

Application Bulletin

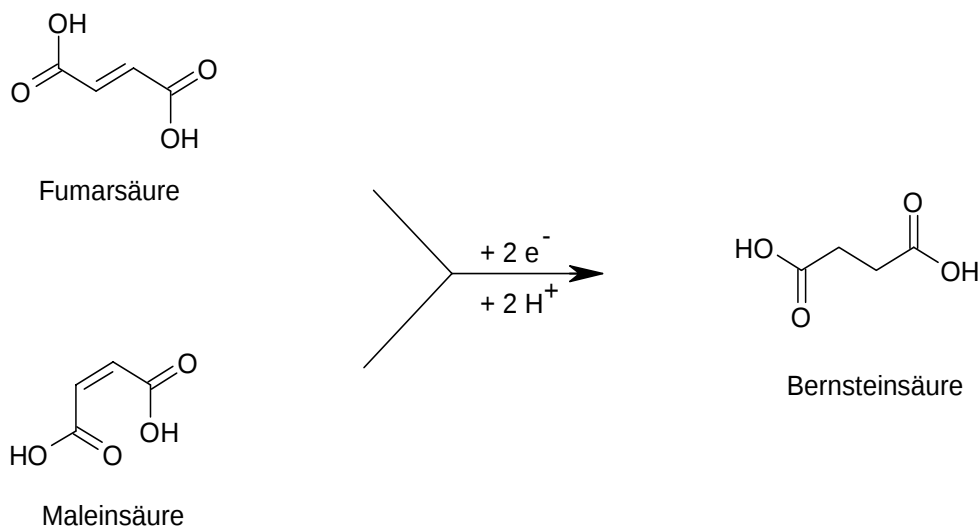
Von Interesse für: Allgemein analytische Laboratorien, Kunststoffe, Lebensmittel

B 1, 6, 7

Polarographische Bestimmung von Malein- und Fumarsäure allein oder in Mischung

Zusammenfassung

Malein- und Fumarsäure lassen sich elektrochemisch zu Bernsteinsäure reduzieren. In sauren Lösungen ist dabei eine Differenzierung der beiden Säuren nicht möglich, da beide bei dem gleichen Potential reduziert werden. Hingegen ist eine Trennung bei pH = 7.8 ... 8.0 gut möglich, da sich Fumarsäure bei niedriger Protonenkonzentration (infolge cis-trans-Isomerie) schwerer reduzieren lässt als Maleinsäure.



Geräte und Zubehör

- 746 VA Trace Analyzer mit 747 VA Stand oder
- 757 VA Computrace
- pH-Meter mit kombinierter Glaselektrode

Bemerkungen

- Malein- und Fumarsäure lassen sich in der Regel sehr gut neben anderen Carbonsäuren bestimmen, da sich Carbonsäuren ohne konjugierte Doppelbindungen nur schwer und gesättigte gar nicht reduzieren lassen. Dies erlaubt eine Bestimmung in z.B. Äpfelsäure oder neben Acrylsäure.

Literatur

- Elving P.J., Martin A.J., Rosenthal I.
Polarographic determination of mixtures of maleic and fumaric acid and their dithylesters.
Anal Chem 25, (1953) 1082 - 1084
Ref: Fresenius Z Anal Chem 146, (1955) 122
- Traxton M.E.
Eine Methode zur polarographischen Bestimmung von Malein-, Fumar- und o-Phthalsäure in Polyesterharzen und Weichmachern.
Chem and Ind (1966) 1613 - 1615
Ref: Fresenius Z Anal Chem 232, (1967) 390
- Volodina V.I., Tarasov A.I., Kurbatov D.I.
Polarographische Bestimmung von Fumar-Doppelbindungen in Co-Polymerisaten von ungesättigten Polyestern.
Zh Anal Khim 22, (1967) 1438 - 1439
Ref: Fresenius Z Anal Chem 247, (1969) 122
- Taylor J.R., Blomquist V.H.
Polarographic determination of fumaric acid in food.
J Assoc Off Anal Chem 51/3, (1968) 533 - 537
Ref: Fresenius Z Anal Chem 248, (1969) 109
- Southern Anal. Ltd.
Polarographic determination of maleic and fumaric acid in malic acid.
Appl Advisory Sev 300 P, (1969)
Ref: Fresenius Z Anal Chem 254, (1971) 77

