

FFI/RAPPORT-86/3883

**BESTEMMELSE AV JOD I OST VED NØYTRON-
AKTIVERING KOMBINERT MED SEPARASJON AV JOD
VED SELEKTIV RETENSJON PÅ DOWEX 2-X8**

av

P I Nordbye og J H Augustson

**FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT
NORWEGIAN DEFENCE RESEARCH ESTABLISHMENT**

Postboks 25 - 2007 Kjeller, Norge

**BESTEMMELSE AV JOD I OST VED NØYTRONAKTIVERING KOMBINERT
MED SEPARASJON AV JOD VED SELEKTIV RETENSJON PÅ DOWEX 2-X8**

av

P I Nordbye og J H Augustson

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
SUMMARY	3
1 INNLEDNING	3
2 EKSPERIMENTELT	4
2.1 Prosedyre	5
3 RESULTATER	6
3.1 Undersøkelser av retensjon av jod på ionebytterresin	6
3.2 Bestemmelse av jod i ulike ostetyper	7
3.3 Metodenes følsomhet	9
4 KONKLUSJON	11
Litteratur	12

**BESTEMMELSE AV JOD I OST VED NØYTRONAKTIVERING KOMBINERT
MED SEPARASJON AV JOD VED SELEKTIV RETENSJON PÅ DOWEX 2-X8.**

SUMMARY

Iodine has been determined in Norwegian cheese by combination of neutronactivation and subsequent separation of radioiodine (^{128}I) by selective retention on Dowex 2-X8 anion exchange resin. Iodine may be detected down to 5ng in terms of absolute amounts. In terms of concentration the detection limit was 10ppb. Results showed a precision of 5 percent at a concentration level of 1ppm.

1

INNLEDNING

For rutinemessig bestemmelse av jod i biologisk materiale er kolorimetriske metoder mest utbredt. Metoden kan oppvise god følsomhet idet jodmengder ned til 5-10ng kan påvises (1). Nøytronaktivering er også meget anvendt til jodbestemmelser idet reaksjonen $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I} (t_{1/2} = 25 \text{ min})$ utnyttes. Denne metoden er også rapportert brukt til rutineanalyser der forholdene ligger tilrette (2). Malvano et al (1) hevder etter sammenligning av de to metoder at følsomhetene er like, men at nøytronaktivering gir noe svakere presisjon.

Heurtebise og Ross (3) har analysert jod i blod, urin og saliva ved hjelp av nøytronaktivering med etterfølgende separasjon av jod ved selektiv retensjon på jodmettet DOWEX 2-X8 anionbytter. Påvisningsgrense for jod i urin var oppgitt til 4ng. Njøsen og Augustson (4) og Benjaminsen og Augustson (5) har funnet at en tilsvarende metode lar seg utnytte til bestemmelse av jod i fiskekjøtt og melk. Påvisningsgrenser for jod ble oppgitt til henholdsvis 4 og 7ng. Metoden må karakteriseres som lite arbeidsintensiv samtidig som presisjonen var tilfredsstillende.

Sammenlignet med en nøytronaktiveringsprosedyre basert på separasjon av jod ved ekstraksjon inn i CCL_4 , tilbakeeks-traksjon og felling som AgI , var ionebyttermetoden 4-6

ganger mer følsom. Dette skyldtes et høyere kjemisk utbytte (~ 100%) og en mindre tidkrevende prosedyre.

På bakgrunn av de gode resultater for bestemmelse av jod i såpass analytisk besværlige matriser som fiskekjøtt og melk var det aktuelt å se videre på anvendelsesmulighetene. Det forelå et relativt sparsomt materiale med hensyn til jodinnhold i norsk ost, og med tanke på evt undersøkelser ble foreliggende metode forsøkt anvendt. Arbeidet falt forøvrig naturlig inn i avdelingens arbeid med å klarlegge de vesentligste jodkilder til befolkningen med tanke på ^{131}I -strålebelastning fra kjernevåpnedfall.

2

EKSPERIMENTELT

Forsøkene ble foretatt på FFIF vår og sommer 1979.

Som prøvemateriale ble brukt ost kjøpt i Lillestrøm-distriktet, omfattende de 3 mest solgte typer: Norvegia (F45+), Gudbrandsdalsost (G35+) og Fløtemysost (G33+).

Osteprøvene ble bestrålt i 5 min i polyetylenampuller i bestrålingskanalen til det pneumatiske rabbit anlegget ved JEEP II-reaktoren på IFA, Kjeller. Termisk nøytronfluks var $1.45 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sek}^{-1}$. Etter bestråling ble prøver og standard transportert til FFIF der separasjon og målinger ble foretatt i løpet av ca 40 min.

