

FISKERIDIREKTORATETS KJEMISK-TEKNISKE
FORSKNINGSINSTITUTT

Bestemmelse av Cu i salt

ved Norvald Losnegard

R.nr. 110/68
A. h. 9

BERGEN

Bestemmelse av Cu i salt

Innledning

Det er rapportert at jern og kopper kan forårsake gul misfarging av saltet fisk. Dyer (1) fant betydelig høyere jerninnhold i ytre, gulfargete deler av fisk enn i ytre, hvite deler. Minst jern hadde indre, hvite deler av fisken. På grunnlag av forsøk trakk han den konklusjon at jerninnholdet i saltet må være under 30 ppm om en skal unngå gulning av fisk. Dyer og Gunnarson (2) observerte at hverken Ca-sulfat eller Ca-fosfat i en mengde av 5 % i saltet ga misfarging, mens et Cu-innhold på 10 ppm ga misfarging innen en uke. Uavhengig av sistnevnte forskere, kom Arnesen (3) til det resultat at hvis saltet inneholder 0,2-0,4 ppm Cu, vil det føre til gulning av fisk. Arnesen har senere uttalt (4) at grensen for Cu i salt bør settes til 0,1 ppm, mens et Fe-innhold inntil 100 ppm etter hans forsøk ikke har gitt gulning. Når Dyer (1) i sin tid antydte en grense på 30 ppm for Fe må dette, ifølge Arnesen, sees på bakgrunn av at en den gang ikke var på det rene med kopperets betydning.

Den lave toleransegrense som er antydte for Cu, forutsetter en pålitelig og følsom metode for bestemmelse. Ved foreliggende arbeide er Analytical Methods Committee sin metode for bestemmelse av Cu i organisk materiale (5) søkt tilpasset for bestemmelse av Cu i salt.

Snell og Snell (6) har gitt en oversikt over elementer og kjemiske forbindelser som kan forstyrre under analyse av Cu. Noen av disse forstyrrer bare når mengdene pr. analyseprøve overstiger en viss terskel: 8 mg bly, 16 mg zink, 1 mg (2-verdig) tinn. Andre vil kunne forstyrre generelt: Jern, mangan (som gir lyserød farge) og også wismut når løsningen er ammoniakalsk.

Størst interesse har jern, som hyppig vil forekomme i fiskerisalt. Interferens fra jern kan hindres blant annet ved tilsetning av sitronsyre og pH justert til 8,5, eller ved tilsetning av Na-pyrofosfat som angis å kunne binde jernet.

Over pH 8,5 vil kopperkompleksets fargeintensitet gradvis avta. Ved analyse av salt arbeides det med høye saltkonsentrasjoner, noe som vanskeliggjør en eksakt innstilling av pH. Av denne grunn er det i de foreliggende undersøkelsene valgt å arbeide i surt miljø.

Under arbeidet fikk vi velvilligst oversendt fra Arnesen, Island, den metode for Cu-bestemmelse (7) som brukes i Island.

Resultater

Forsøk 1. Utvikling av farget koppperkompleks når jern ikke er til stede.

Utførelse: Hver prøve a 75 ml vann + 5 g bordsalt ble rensset ved 2 gangers utrysting i 100 ml skilletrakt med 5 ml reagensl(0,1 % dietylammoniumdietylditiokarbamat i tetraklorkullstoff). Prøvene ble deretter tilsatt varierende mengder Cu og endelig utrystet med 5 ml reagens l, rystetid 5 minutter.

Prøve	γ Cu totalt	E _{436mμ}
1	1	0,038
2	2	0,080
3	5	0,210
4	10	0,406
5	20	0,808

Forsøk 2. Utvikling av farget jernkompleks når kopper ikke er til stede.

Utførelse: som ved Forsøk 1.

