

Fe(III) 配合物法快速测定表面处理槽液中的苹果酸含量

宋家沅¹, 王慎行¹, 唐俊榕², 王亚齐², 师明赫^{*1}, 赵美萍^{*1}

(1. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 2. 上海飞机制造有限公司, 上海 201324)

摘要:建立了一种表面处理槽液中苹果酸的快速测定方法,以甲酸作为辅助配体,并控制溶液 pH 2.5~2.7,使苹果酸与 Fe(III) 形成稳定的配合物,在波长 372 nm 处具有特征的紫外吸收峰。配合物的吸光度与苹果酸的浓度呈良好的线性关系,方法的线性范围为 0.05~0.30 g/L,最低检测限为 0.01 g/L。与现有技术相比,该方法操作简便、反应时间短、即混即测、易于自动化、抗干扰能力较强、不受表面处理槽液中常见金属离子和阴离子的影响、定量结果准确可靠,可为确保工业生产线的质量控制提供高效的技术支撑。

关键词:苹果酸;表面处理槽液;紫外分光光度法;快速检测

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)08-0078-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0344

Determination of Malic Acid in Surface Treatment Bath Using Fe(III) Complexation Method SONG Jia-yuan¹, WANG Shen-xing¹, TANG Jun-rong², WANG Ya-qi², SHI Ming-he^{*1}, ZHAO Mei-ping^{*1} (1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: The paper presented a new method for the rapid determination of malic acid in surface treatment bath solutions. Formic acid was used as an auxiliary ligand, and the solution pH was controlled between 2.5 and 2.7 to facilitate the formation of a stable complex between malic acid and Fe(III). The absorbance of this malic acid-Fe(III) complex was measured at a wavelength of 372 nm, demonstrating a good linear relationship with the concentration of malic acid. The method offers a linear range of 0.05 to 0.3 g/L and a detection limit of 0.01 g/L. It is simple to operate and features a short reaction time, allowing for immediate measurement after mixing, which makes it easy to automate. Additionally, it exhibits strong anti-interference capabilities and is unaffected by common metal ions and anions in surface treatment bath solutions. The quantitative results are accurate and reliable, providing efficient technical support for quality control in industrial production lines.

Key words: malic acid; surface treatment bath solution; ultraviolet spectrophotometry complex method; rapid quantitative method

苹果酸(2-羟基丁二酸)是一种常见的有机小分子,存在 1 个手性碳原子。自从苹果酸被发现后,相关的研究大多集中于生物、食品等样品。在生物样品和食品样品中,有机物和常见无机盐离子含量丰富,例如水果中除了含有苹果酸,还有其它呼吸作用产物(如草酰乙酸、核酸、蛋白质等,以及 Na⁺、K⁺、H₂PO₄⁻ 等无机离子)。已经有许多研究报道^[1-8]针对此类样品中苹果酸的定量检测,如检测在水果、其它植物组织、果汁、葡萄酒中的苹果酸含量等。近年来,苹果酸作为一种工业用有机酸试剂表现出诸多优良的性质^[9,10]。随着其在表面处理槽液中的应用不断推广,对该类工业样品中苹果酸进行方便、快速、准确检测的需求日趋迫切,但目前还缺乏适用的方法。

目前苹果酸的定量测定方法主要有 2,7-二羟基萘显色法(萘酚法)^[1]、酶法^[2,3,11]、染料法^[4,5]和液相色谱法^[6-8]等。其中萘酚法的原理

是在浓硫酸中用 2,7-二羟基萘与苹果酸沸水浴加热反应,之后通过测量反应产物在 385 nm 处的吸光度对苹果酸进行定量^[1]。该方法反应条件剧烈、所需时间长、操作难度大,且浓硫酸具有强腐蚀性,不能满足工业生产线即时快速检测的需求;酶法利用三羧酸循环等生物反应过程生成的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(NADPH),在 340 nm 处测量体系吸光度对苹果酸进行定

