

## ПОЛАРОГРАФСКО СИМУЛТАНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ЦИТРАКОНСКА И МЕЗАКОНСКА КИСЕЛИНА

В. Рекалиќ, И. Спиревска

*Технолошко-металуришки факултет, Универзитет — Белград  
Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

### ИЗВОД

Разработена е поларографска постапка за определување на цитраконската и мезаконската киселина во смеса во фосфатен пуфер. Определувани се количества од 0,026 mg/ml до 1,04 mg/ml со релативна грешка за цитраконската киселина до 2%, а за мезаконската до 5%.

Исто така разработена е поларографска постапка за квантитативно определување на цитраконската киселина во присуство на мезаконската во амонијачен пуфер.

### УВОД

Познато е дека незаситените дикарбонски киселини се редуцираат на капелната живина електрода, при што добиените полаграфски бранови најчесто имаат дифузионен карактер. Во литературата се сретнуваат малку податоци за поларографското однесување на цитраконската (метилмалеинска) и мезаконската (метилфумарна) киселина кои, како два изомера, се наоѓаат многу често заедно. Schwaeg (1) го испитувал поларографското однесување на овие киселини во 1 M HCl и нашол дека нивниот редукционен потенцијал е  $-0,57$  V, во однос на заситена каломелова електрода. Во работата на Хануш и Брдичка (2) е испитано однесувањето на некои дикарбонски киселини (меѓу кои е и цитраконската) во различни пуфери со различни pH вредности со намера да се разјасни карактерот на добиените бранови, односно механизмот на електроредукцијата. Маркман и Зинкова (3) исто така го испитувале однесувањето на некои незаситени киселини, меѓу кои се цитраконската и мезаконската киселина, при различна киселост, но во средина на вода

етил алкохол. Авторите (3) нашле дека цитраконската киселина полесно се редуцира од мезаконската, а процесот на редукцијата е ирверзибилен.

Бидејќи не е разработена постапка за поларографско определување на овие киселини ниту поединачно ниту во смеша, цел на оваа работа беше да се испита поларографското однесување на цитраконската и мезаконската киселина во повеќе основни електролити со различни рН вредности за да се дојде до соодветна постапка за нивно симултано определување во смеша. Нивното определување е значајно бидејќи се сретнуваат во некои прехранбени артикли, на пример во кафето. Исто така се јавува потреба од нивно определување при одвивање на разни процеси на полимеризација.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Поларографските мерења беа вршени на поларограф Радиометер Поларитер РО4. Беа употребени живина капелна и заситена коломелова електрода. Карактеристиките на капиларата беа определени во дестилирана вода на потенцијал нула. Времето на купење ( $t$ ) изнесуваше 4,0 сек, а брзината на истекување на живата ( $m$ ) 2,29/mg/сек, при висина на живиниот столб од 35 см. Инертна атмосфера во текот на мерењето беше постигната со воведување на азот во електролитската ќелија во време од 8—10 мин. Како пригушувач на максимумите беше употребен 0,5% раствор од желатин. Мерењата беа вршени на температура од  $25^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Киселоста на растворот беше контролирана со рН метар Радиометар рНМ 26, со стаклена електрода, непосредно пред поларографирањето.

Цитраконската киселина со чистота пурум, производ на Fluka беше прочистена со прекристализација од смеша на етер — лигроин, Мезаконската киселина исто така со чистота пурум, производ на Fluka беше прочистена со прекристализација од вода. Приготвените раствори на киселините (0,05 М цитраконска и 0,025 М мезаконска киселина) беа стандардизирани потенциометриски со стандарден раствор од натриум-хидроксид во присуство на стаклена електрода.

Останатите употребени хемикалии беа со чистота п.а.

Испитувањата беа вршени во различни основни електролити и беше опфатена широка рН област. Беа употребени следните електролити: 1 М HCl, 1 М KCl (рН = 2), 1М  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$  (од рН = 2 до рН = 7), 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  од рН = 7,5 до рН = 10 (1, М LiOH, 1 М NaOH и 1 М KOH).

