

简报

碘在生物样品消解和灰化过程中的丢失研究*

侯小琳 冯向前 李春生 丁文军 钱琴芳 柴之芳

(中国科学院高能物理研究所, 中国科学院核分析技术开放实验室, 北京 100080)

杨毅哲

(陕西省农业厅环境监测站, 西安 710003)

用 ^{131}I 示踪和中子活化法测定了碘在生物样品酸消解和灰化处理中的回收率。结果表明: 在不同酸消化条件下碘的回收率差别很大。当 HNO_3 和 HClO_4 作消化液、用冷却水回流消解时, 生物样品中碘的回收率可达 95% 以上。用 KOH 在 650℃灰化时, 回收率可达 90% 以上。

关键词 碘 消解 灰化 ^{131}I 示踪 中子活化分析

中图分类号 O 612.7

碘是动物生命活动必需的微量元素, 也是地质学上重要的找矿标志之一。碘的分析一直是分析化学中的热门课题。碘易氧化还原又易挥发, 而一般化学法分析碘时必须溶(熔)解样品, 并进行强的氧化还原处理将碘转化为一定形态, 其它非破坏性分析方法如中子活化法、X 射线荧光法等也需对样品进行干燥和辐照处理, 因而难免会引起碘的丢失, 严重影响分析准确度。虽然目前碘的分析方法较多, 在有关碘的分析文献中都有碘回收率的数据, 但专门研究样品处理过程中碘稳定性的文献尚不多见^[1-4]。放射性示踪是一种简便、准确的元素回收率研究方法。中子活化法是一种非破坏性元素分析方法, 对碘的分析灵敏度较高。本文旨在用 ^{131}I 示踪和中子活化相结合的方法对各种生物样品处理过程中碘的稳定性进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂和样品

^{131}I 溶液(无还原剂), 放射化学纯, 中国原子能科学研究院; KI , KDO_3 分析纯, 北京化工厂; 面粉, 豆粉, 肉末, 市场购得。

* 国家自然科学基金和中国科学院核分析技术开放实验室资助

收稿日期: 1997-06-17 收到修改稿日期: 1997-11-14

侯小琳: 男, 31 岁, 核分析专业, 博士

1.2 仪器

γ 多道分析系统(由HPGe探头、多道分析器和微型计算机组成), 美国Ortec公司; 微型反应堆及样品辐照传输系统, 中国原子能科学研究院; LGJ-1.5型冷冻干燥机, 军事医学科学院。

1.3 碘的中子活化分析

分析方法见文献[5]。

1.4 样品酸消解中碘稳定性实验

取0.5 g面粉、豆粉或肉末于高腰烧杯或圆底烧瓶中, 加0.2 mL ^{131}I 溶液($5 \times 10^5 \text{ m in}^{-1}$), 再加入10 mL消解液混匀, 将圆底烧瓶与冷凝管相接后分别在空气冷却或循环水冷却条件下加热消化。放于高腰烧杯中的样品用电热板加热, 待冒白烟后停止加热, 加水溶解。置于圆底烧瓶中的样品用电热套加热2 h, 溶液温度为160—190。将上述消化后的溶液定容, 从中取一定量溶液于小塑料瓶中, 未消化的残渣洗涤3次后另放于小塑料瓶中和标准 ^{131}I 溶液一起放于 γ 多道分析系统上测量 ^{131}I 活度。

1.5 样品灰化过程中碘稳定性实验

分别称取0.5 g面粉、豆粉或肉末于坩埚中, 加入0.5 mL去离子水和0.5 mL ^{131}I 溶液($5 \times 10^5 \text{ m in}^{-1}$), 然后加入不等量1.0 mol/L KOH溶液, 置于红外灯下烤干($\sim 30 \text{ h}$), 转移至马弗炉内先于150下加热30 min, 升温至一定温度后灰化2 h, 冷却后用稀硝酸溶解, 将溶解液定容后从中取一定量于小塑料瓶中, 不溶残渣洗涤2次后, 放于另一小瓶中, 与标准 ^{131}I 一起测量。

2 结果和讨论

2.1 样品酸消解过程中碘的稳定性

碘在不同酸消解过程中的回收率列入表1。从表1可以看出, 加 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 蒸干的方法, 碘几乎全部丢失; 即使不蒸干, 在空气冷却回流的情况下消解, 碘也几乎全部丢失, 因此不适宜碘的分析。这可能是由于硝酸会分解形成 NO_2 并形成一定量 HNO_2 , HNO_2 有较强的氧化性($E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1.0 \text{ V}$), 将 I^- 氧化成 I_2 ($E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.545 \text{ V}$), 在加热条件下, I_2 极易挥发而丢失。但在用冷却水循环回流时, 溶液中的 H_2O 和 NO_2 不能挥发, 所以碘可完全回收。