Prøve	γ Fe ^{III} totalt	E _{436mμ}
1	10	0,210
2	20	0,323
3	40	0,795
4	100	1,885
5	200	ikke avlesbar
6	500	ikke avlesbar

Kurven er fremstilt grafisk i Fig. 1.

Forsøk 3. Tilsetning av forskjellige agenser for å hindre interferens fra jern.

Hver prøve inneholdt 70 ml vann + 10 g bordsalt. Mengdene Fe ble variert. Rystetiden var 8 minutter; ellers var utførelsen som ved Forsøk 1. Serier av nevnte stam-prøver ble tilsatt følgende agenser:

- a. 1,44 g sitronsyre
- b. 1,44 g sitronsyre + H_2SO_4 til 0,1 N løsning
- c. 1,44 g sitronsyre + 0,5 g Na-pyrofosfat
- d. 1,44 g sitronsyre + 0,5 g Na-pyrofosfat + H_2SO_4 til 0,1 N² løsning
- e. 0,5 g Na-pyrofosfat + H_2SO_4 til 0,1 N løsning.

Prøve	γ Fe	$E_{436m\mu}$				
		totalt	a	b	c	d
1	20	0,092	0,095	0,022	0,009	0,004
2	50	0,205	0,117	0,044	0,019	0,008
3	100	0,370	0,182	0,076	0,043	0,016
4	300	0,536	0,336	0,166	0,104	0,044
5	500	0,548	0,386	0,237	0,143	0,074

x Hvert tall i denne serien representerer gjennomsnittet av to prøver. Resultatene er grafisk fremstilt i Fig. 1.

