

2.2 测定结果显示 128 例甲亢患者血清 FT_4 、 FT_3 、 T_4 、 T_3 平均值都高于健康组 ($P < 0.01$)。其中 4 项指标同时升高者 96 例,占 75%;3 项指标升高者 7 例; T_4 、 FT_4 正常, T_3 、 FT_3 升高者 2 例; T_3 、 FT_3 正常, T_4 、 FT_4 升高者 1 例;另 12 例 T_3 、 T_4 均正常,而 FT_3 、 FT_4 同时升高或一项指标明显高于正常,患者同时又具有典型的临床表现,故诊断为甲亢。全组均有 FT_4 或 FT_3 的升高。甲低组 28 例, T_4 、 FT_4 平均值低于健康组 ($P < 0.01$)。其中 1 例 T_4 、 T_3 均正常,而 FT_4 、 FT_3 低于正常,7 例 T_3 正常, FT_3 低于正常,其余 20 例 4 项指标中全部或 3 项低于正常。但 28 例 TSH 均升高。孕妇组 12 例 T_4 、 T_3 平均值高于健康对照组 ($P < 0.001$),而 FT_4 、 FT_3 与健康组差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。

3 讨 论

血清中总甲状腺激素(T_4 、 T_3)绝大部分和运载蛋白结合。TBG 是血清中 T_4 、 T_3 的主要运载蛋白,也是 T_4 、 T_3 的储存和调节库,它是由肝脏合成。凡能影响 TBG 增减的因素也可影响 T_4 、 T_3 的测定结果,由于结合态 T_4 、 T_3 无生理活性,只有含量极微的 FT_4 、 FT_3 方能穿透血管屏障进入组织并与靶细胞作用发挥其功能,因此血清 FT_4 、 FT_3 测定较 T_4 、 T_3 测定能更准确地反映甲状腺功能^[1]。化学发光免疫技术既具有发光检测的高度敏感性,又具有免疫分析的高度特异性^[3]。化学发光免疫法的准确性、精密度和试剂盒的有效期等方面均优于放射免疫法。由于化学发光免疫法是以化学发光剂作为标记物进行定量检测,所以其试剂具有稳定和无毒性的优点。本实验使用的全自动化学发光仪可以直接对血清标本进行采样,处理和检测,标本可以随到随测,短时间内出结果,较放免法大大缩短了时间,能充分满足临床的需要。因此本文认为,化学发光免疫

法可广泛应用于临床项目的检测。

通过对 214 例不同生理病理状态受试者的 T_4 、 T_3 、 FT_4 、 FT_3 测定数据进行比较,可见 FT_4 与 T_4 、 FT_3 与 T_3 值有良好的相关性。甲亢组中的 12 例(9.4%)只有 FT_4 、 FT_3 的增高,又具有明显的临床表现;甲低组中的 FT_4 或 FT_3 降低, T_4 或 T_3 正常而 TSH 升高。这说明了游离甲状腺激素对不同甲状腺功能状态的诊断和鉴别很有意义,对某些处于临界状态的甲亢或甲低患者的诊断尤有帮助。

本文对 12 例健康孕妇 FT_4 、 FT_3 、 T_4 、 T_3 的测定发现妊娠期甲亢的诊断 FT_4 与 FT_3 测定优于 T_4 、 T_3 的测定。因妊娠期血清 TBG 浓度增高是临床常见的生理变化。该组 12 例正常孕妇 T_4 、 T_3 测定值均因 TBG 增高而明显升高,而 FT_4 、 FT_3 测定值因不受 TBG 影响,较正常组无差异,所以对妊娠妇女甲亢的诊断 T_4 、 T_3 相对失去了价值,而应优先测定 FT_4 、 FT_3 以协助临床做出诊断。对临床上一些疑似甲状腺疾病,而又同时伴有肝肾功能差或严重贫血的患者,亦应首先测定 FT_4 、 FT_3 ,以明确诊断。

参考文献

- [1] 陶义训. 免疫学和免疫学检验[M]. 2 版. 北京:人民卫生出版社,1997:174.
- [2] 余传霖. 现代医学免疫学[M]. 上海:上海医科大学出版社,1999:716.
- [3] 张丽民. 化学发光标记及发光免疫分析[J]. 基础医学与临床,1995,15(4):247-248.

