

METHOD OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF SUCCINIC ACID IN AMBER EXTRACTS

V. Chorny, T. Mysiura, N. Popova, V. Zavialov

National University of Food Technologies

Key words:

Succinic acid

Amber

Succinite

Extract

Titrimetry

Article history:

Received 05.08.2020

Received in revised form
19.08.2020

Accepted 02.09.2020

Corresponding author:

T. Mysiura

E-mail:

tarasmisyura@gmail.com

ABSTRACT

Succinic acid in solutions is currently quantified by enzymatic, capillary zone electrophoresis and chromatographic methods; however, these methods have a long analysis time, high complexity and low availability. A large amount of succinic acid of natural origin is found in succinite (amber of Eastern European origin), from such raw materials extracts with a high content of this acid can be obtained.

The paper presents a new method developed by the authors to determine the content of succinic acid in amber extracts based on the direct titration method of the solution with sodium hydroxide in the presence of phenolphthalein indicator. Firstly, the effect of different concentrations of succinic acid in the prepared samples on the consumption of sodium hydroxide was evaluated and the effect of a proportion of ethyl alcohol in aqueous-alcoholic solutions on the consumption of alkali when determining the content of succinic acid in the solution was determined. With justification of the feasibility of using ethyl alcohol as an effective low-polar solvent, there was determined the effect of the proportion of ethyl alcohol in aqueous-alcoholic solutions on the consumption of alkali when determining the content of succinic acid in the solution. Based on the results of the research, a calibration graph was constructed, the data of which can be used to determine succinic acid. Two equations were obtained to calculate the concentration of succinic acid in the solution based on the consumption of sodium hydroxide on a neutralization process of the solution and a proportion of ethyl alcohol in a test sample. The values obtained by the calculated method according to the equation of double approximation have a permissible error of 1.5%, and the equation of composite function has an error of 3.5%, but it is easy to use.

The developed method and the obtained equations provide an opportunity to quickly and easily analyze aqueous and aqueous-alcoholic solutions, which contain only succinic acid in the list of acids, in particular in amber extracts. The proposed method provides appropriate conveniences during the technological control of the production process of amber extraction processing.

СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БУРШТИНОВОЇ КИСЛОТИ В ЕКСТРАКТАХ БУРШТИНУ

В. М. Чорний, Т. Г. Мисюра, Н. В. Попова, В. Л. Зав'ялов

Національний університет харчових технологій

Бурштинова кислота в розчинах кількісно визначається електрофорезом капілярної зони ферментативним і хроматографічними методами, однак ці методи мають тривалий час аналізу, високу складність і низьку доступність. Велика кількість бурштинової кислоти природного походження знаходиться в сукцинаті (бурштині східноєвропейського походження), саме з такої сировини можна отримувати екстракти із високим вмістом цієї кислоти.

У статті представлено розроблену авторами нову методику визначення вмісту бурштинової кислоти в екстрактах бурштині на основі методу прямого титрування гідроксидом натрію розчину за наявності фенолфталеїнового індикатора. Спочатку оцінювався вплив різної концентрації бурштинової кислоти в підготовлених пробах на витрати гідроксиду натрію. З обґрунтуванням доцільності використання етилового спирту як ефективного малополярного розчинника описано вплив частки етилового спирту у водно-спиртових розчинах на витрату лугу під час визначення вмісту бурштинової кислоти у розчині. За результатами досліджень побудовано калібрувальний графік, дані якого можна використовувати для визначення кількості бурштинової кислоти. Отримано два рівняння для розрахунку концентрації бурштинової кислоти в розчині з урахуванням витрат гідроксиду натрію на процес нейтралізації розчину та частки етилового спирту в досліджуваному зразку. Значення, отримані розрахунковим способом за рівнянням подвійної апроксимації, мають допустиму похибку в 1,5%, а рівняння складеної функції — 3,5%, але є простим у використанні.

