

7. C.M.G.van den Berg and H.Li, *Anal.Chim.Acta*, 212, 31(1988).
8. A.G.Fogg, A.A.Barros and J.O.Cabral, *Analyst*, 111, 831(1986).
9. W.Kubiak and J.Wang, *J.Electroanal.Chem.*, 258, 41(1989).
10. F.N.Ertas, J.C.Moreira, and A.G.Fogg, *Analyst*, 116, 369(1991).
11. A.G.Fogg, J.C.Moreira and F.N.Ertas, *Port.Electr.Acta*, 9, 65(1991).
12. A.G.Fogg, F.N.Ertas, and J.C.Moreira, *Anal.Chim.Acta*, in press.
13. J.C.Moreira and A.G.Fogg, *Analyst*, 115, 1565(1990).
14. J.C.Moreira, S.E.Foster, J.A.Rodrigues and A.G.Fogg, *Analyst*, 117, 989-991(1992).

SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE ÁCIDO SULFANÍLICO E TARTARAZINA

Paulo J. Almeida, J. A. Rodrigues e A. A. Barros
Departamento de Química, Faculdade de Ciências
Universidade do Porto, 4000 Porto, Portugal

The determination of sulfanilic acid in the colouring matter tartrazine was undertaken. Sulfanilic acid is determined by differential pulse polarography after derivatisation to an azo compound (diazotisation /coupling procedure). Being an azo compound too, tartrazine will interfere in the polarographic determination of derivatized sulfanilic acid. To solve this problem two approaches were tried successfully: a chromatographic separation and a masking procedure for tartrazine. Separation was achieved in a column packed with Amberlite XAD-2. Addition of gelatine caused the elimination of polarographic peak of tartrazine, allowing the determination of derivatized sulfanilic acid without need of a separation procedure.

A importância atribuída aos métodos de determinação de aminas aromáticas primárias está intimamente relacionada com o reconhecimento da toxicidade desses produtos (envenenamento por absorção percutânea e efeitos cancerígenos). Por outro lado, grande número de corantes sintéticos usados em alimentos pertencem à classe dos corantes azóicos, cuja síntese é efectuada precisamente a partir de aminas aromáticas primárias. Atendendo a tudo isto, é evidente o interesse na determinação dessas aminas nos correspondentes corantes sintéticos.

No seguimento do estudo efectuado por J. A. Rodrigues e A. A. Barros (1), sobre a determinação de anilina no corante azóico D&C Red N° 33 (uma amina pouco solúvel em água num corante hidrossolúvel), procurou-se avançar para um caso mais comum de quer a amina quer o corante terem solubilidades semelhantes em solução aquosa, situação em que não é aplicável o processo de extracção com solventes utilizado nesse trabalho referido. Assim, decidiu-se proceder ao estudo da determinação do ácido sulfanílico na tartarazina (FD&C Yellow N° 5), corante azóico sintetizado a partir do referido ácido. Refira-se que a tartarazina, identificada em termos de legislação da Comunidade Europeia como o aditivo E102, é um dos corantes sintéticos mais utilizado em alimentos, sendo o mais importante dentro do grupo dos amarelos.

A determinação do ácido sulfanílico, feita de acordo com o estudo anteriormente citado(1), envolveu a transformação prévia da amina num composto azóico electroquimicamente semelhante à tartarazina. Como a técnica voltamétrica não permite diferenciar estes compostos, investigou-se a possibilidade de eliminar a interferência da tartarazina, tendo sido desenvolvidos dois processos distintos: um por separação e outro por mascaramento.

1) Separação cromatográfica entre o ácido sulfanílico e a tartarazina

Inicialmente, desenvolveu-se um processo experimental de separação cromatográfica entre o ácido sulfanílico e a tartarazina, utilizando uma coluna de resina Amberlite XAD-2. O ácido sulfanílico foi eluído com uma solução de HCl 0,1 M, ficando a tartarazina retida no enchimento (tabela 1). Seguidamente, a amina aromática primária foi determinada recorrendo à polarografia diferencial de impulsos após derivatização (diazo-acoplamento). Por sua vez, a tartarazina tratando-se de um composto electroactivo foi facilmente determinada pela mesma técnica, após ter sido removida da coluna com uma solução de 15% de NaCl em metanol (fig. 1).

2) Mascaramento da tartarazina por adição de gelatina

Atendendo à drástica redução da intensidade de corrente relativa ao pico polarográfico da tartarazina, por acção da gelatina (2), procurou-se desenvolver condições que permitissem determinar o ácido sulfanílico na presença da tartarazina, de modo a evitar o recurso a um processo de separação. Com esse objectivo, estudou-se o efeito da adição de diferentes quantidades de gelatina no comportamento polarográfico, respectivamente, do composto azóico obtido por acoplamento do ácido sulfanílico diazotado com 1-naftol e do corante azóico tartarazina (tabela 2). As soluções foram tamponadas para um valor de pH igual a 10, tendo-se concluído que a adição de 0,02 % de gelatina provoca uma acentuada redução na intensidade de corrente do pico referente à tartarazina, permitindo a análise quantitativa do ácido sulfanílico derivatizado (fig. 2). Nestas condições, é possível determinar concentrações de ácido sulfanílico da ordem dos 0,1 mg/l, na presença de uma quantidade de tartarazina 500 vezes superior.

