸光度关系式(8)是具有在反应温度一定(恒温)和反应时间一定(固定时间)条件下这一前提的。正因为此所以有必要在稳定的温度下控制一定的反应时间进行测定尿碘, 并有必要进一步了解掌握反应温度和反应时间对测定的影响。

- **$C = a + b \ln A$**  关系成立是化学一级反应模式的结果。
- 碘催化砷铈反应为化学一级反应模式的前提是体系中As(III)浓度 $[As(III)]$ 远大于 $Ce^{4+}$ 浓度 $[Ce^{4+}]$ ，这样反应过程 $[As(III)]$ 可近似不变，以使碘催化砷铈反应速率方程式(1)可转化为式(2)，笔者曾实验得出：当尿碘测定体系中初始浓度的 $[As(III)]/[Ce^{4+}]$ 比值约为11时，可以使As(III)浓度在测定体系中达到近“稳态”，使得式(2)成立，才能在方法学上可靠地得到碘浓度 $C$ 与测定吸光度 $A$ 的 $C = a + b \ln A$ 关系式，才会有此式的相关系数  $|r| > 0.999$ 。此 $[As(III)]/[Ce^{4+}]$ 的初始比值在本修订方法为10.96

## 2.2.2 本方法测定体系化学动力学方程及定量关系式适用范围验证

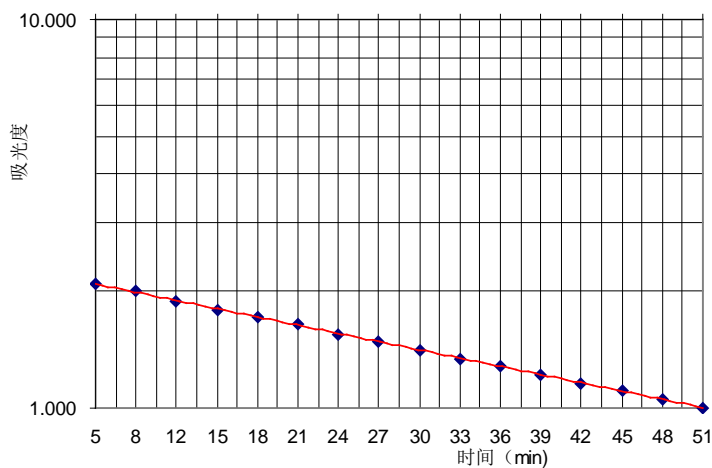
- 我们进一步采用化学动力学实验方法从温度范围、时间范围验证和分析本方法中式(8)成立，以确认在实验温度范围内尿碘检测者可根据实际情况选择合适的一定温度、一定时间条件进行本方法的光度分析步骤操作，仍能准确测定尿碘。

- 化学动力学理论指出：对于化学一级反应，其实验特征之一是体系中反应物浓度变量  $C_x$  以  $\ln C_x$  对反应时间  $t$  作图应得到直线。而这  $\ln C_x$  在本文就是  $\ln A$ 。实验结果将各浓度管的不同时间  $t$  测得的吸光度  $A$  各自以  $\ln A$  对  $t$  作图都得到了很好的直线，回归分析  $\ln A \sim t$  均有很好的  $\ln A = a' + b't$  直线关系（表3），表明体系符合化学一级反应的动力学特征。在吸光度监测时间范围内实际实验得到的各数据点都落在  $\ln A = a' + b't$  直线上，这还表明了在所监测的时间范围内（即不仅限于某一时间点）选择任一固定时间都存在碘浓度  $C$  与测定吸光度  $A$  的  $C = a + b \ln A$  关系。

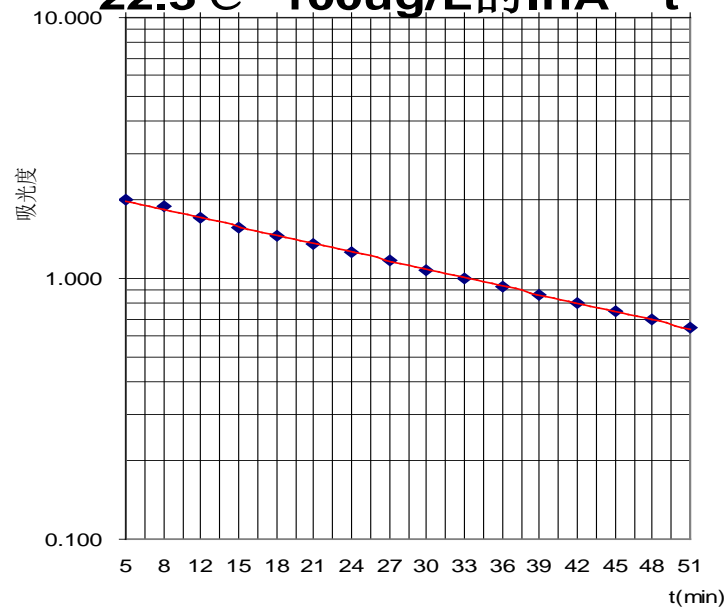


- 结果表明在所实验的温度范围内（即不限于某一温度点），本测定体系的化学反应级数恒定，都是化学一级反应，因而在此温度范围内选择某一恒温条件都存在碘浓度 $C$ 与测定吸光度 $A$ 的 $C = a + b \ln A$ 关系。