Methode 1

Bestimmung der Summe von Malein- und Fumarsäure

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein (p.a. oder suprapur). Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Salzsäure, suprapur, w(HCl) = 30%
- Fumarsäure, puriss p.a., CAS 110-17-8
- Maleinsäure, puriss p.a., CAS 110-16-7

Gebrauchsfertige Lösungen

- Maleinsäure-Standardlösung: $\beta(\text{Maleinsäure}) = 1 \text{ g/L}$
100 mg Maleinsäure werden in dest. Wasser gelöst und mit 2 mL Ammonium-Puffer versetzt. Mit Natronlauge wird der pH-Wert auf 8.0 eingestellt und mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt.
- Fumarsäure-Standardlösung: $\beta(\text{Fumarsäure}) = 1 \text{ g/L}$
100 mg Fumarsäure werden in dest. Wasser gelöst und mit 2 mL Ammonium-Puffer versetzt. Mit Natronlauge wird der pH-Wert auf 8.0 eingestellt und mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Analyse

Messlösung:

10 mL (verdünnte) Probe
+ 1 mL HCl

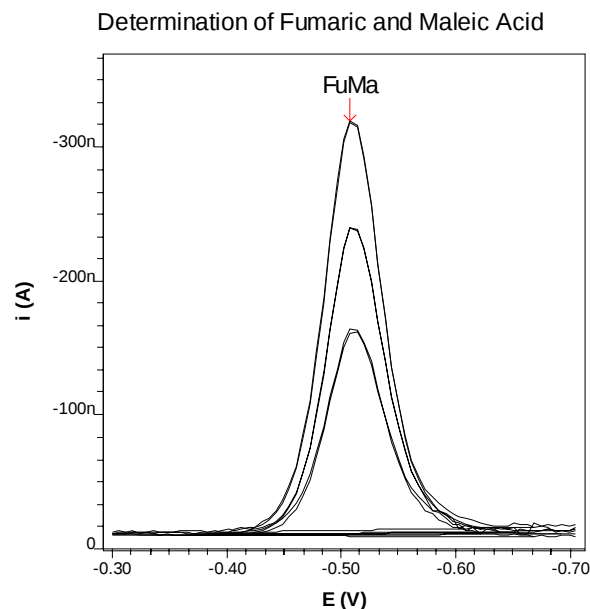
Das Polarogramm wird mit folgenden Parametern aufgenommen:

working electrode	DME
stirrer speed	2000 rpm
mode	DP
purge time	300 s
equilibration time	5 s
pulse amplitude	25 mV
start potential	-300 mV
end potential	-700 mV
voltage step	6 mV
voltage step time	0.6 s
sweep rate	10 mV/s
peak potential	-520 mV

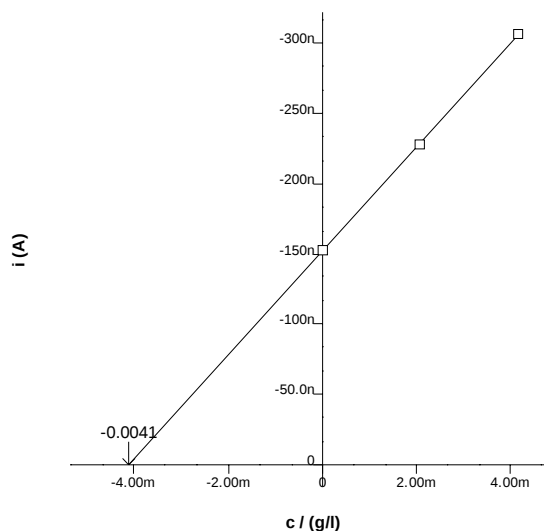
Die Ermittlung der Konzentration erfolgt durch Standardaddition.