Розроблений метод та отримані рівняння надають можливість оперативно й доступно аналізувати водні та водно-спиртові розчини, що мають у своєму складі серед переліку кислот лише бурштинову кислоту, зокрема в екстрактах бурштині. Запропонований метод доцільно використовувати під час технічного контролю виробничого процесу екстракційної переробки бурштині.

Ключові слова: бурштинова кислота, бурштин, сукцинат, екстракт, титриметрія.

Постановка проблеми. Масштаби сучасного харчового виробництва на основі екстрактів вимагають розширення спектра сировини харчового призначення для її переробки. Перспективною сировиною для вирішення таких завдань може бути скам'яніла смола хвойних дерев. Відомим методом переробки такої сировини є її хімічний піроліз [1], продукти якого непридатні для широкого застосування в харчовій промисловості. З огляду на це доцільно застосовувати екстракційні технології для вилучення цільових компонентів із скам'янілої смоли.

Цільовими компонентами бурштину насамперед є бурштинова кислота й ефірна олія, що надає характерного запаху як каменю, так і його екстрактам.

Мета дослідження: розв'язання проблеми оперативного кількісного визначення бурштинової кислоти доступним методом.

Викладення основних результатів дослідження. Необхідність оперативного кількісного визначення бурштинової кислоти доступним методом викликана появою та розвитком підприємств, що використовують для виробництва своєї продукції продукти переробки бурштину. Тому для ведення технохімічного контролю процесу виробництва необхідно мати доступні та оперативні методи визначення. Оскільки органічні кислоти визначають методом хроматографії [2; 3], який потребує великих затрат часу і ресурсів на пробопідготовку, високої кваліфікації персоналу і високовартісного обладнання, це ускладнює доступність такого методу.

Бурштин (сукцинїт) — це викопна скам'яніла смола древніх вимерлих хвойних дерев, компонентний склад якого обмежений бурштиновою кислотою, ефірною олією та кількома розчинними смолами і кожен з них має цінне значення та володіє функціональними властивостями.

Вміст бурштинової кислоти в бурштині коливається від 3 до 8%. Приблизно така ж кількість її (5,62—7,11%) міститься в бурштині околиць Києва — так званому київському сукцинїті [4].

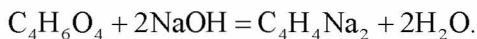
Оскільки бурштин у своєму складі не містить інших кислот, окрім бурштинової, це дає змогу проводити визначення її кількості в екстракті бурштину. Для цього пропонується застосовувати метод прямого титрування гідроксидом натрію з індикатором фенолфталеїну до реакції нейтралізації розчину.

Щоб розраховувати значення вмісту бурштинової кислоти в розчині, необхідно розробити відповідне рівняння, яке можна отримати, дослідивши залежності реакції нейтралізації кислоти лугом. Для цього використовувався метод калібрувального графіка.

Одержання екстрактів з бурштину досягають різними способами [5—7]. Однак ефективне вилучення відбувається саме малополярними розчинниками, які дають змогу отримати повноцінний комплекс з цільових компонентів бурштину [8]. Прийнятним для харчової, фармацевтичної, косметичної галузі малополярним розчинником є етанол, що забезпечує вимоги щодо його селективності, індиферентності, безпечності, доступності, тому ми розглядаємо спосіб визначення бурштинової кислоти саме у водно-спиртових екстрактах.

Для побудови калібрувального графіка використовували точні наважки кристалів синтетичної бурштинової кислоти за такою методикою: на аналітичних вагах зважували попередньо визначену кількість бурштинової кислоти, перенесли наважку в колбу місткістю 250 мл, туди доливали 50 мл дистильованої води або водно-спиртової суміші відповідної концентрації та перемішували до повного розчинення кристалів кислоти. Додавали 2 краплі 1% спиртового розчину фенолфталеїну і титрували розчином натрію гідроксиду (0,1 моль/л) до появи лілово-фіолетового забарвлення.