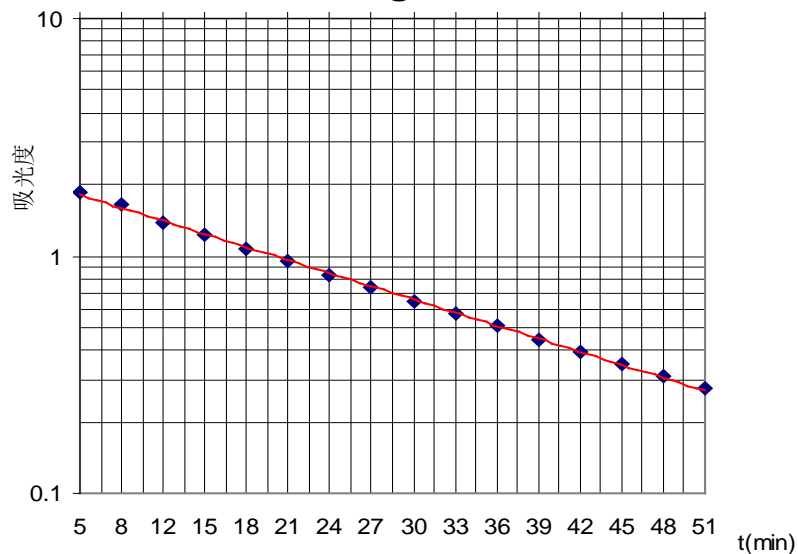
22.3°C 50ug/L的InA~t



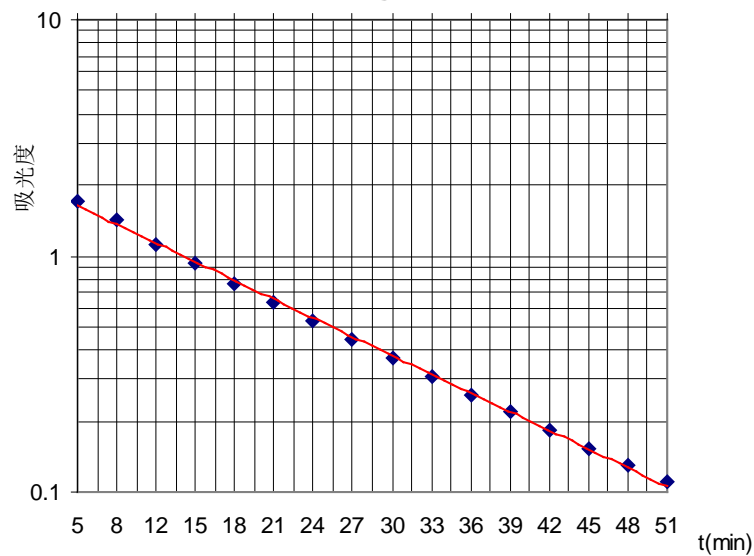
22.3°C 100ug/L的InA~t