Beispiel**Bestimmung von Fumar- und Maleinsäure in DL-Äpfelsäure mit dem 757 VA Computrace**

(1 g Äpfelsäure in 100 mL dest. Wasser, davon 1 mL polarographiert; 1. Addition 25 µg Fumarsäure, 2. Addition 25 µg Maleinsäure)



FuMa
c = 4.937 mg/g
+/- 0.066 mg/g (1.34%)



Probevolumen 1 g

Ergebnis 4.9 mg/g Fumar-/Maleinsäure

Report

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0010) =====								
Determ.	:	10271554_Malic Acid.dth						
Date	:	1999-10-27		Time: 15:54:40				
Modified	:	2001-04-25 10:43:27		User:		Cell volume: 12.000 ml		
Ident						Sample volume 1.000 ml		

Method	:	AB179_Det of Fumaric and Maleic Acid.mth						
Title	:	Determination of Fumaric and Maleic Acid						
Remark1	:	1 mL sample + 10 mL H2O + 1 mL HCl (30 %)						
Remark2	:	1. 25 ug Fumaric Acid / 2. 25 ug Maleic Acid						

Substance	:	FuMa					Comments	
Mass conc.	:	4.114	mg/l					-----
MC.dev.	:	0.055	mg/l	(	1.34%)			
Mass	:	49.372	ug					
Add.mass	:	25.000	ug					
		VR	V	nA	i.mean	Std.Dev.	i.delta	Comments
		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
		1-1	-0.514	-152.0	-152.5	0.745		
		1-2	-0.508	-153.0				
		2-1	-0.508	-228.6	-228.1	0.745	-75.6	
		2-2	-0.508	-227.6				
		3-1	-0.508	-307.4	-306.6	1.209	-78.4	
		3-2	-0.508	-305.7				
Substance		Calibr.	Y.reg/offset	Slope	Nonlin.	Mean deviat.		
		-----	-----	-----	-----	-----		
		FuMa	std.add.	-1.521e-007	-3.697e-005	6.947e-010		
Final results					+/- Res. dev.	%	Comments	
		-----			-----	-----	-----	
		FuMa =	4.937	mg/g	0.066	1.336		

Methodenausdruck zur gemeinsamen Bestimmung von Malein- und Fumarsäure (Methode 1) mit dem 746 VA Trace Analyzer

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====						
Method: AB179 .mth OPERATION SEQUENCE						
Title : Determination of Fumaric and Maleinic acid						

	Instructions	t/s	Main parameters		Auxiliary parameters	
	-----	-----	-----		-----	
1	SMPL>M		V.fraction	mL	V.total	L
2	DOS>M		Soln.name	HCl	V.add	1.000 mL
3	PURGE					
4	STIR	300.0	Rot.speed	2000 /min		
5	(ADD					
6	PURGE					
7	STIR	30.0	Rot.speed	2000 /min		
8	ØSTIR					
9	ØPURGE	5.0				
10	(REP					
11	SEGMENT		Segm.name	polaro		
12	REP)1					
13	ADD>M		Soln.name	FuMa_Std	V.add	0.050 mL
14	ADD)2					
15	END					
Method: AB179 SEGMENT polaro						

	Instructions	t/s	Main parameters		Auxiliary parameters	
	-----	-----	-----		-----	
1	DME		U.ampl	-25 mV	t.meas	20.0 ms
2	DPMODE		t.step	0.60 s	t.pulse	40.0 ms
3	SWEEP	42.0	U.start	-300 mV	U.step	6 mV
			U.end	-700 mV	Sweep rate	10 mV/s
4	ØMEAS		U.standby	mV		
5	END					

Methode 2
Getrennte Bestimmung von Malein- und Fumarsäure
Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein (p.a. oder suprapur). Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Salzsäure, suprapur, w(HCl) = 30%
- Ammoniak-Lösung, suprapur, w(NH₃) = 25%
- Natronlauge, suprapur, w(NaOH) = 30%
- Fumarsäure, puriss p.a., CAS 110-17-8
- Maleinsäure, puriss p.a., CAS 110-16-7

Gebrauchsfertige Lösungen

- Ammonium-Puffer pH 9.6: c(NH₄Cl) = 1 mol/L, c(NH₃) = 2 mol/L
112.5 mL Ammoniak und 53 mL Salzsäure werden mit dest. Wasser auf 500 mL aufgefüllt.
- Maleinsäure-Standardlösung: β(Maleinsäure) = 1 g/L
100 mg Maleinsäure werden in dest. Wasser gelöst und mit 2 mL Ammonium-