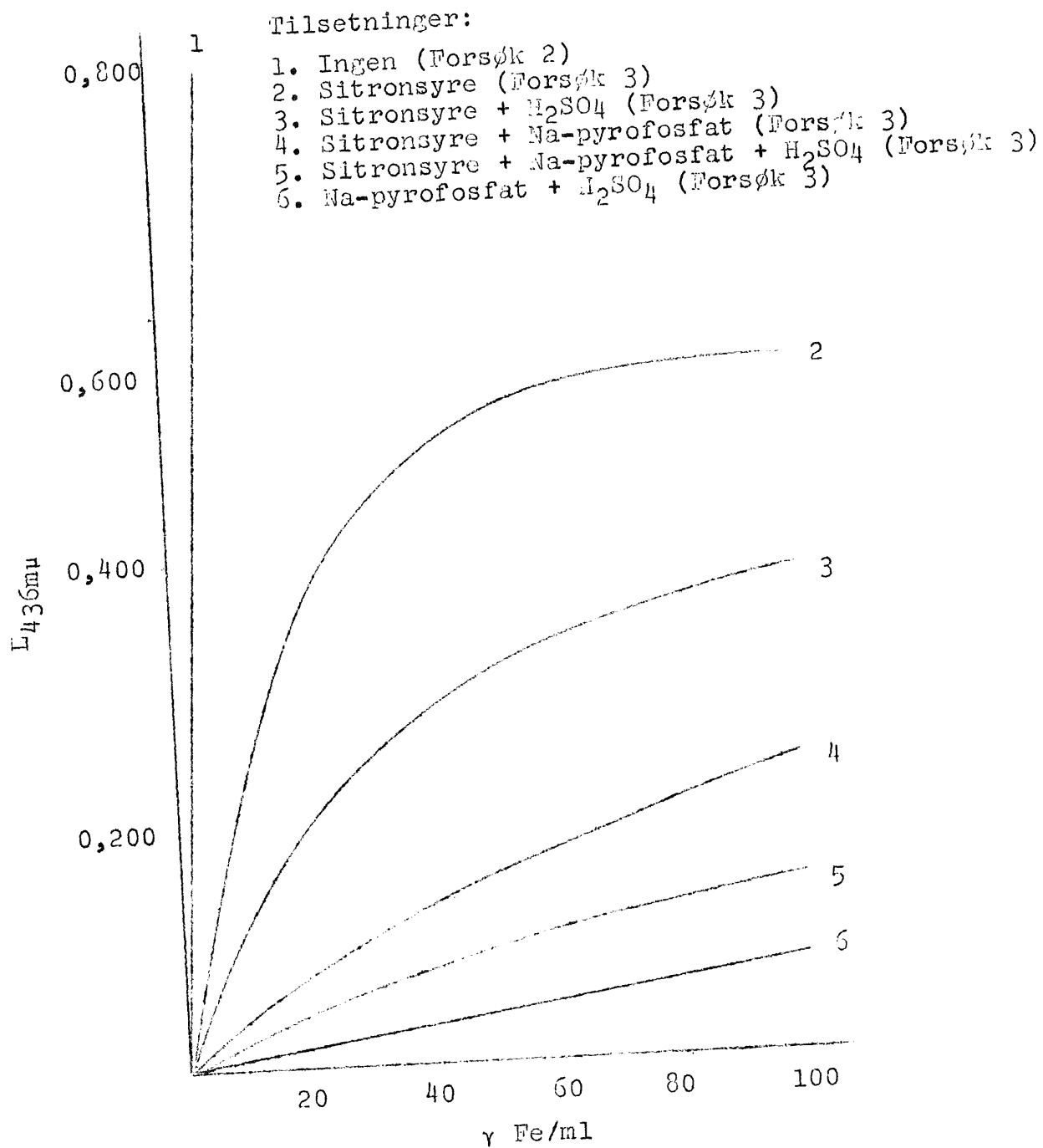


Fig. 1. Forskjellige tilsetningers innflytelse på utvikling av jernfargen.

Forsøk 4. Tilsetning av Na-pyrofosfat. Varierende mengder bord-salt.

Hver prøve inneholdt 70 ml vann, for øvrig som angitt nedenfor. Utførelse som ved Forsøk 1.

Prøve	γ Cu totalt	γ Fe III totalt	g bordsalt	g Na- pyrofosfat	E _{436mμ}
1	10	500	0	1	0,411
2	10	500	2	1	0,382
3	10	500	5	1	0,328
4	10	500	10	1	0,292
5	10	500	20	1	0,566
6	10	500	25	1	0,990

Forsøk 5. Tilsetning av Na-pyrofosfat. Varierende rystetid.

Hver prøve inneholdt 70 ml vann, dessuten nedenfor angitte komponenter. Utførelse som ved Forsøk 1.

Prøve	γ Cu tot.	γ Fe III totalt	g bord- salt	g Na- pyro- fosfat	min. ryste- tid	E _{436mμ}
1	10	100	2	0,5	5	0,316
2	10	100	2	0,5	10	0,361
3	10	100	2	0,5	15	0,384
4	10	100	20	0,5	5	0,196
5	10	100	20	0,5	10	0,252
6	10	100	20	0,5	15	0,296

Forsøk 6. Tilsetning av Na-pyrofosfat og varierende mengder H₂SO₄.

Hver prøve: 70 ml vann, dessuten de nedenfor angitte komponenter. Rystetid 6 minutter, utførelse ellers som ved Forsøk 1.

Prøve	γ Cu tot.	γ Fe III tot.	g bord- salt	g Na- pyro- fosfat	Normalitet H ₂ SO ₄ i prøve	E _{436mμ}
1	10	100	2	0,5	0,02	0,475
2	10	100	2	0,5	0,10	0,425
3	10	100	2	0,5	0,50	0,397
4	10	100	20	0,5	0,02	0,262
5	10	100	20	0,5	0,10	0,417
6	10	100	20	0,5	0,50	0,435

Forsøk 7. Tilsetning av Na-pyrofosfat og H_2SO_4 . Varierende rystetid.

Hver prøve: 75 ml 0.1 N H_2SO_4 + 0,5 g Na-pyrofosfat, dessuten de nedenfor angitte komponenter. Parallellserier med og uten jern. Utførelse som ved Forsøk 1, men med varierende rystetid.