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Во таблицата I се прикажани висината на поларографскиот бран и вредностите за полубрановиот потенцијал во употребените електролити за  $2 \cdot 10^{-3}$  M раствор на цитраконската киселина, а во таблицата II се дадени исти такви податоци за  $2 \cdot 10^{-3}$  M раствор на мезаконската киселина.

Таблица I. Висина на поларографскиот бран и вредности за полубрановиот потенцијал на  $2 \cdot 10^{-3}$  M раствор на цитраконската киселина во различни пуфери и се различни pH вредности

Основен електролит	pH	Висина на бранот, mm (1mm = 0,4 $\mu$ A)		Полубранов потенцијал, V во однос на ZKE	
		h <sub>I</sub>	h <sub>II</sub>	(E <sub>1/2</sub> ) <sub>I</sub>	(E <sub>1/2</sub> ) <sub>II</sub>
1 M HCl		37,3	—	—0,61	—
1 M KCl	2,0	37,5	—	—0,76	—
1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,0	34,1	—	—0,89	—
+ KOH					
„	4,4	33,5	—	—1,12	—
„	5,5	22,4	7,5	—,118	—1,43
„	5,9	11,5	16,5	—1,20	—1,40
„	6,5	1,5	26,0	—,122	—1,43
„	6,7	0,5	26,7	—1,26	—1,43
1 M NH <sub>4</sub> Cl	7,5	—	27,0	—	—1,46
+ NH <sub>4</sub> OH	8,0	—	21,5	—	—1,48
„	9,0	—	7,7	—	—1,50
„	10,0	—	1,7	—	—1,64
1 M LiOH		—	—	—	—
1 M NaOH		—	—	—	—
1 M KOH		—	—	—	—

Таблица II. Висина на поларографскиот бран и вредности за полубрановиот потенцијал на  $2 \cdot 10^{-3}$  M раствор на мезаконската киселина во различни пуфери и со различни pH вредности

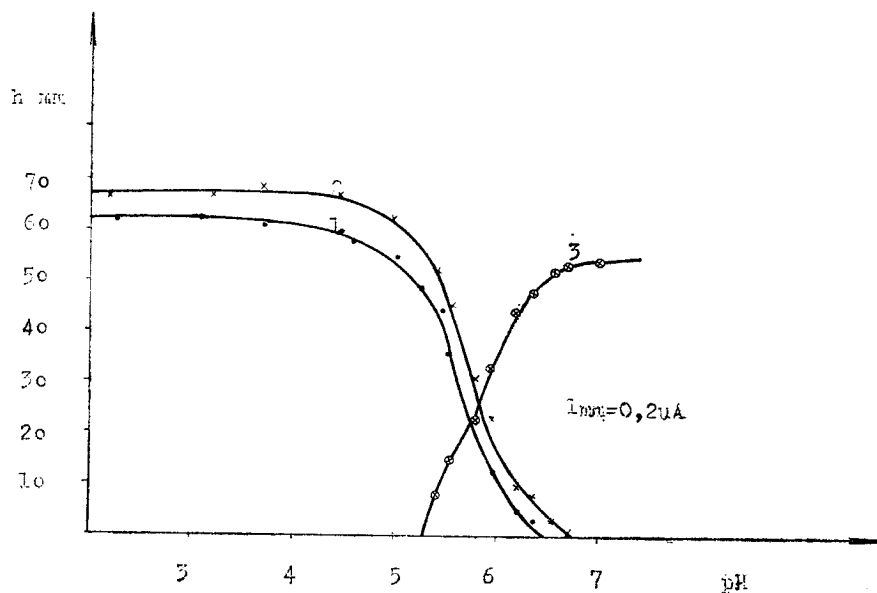
Основен електролит	pH	Висина на бранот, mm (1mm = 0,4 $\mu$ A)	Полубранов потенцијал, V во однос на ZKE
1 M HCl		35,0	—0,65
1 M KCl	2,0	35,0	—0,92
1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,0	31,3	—1,10
+ KOH			
„	4,5	30,0	—1,12
„	5,5	18,0	—1,32
„	6,0	7,5	—1,34
„	6,3	1,5	—1,36
„	6,7	—	—
1 M NH <sub>4</sub> Cl			
+ NH <sub>4</sub> OH	7,5—10	—	—
1 M LiOH		26,0	—1,97
1 M NaOH		—	—
1 M KOH		—	—