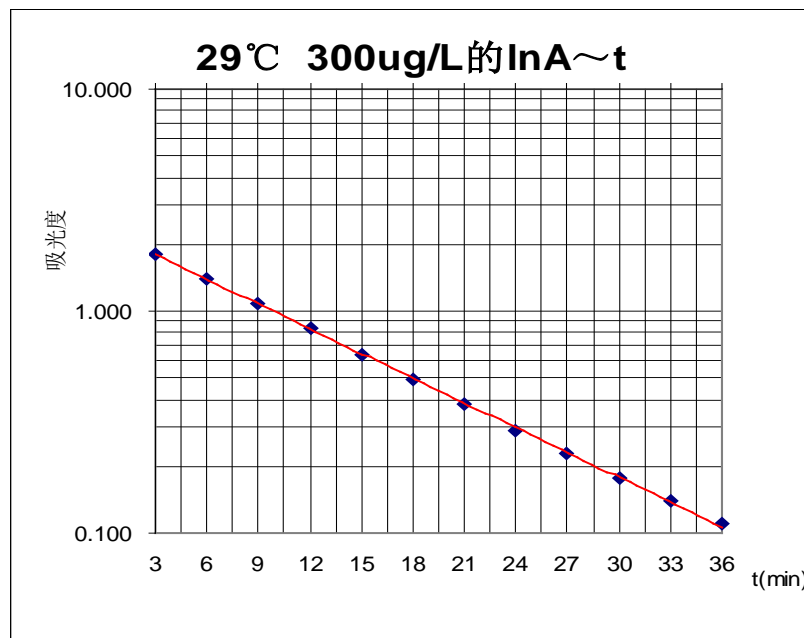
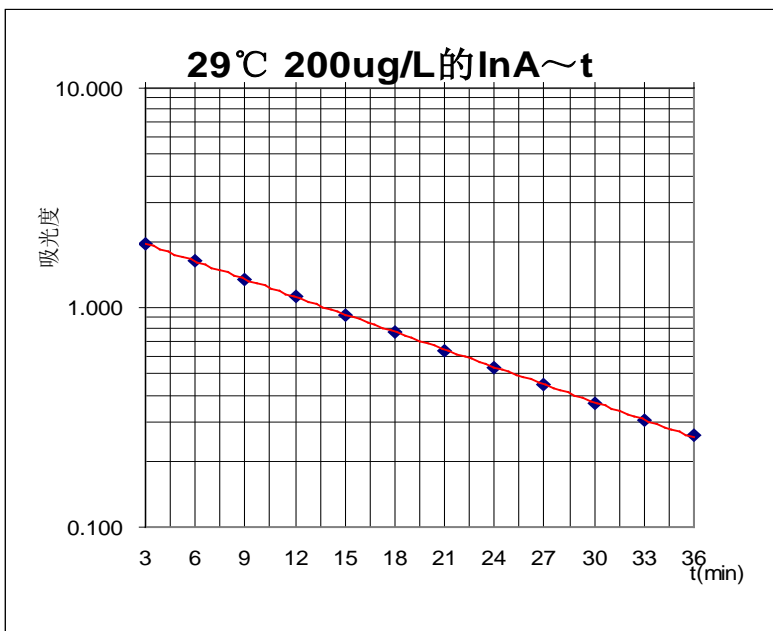
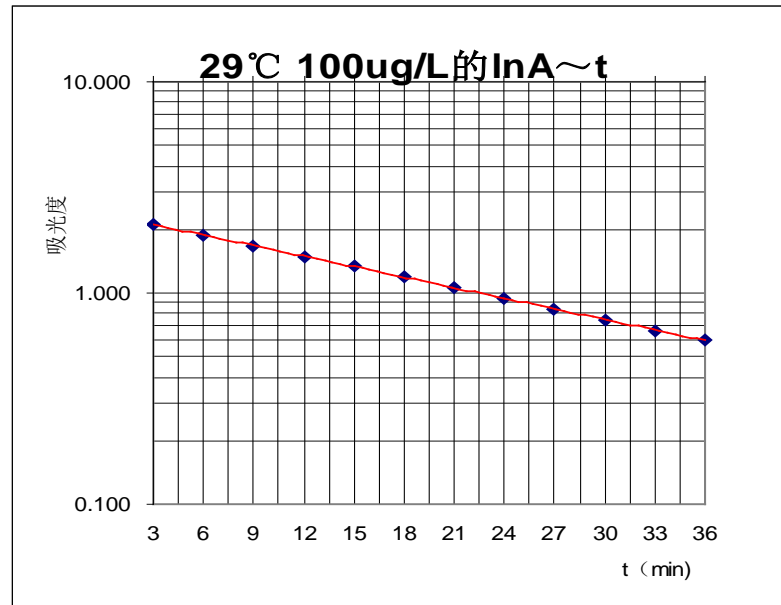
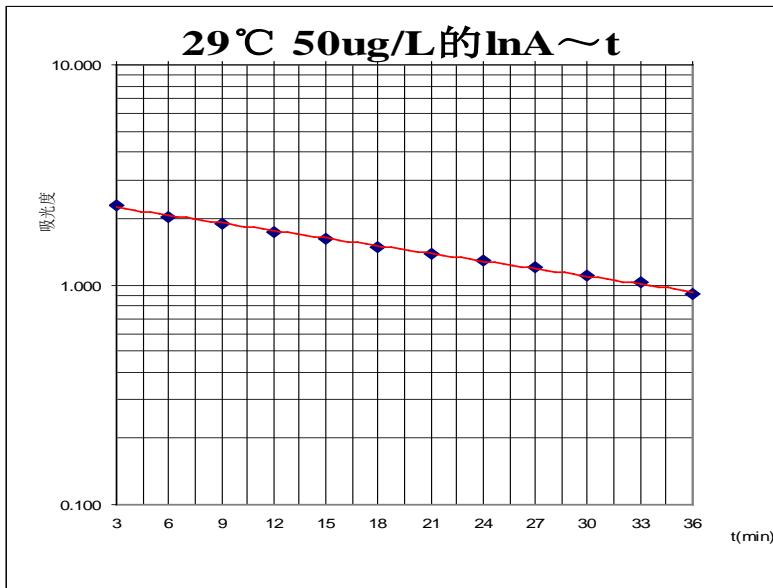


