

【化学测定方法】

气相色谱法测定血清中碘的方法

张念华,应英,汤鋆,宋国良

(浙江省疾病预防控制中心,杭州 310051)

[摘要] 目的:建立气相色谱测定血清中碘的方法。方法:不同的衍生条件下,血清中碘和丁酮衍生成碘丁酮,再经 HP - 5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管柱分离,气相色谱电子捕获检测器检测。结果:在酸性环境、亚硫酸钠及 3.5% 双氧水衍生条件下,97%的碘酸盐中的碘转化为单质碘,与丁酮衍生成碘丁酮;该方法用于血清中碘的分析,测得血清中碘的浓度为 780 μg/L,碘的检出限为 4 μg/L,线性范围 4 ~ 100 μg/L,相关系数 $r = 0.9992$,加标回收率 83.0% ~ 95.0%, RSD 为 3.8%。结论:此方法能够用于血清中总碘含量的检测。

[关键词] 碘; 血清; 气相色谱

[中图分类号] O657.7⁺¹

[文献标识码] A

[文章编号] 1004 - 8685(2009)12 - 2805 - 02

Determination of iodine in serum by gas chromatography

ZHANG Nian-hua, YING Ying, TANG Jun, SONG Guo-liang

(Zhejiang Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310051, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of iodine in serum by gas chromatography. **Methods:** In different derivative matrix, iodine in serum was derived by butanone and the derivative was extracted by n - hexane. The derivative was separated by HP - 5 capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and detected by gas chromatography - electron capture detector. **Results:** In derivative matrix including acidification, sodium sulfite and 3.5% hydrogen peroxide, the iodate was derived by butanone, the derivative efficiency was 97%. The method was applied to analyze iodine, iodine in serum was 780 μg/L, the linear range was 4 ~ 100 μg/L. The correlation coefficient was 0.9992, the recovery 83.0% ~ 95.0%, RSD 3.8%. **Conclusion:** The method is suitable to analyze the iodine including iodate and iodide in serum.

[Key words] Iodine; Serum; Gas chromatography

碘是人体必需的微量元素之一,在人体中碘缺乏会出现内分泌功能紊乱和代谢障碍,婴幼儿可导致智力发育不全^[1];为防止碘缺乏病,我国食盐中普遍加碘;而近来研究发现碘摄入过量可能造成甲状腺功能减低^[2]。因此碘的监测是研究碘与人体健康的重要途径。目前,检测碘的方法有催化分光光度计法^[3]、等离子体质谱法^[4]以及气相色谱法^[5]等。而气相色谱法测碘,沿用丁酮衍生碘化物的方法,但此方法不能直接用于检测碘酸盐中碘;焦海一等^[6]用碱性条件下,用亚硫酸氢钠还原碘酸盐成碘,再在酸性条件下用丁酮衍生成碘丁酮,用电子捕获检测器进行检测测尿中碘,但此方法比较繁琐。而本方法是通过实验优化,选择更加简便的衍生条件来测血清中总碘(包括碘酸根和碘离子),准确反映人体内血碘的变化情况。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent6890 气相色谱仪(配 ECD 检测器),毛细管色谱柱 HP - 5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。丁酮、正己烷为色谱纯;硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/cm}^3$)、盐酸($\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3$)、双氧水

(30%)、无水硫酸钠(AR)、亚硫酸钠(AR)、亚硝酸钠(AR)、硫代硫酸钠(AR)。

1.2 色谱条件

进样口温度 240 ;柱温 90 ,ECD 检测器温度 250 ,载气高纯氮流速 2.0 mL/min,尾吹 40 mL/min。

1.3 碘(I)标准储备溶液

准确称取 0.131 g 碘化钾至 1 L 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,此标准溶液浓度为 100 μg/mL,低温避光保存。

1.4 碘(I)标准使用溶液

取 1.3 标准储备溶液 1.0 mL 至 1000 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,此溶液浓度为 0.1 μg/mL。

1.5 碘酸钾溶液

准确称取 0.1686 g 碘酸钾至 1 L 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,此溶液浓度为 100 μg/mL(以 I 计),低温避光保存,备用。

1.6 血清的制备

取大白鼠全血,4000 r/min 离心,取上清液贮存于 4 冰箱,备用。

1.7 样品分析

取血清 0.5 mL 到 10 mL 比色管中,加水至 5 mL;加 0.2 mL 浓硫酸,4 g/L 亚硫酸钠溶液 1.0 mL,摇匀,静置 5 min;加 0.15 mL 丁酮,3.5% 的双氧水 0.5 mL,混匀,静置 20 min;加入

[作者简介] 张念华(1979 -),男,硕士,主管技师,主要从事理化检验工作。

5 ml正己烷,震摇 1 min,静置;吸取上层有机相,过无水硫酸钠(600 烘烤 4 h),待测。

2 结果与讨论

2.1 碘衍生物色谱图

碘标准溶液中的碘离子(I⁻)在酸性环境下,经3.5%的双氧水氧化析出的碘与丁酮衍生成碘丁酮。碘衍生物如图1所示:在进样口温度240℃;柱温90℃,电子捕获检测器温度250℃,载气高纯氮流速为2.0 ml/min的色谱条件下,碘的衍生物碘丁酮在HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)毛细管色谱柱上实现分离,周围无干扰峰;电子捕获检测器对衍生物碘丁酮有较强的响应值。