Puffer versetzt. Mit Natronlauge wird der pH-Wert auf 8.0 eingestellt und mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

- Fumarsäure-Standardlösung: $\beta(\text{Fumarsäure}) = 1 \text{ g/L}$
100 mg Fumarsäure werden in dest. Wasser gelöst und mit 2 mL Ammonium-Puffer versetzt. Mit Natronlauge wird der pH-Wert auf 8.0 eingestellt und mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Analyse

Messlösung:

10 mL (verdünnte) Probe
+ 1 mL Ammonium-Puffer

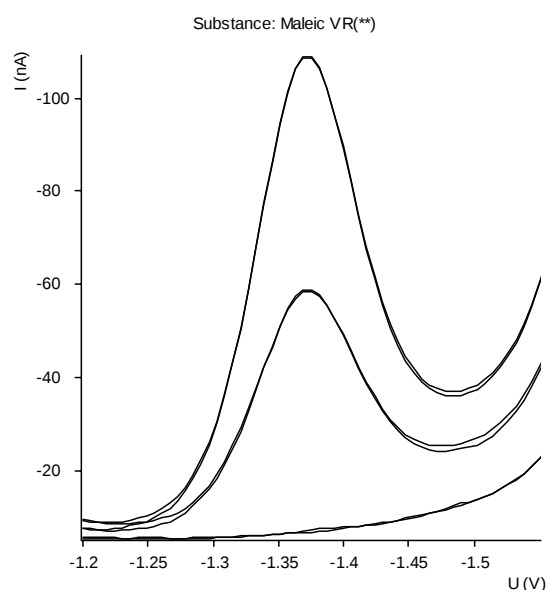
Der pH-Wert wird mit Natronlauge oder Salzsäure auf 8 eingestellt und das Polarogramm mit folgenden Parametern aufgenommen:

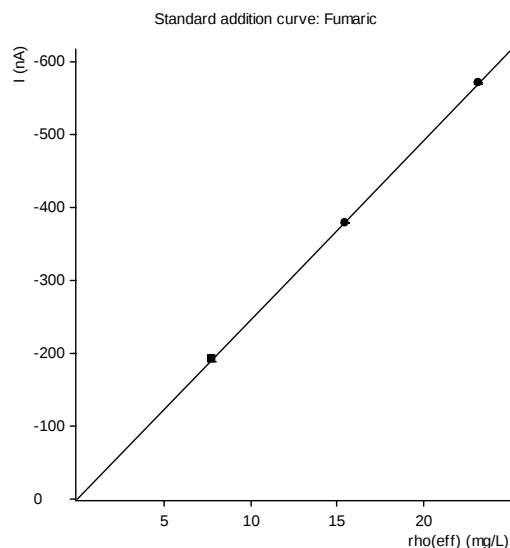
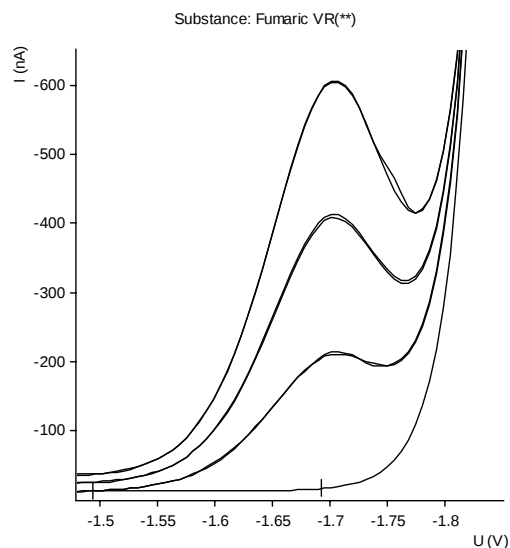
working electrode	DME
stirrer speed (rpm)	2000
mode	DP
purge time	300 s
equilibration time	5 s
pulse amplitude	50 mV
start potential	-1200 mV
end potential	-1900 mV
voltage step	6 mV
measure time	20 ms
pulse time	40 ms
voltage step time	0.6 s
sweep rate	10 mV/s
peak potential:	Maleinsäure -1380 mV Fumarsäure -1700 mV

Die Ermittlung der Konzentration erfolgt durch Standardaddition.