Måleutstyret besto av en $35 \text{ cm}^3\text{-Ge(Li)}$ detektor (Ortec) tilkopleet et 4096 kanals pulshøydeanalysatorssystem (Canberra Scorpio 2000) inneholdende bl a et floppy disksystem og en PDP 11/04 regnemaskin. Hver prøve ble telt i 3 min, og spektra ble umiddelbart lagret på floppy disk for senere beregninger av de respektive intensiteter fra 443 keV γ -topper fra ^{128}I ($t_{1/2} = 25 \text{ min}$). Tidsrom mellom bestrålingslutt til start telling var ca 30-40 min.

Når prøver og standard (oppløsning av KI) bestråles under

identiske betingelser vil innholdet av jod i ost (c, gitt i $\mu\text{gI/g}$ ost) være gitt ved:

$$c = \frac{1}{w} \frac{100}{u} c_s \frac{A}{A_s} e^{\lambda(t-t_s)} \quad (2.1)$$

- der
- w = vekt av osteprøven i g
 - u = kjemisk utbytte ved separasjonen (%)
 - c_s = jodmengde i standard (μg)
 - A = nettoaktiviteten under 443 keV-toppen fra ^{128}I i prøven ved tidspunkt t
 - A_s = nettoaktiviteten under 443 keV-toppen fra ^{128}I i standard ved tidspunkt t_s .
 - λ = desintegrasjonskonstanten for ^{128}I .

2.1 Prosedyre

1. Ca 0,5g osteprøver ble bestrålt i polyetylenampuller i 5 min. Som standard ble brukt 1 ml av løsning av KI ($\sim 8 \mu\text{gI/l}$).
2. Etter bestråling ble osteprøvene løst i 0,2 N NaOH under oppvarming. Løsningen ble deretter justert til pH \sim 8 med 6N HNO_3 .
3. Osteprøver og standard ble deretter eluert gjennom 750mg Dowex 2-X8 (200-400 mesh) med en elueringshastighet på $\leq 5 \text{ ml/min}$. Resinet var på forhånd mettet med en oppløsning av 1M KI og 25g elementært jod/l.
4. Etter eluering ble resinet vasket med 2x10 ml 2% NaCl og 2x10 ml aqua dest.
5. Prøver og standard ble deretter målt som tidligere angitt.

Av praktiske grunner var 4 ionebytterkolonner koplet til en felles sugepumpe.

Foreliggende metode ble kontrollert mot en annen nøytron-aktiveringsprosedyre beskrevet av Harvold (6). Etter bestråling og oppslutning ble jod ekstrahert inn i CCL_4 og deretter tilbakeekstrahert til ny vannfase. Jod ble deretter felt som sølvjodid. Kjemisk utbytte ble bestemt gravimetrisk på basis av tilsetning av bærer.

4 RESULTATER

3.1 Undersøkelse av retensjon av jod på ionebytterresin

Heurtebise og Ross (3) fant at > 99% av ^{128}I -aktiviteten ble holdt tilbake på resinet ved bestemmelse av jod i blod, urin og saliva. Njøsén og Augustson (4) og Benjaminsen og Augustson (5) fant tilsvarende tall for h h v fiskekjøtt og melk.

Det var allikevel påkrevet å undersøke om en hadde tilsvarende retensjonsgrad av jod i ost som i fisk og melk. Det ble foretatt elueringsforsøk med osteprøver og KI-standard tilsatt en bestemt mengde ^{131}I -tracer. Både resin og eluat ble målt for å finne i hvilken grad ^{131}I -aktiviteten ble absorbert. Som referanseprøve ble brukt samme ^{131}I -mengde absorbert direkte på resinet.

I tabell 3.1 er gitt resultatene fra forsøkene. Fra tabellen ser en at retensjonen av jod i G35+ og G33+ er fullstendig, mens F45+ ligger lavere enn 100%. Det ble ikke funnet signifikante mengder av ^{131}I i eluatene fra G35+ og G33+. Derimot ble funnet noe ^{131}I -aktivitet i eluatene fra F45+.

På bakgrunn av nevnte resultater vil det være rimelig å anta 100% utbytte for G35+ og G33+, mens et empirisk utbytte på 95% bør benyttes for F45+.

Prøve	^{131}I -aktivitet* (cpm)	Retensjons- grad (%)
Gudbrandsdals- ost (G35+)	6752 ± 109	101.0
Fløtemysost (G33+)	6746 ± 152	100.9
Norvegia (F45+)	6358 ± 142	95.1
KI-standard	6708 ± 72	100.3
Referanse	6687 ± 103	100

* middelerverdi av 5 forsøk.