Prøve	γ Cu tot.	g bord-salt	min. ryste-tid	$E_{436m\mu}$	
				uten Fe	med 100 γ Fe/prøve
1	10	2	3	0,405	0,415
2	10	2	5	0,408	0,420
3	10	2	8	0,410	0,422
4	10	20	3	0,390	0,535
5	10	20	5	0,398	0,414
6	10	20	8	0,405	0,427

Forsøk 8. Varierende saltmengder. Parallellserier med og uten Fe.

Hver prøve: 75 ml 0.1 N H_2SO_4 + 0,5 g Na-pyrofosfat, ellers som angitt nedenfor. Rystetid 8 min., utførelse for øvrig som ved Forsøk 1. Prøvene med Fe ble avlest mot blindprøve som også inneholdt 100 γ Fe.

Prøve	Totalt tilsatt		$E_{436m\mu}$			
	γ Cu	γ Fe	5 g NaCl	10 g NaCl	20 g NaCl	Gj.sn.
1	1	0	0,044	0,045	0,044	0,044
2	2	0	0,085	0,084	0,083	0,084
3	5	0	0,203	0,203	0,199	0,202
4	10	0	0,401	0,408	0,400	0,403
5	20	0	0,804	0,808	0,803	0,805
6	1	100	0,044	0,043	0,045	0,044
7	2	100	0,086	0,085	0,085	0,085
8	5	100	0,205	0,206	0,223 ^x	0,206
9	10	100	0,416	0,419	0,415	0,417
10	20	100	0,835	0,826	0,835	0,832

x Denne prøven, som sannsynligvis ble tilsatt 200 γ Fe, er ikke tatt med ved beregning av gjennomsnittet. Gjennomsnittsverdiene for prøvene 1-5 er lagt til grunn for fremstilling av ekstinksjonskurve, Fig. 2.

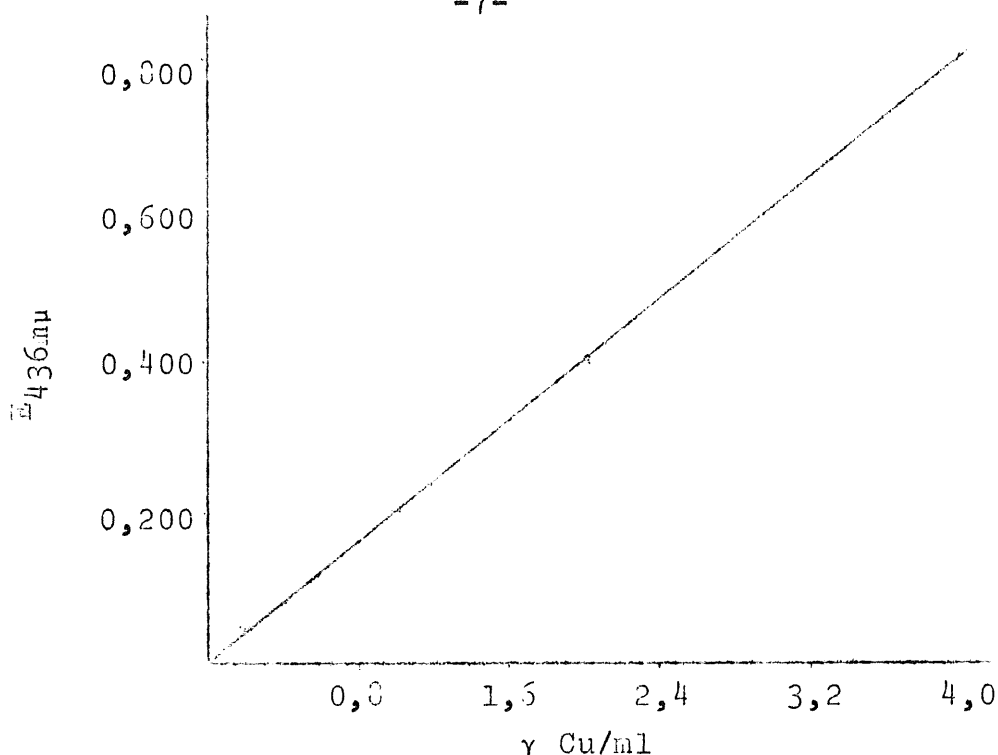


Fig. 2. Ekstinksjonskurve for Cu

Forsøk 9. Fargestabilitet.