Beispiel

Getrennte Bestimmung von Malein- und Fumarsäure in DL-Äpfelsäure mit dem 746 VA Trace Analyzer (1 g Äpfelsäure in 100 mL dest. Wasser, davon 2 mL polarographiert)





Probevolumen 1 g

Ergebnis <LOD Maleinsäure

5.0 mg/g Fumarsäure

Report

```
===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Determ.      : 11241743      User: zu      Date: 1999-11-24
Modified     : no           Run : 2         Time: 17:43:06
Sample table: -
```

Pos.	Ident.1/S1	Ident.2/S2	Ident.3/S3	Method.call	Sample size/S0
	Malic Acid	1.0			1 g

```
Method : AB179_2
Title  : Separate determination of Fumaric and Maleic acid
Remark1: Determination of Fumaric and Maleic Acid in DL-Malic Acid
Remark2:
```

Substance	Mass conc.	MC.dev.	Cal.dev.	Mass	Add.mass	V0.sample	Comments
Maleic	-	-	-	-	25 ug	-	

VR	U/mV	I/nA	I.mean	Std.dev.	I.delta	Comments
00	-	-	-	-	-	
01	-	-	-	-	-	
10	-1371	-41.52	-41.88	0.5172	-	
11	-1370	-42.25	-	-	-	
20	-1370	-85.29	-85.71	0.6015	-43.83	
21	-1370	-86.14	-	-	-	

Substance	Mass conc.	MC.dev.	Cal.dev.	Mass	Add.mass	V0.sample	Comments
Fumaric	50.45 mg/L	0.739 mg/L (1.46%)	-	100.9 ug	100 ug	2 mL	

VR	U/mV	I/nA	I.mean	Std.dev.	I.delta	Comments
00	-1693	-189.3	-191.9	3.645	-	
01	-1698	-194.5	-	-	-	
10	-1696	-375.7	-376.0	0.3510	-184.1	
11	-1697	-376.2	-	-	-	
20	-1699	-561.3	-560.3	1.453	-184.3	
21	-1698	-559.3	-	-	-	

Substance	Techn.	Y.reg/offset	Slope	Nonlin.	Mean deviat.
Maleic	std.add.	5.942e-10	-2.275e-05		1.052e-09
Fumaric	std.add.	-1.913e-07	-2.464e-05		2.275e-09
Final results			+/- Res.dev.	%	Comments
Maleic =	0.0000 g/g		0.000	-	var. not found
Fumaric =	5.0447 mg/g		0.074	1.46	

Methodenausdruck zur getrennten Bestimmung von Malein- und Fumarsäure (Methode 2) mit dem 746 VA Trace Analyzer

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====						
Method: AB179_2 .mth			OPERATION SEQUENCE			
Title : Separate determination of Fumaric and Maleic acid						

	Instructions	t/s	Main parameters		Auxiliary parameters	

1	SMPL>M		V.fraction	2.000 mL	V.total	0.1 L
2	DOS/M		V.added	11.000 mL		
3	REM		10 mL H2O, 1 mL buffer			
4	PURGE					
5	STIR	300.0	Rot.speed	2000 /min		
6	(ADD					
7	(REP					
8	PURGE					
9	STIR	30.0	Rot.speed	2000 /min		
10	ØSTIR					
11	ØPURGE	5.0				
12	SEGMENT		Segm.name	polaro		
13	REP)1					
14	ADD>M		Soln.name	Ma_Std	V.add	0.025 mL
15	ADD>M		Soln.name	Fu_Std	V.add	0.100 mL
16	ADD)2					
17	END					
Method: AB179_2			SEGMENT polaro			

	Instructions	t/s	Main parameters		Auxiliary parameters	

1	DME					
2	DPMODE		U.ampl	-50 mV	t.meas	20.0 ms
			t.step	0.60 s	t.pulse	40.0 ms
3	SWEEP	72.0	U.start	-1200 mV	U.step	6 mV
			U.end	-1900 mV	Sweep rate	10 mV/s
4	ØMEAS		U.standby	mV		
5	END					