收稿日期:2024-06-23;网络首发日期:2024-07-01

作者简介:宋家沅(2001-),男,湖南常德人,本科生,主要研究方向为分析化学。

共同第一作者:王慎行(2000-),男,北京人,本科生,主要研究方向为分析化学。

通讯作者:赵美萍, E-mail: mpzhao@pku.edu.cn; 师明赫, E-mail: minghe-shi@pku.edu.cn。

引用本文:宋家沅,王慎行,唐俊榕,等. Fe(III) 配合物法快速测定表面处理槽液中的苹果酸含量[J]. 化学试剂, 2024, 46(8): 78-83。

量^[2,3]。该方法受限于酶的专一性,只对 L-苹果酸起作用,而表面处理槽液中直接添加的试剂是 DL-苹果酸。另外,表面处理槽液具有强酸性,其生产环境也具有强腐蚀性,酶的稳定性较差,不适宜该类工业生产环境的现场分析;染料法的实验结果重现性差^[4,5];液相色谱法则需要复杂的样品前处理过程及对操作环境要求较高的仪器设备,且检测时间长,难以应用于工业生产中的现场快速检测^[6-8]。

紫外-可见吸光度法操作简单,适合发展成为快速检测方法^[12]。本文利用苹果酸与 Fe(III)可形成稳定的配合产物,并在波长 372 nm 处有特征紫外吸收峰^[13-15],研究建立了一种适用于工业表面处理槽液中苹果酸快速定量的方法。该方法具有操作简单快捷、反应条件温和、容易实现自动化检测等优点,可为工业生产线的质量控制提供高效的技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

NanoDrop 2000 型微量紫外光度计(美国赛默飞世尔科技公司);SevenCompact 型 pH 计、Excellence Plus 型电子分析天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司);Adventurer 型电子分析天平(美国 OHAUS 公司);实验室自制在线光谱检测器。

D,L-苹果酸(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);Fe₂(SO₄)₃(分析纯,北京欣恒研科技有限公司);HCOONa、硫酸(优级纯)、CuSO₄(分析纯)(西陇科学股份有限公司);Al₂(SO₄)₃(分析纯,西陇化工股份有限公司);Ce₂(SO₄)₃(化学纯)、Ce(SO₄)₂(≥80%)(国药集团化学试剂有限公司);NaOH(分析纯,北京市通广精细化工有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 缓冲溶液配制

称取一定质量 HCOONa 固体,用少量去离子水溶解,并用 H₂SO₄ 调至溶液 pH 2.6。

1.2.2 反应速率和反应产物的稳定性

取 25 mL 比色管,向其中加入 12.5 mL(0.60 g/L)硫酸铁溶液,2.5 mL(1.0 g/L)苹果酸溶液,用去离子水定容 25 mL,混合均匀后立即用 1 cm 比色皿测定吸光度并计时为 0 min。之后每隔 5 min 测定一次溶液的吸光度,共测定 30 min。

1.2.3 样品测定

标准曲线的样品测定步骤:准确移取 415 μL (24 g/L) Fe₂(SO₄)₃ 溶液、1.00 mL HCOONa 溶液和 0~1.50 mL (2 g/L) D,L-苹果酸溶液(体积间隔 0.25 mL)至 10 mL 比色管内,定容 10.00 mL,振荡,溶液混合均匀后测定吸收光谱。

实际样品的测定:准确移取 415 μL Fe₂(SO₄)₃ 溶液、1.00 mL HCOONa 溶液、0.25 mL 实际样品,定容 10.00 mL,振荡,溶液混合均匀后测定吸收光谱。

加标样品的测定:准确移取 415 μL Fe₂(SO₄)₃ 溶液、1.00 mL HCOONa 溶液、0.25 mL 实际样品、0.20 mL D,L-苹果酸溶液至 10 mL 比色管内,定容 10.00 mL,振荡,溶液混合均匀后测定吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 苹果酸与 Fe(III)的配位显色反应

苹果酸溶液在波长 200~240 nm 之间有弱的吸收,在 240 nm 以上没有吸收。向苹果酸溶液中加入 Fe(III),溶液由近无色变为浅黄色。测定反应溶液的紫外-可见吸收光谱,扣除 Fe(III)空白溶液吸收后的光谱如图 1 所示。可见,二者的反应产物在 372 nm 处有特征吸收峰。

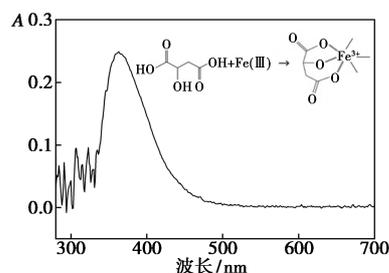


图 1 苹果酸与 Fe(III)反应产物的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum of the reaction product of malic acid with Fe(III)