Hver prøve 75 ml 0.1 N H₂SO₄ + 0,5 g Na-pyrofosfat + 2 g bordsalt. Rystetid 3 minutter. Utførelse ellers som ved Forsøk 8.

Prøve	γ Cu tilsatt	E _{umiddelbart}	E _{etter 1 døgn}
1	1	0,041	0,043
2	2	0,087	0,087
3	5	0,210	0,207
4	10	0,412	0,415
5	20	0,820	0,816

Forsøk 10. Tungtløselige kopperforbindelser.

En kjenner ikke til hvilke kopperforbindelser som kan forekomme i salt. Endel kopperforbindelser er angitt å være uløselige/tungtløselige i vann. Det var derfor av interesse å få undersøkt om slike forbindelser ville ha tilstrekkelig løselighet i det aktuelle miljø til å kunne bli medbestemt ved analyse.

Følgende serier ble opparbeidet:

- a. Utveide mengder av noen utvalgte koppperforbindelser ble søkt løst i 100 ml 0.1 N H_2SO_4 tilsatt 0,5 g pyrofosfat. Under løsning, ved utrusting for hånd, ble større partikler knust eller finfordelt med glasstav. Løsningene ble filtrert, og alikvoter a 0,2 ml ble fortynnet med 75 ml av løsningsmidlet og analysert uten tilsetning av NaCl.
- b. Alikvoter a 0.2 ml av ovenstående filtrater ble fortynnet med 75 ml av løsningsmidlet og tilsatt 20 g NaCl før analyse.
- c. Utveide mengder av koppperforbindelsene ble søkt løst i 70 ml 0.1 N H_2SO_4 tilsatt 0,5 g Na-pyrofosfat og 20 g NaCl, utrusting 8 minutter i rystemaskin. Pulverne ble ikke knust eller finfordelt. Løsningene ble filtrert og alikvoter a 0.2 ml fortynnet med 0.1 N H_2SO_4 tilsatt 0,5 g Na-pyrofosfat, deretter analysert uten tilsetning av NaCl.

Samtlige analyser utført som ved Forsøkt 9.

Løsning av	$E_{435m\mu}$		
	a	b	c
CuO	0,566	0,564	0,562
CuCl	0,583	0,583	0,864
Cu ₂ O	0,774	0,748	0,467
Cu(OH) ₂	0,896	0,905	0,889

Hvis utveide prøvemengder ble fullstendig løst, var samtlige analyseprøver beregnet å skulle inneholde nær 20 γ Cu og gi en ekstinksjon i overkant av 0,800.

Forsøk 11. Etterprøving av den islandske metode for bestemmelse av Cu.

Metoden skal kort beskrives: En nærmere angitt saltmengde løses i vann tilsatt sitronsyre. Løsningen varmes under omrøring, avkjøles og filtreres. Med fenoltalein som indikator tilsettes ammoniakk til rødt omslag. Ammoniakalsk løsning av Na-dietylditiokarbamat tilsettes, og prøven utrustes med iso-amylalkohol. Ekstinksjonen avleses ved 435 $m\mu$.