A utilização deste procedimento estendeu-se ao estudo da degradação da tartarazina na presença de ácido ascórbico e em meio hidróxido (3).

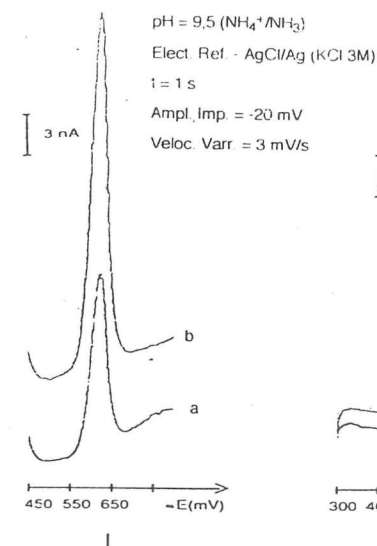


Fig. 1 - (I) Determinação do ácido sulfanílico em HCl 0,1 M; (a) solução de conc. esperada=0,2mg/l; (b) adição padrão de 0,2 mg/l de ác. sulfanílico; (concentração determinada na sol. inicial=0,2 mg/l) (II) Determinação da tartarazina no eluente NaCl/ Metanol; (c) solução de conc. esperada=2,0 mg/l; (d) adição padrão de 2,0 mg/l de tartarazina; (concentração determinada na sol. inicial=2,0 mg/l)

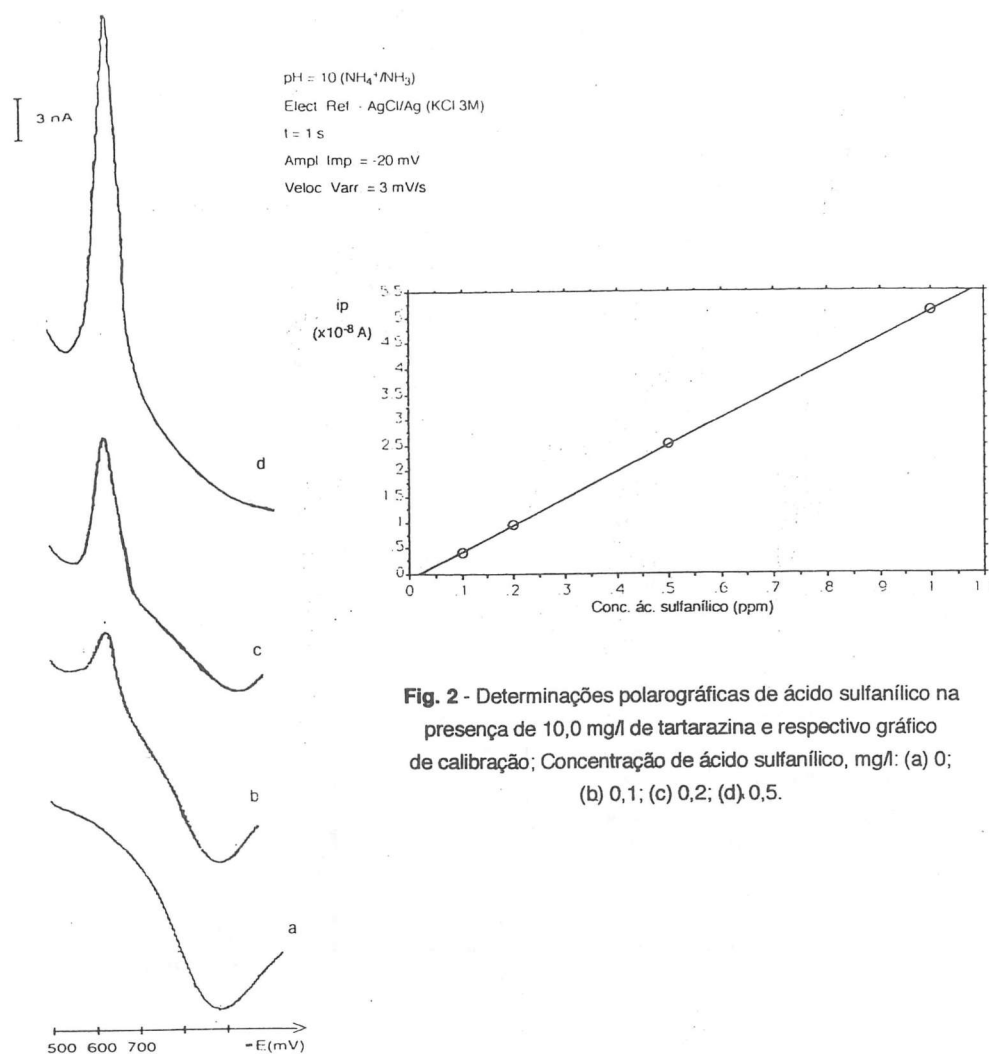
MISTURA ENSAIADA		B/S/O	ÁCIDO SULFÂNILICO	TARTARAZINA
I	5 mg tartarazina	1	100 %	0 %
	0,5 mg ác. sulfanílico	2	100 %	0 %
II	0,5 mg tartarazina	3	100 %	0 %
	0,1 mg ác. sulfanílico	4	100 %	0 %
III	0,2 mg tartarazina	5	100 %	0 %
	0,2 mg ác. sulfanílico	6	100 %	0 %
IV	0,2 mg tartarazina 0,02 mg ác. sulfanílico	7	95 %	0 %
		8	90 %	0 %
		9	120 %	0 %
		10	125 %	0 %