Анализирајќи ги податоците прикажани во аблиците I и II може да се изведат некои заклучоци во врска со можностите за поларографско определување на овие киселини како поединачно така и во смеша.

Во основните елекролити 1 М HCl и 1 М KCl (pH = 2) цитраконската и мезаконската киселина многу слично се однесуваат, имено, нивните полубранови потенцијали се многу блиски, па не е можно одвојување на нивните полрографски бранови кога киселините се наоѓаат во смеша. Поларографските бранови и за двете киселини беа сосема добро дефинирани и се доби линеарна зависност на висината на бранот со концентрацијата на растворот. Правите поминуваа низ координатниот почеток. Според тоа, би можело да се заклучи дека цитраконската и мезаконската киселина во кисела средина може поларографски да се определуваат само поединечно.

Во слабо кисела средина (1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + КОН) исто така не беше можно да се постигне одвојување на брановите од киселините. Но овде може да се искористи фактот на исчезнување на бранот на мезаконската киселина на пониски pH вредности.

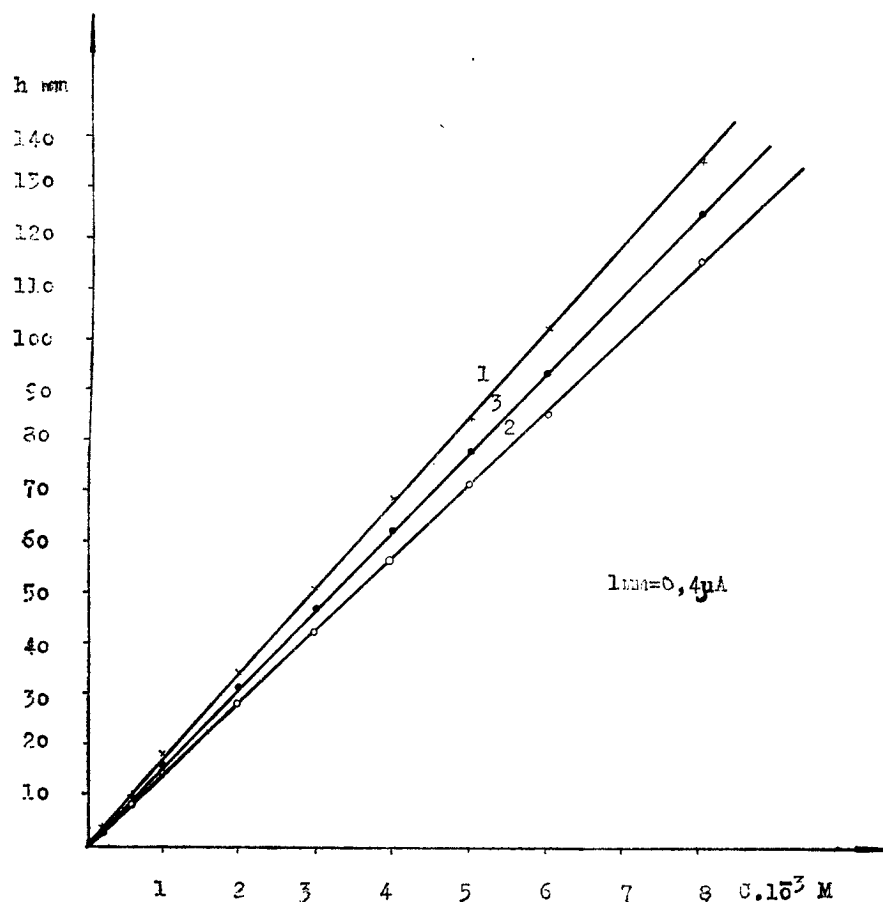
На сл. 1. е прикажана промената на висината на брановите за мезаконската киселина (крива 1) и цитраконската киселина (крива 2) и крива 3) во зависност од pH вредноста на растворот во 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Сл. 1. Промена на висината на поларографските бранови на мезаконската киселина (крива 1) и цитраконската киселина (крива 2 и 3) во зависност од pH вредноста на растворот во 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + КОН