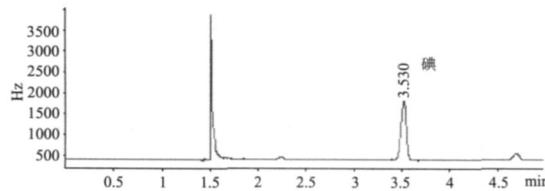


图1 碘(I⁻)标准衍生物色谱图

2.2 碘酸盐中碘衍生条件的选择

如表1所示,碘化物中碘在酸性环境下被双氧水氧化为碘,衍生成碘丁酮;而碘酸盐中的碘在同等条件下,衍生后测得的碘含量仅为碘(I⁻)标准溶液衍生后测量结果的3.7%。说明酸性、丁酮和3.5%双氧水条件下,碘酸盐中碘不能完全与丁酮衍生成碘丁酮。

试验中,改变衍生条件,在以上条件中加入不同的试剂,优化碘酸盐中碘的衍生效果,其中4 g/L亚硫酸钠和丁酮的衍生条件下,碘酸盐中的碘生成碘丁酮的效率为最为理想,测得碘含量为9.7 μg,衍生效率达到97%;其次为浓盐酸替代浓硫酸的衍生条件,碘的衍生效率为75%;硫代硫酸钠衍生条件,碘的衍生效率为64%;而3.5 g/L亚硝酸钠衍生条件下碘的衍生效率最低,仅为29%。

因此实验选择丁酮、3.5% H₂O₂反应体系中加入1.0 ml Na₂SO₃(4 g/L)作为血清中碘的检测的衍生条件。

表1 不同衍生条件中碘测量结果

衍生条件	碘(μg)	测量值(μg)
丁酮+3.5%H ₂ O ₂	1.0 ml NaNO ₂ (3.5 g/L)	10(以升,KD ₃ 配制)
	1.0 ml Na ₂ S ₂ O ₃ (2.5 g/L)	2.9
	0.5 ml浓HCl*	6.4
	1.0 ml Na ₂ SO ₃ (4 g/L)	7.5
	-	9.7
丁酮+3.5%H ₂ O ₂	-	3.7
	10(K配制)	10.0

注: * 代表浓盐酸是替代浓硫酸

2.3 碘标准曲线和检出限

准确吸取0.05、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 ml碘(I⁻)标准使用溶液于10 ml比色管中,加去离子水至5 ml,对应溶液浓度为0.10、20、40、60、80、100 μg/L;按样品检测方法进行处理,取1.0 μl进样。绘制标准曲线,所得碘(I⁻)含量(X)与峰面积(Y)的回归方程为:Y=11191X-16.652,相关系数为r=0.9992,检出限为4 μg/L。

2.4 方法的精密度及回收率

取制备好血清的稀释样,加入1.0 μg/ml碘(I⁻)标准使用液0.1 ml,结果如表2所示,加标样品中碘的回收率在83.0%~95.0%之间,相对标准偏差RSD值为3.8%。说明该方法检测血清中碘精密度高,加标回收率高、重现性好。

表2 血清中碘(I⁻)含量精密度及回收率试验结果

血清稀释样中碘的含量(μg)	加标样中碘的含量(μg)	回收率(%)	RSD(%)
0.032	0.123	91.0	3.8
	0.115	83.0	
	0.125	93.0	
	0.127	95.0	
	0.127	95.0	

2.5 血清中碘的测定

本方法应用于血清中碘的测定,取出已经制备好的血清,先稀释10倍,按样品分析方法进行检测,检测试验测得的碘含量如图2所示,样品和加标样的色谱图重叠,说明该方法能够用于血清中碘的分析,而且测得血清中碘的浓度为780 μg/L。由于目前国家对碘的监测的生物样品为尿样,在尿碘低于300 μg/L视为可接受的范围^[7],而血样的监测数据不足,可比较数据少。

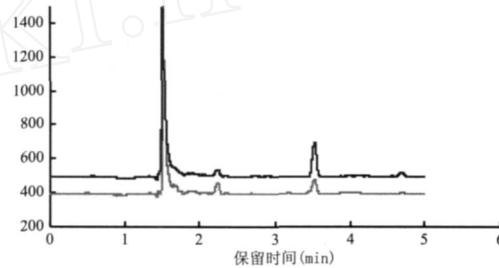


图2 血清及加标样品中碘的衍生物色谱图

3 小结

本法采用气相色谱法快速测定血清中痕量碘化物含量,方法操作简便、快速、准确、灵敏度高,特别适用于碘酸根离子和碘化物中碘含量的分析。

参考文献

- [1] 李素梅. 微营养素与健康 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 60-62.
- [2] 桑仲娜, 张万起, 董作亮, 等. 不同碘摄入水平与人群甲状腺疾病关系 [J]. 中国公共卫生, 2008, 24(8): 492-494.
- [3] 李平, 李津蜀, 顾仪, 等. 对尿碘标准化测定方法的验证 [J]. 中国地方病学杂志, 1997, 16(1): 46.
- [4] Allain P, Mauras Y, Douge C, et al. Determination of iodine and bromine in plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analyst, 1990, 115(6): 813.
- [5] 张辉. 水中碘化物的毛细管气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(1): 47-48.
- [6] 焦海一, 戴一鸣. 气相色谱(混酸消解尿样)测定尿碘 [J]. 色谱, 1991, 9(6): 387.
- [7] 陈学敏, 吴德生, 陈秉衡. 环境卫生学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 276-277.

(收稿日期: 2009-09-16)