在3种样品的消解中发现, 不论用何种酸, 面粉均可被完全消化, 而肉末和豆粉很难被完全消化, 即使用混合酸消化并延长消化时间, 仍有少量白色不溶物存在。这种白色不溶物可能是脂肪类物质。在肉末和豆粉中脂肪含量较高, 在有 HClO_4 存在下, 豆粉和肉末消化较完全, 可使95%以上的碘进入消化液中。因此在实际应用中, 对含脂肪较低的样品采用浓硝酸, 对于脂肪含量较高的样品采用混合酸并在冷却水循环下回流消化。

从表1还可以发现, 给消解液中加入 H_2O_2 , 不但对高脂肪样品的消解无明显作用, 而且使碘的回收率降低。这与Jones等^[1]的结果一致。这可能是由于在加热情况下, H_2O_2 极易分解形成 O_2 而挥发, 在此过程 I_2 可能随 O_2 一起挥发而丢失。

Jones等^[1]报道在用混合酸消化时, 各种酸的配比对碘的回收率影响很大。当 HNO_3 、 HClO_4 和 H_2SO_4 混合酸中 HClO_4 的比例小于15%时, 碘丢失非常明显。本文结果与此不符, 即使在无 HClO_4 存在的条件下也未发现碘有明显的丢失。

表 1 酸消解过程中碘的回收率

Table 1 The recovery of iodine in samples by acid digestion %

消解方式	消解液 ¹⁾	样品	Y (I) ²⁾		总回收率
			消解液	残渣	
高温蒸干	HNO ₃ + HClO ₄	面粉	0.58	—	0.58
高温蒸干	HNO ₃ + HClO ₄	豆粉	0.47	—	0.47
高温蒸干	HNO ₃ + HClO ₄	肉末	0.52	—	0.52
空气冷却	HNO ₃ + HClO ₄	面粉	0.27	—	0.27
空气冷却	HNO ₃ + HClO ₄	豆粉	0.38	—	0.38
空气冷却	HNO ₃ + HClO ₄	肉末	0.46	—	0.46
水冷回流	HNO ₃	面粉	101.6±2.0		101.6±1.9
水冷回流	HNO ₃	豆粉	95.7±1.2	5.3±0.6	101.0±1.5
水冷回流	HNO ₃	肉末	92.2±1.1	7.0±0.5	99.2±1.2
水冷回流	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	面粉	99.4±0.9		99.4±0.9
水冷回流	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	豆粉	95.7±1.7	3.8±0.5	99.5±1.9
水冷回流	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	肉末	94.2±1.6	4.2±0.6	98.4±1.8
水冷回流	HNO ₃ + HClO ₄	面粉	101.2±1.2		101.2±1.2
水冷回流	HNO ₃ + HClO ₄	豆粉	98.2±0.8	1.5±0.5	99.7±0.9
水冷回流	HNO ₃ + HClO ₄	肉末	96.4±1.0	2.9±0.4	99.3±1.1
水冷回流	HNO ₃ + HClO ₄ + H ₂ SO ₄	豆粉	98.9±1.0	1.1±0.6	100.0±1.1
水冷回流	HNO ₃ + HClO ₄ + H ₂ SO ₄	肉末	98.2±1.0	1.7±0.6	99.9±1.2
水冷回流	HNO ₃ + H ₂ O ₂	面粉	97.3±0.3		97.3±0.3
水冷回流	HNO ₃ + H ₂ O ₂	豆粉	87.4±1.3	5.9±0.5	93.3±1.5
水冷回流	HNO ₃ + H ₂ O ₂	肉末	84.2±0.8	7.3±0.4	91.5±0.9

注: 1)V (HNO₃) V (HClO₄(H₂SO₄,H₂O₂))= 4 1; V (HNO₃) V (HClO₄) V (H₂SO₄)= 3 1 1

2) 4 次分析结果的平均值和标准偏差

2.2 样品灰化过程中碘的回收率

表 2 列出了不同灰化条件下碘的回收率, 从表 2 可以看出, 灰化过程中碘的稳定性与碱的加入量关系很大。当不加入碱(中性介质)时, 650 下灰化碘全部丢失。碘的回收率随加入碱量的增加而增大, 当加入碱量大于 0.8 mL 时。碘的回收率变化不太明显。但碱的加入极大地影响样品灰化的完全程度。加入碱越多, 灰化越不完全。3 种样品中面粉的灰化程度最差。样品灰化完全程度还与灰化温度有关, 温度越高灰化越完全, 但碘的丢失也越大。总的来看, 碱灰化过程中碘的回收率较酸消化差。最佳灰化条件是: 取 0.5 g 样品, 加入 1.0 mL 1.0 mol/L KOH, 在 650 下灰化。但即使这样, 碘的回收率也仅 90% 左右, 且 10%—20% 的碘仍存在于未灰化的残渣中。本文研究结果与 Belling^[2]的结果不尽相同, 但他们未提及不溶残渣中碘的含量。目前碘的化学分析中, 样品分解大多采用碱灰化法, 且将灰化不完全的残渣弃去。从本文研究的结果看, 这样将会造成碘的大量丢失, 严重影响分析结果。