Взаємодія бурштинової кислоти з гідроксидом натрію утворює сукцинат натрію та воду:



Також проведено визначення кількості гідроксиду натрію, витраченого для нейтралізації чітко відомої концентрації бурштинової кислоти у воді, водно-спиртовій суміші з часткою спирту 50% об. та етанолі 96% об. Калібрувальний графік будували за п'ятьма точками, що надає можливість достатньо точно виразити досліджувану залежність (рис. 1). Ця залежність є лінійною та різниться в разі визначення витрат у розчинах, що відрізняються вмістом етилового спирту.

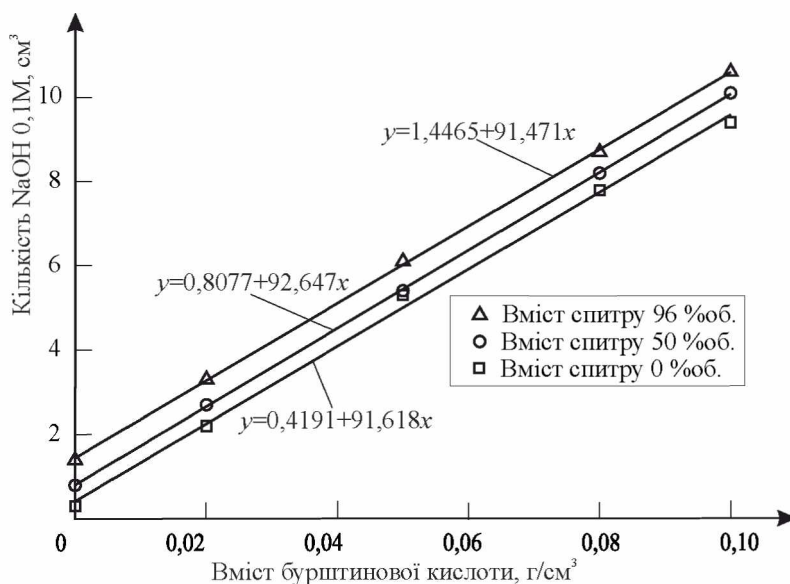


Рис. 1. Калібрувальний графік для визначення вмісту бурштинової кислоти в екстрактах

Калібрувальним графіком можна користуватися для визначення вмісту бурштинової кислоти, провівши перпендикулярно координаті лінію від значення кількості витраченого NaOH на реакцію нейтралізації до перетину з лінією, яка відповідає тому чи іншому досліджуваному розчину із відповідним вмістом етилового спирту, та від тієї точки перпендикулярно до координати вмісту бурштинової кислоти.

Для виведення залежності кількості гідроксиду натрію, витраченого для нейтралізації чітко відомої концентрації бурштинової кислоти, від концентрації бурштинової кислоти та вмісту етанолу в екстракті використаємо узагальнене рівняння:

$$y = ax + b \quad (1)$$

і запишемо такі рівняння для:

води:

$$y = 0,4191 + 91,618x; \quad (2)$$

водно-спиртової суміші з часткою спирту 50% об.:

$$y = 0,8077 + 92,647x; \quad (3)$$

етанолу 96% об.:

$$y = 1,4465 + 91,471x. \quad (4)$$

Середня відносна похибка апроксимації не перевищує 3%.

Знайдемо залежність коефіцієнтів a і b узагальненого рівняння (1) від вмісту спирту. Для цього побудовано рис. 2 і 3.