For å få resultater direkte sammenliknbare med resultatene fra foregående forsøk ble det i forsøkene nedenfor brukt 5 ml iso-amylalkohol (mot angitt 6 ml), rystetid 8 minutter (ikke angitt), og avlesing ved 436 m μ . Dietylammoniumdietylditiokarbamat ble benyttet i stedet for det angitte Na-karbamat. Følgende forsøk ble utført:

- a. Prøveserie uten tilsatt Fe.
- b. Prøveserie med 100 γ Fe/prøve.
- c. Prøveserie med 100 γ Fe/prøve der iso-amylalkohol ble erstattet med tetraklorkullstoff.

Prøve	Tot. tilsatt γ Cu	E _{umiddelbart}			E _{etter 1 døgn}		
		a	b	c	a	b	c
1	1	0,040	0,043	0,042	0,042	0,041	0,042
2	2	0,078	0,080	0,079	0,084	0,081	0,082
3	5	0,224	0,200	0,203	0,220	0,197	0,210
4	10	0,440	0,401	0,398	0,445	0,407	0,414
5	20	0,852	0,807	0,806	0,868	0,807	0,832

Forsøk 12. Eventuell interferens fra mangan.

Hver prøve: 75 ml 0.1 N H₂SO₄ + 0.5 g Na-pyrofosfat + 10 g bordsalt, dessuten varierende mengder mangan.

Utførelse som ved Forsøk 3.

Prøve	γ Mn totalt	E _{436mμ}
1	20	0,003
2	50	0,003
3	100	0,003
4	300	0,004
5	500	0,012

Drøfting av resultatene

Forsøk 1 viser at når ingen forstyrrende stoffer er til stede, kan kopper i saltløsning bestemmes etter enkel utrusting med koplingsreagenset i organisk løsningsmiddel. Kurven følger Beers lov i det undersøkte området. Tilsvarende vil også jern i dette enkle miljø gi en kurve som tilsynelatende følger Beers lov (Fig. 1). I samme konsentrasjon gir jernet ca. 47 % av kopperets ekstinksjon. Dette er en alvorlig forstyrrelse, ikke minst på bakgrunn av at jerninnholdet i salt kan være mange ganger høyere enn kopperinnholdet og derved gi det dominerende bidrag til ekstinksjonsverdien.

Forskjellige agenser, i kombinasjon eller alene (Forsøkene 3-6) hemmer utviklingen av jernfargen (Fig. 1). Kombinasjonen Napyrofosfat/ H_2SO_4 hemmer utvikling av jernfargen så sterkt at i samme konsentrasjon som kopper gir jernet knapt 0,4 % av kopperets ekstinksjon. Tilsetning av pyrofosfat alene (Forsøkene 4 og 5) ser ut til å retardere utviklingen av kopperfarge, og sterkere jo sterkere saltkonsentrasjonen er. Når prøvene 5 og 6 (Forsøk 4) gir klar stigning i ekstinksjon, kommer dette av at pyrofosfat delvis felles ut ved disse høye koksalt-konsentrasjonene, og gjenværende pyrofosfat har ikke vært tilstrekkelig til å binde tilstedeværende jern. I tillegg spiller også rystetiden inn. Det ble observert at ved påbegynt rysting (Forsøk 4) hadde alle prøver en viss "sotfarge" som skyldtes jernet, men hos de fire første prøvene forsvant denne fargen gradvis under rystingen. Ekstinksjonen øker med rystetiden, men når ikke maksimum etter 15 minutter (Forsøk 5).

Tilsetning av H_2SO_4 , i tillegg til pyrofosfat, fremmer fargeutviklingen (Forsøk 6), og ekstinksjonen er omtrent konstant enten prøvens saltkonsentrasjon er liten eller stor. Det ble ikke observert noen utfelling av pyrofosfat ved dette forsøket.