2.2 反应体系 pH 的优化

在固定 Fe(III)和苹果酸浓度的条件下,改变反应体系的 pH,测得不同 pH 条件下反应溶液在 372 nm 处的吸光度如图 2 所示。当 pH<2.5 时,Fe(III)-苹果酸配合物的吸光度值相对较低。在 pH 2.5~2.7 的范围内,吸光度值都较为稳定。当 pH 继续升高时,吸光度明显上升,但对 pH 的波动较为敏感。

考虑到表面处理槽液的实际样品中除苹果酸外还含有大量的硫酸和其他酸性物质,本课题组

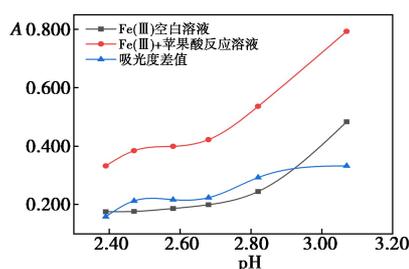


图 2 不同 pH 下 Fe(III) 与苹果酸反应溶液在 372 nm 处的吸光度

Fig.2 Absorbance at 372 nm of the reaction solution of Fe(III) with malic acid at different pH values

设计配制了 HCOOH-HCOONa 缓冲溶液。一方面,该缓冲溶液可用于控制反应溶液的 pH 稳定在 2.5~2.7 的范围内;另一方面,甲酸作为一种弱的配体,在高浓度下可与 Fe(III) 形成一定程度的配合物,有利于减少 Fe(III) 水解反应的发生。反应体系的最佳酸度条件选择为 pH 2.6。

2.3 反应体系中 Fe(III) 浓度的确定

在确定了反应体系的酸度条件后,本课题组进一步测定了在加入不同浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时,与 0.1 g/L (0.74 mmol/L) 苹果酸反应产物的吸收光谱变化,结果如图 3 所示。在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度较低时,紫外吸收的信号较弱。随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度的升高,产物的吸收峰也明显升高,对苹果酸的响应更加灵敏。但当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的终浓度升高 >1.0 g/L 时,由于其本身的紫外吸收背景明显升高,对测定带来较大干扰。据此,在进行实际测定时加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的最佳浓度选择为 1.0 g/L,对应 Fe(III) 的终浓度为 2.5 mmol/L。

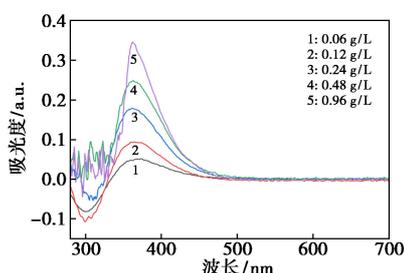


图 3 向 0.1 g/L 苹果酸中加入不同浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时反应产物的紫外吸收光谱

Fig.3 Absorption spectrum of the reaction product of malic acid (0.1 g/L) with different concentrations $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

2.4 方法抗干扰能力检测

2.4.1 Ce(III)、Al(III) 和 Cu(II) 的干扰检测

在表面处理槽液中,常含有 Ce(III)、Al(III)

和 Cu(II) 等金属离子组分或干扰组分。其中 Ce(IV)/Ce(III) 为槽液中的添加组分,其总质量浓度不超过苹果酸质量浓度的 40%^[9,10]。对于 Al(III) 和 Cu(II),都是表面处理槽液中的杂质离子,其中 Al(III) 的质量浓度不超过苹果酸质量浓度的 40%,Cu(II) 的质量浓度不超过苹果酸质量浓度的 2.5%。根据已报道的研究结果^[6,13,16],这些金属离子与苹果酸形成配合物的稳定常数相对较小,均远小于 Fe(III) 与苹果酸的配位稳定常数。固定 2.5 mmol/L Fe(III) 和 0.1 g/L (0.74 mmol/L) 苹果酸溶液的浓度不变,图 4 对比了在反应液中分别加入 0.1 g/L (0.7 mmol/L) Ce(III)、0.1 g/L (4 mmol/L) Al(III) 和 0.1 g/L (2 mmol/L) Cu(II) 时反应溶液在 372 nm 处吸光度的大小。可以看到,槽液中 3 种离子的浓度 ≤ 0.1 g/L 时,对苹果酸的定量检测均没有明显干扰。