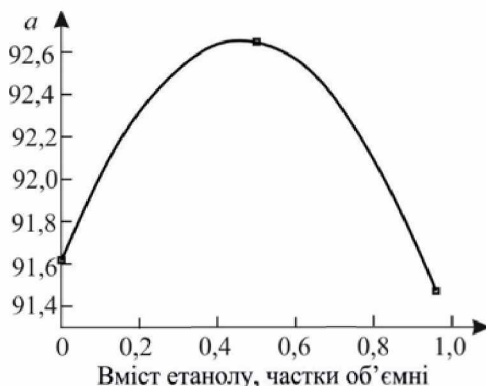


Рис. 2. Залежність коефіцієнта a узагальненого рівняння від вмісту спирту

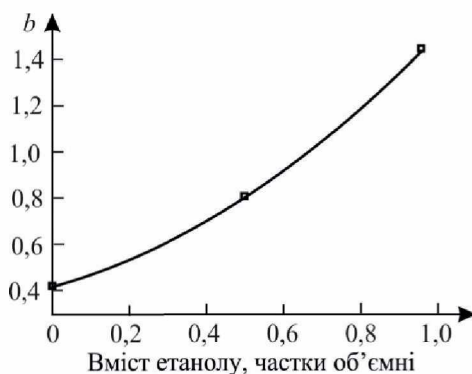


Рис. 3. Залежність коефіцієнта b узагальненого рівняння від вмісту спирту

Після апроксимації отримаємо рівняння:

$$a = 91,618 + 4,4614C - 4,8068C^2; \quad (4)$$

$$b = 0,4149 + 0,4541C + 0,6306C^2, \quad (5)$$

де C — вміст етанолу в екстракті, частки об'ємні.

Підставивши рівняння (4) і (5) в рівняння (1), отримаємо

$$y = (91,618 + 4,4614C - 4,8068C^2)x + 0,4149 + 0,4541C + 0,6306C^2, \quad (5)$$

де C — вміст етанолу в екстракті, частки об'ємні; x — концентрація бурштинової кислоти, %.

Залежність (5) у графічному вигляді зображена на рис. 4.

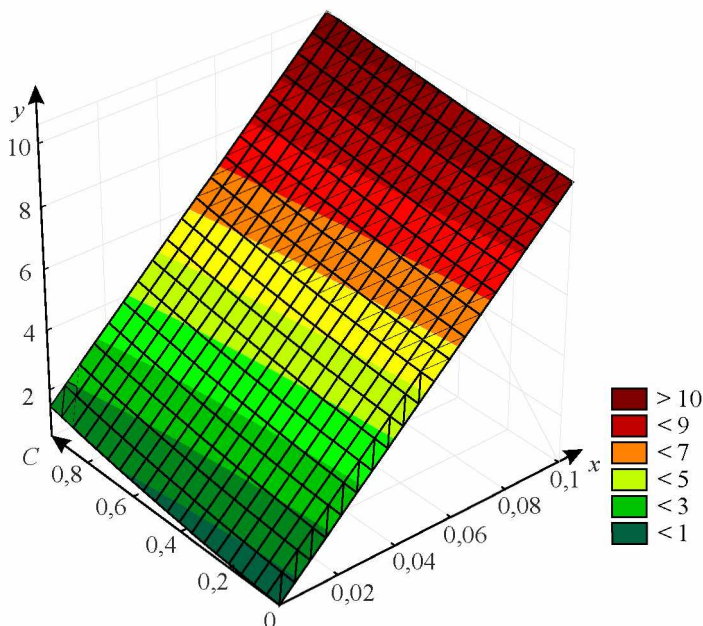


Рис. 4. Залежність кількості гідроксиду натрію, витраченого для нейтралізації чітко відомої концентрації бурштинової кислоти, від концентрації бурштинової кислоти та вмісту етанолу в екстракті

Розв'яжемо рівняння (5) відносно x :

$$x = \frac{y - (0,4149 + 0,4541C + 0,6306C^2)}{91,618 + 4,4614C - 4,8068C^2}. \quad (6)$$

Зробимо заміну змінних і отримаємо рівняння для розрахунку вмісту бурштинової кислоти S , % залежно від кількості гідроксиду натрію V , см^3 , витраченого для нейтралізації бурштинової кислоти та вмісту етанолу C , частки об'ємні, в екстракті:

$$S = \frac{V - (0,4149 + 0,4541C + 0,6306C^2)}{91,618 + 4,4614C - 4,8068C^2}. \quad (7)$$

Відносна похибка результатів, отриманих за поданою формулою, не перевищує 1,5%.

З метою спрощення формули та її доступності розглянемо альтернативний метод виведення залежності.