Се забележува дека бранот на мезаконската киселина прктички не постои на рН вредност повисока од 6,5. Првиот бран на цитраконската киселина исто така се намалува со намалување на рН вредноста на растворот (крива 2) и практички не постои на рН = 6,7, но се појавува вториот бран (на рН = 5,3) кој над рН вредност 6,7 незнатно варира со варирање на киселоста на растворот. Ваквото однесување на киселините во фосфатен пуфер дава можност да се разработи аналитичка постапка за нивно определување во смеша.

За таа цел беа направени калибрациони дијаграми за цитраконската киселина на рН = 3,0 (сл. 2, крива 1) и на рН = 6,7 (сл. 2, крива 2), како и за мезаконската киселина на рН = 3,0 (сл. 2, крива 3). Брановите беа снимени од  $-0,6$  V во однос на заситена каломелова електрода на рН = 3,0 и од  $-1,1$  V на рН = 6,7.



Сл. 2. Зависност на висината на поларографскиот бран со концентрацијата на цитраконската киселина (крива 1, рН = 3,0 и крива 2, рН = 6,7) и мезаконската киселина (крива 3, рН = 3,0) во  $1$  M  $H_3PO_4 + KOH$

Потоа беа снимени поларографските бранови на смеси со непозната концентрација на киселините на  $pH = 3,0$  и  $pH = 6,7$ . Бидејќи бранот на  $pH = 6,7$  потекнува само од цитраконската киселина, со помош на калибрациониот дијаграм (сл. 2, крива 2), беше одчитана концентрацијата на киселината во смешата.

Резултатите од определувањето се прикажани во таблицата III. Релативната грешка е под 2% за количества од 0,026 mg/ml до 1,04 mg/ml цитраконска киселина.

Добиените бранови за смешите од киселините на  $pH = 3,0$  беа сума од брановите што би се добиле за поединечните киселини. Од добиената висина на бранот за смешата од киселините на  $pH = 6,7$  како што е наведено, е определена концентрацијата на цитраконската киселина. На таа концентрација на киселината е најдена висината на бранот, со помош на калибрациониот дијаграм на сл. 2, крива 1, која одговара на цитраконската киселина на  $pH = 3,0$ . Од разликата помеѓу висината на бранот добиен за смешата на  $pH = 3,0$  е одчитаната висина на бранот за цитраконската киселина на  $pH = 3,0$  и е најдена висината на бранот што припаѓа на мезаконската киселина. Потоа од калибрациониот дијаграм (сл. 2, крива 3) одчитана е вредноста за концентрацијата на мезаконската киселина. Резултатите од определувањето се прикажани во таблицата III. Точноста при определување на мезаконската киселина е помала од онаа за цитраконската киселина, што секако се очекува бидејќи се вршат повеќе одчитувања. Релативната грешка во овој случај е до 5% за количества од 0,026 mg/ml до 0,78 mg/ml. Треба да се нагласи дека грешките при определувањето беа големи ако во смешата едната киселина е присутна во многу поголемо количество во однос на другата (1 : 10).