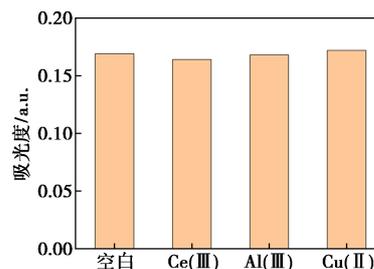


图 4 2.5 mmol/L Fe(III) 与 0.1 g/L (0.74 mmol/L) 苹果酸反应体系中存在 0.1 g/L (0.7 mmol/L) Ce(III)、0.1 g/L (4 mmol/L) Al(III) 和 0.1 g/L (2 mmol/L) Cu(II) 时吸光度的比较

Fig.4 Comparison of the absorbance of the Fe(III) (2.5 mmol/L)-malic acid (0.1 g/L (0.74 mmol/L)) reaction solution with and without the addition of 0.1 g/L (0.7 mmol/L) Ce(III), 0.1 g/L (4 mmol/L) Al(III) or 0.1 g/L (2 mmol/L) Cu(II)

2.4.2 Ce(IV) 的干扰检测

与其他常见的金属离子不同,Ce(IV) 具有强氧化性,样品中加入 Ce(IV) 可能对苹果酸产生氧化破坏作用^[17-21]。保持反应体系其它组分的浓度不变,分别加入不同浓度的 Ce(IV)。图 5 展示了当加入 $n(\text{Ce(IV)}) : n(\text{苹果酸}) = 0.5 : 1 \sim 2 : 1$ 时反应溶液吸收光谱的变化。可见,当 $n(\text{Ce(IV)}) : n(\text{苹果酸}) = 0.5 : 1$ 时,对苹果酸的测定基本没有影响。推测少量 Ce(IV) 与苹果酸反应形成的配合物中,苹果酸的配位基团结构并未发生显著变化,且与 Ce(IV) 的还原形式 Ce(III) 结合在一起。当溶液中加入 Fe(III) 时,由于 Fe(III) 与苹果酸

结合的稳定常数远大于 Ce(III)-苹果酸配合物^[13,15,16],使得苹果酸仍可被正常测定。但随着加入 Ce(IV)浓度的增加,当溶液中 $n(\text{Ce(IV)}) : n(\text{苹果酸}) > 1:1$ 时,反应产物的最大吸收峰开始明显下降; $n(\text{Ce(IV)}) : n(\text{苹果酸}) = 2:1$ 时,影响更加显著。推测高浓度的 Ce(IV) 导致部分苹果酸的结构被完全破坏,无法再与 Fe(III) 结合和显色。

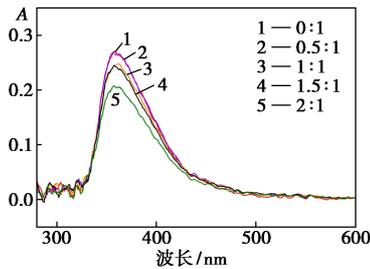


图 5 Fe(III)与苹果酸反应体系中加入与 0.1 g/L 苹果酸不同物质的量比的 Ce(IV) 时吸收光谱的变化

Fig.5 Absorption spectra of the Fe(III)-malic acid reaction solutions with the addition of Ce(IV) at different molar ratios with malic acid (0.1 g/L)

根据以上结果,在工业槽液中控制 $n(\text{Ce(IV)}) : n(\text{苹果酸}) < 0.5$, 可认为对苹果酸的含量没有明显影响。

除以上金属离子外,表面处理槽液中有时还会添加一些别的阴离子,例如硼酸盐。本研究测定了硼酸根的引入对苹果酸测定的影响。结果表明,在常用的表面处理槽液中硼酸根的含量水平 ($n(\text{硼酸根}) : n(\text{苹果酸}) = 1:3$) 下^[9,10],对苹果酸的测定没有明显影响。若槽液中硼酸根浓度继续加大,可使空白溶液和试样的吸光度都有所增强,但扣除空白后的影响仍然较小。