Щоб отримати можливість створити рівняння, за яким можна буде вираховувати концентрацію бурштинової кислоти, виходячи з кількості витраченого лугу, необхідно рис. 1 перетворити, змінивши координати між собою. Після перетворення отримаємо графік (рис. 5), в якому вказані рівняння лінійних залежностей для відповідних досліджуваних розчинів.

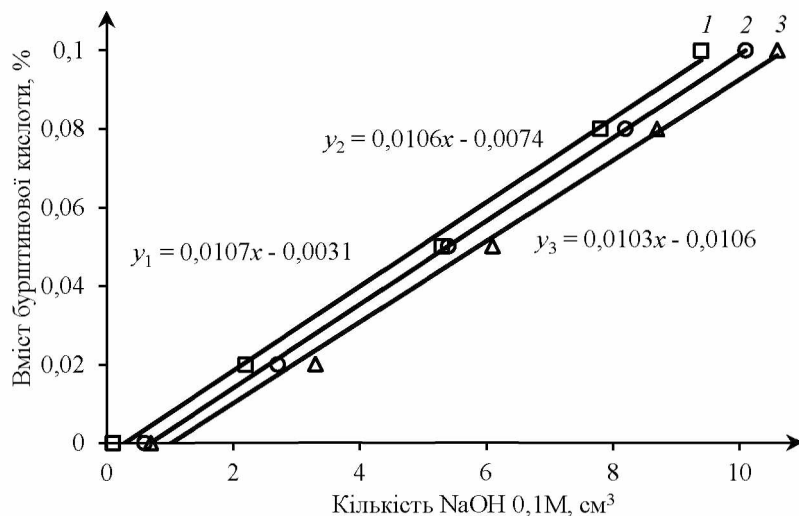


Рис. 5. Залежність вмісту бурштинової кислоти від кількості витраченого луку: лінія 1 — вода; лінія 2 — водно-спиртова суміш 50% об.; лінія 3 — етанол 96% об.

Для встановлення впливу вмісту етилового спирту в розчині на показники витрат гідроксиду натрію проведено серію титрувань розчинів із попередньо визначеною часткою спирту в них. При цьому концентрація бурштинової кислоти в розчинах становила 0,1%. Тож за різницею об'єму луку ΔNaOH , витраченого на нейтралізацію розчину із встановленим значенням вмісту спирту в ньому та контрольного зразка без спирту, змогли отримати результат, який виражається лінійною залежністю (рис. 6). При зростанні частки етилового спирту в розчині на його нейтралізацію витрачається більше луку, оскільки спирт має кислотний характер. Цей результат дасть змогу враховувати міцність досліджуваного розчину та ввести відповідний поправочний коефіцієнт у загальну формулу визначення вмісту бурштинової кислоти.

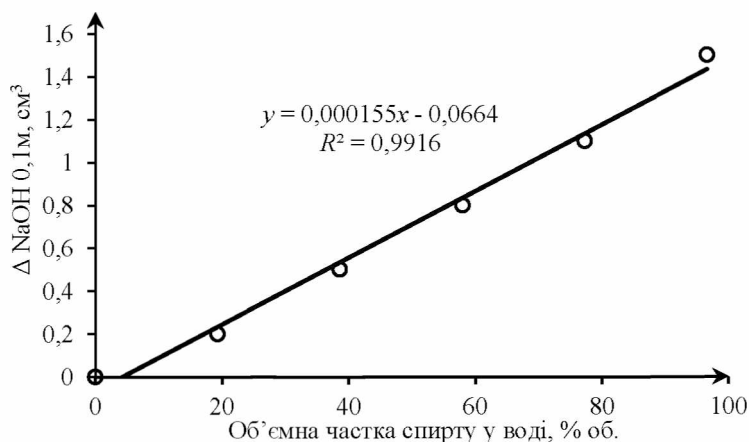


Рис. 6. Залежність витрат луку на реакцію нейтралізації від об'ємної частки спирту у водно-спиртовому розчині

Отримані дві лінійні залежності витрат лугу на нейтралізацію спиртової частки розчину та витрат лугу на нейтралізацію бурштинової кислоти можна поєднати в одну комплексну функцію, яка й дасть змогу визначати концентрацію бурштинової кислоти в розчині з різною часткою етанолу.