Tabell 3.1 Retensjonsgrad av ^{131}I på Dowex 2-X8 med ulike ostetyper

3.2 Bestemmelse av jod i ulike ostetyper

10 prøver fra samme Gudbrandsdalsost (G35+) og 11 prøver fra samme Norvegiaost (F45+) ble analysert med hensyn på jod ved hjelp av ionebyttermetoden. Resultatene er gitt i tabell 3.2. Videre ble henholdsvis 10 og 9 prøver fra de samme oster analysert for jod ved hjelp av den omtalte ekstraksjonsmetode (pkt 2.1). Resultatene er gitt i tabell 3.3.

Fra resultatene for G35+ i tabell 3.2 og 3.3 ser en at det ikke foreligger uoverensstemmelse mellom resultatene oppnådd ved de to metoder. En ser at presisjonen i jodbestemmelsene er nesten 5 ganger bedre med ionebytterprosedyren (5%) enn med ekstraksjonsprosedyren (28%). Fra analysene av F45+ sees at ekstraksjonsprosedyren ikke gir tilstrekkelig analytisk følsomhet for bestemmelse, mens derimot ionebytterprosedyren gir en presisjon bedre enn 10% i bestemmelsene. Sistnevnte må sies å være tilfredsstillende tatt i betraktning et konsentrasjonsnivå på bare 0.1 ppm.

Samsvaret i resultatene for G35+ mellom de to metoder bestyrker indirekte retensjonsgraden for G35+ funnet under pkt 3.1.

NR	GUDBRANDSDALSOST (G35+)		NORVEGIA (F45+) *	
	Prøvevekt (g)	$\mu\text{gI/g ost}$	Prøvevekt (g)	$\mu\text{gI/g ost}$
1	0.481	1.04	0.573	0.10
2	0.504	1.14	0.528	0.09
3	0.505	1.20	0.509	0.13
4	0.495	1.08	0.487	0.13
5	0.448	1.11	0.468	0.11
6	0.442	1.07	0.507	0.10
7	0.510	1.07	0.530	0.13
8	0.455	1.01	0.531	0.12
9	0.463	1.06	0.548	0.11
10	0.472	1.03	0.507	0.12
11			0.539	0.10
Middel: 1.08 \pm 0.06			Middel: 0.11 \pm 0.01	

* I bestemmelsene er brukt et empirisk utbytte på 95%.

Tabell 3.2 Gjentatte bestemmelser av jod fra samme G35+ og F45+ ostestykker ved hjelp av ionebytterprosedyren.

NR	GUDBRANDSDALSOST			NORVEGIA (F45+)		
	Prøve- vekt (g)	Utbytte (%)	µgI/g ost	Prøve- vekt (g)	Utbytte (%)	µgI/g ost
1	0.519	64.9	1.49	0.509	42.8	≤ 0.3
2	0.500	20.1	1.30	0.500	27.2	≤ 0.7
3	0.511	28.4	1.20	0.475	44.8	≤ 0.3
4	0.457	26.3	1.01	0.511	14.7	≤ 0.8
5	0.453	39.0	0.80	0.523	47.0	≤ 0.2
6	0.466	23.5	1.24	0.499	39.7	≤ 0.2
7	0.511	30.2	0.78	0.476	34.5	≤ 0.3
8	0.463	19.0	0.63	0.547	17.3	≤ 0.4
9	0.511	21.2	0.84	0.482	29.1	≤ 0.3
10	0.511	27.6	1.22			
Middel: 1,4 ± 0,29				Resultat: ≤ 0.4		

Tabell 3.3 Gjentatte bestemmelser av jod fra samme G35+ og F45+ ostestykker ved hjelp av ekstraksjonsprosedyren.

3.3 Metodenes følsomhet

Følsomheten (S) er gitt ved følgende uttrykk utledet på basis av ligning (2.1):

$$S = \frac{\partial A}{\partial C} = \frac{U}{100} \cdot \frac{w}{c_s} A_S e^{\lambda(t_s - t)} \quad (3.1)$$

Forholdet mellom følsomhetene for jonebyttermetoden (A) og ekstraksjonsmetoden (B) ved like prøvevekt og aktiviteter av standardene er gitt ved:

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{U_A}{U_B} e^{-\lambda(t_A - t_B)} \quad (3.2)$$

Empirisk sett er $U_A \sim 100\%$ og $U_B \sim 30\%$ (Tabell 3.3). Videre er separasjonen med metode A ca 25 min hurtigere enn metode

B, og dette gir totalt $S_A/S_B \sim 6$. M a o er jonebyttermetoden ca 6 ganger mer følsom enn ekstraksjonsmetoden.