(收稿日期:2010-06-30)

碘量法测定饮用水中二氧化氯方法的改进

张长红¹,陈云峰²,陈维楼³(1. 江苏省建湖县建阳医院检验科 224700;2. 江苏省建湖县自来水公司化验室 224700;3. 江苏省建湖县疾病预防控制中心检验科 224700)

【摘要】 目的 改进 GB/T5750.11-2006 碘量法测定生活饮用水中二氧化氯(ClO_2)的测定方法,并评价改进后的现场应用效果。**方法** 实验对标准中的样品空白的制备做了较大的修改;对标准滴定液的浓度、取样体积、滴定管规格的选用、标准二氧化氯的制备等操作条件进行了改进。并对改进后方法的精密度、稳定性及最低检出浓度进行了试验。用改进后的方法对饮用水水样进行多次检测。**结果** 改进后精密密度为 2.9%~6.4%($n=5$),最低检测浓度 0.005 mg/L,加标回收率为 89.0%~103.0%;用改进后的取水口水样做空白,克服了原方法测定结果偏高现象,大幅度提高了测试结果的准确性;通过改用微量滴定管,加大取样体积,减低标准溶液浓度,提高了方法的灵敏度,使碘量法满足了饮用水指标中 ClO_2 检验;改变了标准品的制备,既降低了成本,又同生产现场保持一致,简单的分离方法,使氯酸盐和亚氯酸盐分离完全。**结论** 方法改进有意义。改进后的碘量法测定水中二氧化氯含量,方法稳定,灵敏度高,准确度高,操作简便,费用低,满足饮用水中出厂水和末梢水的检测需求。

【关键词】 碘量法; 二氧化氯; 饮用水

DOI:10.3969/j.issn.1672-9455.2010.23.052

中图分类号:R122.11

文献标志码:B

文章编号:1672-9455(2010)23-2648-02

水是日常生活中不可缺少的必需品,饮水消毒是水处理工艺中不可缺少的环节。传统的水处理消毒杀菌剂氯气由于自身的缺陷已经越来越不适应现代生活的需要了,作为新型杀菌消毒剂, ClO_2 由于其安全性和高效性,将逐渐取代 Cl_2 成为新一代饮用水处理消毒剂^[1]。 ClO_2 在全世界已有广泛应用,我国用 ClO_2 消毒饮用水发展迅速,该县水厂从 2009 年 1 月使用二氧化氯消毒饮用水。2007 年 7 月 1 日实施的中华人民共和国国家标准《生活饮用水标准检验方法——消毒剂指标》中关

于二氧化氯含量的测定的 3 种方法为:N,N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法、碘量法、甲酚红分光光度法^[2]。作者通过实验发现,标准方法中 DPD-硫酸亚铁铵滴定法试剂有毒,怀疑致癌,结果欠稳定,重现性差,实验条件难以控制。甲酚红分光光度法线性范围较窄,超过 0.1 mg/L 二氧化氯溶液更需要稀释^[3]。碘量法是由检测二氧化氯消毒剂中二氧化氯浓度发展而来^[4]。实践发现,新标准中碘量法测定饮用水二氧化氯的方法仍存在一些不足之处,作者通过实验对方法进一步改进,结

果满意,供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 碘量瓶 微量滴定管。

1.1.2 磷酸溶液[C(H₃PO₄)] = 1 mol/L,量取 67 mL 浓磷酸用纯水稀释至 1 000 mL。

1.1.3 硫代硫酸钠标准溶液 C(Na₂S₂O₃) = 0.100 0 mol/L,其配制及标定见 GB/T5750.4-2006 中 9.1.4.11。测定水样临时稀释成 C(Na₂S₂O₃) = 0.002 mol/L 标准使用液。

1.1.4 碘化钾 AR 固体。

1.1.5 0.5%淀粉指示剂。

1.1.6 二氧化氯标准溶液的制备及标定。(1)制备:由建湖县自来水公司根据氯酸钠加盐酸生产工艺制得。(2)提纯:取上述 ClO₂ 消毒液 200 mL,及纯水 200 mL,分别放在 2 只 250 mL 烧杯内,一起放入空的玻璃干燥器内,48 h 以上,取纯水提取的 ClO₂ 溶液备用。(3)标定:取上述提纯的二氧化氯水溶液,用纯水稀释至所需浓度后,用碘量法进行标定。

1.1.7 实验用水 电导率为 18.2 Ω 的超纯水。

1.1.8 聚合氯化铝(工业纯)。

1.2 分析方法

1.2.1 在 500 mL 碘量瓶中,加入 2 g 碘化钾,0.6 mL 1 mol/L 磷酸溶液,立即加 250.0 mL 水样,密塞,暗处放 5 min,取出,加入 2 mL 0.5%淀粉指示剂,放置 2 min,用标准使用液滴定至无色(在临近终点时,每滴定 1 滴需振荡 30 s)。