Нехтуючи вільними членами двох рівнянь, які не внесуть значної похибки, можемо записати спрощену складену функцію, яка буде складатися із залежності вмісту бурштинової кислоти від кількості витраченого лугу на реакцію нейтралізації $0,0107N$ та залежності витрат лугу на нейтралізацію об'ємної частки етанолу в розчині $0,000155A$. При цьому друга частина функції буде відніматися від першої, оскільки збільшення частки спирту в розчині призводить до більших витрат лугу. Тож потрібно вираховувати ці витрати лугу, не пов'язані з самою кислотою. Вводячи до рівняння змінні у вигляді загального об'єму досліджуваного розчину й об'єму аліквотної частини екстракту, можна вираховувати поточну концентрацію бурштинової кислоти в екстракті у разі розведення дослідної проби розчину.

Складена функція двох залежностей матиме такий вигляд:

$$S = \frac{(0,0107V - 0,000155C) \cdot T}{A}, \quad (8)$$

де S — вміст бурштинової кислоти в екстракті, %; V — об'єм витраченого лугу, см³; C — об'ємна частка спирту в розчині, % об., T — загальний об'єм досліджуваного розчину, см³; A — аліквотна частина екстракту, см³.

Результати, отримані за формулою (8), мають середню відносну похибку до 3,5%.

У результаті отримали ще одне рівняння, за яким можна розрахувати вміст бурштинової кислоти в екстракті залежно від кількості гідроксиду натрію й вмісту етанолу.

Висновки

Валідацію результатів необхідно провести за допомогою порівняння дослідних значень і значень, отриманих за традиційними методами. Представлений спосіб кількісного визначення бурштинової кислоти в екстрактах бурштину є експрес-методом, що відрізняється своєю простотою та доступністю. Спосіб може бути застосований під час технохімічного контролю виробництва екстрактів з бурштину. Результати можна використати для дослідження вмісту бурштинової кислоти у фармацевтичних препаратах, медичних засобах, сільськогосподарських добривах та інших продуктах промисловості, що у своєму складі кислот мають лише бурштинову кислоту. За потреби високої точності результату і можливості використання для розрахунків комп'ютерної техніки пропонується застосування рівняння (7). Для експрес-розрахунку можна використовувати рівняння (8).

Література

1. Савкевич С. С. Янтарь. Ленинград: Недра, 1970. 192 с.
2. М. А. Богдасаров и др. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы евразии. Стаття 2. Пиролитическая газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, аминокислотный анализ, электронная и атомно-силовая микроскопия. *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. 2008. № 5. С. 27—31.

3. Park J. et al. Development of a quantitative method for organic acid in wine and beer using high performance liquid chromatography. *Food Sci Biotechnol*. 2017. № 26. P. 349—355.
4. Сребродольский Б. И. Янтарь Украины: Наукова думка, 1980. 123 с.
5. V. Zavialov et al. Regularities of solid-phase continuous vibration extraction and prospects for its industrial use. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE-2019. LNME*. 2020. P. 920—930.
6. О. Л. Міронов та ін. Комплекс біологічно-активних сполук буришину: спосіб отримання, властивості та застосування. *Сучасні аспекти збереження здоров'я людини*: зб. праць. 2017. С. 247—251.
7. Горілка «Буриштинівка»: пат. 108098 Україна. № u201604903; заявл. 04.05.2016, Бюл. № 12. 5 с.
8. Чорний В. М., Мисюра Т. Г., Попова Н. В. Обґрунтування вибору розчинника при екстрагуванні скам'янілої смоли. *Наукові здобутки молоді — вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті*: матеріали конф. 2020. Ч. 2. С. 152.