表 2 生物样品灰化过程中碘的回收率
Table 2 The recovery of iodine in biological samples by ashing %

V (KOH) ¹⁾ /mL	t/	样品	Y (I) ²⁾		
			消解液	残渣	总回收率
—	650	面粉	0.38	—	0.38
—	650	豆粉	1.3	—	1.3
—	650	肉末	0.42	—	0.42
0.5	650	面粉	12.6±2.5	3.2±0.5	15.8±2.6
0.5	650	豆粉	11.6±1.8	4.0±0.4	15.6±2.0
0.5	650	肉末	43.2±1.1	—	43.2±1.1
0.8	650	面粉	62.2±1.4	21.8±1.0	84.0±1.6
0.8	650	豆粉	84.0±1.5	7.4±0.5	91.4±1.7
0.8	650	肉末	85.1±1.4	6.1±0.5	91.2±1.6
1.0	650	面粉	73.2±0.9	17.1±0.5	90.3±1.0
1.0	650	豆粉	84.2±1.0	3.5±0.3	87.7±1.2
1.0	650	肉末	78.8±1.7	11.2±0.5	90.0±1.8
1.0	600	面粉	32.5±0.5	71.2±1.6	103.4±1.9
1.0	600	豆粉	52.1±0.5	44.4±0.8	96.5±1.0
1.0	600	肉末	54.4±0.6	45.5±1.8	99.9±1.9
1.0	700	面粉	65.0±1.0	5.9±0.3	70.9±1.2
1.0	700	豆粉	64.2±1.6	—	64.2±1.6
1.0	700	肉末	76.6±2.3	3.4±0.2	80.0±2.4

注: 1)c(KOH)= 1.0 mol/L;
2)4 次分析结果的平均值和标准偏差

3 结 论

生物样品在不回流和空气冷却回流下消解, 碘全部丢失。在循环水冷却回流下碘可完全回收, 但高脂肪类物质难以完全消化。HNO₃ 和 HClO₄ 混合使用比单独使用 HNO₃ 或 HNO₃+ H₂SO₄ 和 HNO₃+ H₂O₂ 消化效果好。一般情况下 HNO₃+ HClO₄ 消化可使 95% 以上的碘进入消化液中。

样品灰化时不加入碱, 会使碘完全丢失。碘回收率与加入碱量有关, 但碱灰化难以使样品灰化完全。温度越高灰化越完全, 但碘的丢失也越多。最佳灰化条件下碘的回收率为 90%—95%, 但 10%—20% 的碘存在于未灰化的残渣中。

参 考 文 献

1 Jones GB, Belling GB, Buckley RA. Recovery of Iodine on Iodine-125 From Biological Materials Prior to Assay. Analyst, 1979, 104: 469
2 Belling GB. Further Studies on the Recovery of Iodine as Iodine-125 After Alkaline Ashing Prior to Assay.

- say. Analyst, 1983, 108: 763
- 3 Ishikawa M, Izawa G, Omori T, et al Application of PIXE to the Qualitative and Quantitative Analysis of Iodine in Biological Samples J Radioanal Nucl Chem, Articles, 1985, 93(1): 163
 - 4 Zaichick V. Sampling, Sample Storage and Preparation of Biomaterials for NAA in Clinical Medicine, Occupational and Environmental Health. Proceedings of International Symposium on Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques, Hyderabad, India, Nov. 1996
 - 5 侯小琳. 超热中子活化法测定碘和溴. 岩矿测试, 1995, 14(1): 31

STUDY ON THE RECOVERY OF IODINE AFTER ACID DIGESTION AND ASHING OF BIOLOGICAL SAMPLES USING ^{131}I TRACER AND NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Hou Xiaolin Feng Xiangqian Li Chunsheng Ding Wenjun Qian Qinfang Chai Zhifang

(Institute of High Energy Physics, Laboratory of Nuclear Analysis Techniques,
the Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 2732, Beijing 100080)

Yang Yizhe

(Monitor Station for Environmental Protection, Agriculture
Department of Shanxi Province, Xi'an 710003)

ABSTRACT

The recoveries of iodine in the procedure of acid digestion and ashing are studied using ^{131}I tracer and instrumental neutron activation analysis. The results indicate that the recoveries of iodine are different in different acid digestion conditions. Under the optimum condition, more than 95% of iodine remained in the digestion solution. With high temperature ashing, the recovery of iodine is less than 2%. Adding alkaline into the samples can significantly improve the iodine recovery, but the ashing is incomplete in this case. Only 90% of iodine is recovered using alkalic ashing at 650 °C.

Key words Iodine Acid digestion Ashing ^{131}I tracer Neutron activation analysis