1.2.2 取水厂未经处理的原水 1 000 mL,加 0.5 g 聚合氯化铝搅拌均匀,待水样沉淀后,取脱脂棉过滤,取 250.0 mL 滤液按 1.2.1 方法测得试剂空白。

1.2.3 计算 $\rho(\text{ClO}_2) = \frac{(V_1 - V_0) \times C \times 13.49 \times 1000}{V}$ 式中: V₁:水样硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);V₀:空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);C:硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);V:水样体积,单位为毫升(mL);13.49 表示与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[C(Na₂S₂O₃) = 1.000 mol/L]相当的以毫克表示的二氧化氯的质量。

2 结 果

2.1 试剂空白水样的选择 用标准方法测定水样 ClO₂ 结果有时会偏高,改用水厂原水去浊度后作为空白水样。经多次测定纯水的空白,消耗 0.002 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 标准溶液都是 0.00 mL,而改进后空白一般在 0.00 mL 至 0.80 mL,且枯水期偏高,丰水期偏低,改进后提高了方法的准确度。

2.2 标准溶液 C(Na₂S₂O₃) 改用 0.002 mol/L,比原方法 C(Na₂S₂O₃) = 0.1000 mol/L 稀释了 50 倍,同时改用微量滴定管,使最小刻度值从 0.10 mL 下降至 0.05 mL,从取水样体积从 100.0 mL 改为 250.0 mL,使方法最低检测浓度降低到 0.005 mg/L 以下。满足了饮用水中出厂水和末梢水的检测需求。

2.3 改进后的方法选用磷酸溶液,在 ClO₂ 浓度小于 0.05 mg/L 以下的,加入淀粉指示剂后,发现用磷酸比用冰醋酸显色快(介质均在 pH3~4 之间)使滴定终点颜色变化明显。

2.4 精密度试验 如表 1 所示,对县水厂出厂水和管网水分别重复 5 次测定,得到的平均值相对标准差分别是 2.947%、和

6.386%。

表 1 精密度试验(n=5)

编号	测定值(mg/L)					平均值	标准差	RSD%
	重复 5 次							
1	0.394	0.375	0.363	0.380	0.391	0.381	0.011	2.947
2	0.201	0.216	0.243	0.223	0.232	0.223	0.014	6.386

2.5 样品加标试验 如表 2 所示,在 2 份含不同本底值样品中进行加标试验,测得其加标回收率为 89.0%~103.0%。

表 2 碘量法改进后加标回收率(mg/L)

本底值	加标	测定值	回收	回收率%
0.223	0.10	0.312	0.089	89.0
0.223	0.30	0.501	0.278	92.7
0.223	0.50	0.689	0.466	93.2
0.380	0.10	0.483	0.103	103.0
0.380	0.20	0.573	0.193	96.5
0.380	0.50	0.833	0.453	90.6

3 讨 论

碘量法改进后,方法的精密度和准确性均提高。改进后,方法最低检测浓度降低到 0.005 mg/L 以下(改进前 0.10 mg/L)。经过一年多来对建湖县水厂的现场监测,碘量法改进前,末梢水经常小于方法的最低检出限。根据国家饮用水卫生标准(GB5749-2006)二氧化氯出厂水中限值为 0.80 mg/L,出厂水中余量大于或等于 0.10 mg/L,管网末梢水中余量大于或等于 0.02 mg/L。改进后充分满足了饮用水中出厂水和末梢水的检测需求。

碘量法改进后,对出厂水和末梢水含不同本底值样品中进行加标试验(0.10、0.30、0.50mg/L),测得其加标回收率为 89.0%~103.0%。与文献中碘量法高浓度(50.00、25.00、20.00 mg/L)时检测效果好,回收率为 92.8%~104.8% 基本一致^[3]。

改进后的碘量法测定水中 ClO₂ 含量,方法稳定、灵敏度高、准确度高、操作简便、费用低,满足饮用水中出厂水和末梢水的检测需求。综合评价,在检测饮用水时,推荐使用碘量法。

参考文献

[1] 黄君礼. 新型消毒杀菌剂 ClO₂ 正被认可[J]. 化学中间体,2003,21(3):1-9.
[2] 中国国家标准化管理委员会. GB/T5750.11-2006. 消毒剂指标[S]. 北京:中国标准出版社,2006:411-416.
[3] 李伟伟,陈晓东,季莉莉,等. 新标准(GB5750-2006)中二氧化氯检测方法的改进与现场应用效果评价[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(2):431-432.
[4] 陈国青,陈琼. 区分测定水中二氧化氯、氯、亚氯酸根及氯酸根的研究[J]. 环境与健康杂志,1997,14(5):222-224.