22.3°C 200ug/L的InA~t

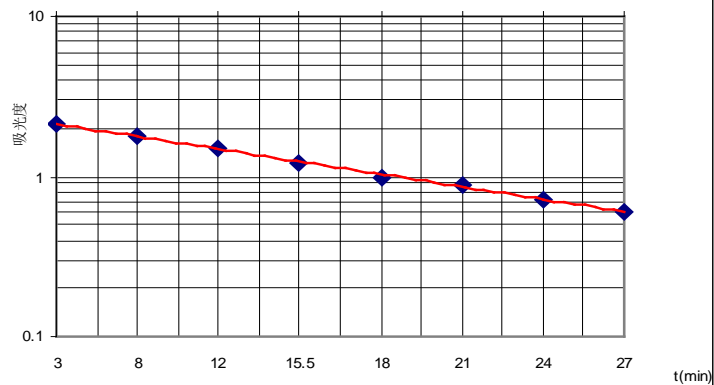


22.3°C 300ug/L的InA~t

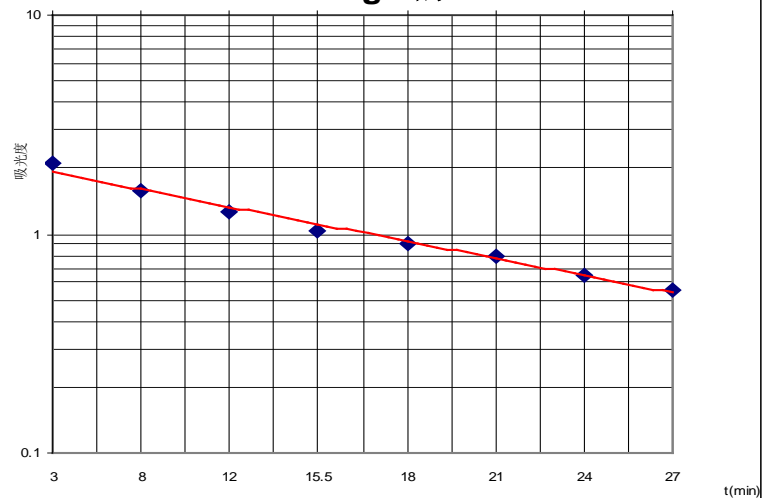




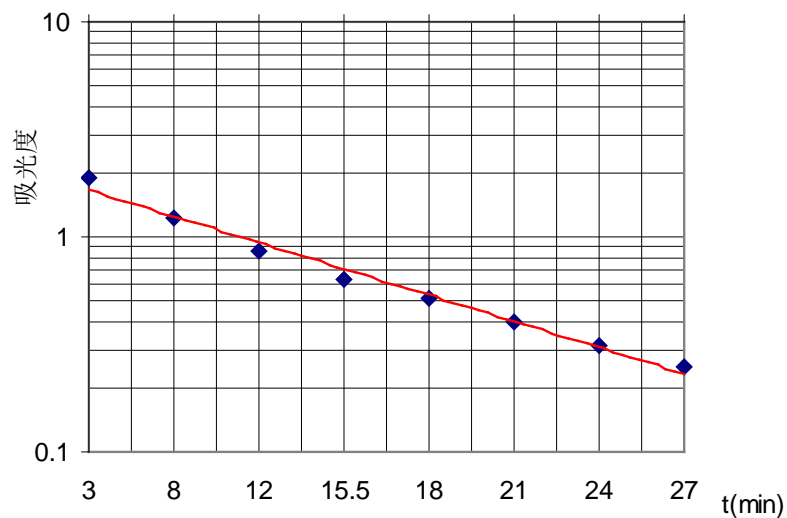
35°C 50ug/L的InA~t



35°C 100ug/L的InA~t



35°C 200ug/L的InA~t



35°C 300ug/L的InA~t

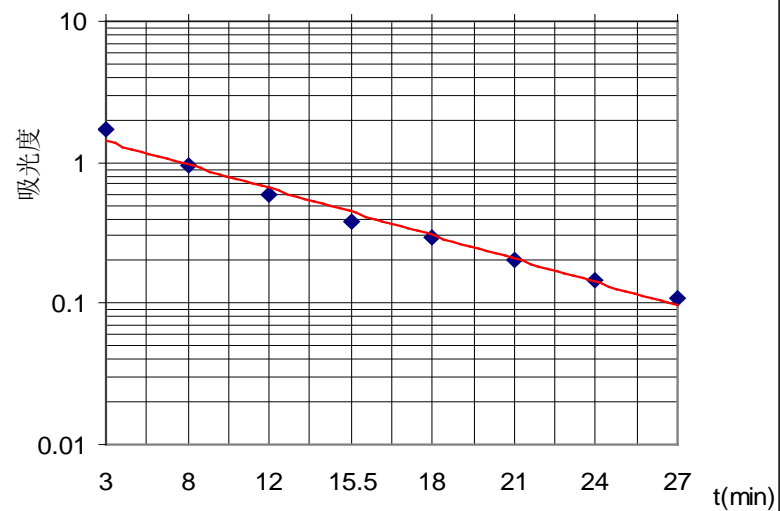


表3 测定体系砷铈反应速率方程实验式结果

反应温度 (°C)	碘浓度 (μg/L)	$\ln A = a' + b' t$		相关系数 $r$	速度常数K ( $K = -b'$ )
		$a'$	$b'$		
22.3	0	0.8218	-0.00801	-0.9977	0.00801
	50	0.8244	-0.01605	-0.9999	0.01605
	100	0.8225	-0.02474	-0.9999	0.02474
	200	0.8243	-0.04170	-1.0000	0.04170
	300	0.8225	-0.06002	-0.9999	0.06002
29.0	0	0.8515	-0.01524	-0.9983	0.01524
	50	0.8859	-0.02666	-0.9993	0.02666
	100	0.8619	-0.03832	-1.0000	0.03832
	200	0.8513	-0.06142	-0.9999	0.06142
	300	0.8434	-0.08555	-0.9999	0.08555
35.0	0	0.8994	-0.02412	-0.9944	0.02412
	50	0.8869	-0.03958	-1.0000	0.03958
	100	0.8965	-0.05491	-0.9998	0.05491
	200	0.8824	-0.08500	-0.9999	0.08500
	300	0.8700	-0.11636	-0.9998	0.11636