Forsøk 7, prøve 4 m/Fe bekrefter igjen at ved kort rystetid og høy saltkonsentrasjon får en interferens fra jern. Høy saltkonsentrasjon krever noe lengre rystetid for maksimal fargeutvikling. Forsøk 8, de fem første prøver, viser at tross varierende saltkonsentrasjoner forblir ekstinksjonsverdiene uforandret når rystetiden er tilstrekkelig lang. Ekstinksjonen er proporsjonal med Cu-konsentrasjonen (Fig. 2). I seriene med tilsatt Fe har prøvene 9 og 10 en stigning i ekstinksjon sammenliknet med de til-

svarende prøver 4 og 5 uten tilsatt Fe. Stigningen kommer i tillegg til jernets egen-ekstinksjon (Forsøk 3 e) som er kompensert gjennom blindprøven. Dette kan tyde på at et relativt høyt Cu-innhold forskyver den likevekt som kommer til uttrykk i serie e, Forsøk 3. Er dette tilfelle, vil det være mulig å eliminere feilen ved å avpasse prøvemengdene slik at ekstinksjonen vil ligge på ca. 0,200 når jern er til stede i relativt stor mengde.

Det går frem av Forsøk 9 at fargen er stabil over 1 døgn, og stabiliteten ved lengre henstand ble ikke undersøkt.

I tilknytning til Forsøk 10 må nevnes at i alle tilfeller der ekstinksjonen ligger vesentlig lavere enn den teoretiske, var det noe uløst stoff før filtrering. Spesielt ved Cu_2O , serie c, var det relativt store uløste partikler. Finknusing før innveining ville trolig ført til høyere ekstinksjonsverdier. Som nevnt ble alikvoter a 0,2 ml tatt ut for analyse. Ekstinksjonen 0,467 (Cu_2O , serie c) svarer da til 4350 γ Cu pr. 75 ml. Denne koppermengde er ca. 200 ganger større enn den som i praksis er ønskelig. Forsøket viser derfor at de undersøkte kopperforbindelsene er tilstrekkelig løselige i det aktuelle miljø til å bli kvantitativt medbestemt ved analyse.

Resultatene oppnådd med den islandske metoden (Forsøk 11) er i god overensstemmelse med resultatene etter vår egen metode. Anvendelse av tetraklorkullstoff i stedet for iso-amylalkohol endrer ikke resultatene. På grunn av iso-amylalkoholens påtrengende lukt vil tetraklorkullstoff være å foretrekke.

Forsøk 12 tilsier at mangan neppe vil forstyrre ved bestemmelse av kopper etter den anvendte metode.

Sammendrag

Undersøkelsene viser at både kopper og jern i rene saltløsninger, ved utrusting med kopplingsreagens, gir en ekstinksjon som er proporsjonal med de respektive elementers konsentrasjoner. Ved tilsetning av pyrofosfat og H_2SO_4 vil jernfargen så sterkt undertrykkes at den ikke vil representere noen alvorlig forstyrrelse medmindre forholdet Fe/Cu er meget ugunstig. Kopperfargen vil på sin side fortsatt følge Beers lov med uforandret molarekstinksjon. Forutsatt tilstrekkelig rystetid vil prøvens saltkonsentrasjon ikke influere på resultatet. Fargen er stabil. Mangan synes ikke å forstyrre. Tungtløselig Cu-forbindelser, så langt det er under-

søkt, synes å være tilstrekkelig løselige i det aktuelle miljø til å bli kvantitativt medbestemt ved analyse.

Metode til bestemmelse av Cu i salt

Metoden som her skal utførlig beskrives er utarbeidet på grunnlag av de foran omtalte forsøk.

Prinsipp:

Omsetning av Cu med koplingsreagenset alkylditiokarbamat og måling av det dannede fargekompleks er et generelt anvendt prinsipp for bestemmelse av Cu. Dette prinsipp er også brukt her.

Reagenser:

1. 0,1 % w/v dietylammoniumdietylditiokarbamat (Schuchardt, München) i tetraklorkullstoff. Oppbevares i kjøleskap.
2. 750 ml 0.1 N H_2SO_4 tilsatt 5 g Na-pyrofosfat ($Na_4P_2O_7$).
3. H_2O . Alt vann bør være redestillert i glassapparat.
4. Standard Cu-løsning 0,393 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ løses til 1 l. med 2 N H_2SO_4 . Denne løsningen inneholder 100 γ Cu/ml. Kort tid før bruk fortynnes løsningen videre til ønsket konsentrasjon, f.eks. 10 γ Cu/ml.