Таблица III. Резултати од поларографското определување на смеша од цитраконска киселина и мезаконска во 1 M  $H_3PO_4$  + KOH на  $pH = 3,0$  и  $pH = 6,7$

Земено $\mu g/ml$ цитра- конска киселина	Земено $\mu g/ml$ меза- конска киселина	Висина на бранот, mm (1mm = 0,4 $\mu A$ )		Земено $\mu g/ml$ цитра- конска киселина	Земено $\mu g/ml$ меза- конска киселина	Релативна грешка во %	
		$pH = 3,0$	$pH = 6,7$			цитра- гонска киселина	меза- конска киселина
26,0	26,0	6,72	2,64	26,67	27,3	2,58	5,00
78,1	78,1	19,85	8,40	78,1	80,8	0	3,33
130,1	260,2	48,93	13,75	128,8	269,3	-0,99	3,50
260,2	130,1	50,05	28,25	257,6	136,6	-1,00	5,00
390,3	780,6	148,00	42,12	383,8	813,1	-1,66	4,16
520,4	520,4	128,86	56,20	511,3	517,8	-1,75	-0,50
650,5	650,5	164,00	70,50	644,0	663,5	-1,00	2,00
1040,8	195,15	162,66	116,00	1053,8	197,7	1,25	1,30

Од наведените резултати произлегува дека во фосфатен пуфер може поларографски квантитативно да се определува смеша од цитраконска и мезаконска киселина.

Во базна средина (1 M  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) мезаконската киселина не дава бран. Наспроти тоа цитраконската киселина дава бран кој постепено се намалува со наголемување на рН вредноста на рстворот и практички не постои на рН = 10. на рН вредност 8,1 се доби линеарна зависност на висината на бранот се концентрацијата на киселината и правата поминуваше низ координатниот почеток. Беа снимени поларографските бранови на смеси од цитраконската и мезаконската киселина. Резултатите од овие определувања се прикажани во таблицата IV. Релативната грешка е под 3% за концентрација на цитраконската киселина од 0,13 mg/ml од 0,78 mg/ml. Тоа значи дека во амонијачен пуфер на рН = 8,1 може да се определува цитраконската киселина во присуство на мезаконската.

Таблица IV. Резултати од поларографското определување на цитраконска во присуство на мезаконска киселина во 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  на рН = 8,1

Земево $\mu\text{g/ml}$ цитраконска мезаконска киселина киселина	Висина на бранот, mm (1mm = 0,4 $\mu\text{A}$ )	Најдено $\mu\text{g/ml}$ цитраконска киселина	Релативна грешка во %
130,1	390,3	132,7	2,00
260,2	260,2	268,0	2,99
455,3	520,4	464,4	1,97
650,5	130,1	633,6	-2,59
780,6	39,0	765,0	-1,99

Во силно базна средина (1M LiOH) како што следи од таблиците I и II се добива само бран на мезаконската киселина, па би можела таа да се определува во присуство на цитраконската. Но иако се добива линеарна зависност на висината на бранот се концентрацијата на мезаконската киселина, бранот не е така добро дефиниран за да може да послужи за квантитативни цели.

#### LITERATURA

1. L. Schwaer, Collection 7, 326 (1935)
2. V. Hanus, R. Brdička, Chem. Listy 44, 291 (1950)
3. A. Л. Мачман, Е. В. Зинкова, Журн. Обшт Хим. 27, 1438 (1957)

## SUMMARY

POLAROGRAPHIC SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CITRA-  
CONIC AND MESACONIC ACIDS

V. Rekalić, I. Spirevska

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Beograd  
Faculty of Chemistry, University of Skopje*

A polarographic method for quantitative determination of mixture of citraconic and mesaconic acid in phosphate buffer has been developed. Quantities ranging from 0,26 mg/ml to 10,4 mg/ml of citraconic and mesaconic acid were determined with 2% and 5% relative error, respectively.