### 2.2.3 本方法的化学动力学模型及其应用

- 本方法的化学动力学模型 将实验得到本方法砷铈反应体系的阿累尼乌斯方程实验式与式(4)组合联立建立本方法的化学动力学模型：

$$\begin{cases} \ln K_1 = -(7920.6/T) + 21.997 \\ \ln K_2 = -(4348.2/T) + 6.021 \\ \ln(A_0 / A_t) = (K_1 + K_2 C)t \end{cases}$$

此模型反映了该方法在砷铈反应温度 $T(^{\circ}\text{K})$ 、反应时间 $t(\text{min})$ 下吸光度 $A$ 与碘浓度 $C(\mu\text{g}/\text{L})$ 的关系。利用此模型可求算在指定温度下体系吸光度达到某一数值所需的反应时间，也可求算在指定反应时间下碘标浓度 $300\mu\text{g}/\text{L}$ 管吸光度达到某一数值所需控制的反应温度，还可估算反应温度偏离及反应时间偏异产生的测定误差大小。

# 应用化学动力学模型预算反应时间与反应温度

表4 砷铈反应的反应温度与反应时间的配对预算结果（标准方法中表1）

表1. 不同温度对应的反应时间

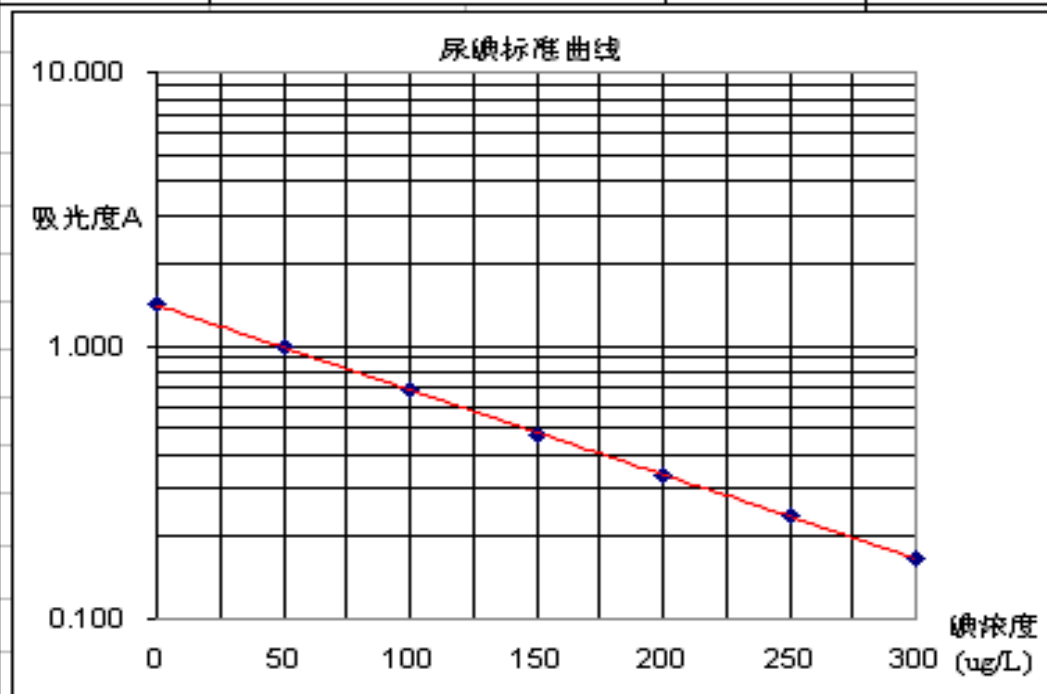
温度 (°C)	反应时间 (min)	温度 (°C)	反应时间 (min)
20	53	28	34
21	50	29	32
22	47	30	30
23	45	31	29
24	42	32	27
25	40	33	26
26	38	34	24
27	36	35	23

不同的反应温度和反应时间测定尿碘的实例如下：

模型估算： 18.5℃—57.9min      实际操作： 室温水浴18.5℃—58min

检测项目	尿碘含量	检测依据	卫办疾控发(2004)196号附件3《尿中碘的过硫酸铵消化—砷铈催化分光光度测定方法》	
仪器名称	722光栅分光光度计	检验者		检测日期 2005-4-5

标准曲线		
序号	A	C (ug/L)
1	1.408	0
2	0.980	50
3	0.695	100
4	0.474	150
5	0.335	200
6	0.238	250
7	0.166	300
注：标准溶液取样量为0.25mL。		
截距a	47.484	
斜率b	-323.151	
r	-0.9999	
$C = a + b \lg A$		点数 $n = 7$