TABELA 1

Composto azóico	Concentração de solução final (ppm)	Variação de I _p [(I _p - I _{p0})/I _{p0} × 100]*		
		0,02 % GELATINA Ep(tartaraz.) = -720 mV Ep(ác. sulf.) = -630 mV	0,05 % GELATINA Ep(tartaraz.) = -700 mV Ep(ác. sulf.) = -630 mV	0,1 % GELATINA Ep(ác. sulf.) = -630 mV
TARTARAZINA (Ep = -750 mV)**	5	-100 %	-100 %	-100 %
	10	-97 %	-100 %	-100 %
	20	-98 %	-99 %	-100 %
	50	-90 %	-95 %	-100 %
ÁCIDO SULFÂNILICO DERIVATIZADO (Ep = -620 mV)**	0,1	+20 %	-50 %	-52 %
	0,2	+16 %	-51 %	-60 %
	0,5	+13 %	-43 %	-54 %
	1,0	+10 %	-47 %	-50 %

TABELA 2

* I_{p0} e I_p - intensidade de corrente do pico na ausência de gelatina e na presença de gelatina, respectivamente.
** Ep₀ - valor do potencial do pico na ausência de gelatina.



Bibliografia

- (1) J. A. Rodrigues e A. A. Barros, IX Congresso Ibero-Americano de Electroquímica, Resúmenes de Conferências e Comunicaciones, La Laguna, 1990.
- (2) A. A. Barros, "Controlo Analítico de Corantes Orgânicos Sintéticos em Medicamentos e Cosméticos", Dep. Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1986.
- (3) A. A. Barros, J. A. Rodrigues e Paulo J. Almeida, *Analytica Chimica Acta* (aceite para publicação).

DETERMINAÇÃO POR POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS DA VITAMINA C APÓS DERIVATIZAÇÃO COM O-FENILENODIAMINA

J. A. Rodrigues, Paula Miranda e A. A. Barros

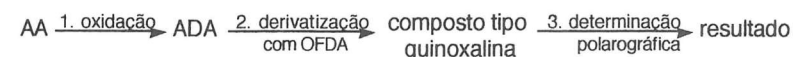
Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4000 PORTO, Portugal

A method for the determination of ascorbic acid is described, based on the derivatization of dehydroascorbic acid, (oxidized form of ascorbic acid) with o-phenylenediamine to form a quinoxaline type compound, that is determined using differential-pulse polarography.

A linear range between 10 µg/L to 10 × 10³ µg/L was obtained. The method was applied to the determination of ascorbic acid in commercial fruit juices and compared with a established spectrophotometric method.

A reacção entre o ácido dehidro-L-ascórbico (ADA), forma oxidada do ácido L-ascórbico (AA), e a o-fenilenodiamina (OFDA) pode ser utilizada como reacção de derivatização para a determinação de ADA. Com base nesta reacção de derivatização, Deutsch e Weeks¹ desenvolveram um método de determinação fluorimétrica do ácido ascórbico, que ainda hoje é o método recomendado pela AOAC². Por seu lado, Takagi et Al.³, estudaram polarograficamente os produtos resultantes desta reacção de derivatização, tendo concluído que em meio tampão acetato (pH=3,6) surgiam três ondas polarográficas ($E_{1/2} = -0,240\text{V}$; $E_{1/2} = -0,412\text{V}$; $E_{1/2} = -0,634\text{V}$ vs. SCE, pH=3,6), correspondentes a três diferentes compostos formados. Segundo estes autores a onda mais catódica é característica do ADA.

Neste trabalho desenvolveu-se um processo de determinação de AA após a oxidação a ADA e condensação com OFDA, de acordo com o seguinte esquema:



Inicialmente, a oxidação foi efectuada com carvão activado, com base no estudo de Deutsch e Weeks¹. Posteriormente passou a utilizar-se na oxidação uma solução aquosa de N-bromosuccinimida (NBSI), reagente usado por Barakat et Al.⁴, na titulação da vitamina C.

Numa segunda fase, procedeu-se ao estudo das melhores condições de derivatização do ácido-L-ascórbico com a o-fenilenodiamina,