Utførelse:

75 ml reagens 2 overføres til 100 ml skilletrakt og renses ved 2 gangers utrysting a 5 minutter med reagens 1 a 5 ml i resiprokerende rystemaskin (AB P.A. Norstedt & Sønner, Stockholm, slagvidde ca. 4 cm, frekvens ca. 300/minutt). Den organiske fase tappes fra og kastes.

Alikvoter av saltprøven (5, 10 eller 20 g) overføres til den rensede løsning i skilletrakten, som videre tilsettes 5 ml reagens 1 og utrystes 8 minutter i rystemaskin.

Er det ingen emulsjonsdannelse i den organiske fase, filtreres denne gjennom hvittbåndfilter. Ved emulsjonsdannelse sentrifugeres den organiske fase i 3 minutter. Det kan være fordelaktig å filtrere også etter sentrifugering, da faste partikler kan løsrives når supernatanten oppsuges med pipette.

Ekstinksjonen avleses ved 436 m μ mot blindprøve opparbeidet som foreskrevet. Med den angitte rensing kan opparbeiding av

blindprøve eventuelt utelates, da dens ekstinksjon er praktisk talt lik 0 avlest mot reagens 1, som derfor kan brukes i stedet.

N.B. Alle glassaker (skilletrakter, sentrifugeglass, filtertrakter, prøverør, kolber, reagensflasker) må omhyggelig renses.

En bør være oppmerksom på at kopperet kan være ujevnt fordelt i saltet, og at det derfor kreves et visst antall parallellprøver for å få et pålitelig gjennomsnitt.

Islandsk metode til bestemmelse av Cu i salt

Som alternativ metode til bestemmelse av Cu i salt skal beskrives den som brukes i Island og som Geir Arnesen, Island, har vært vennlig å tilstille oss. Vi har selv minimal erfaring med denne metode.

12 g salt løses i en blanding av 50 ml destillert vann og 10 ml 20 % sitronsyre under oppvarming og omrøring. Etter avkjøling filtreres og tilsettes 1 dråpe fenolftalein-løsning. Konsentrert ammoniakk tilsettes inntil rødfarging. Videre tilsettes 1 ml av følgende reagens: 0,2 g Na-dietylditiokarbamat i 25 ml vann + 15 ml kons. ammoniakk. Umiddelbart etter omrøring utrustes oppløsningen i skilletrakt med 6 ml iso-amylalkohol. Iso-amylalkoholen skilles ut og sentrifugeres for å fjerne eventuelt vann. Ekstinksjonen avleses ved 435 m μ .

Litteratur

1. Dyer, W.J.: Yellow stains in salt fish. Fish. Res. Bd. Can., Progr. Rep. Atl. Coast St. No. 45, Note No. 108, 14-15, 1949.
2. Dyer, W.J. & Gunnarson, G.K.: Trace elements and yellow coloration in salt fish. Ibid. No. 60, Note No. 141, 3-4, 1954.
3. Arnesen, G.: Kopar i salti veldur guluskemadum i saltfiski. Egir 47, no. 6, 98-104, 1954.
4. Arnesen, G.: Personlig meddelelse.
5. Analytical Methods Committee: The determination of small amounts of copper in organic matter. Analyst 88, 253-259, 1963.

6. Snell, F.D. & Snell, C.T.: Colorimetric methods of Analysis.
D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York,
London, 1949.
7. "Methode til kobberbestemmelse i salt". (Metoden er vennligst
tilstillet oss av Geir Arnesen, Rannsoknastofnun
Fiskidnadarins, Island).

Bergen, desember 1953