样品测定

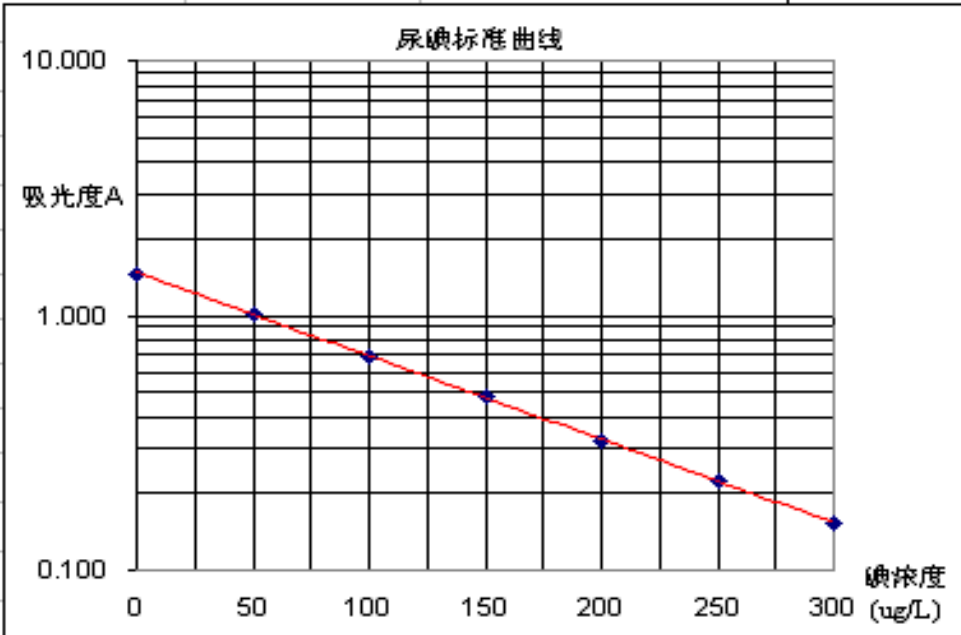
样品编号	取样量 (mL)	样吸光度	碘浓度 (ug/L)	样品编号	取样量 (mL)	样吸光度	碘浓度 (ug/L)
GBW09107b	0.25	0.732	91.3				
GBW09110e	0.25	0.268	232.3				

标准值  $87 \pm 9$

标准值  $226 \pm 10$



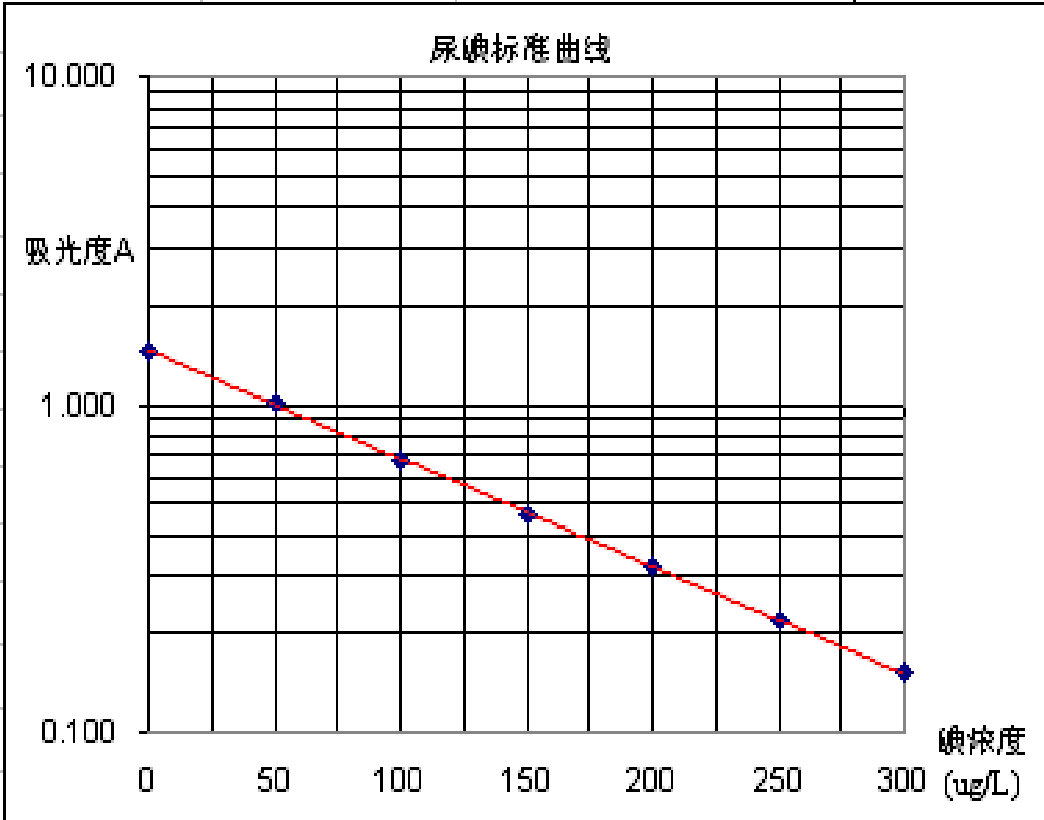
模型估算： 25℃— 40min      实际操作： 室温水浴25℃— 40min