Indirekte kan også metodens følsomheter uttrykkes ved påvisningsgrensen og bestemmelsesgrensen. Påvisningsgrensen angis som den minste konsentrasjon i en prøve som kan påvises med 96% sikkerhet. Bestemmelsesgrensen kan angis som den minste konsentrasjon som bestemmes med 10% usikkerhet i radioaktivitetsmålingene.

For påvisningsgrensen kan benyttes følgende uttrykk (7, 8):

$$L_D = 2.71 + 3.29\sqrt{B} \quad (3.3)$$

der L_D = minste antall pulser fra 443 keV-toppen
i ^{131}I som gir 96% sikkerhet i påvisningen
 B = bakgrunnsnivået under toppen

Videre har en:

$$c = c_s \frac{L_D^0}{A_S} \quad (3.4)$$

der L_D^0 = L_D korrigert til $t = 0$ (bestrålingslutt)

For bestemmelsesgrensen kan benyttes følgende uttrykk (7, 8):

$$L_Q = \frac{1}{2s^2} (1 + \sqrt{1 + 4Bs^2}) \quad (3.5)$$

der L_Q = minste antall pulser fra 443 keV-toppen fra
 ^{131}I som gir 10% usikkerhet
 s = usikkerheten (0.1)
 B = bakgrunnsnivået

Videre har en:

$$c = c_s \frac{L_Q^0}{A_S} \quad (3.6)$$

der L_Q^0 = L_Q korrigert til $t = 0$ (bestrålingslutt).

På basis av detaljdata fra analysene i tabell 3.2 og 3.3 kunne beregnes følgende verdier for påvisningsgrenser og bestemmelsesgrenser (Tabell 3.4):

Metode	Påvisningsgrense ($\mu\text{gI/g ost}$)	Bestemmelsesgrense ($\mu\text{gI/g ost}$)
Ionebyt- termeto- den	0.01	0.05
Ekstrak- sjønsme- toden	0.11	0.47

Tabell 3.4 Påvisnings- og bestemmelsesgrenser for jone-
bytermetoden og ekstraksjonsmetoden.

Resultatene viser at med osteprøver på 0,5g kan jodmengder ned til 5ng påvises. Dette er på linje med hva som tidligere er funnet for fisk og melk (4, 5).

4

KONKLUSJON

Bestemmelse av jod ved hjelp av nøytronaktiverting i kombinasjon med separasjon ved selektiv retensjon av jod på Dowex 2-X8 gir 6 ganger høyere følsomhet enn den anvendte prosedyre basert på ekstraksjon (6). Ionebytermetoden gir tilfredsstillende presisjon samtidig som prosedyren er lite arbeidsintensiv. Metoden må sies å være godt egnet for rutineanalyser.

Litteratur

- (1) Malvano, R
G Buzzigoli
M Scarlattini
G Cenderelli
C Gandolfi
P Grosso
- Anal Chim Acta, 61 (1972) pp
201-222.
- (2) Comar, D
C Le Poec
- Modern trends in activation
analysis, Conference proceedings
College Sta Texas, IAEA (1965).
- (3) Heurtebise, M
W J Ross
- Anal Chem, Vol 43, No 11 (1971)
pp 1438-1441.
- (4) Njøsén, H
J H Augustson
- Bestemmelse av jod i fisk ved
nøytronaktivering kombinert med
separasjon av jod ved retensjon
på Dowex 2-X8 anionbytter.
Intern rapport F-640 Forsvarets
forskningsinstitutt (1977).
- (5) Benjaminsen, E
J H Augustson
- Bestemmelse av jod i melk ved
nøytronaktivering kombinert med
separasjon av jod ved retensjon
på Dowex 2-X8 anionbytter.
Intern rapport F-662 Forsvarets
forskningsinstitutt (1978).
- (6) Harvold, U
- Radiokjemisk analysemetode til
bestemmelse av jodinnhold i
melk. Teknisk notat F-217
Forsvarets forskningsinstitutt
(1971).
- (7) Currie, L A
- Anal Chem, Vol 40 No 3 (1968)
pp 586-593.
- (8) Augustson, J H
- Bestemmelse av sporelementer i
ferskvann ved instrumentell
nøytronaktiveringsanalyse.
Intern rapport F-608 Forsvarets
forskningsinstitutt (1975).