检测项目	尿碘含量		检测依据	卫办疾控发(2004)196号附件3《尿中碘的过硫酸铵消化—砷铈催化分光光度测定方法》			
仪器名称	722光栅分光光度计		检验者		检测日期	2004-4-28	
标准曲线			 <p>尿碘标准曲线</p> <p>吸光度A</p> <p>碘浓度 (ug/L)</p> <p>0 50 100 150 200 250 300</p> <p>0.100 1.000 10.000</p>				
序号	A	C (ug/L)					
1	1.462	0					
2	1.005	50					
3	0.694	100					
4	0.478	150					
5	0.323	200					
6	0.224	250					
7	0.153	300					
注：标准溶液取样量为0.25mL。							
截距a	50.897						
斜率b	-305.880						
r	-1.0000						
C = a + blgA		点数n = 7					
<b>样品测定</b>							
样品编号	取样量 (mL)	样吸光度	碘浓度 (ug/L)	样品编号	取样量 (mL)	样吸光度	碘浓度 (ug/L)
GBW09108b	0.25	0.800	80.5		0.25	0.310	206.5
GBW09108b	0.25	0.796	81.2		0.25	0.384	178.0
GBW09110e	0.25	0.276	221.9		0.25	0.951	57.6
GBW09110e	0.25	0.279	220.5		0.25	1.018	48.5
F1	0.25	1.294	16.7	F28	0.25	0.213	256.3

标准值77.2±9

标准值226±10

# 模型估算： 30℃— 30.4min      实际操作： 控温水浴30℃— 30min

检测项目	尿碘含量		检测依据	卫办疾控发(2004)196号附件3《尿中碘的过硫酸铵消化—砷铈催化分光光度测定方法》		
仪器名称	7230型分光光度计		检验者		检测日期	2004-7-7
标准曲线			 <p>尿碘标准曲线</p> <p>吸光度A</p> <p>碘浓度 (ug/L)</p> <p>Y-axis: 0.100, 1.000, 10.000 (log scale)</p> <p>X-axis: 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300</p> <p>Points: (0, 1.8), (50, 1.0), (100, 0.6), (150, 0.4), (200, 0.25), (250, 0.15), (300, 0.08)</p>			
序号	A	C (ug/L)				
1	1.462	0				
2	1.004	50				
3	0.681	100				
4	0.458	150				
5	0.318	200				
6	0.220	250				
7	0.152	300				
注：标准溶液取样量为0.25mL。						
截距a	49.440					
斜率b	-304.384					
r	-0.9999					
C = a + blgA		点数n = 7				

## 不同时间配制的不同批试剂，不同仪器、反应温度与时间测得的工作曲线

检测项目	尿碘含量	
仪器名称	722光栅分光光度计	
标准曲线		
序号	A	C (ug/L)
1	1.462	0
2	1.005	50
3	0.694	100
4	0.478	150
5	0.323	200
6	0.224	250
7	0.153	300
注：标准溶液取样量为0.25mL。		
截距a	50.897	
斜率b	-305.880	
r	-1.0000	
$C = a + b \lg A$		点数n=7

检测项目	尿碘含量	
仪器名称	7230型分光光度计	
标准曲线		
序号	A	C (ug/L)
1	1.462	0
2	1.004	50
3	0.681	100
4	0.458	150
5	0.318	200
6	0.220	250
7	0.152	300
注：标准溶液取样量为0.25mL。		
截距a	49.440	
斜率b	-304.384	
r	-0.9999	
$C = a + b \lg A$		点数n=7

2005-4-28厦门CDC 25℃—40min

2004-7-7安徽CDC 30℃—30min

## 七、尿碘测定中反应温度、反应时间控制与测定误差

### 操作中反应温度波动及反应时间偏离对测定结果的影响

笔者曾对现行的氯酸消化法(WS/T107-1999)做过化学动力学实验研究，利用对氯酸消化法测定体系实验得到的化学动力学参数估算氯酸消化法受操作中反应温度波动及反应时间偏离对结果的影响(表5)并与表4、表6 对应比较，氯酸消化法由于其测定体系砷铈反应速度快，若受到反应温度、时间偏离影响则误差较大，所以对其反应控温和控时都有较严格的要求。相比两方法实验得到的**碘标300 $\mu$ g/L管在30 $^{\circ}$ C砷铈反应表观速率常数，**

**修订法/氯酸法=0.08899/0.1829等于0.49，**

尿碘测定修订法测定体系砷铈反应速度比氯酸消化法慢得多，故受反应温度、时间偏离影响的误差较小。

**表4 本方法样品管反应温度偏离对测定结果的影响 (µg/L)**

实际碘浓度 (µg/L)	反应温度 (°C) [偏离±1°C]				反应温度 (°C) [偏离±0.5°C]			
	24	26	29	31	24.5	25.5	29.5	30.5
50	43.0	57.5	42.2	58.3	46.4	53.7	46.0	54.1
100	90.6	110.0	89.9	110.8	95.2	104.9	94.9	105.3
200	185.8	215.0	185.3	215.6	192.8	207.4	192.5	207.7
300	281.0	320.0	280.6	320.4	290.4	309.9	290.2	310.1

**表5 氯酸消化法样品管反应温度和时间偏离对结果的影响 (µg/L)**

实际 碘浓度 (µg/L)	反应温度 (°C) [偏离±1°C]		反应温度 (°C) [偏离±0.5°C]		反应时间 (min) [偏离±1min]	
	29	31	29.5	30.5	14	16
50	26.5	76.0	38.0	62.7	33.7	66.3
100	73.7	128.9	86.5	114.1	80.4	119.6
200	168.0	234.9	183.7	217.1	173.7	226.3
300	262.3	340.9	280.8	320.0	267.1	332.9

**表6 本方法样品管反应时间偏离对测定结果的影响 (µg/L)**

实际碘浓度 (µg/L)	反应时间 (min) [偏离±1min]			
	39	41	29	31
50	47.4	52.6	46.1	53.9
100	96.1	103.9	94.5	105.5
200	193.6	206.4	191.1	208.9
300	291.1	308.9	287.8	312.2

注：标准系列反应条件分别为25℃反应40min和30℃反应30min

**表5 氯酸消化法样品管反应温度和时间偏离对结果的影响 (µg/L)**

实际 碘浓度 (µg/L)	反应温度 (°C) [偏离±1°C]		反应温度 (°C) [偏离±0.5°C]		反应时间 (min) [偏离±1min]	
	29	31	29.5	30.5	14	16
50	26.5	76.0	38.0	62.7	33.7	66.3
100	73.7	128.9	86.5	114.1	80.4	119.6
200	168.0	234.9	183.7	217.1	173.7	226.3
300	262.3	340.9	280.8	320.0	267.1	332.9

注：标准系列反应条件为30℃反应15min

- 在尿碘测定的实际操作过程中，当实验的反应温度有小的波动时，一般来说样品管与标准系列有同时感受此种波动的时间段，故在尿碘测定实际过程中反应温度波动 $1^{\circ}\text{C}$ 或 $0.5^{\circ}\text{C}$ 所引起的测定误差还将小于上述表4的数值。

- 我国尿碘测定实验室通常使用60孔位消解仪消化尿样，在包括标准系列在内的60管同批测定时间范围内，笔者多次观察实验室中的室温环境（包括已达调控温度的空调室温环境），其温度波动小于 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，可以符合测定条件要求。当室温合适时（ $20 \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间），可考虑将各待测管置于室温水中（比如未通电控温而盛满室温水的水浴箱中），这样可保证温度相对均匀，并且由于水的比热容远大于室内空气，室温水的温度波动远滞后于室内气温波动，这将较大程度减少室内气温波动的影响。但对于室温短时间变动较大的地区仍建议采用恒温水浴。



- 对于室温短时间变动较大的地区仍需避免此种测定误差而建议采用水浴恒温；但还要注意有的控温水浴中由于电加热管的位置使温度不均匀会造成测定误差。

## 八、有关尿碘测定的几点注意事项

- 1、每批样品消化、测定必须同时设置标准系列；宜使用数字直读型的分光光度计，以利于准确读取吸光度值；实验环境、器皿及试剂应避免碘污染。
- 2、在分析步骤8.2~8.4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。

- 3、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大受影响和致使工作曲线碘空白管的吸光值很小、工作曲线斜率小而趋于平坦、尿样的测定结果误差大。正常的过硫酸铵固体试剂的颗粒应是透明状晶体，如果变成白色粉末状（非晶体）或白色结块状或水湿带液状都不适合使用。
- 4、方法中的高铈（ $\text{Ce}^{4+}$ ）溶液采用硫酸铈铵配制较好，该试剂较不会潮解，利于准确称量配制所需浓度的 $\text{Ce}^{4+}$ 溶液，如果使用硫酸高铈配制，由于此试剂易受潮而不利于准确称量，要避免配制得的 $\text{Ce}^{4+}$ 溶液浓度偏低影响吸光度测定（如致使工作曲线碘空白管的吸光值小、工作曲线斜率小、尿样的测定结果误差增大）。

5、当按照尿碘测定方法操作结果出现工作曲线碘空白管的吸光值很小（例如30℃条件下砷钼反应30min时碘空白管的测定吸光度 $<0.7$ ），除了检查前述第3、4点的情况外，应当检查检测体系是否存在碘污染，并予以消除。这里的检测体系包括：**所用试剂、水、所用器皿、实验室环境。**

## 较为可能的碘污染因素分析：

- ◆ **试剂：**配制试剂所用的氢氧化钠、氯化钠较可能碘杂质较高，所以宜选用合适的并留用（专用）；
- ◆ **水：**要使用电阻高于100万欧姆的去离子水，而蒸馏水可能碘杂质较高；
- ◆ **器皿：**注意切不可与测定碘盐的玻璃器皿混用；另外水质卫生检验的氨氮纳氏比色法、砷的银盐比色法使用的试剂含高浓度的碘离子，这些检验工作所用的器皿不可与尿碘检验的混用，对此还须注意避免这些试剂对光度计比色皿的污染；
- ◆ **实验室环境：**由于碘离子的易氧化性和碘分子的易挥发性，容量滴定分析用的碘标准溶液、固体碘、碘酒、碘盐检测场所、上述这些含大量碘的废液的倒弃水槽等都是实验室环境中碘污染的主要来源。

## 九、结 语

- 新修订的尿碘测定方法可在“控温”或“稳定的室温”两种形式的反应温度条件下操作进行，更便于使用者进行尿碘的批量连续测定。
- 使用过硫酸铵消化尿样测定尿碘，不仅是试剂易配制、消化过程污染小，而且由于不使用对碘催化砷铈反应有加快反应速度作用的氯酸，砷铈反应速度大为减慢，较大程度地减小了受反应温度和时间控制偏差影响所引起的测定误差，有利于提高测定的精密度和准确度，这使该方法易于操作掌握，更易于普及应用。

谢谢！