2.5 反应速率和反应产物的稳定性

在 0.1 g/L (0.74 mmol/L) 苹果酸溶液中加入

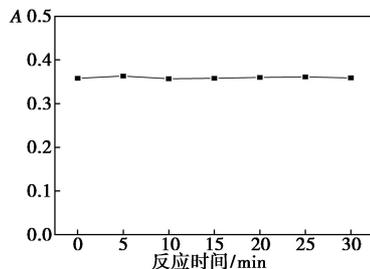


图 6 0.1 g/L (0.74 mmol/L) 苹果酸与 1.5 mmol/L Fe(III) 反应产物的吸光度值随时间的变化

Fig.6 Absorbance of the reaction product of malic acid (0.1 g/L (0.74 mmol/L)) with Fe(III) (1.5 mmol/L) over time

入 1.5 mmol/L Fe(III), 混合均匀后立即测定吸光度并每隔 5 min 测定一次,共测定 30 min, 结果如图 6 所示。可见,苹果酸与硫酸铁混合后立即完全反应,且在 30 min 没有明显变化,该方法十分适合发展成为在线混合检测的方法。

2.6 温度对检测结果的影响

使用含苹果酸槽液进行表面处理的温度通常在 15~30 °C^[9,10]。为考察检测方法对环境温度变化的敏感性,本研究选择反应温度分别为室温、37 °C 和 50 °C,对比了 0.1 g/L 苹果酸与 2.5 mmol/L Fe(III) 反应产物吸收光谱的变化。实验结果表明,随着温度的升高,试样溶液与空白溶液的吸光度都有部分上升,扣除空白后反应产物的吸收光谱及在 372 nm 处的吸光度变化很小(图 7)。表明本方法对操作环境温度的适应性较强,结果稳定性良好。

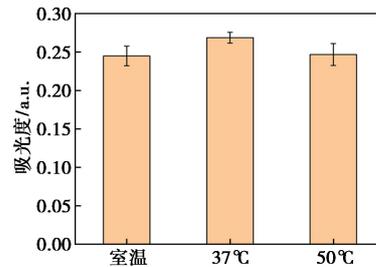


图 7 不同温度下 0.1 g/L (0.74 mmol/L) 苹果酸与 2.5 mmol/L Fe(III) 反应产物的吸光度比较

Fig.7 Comparison of the absorbance of the reaction products of 0.1 g/L (0.74 mmol/L) malic acid and 2.5 mmol/L Fe(III) at different temperatures

2.7 实际样品的检测

采用上述优化好的条件,即 pH 2.6、Fe(III) 终浓度 2.5 mmol/L。分别加入不同浓度的苹果酸溶液进行反应,测量反应后溶液 372 nm 处的吸光度,得到测定苹果酸含量的工作曲线如图 8 所示。方法的线性范围为 0.05~0.30 g/L,最低检测限为 0.01 g/L。

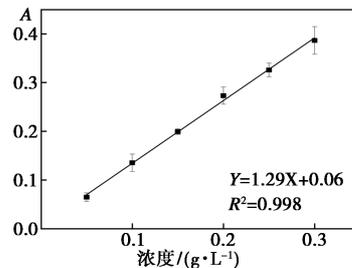


图 8 测定苹果酸含量的工作曲线

Fig.8 Calibration curve for the determination of malic acid

关于 Fe(III) 与苹果酸配位反应的计量比,至今未有统一的结论。Timberlake 等^[15] 推测有 1:1、2:2 和 2:3 这 3 种计量比。2005 年,Hamada 等^[14] 给出了 $n(\text{Fe(III)}) : n(\text{苹果酸}) = 1:1$ 配位的可能结构。2018 年,DeKKiche 等^[13] 提出了 $n(\text{Fe(III)}) : n(\text{苹果酸}) = 1:2$ 配位的可能性。本文以苹果酸作为检测目标物、Fe(III) 为过量的条件,在图 7 所示的线性范围内,推测二者形成的是 1:1 型的配合物。继续增大苹果酸的浓度时,可观察到吸光度偏离之前的线性,呈现出斜率相对更小的新的线性变化趋势,推测形成了 1:1.5 型或 1:2 型的新配合物结构。不同浓度条件下结合产物确切组成情况有待进一步研究和确证。

利用图 8 获得的工作曲线,本研究对实际样品进行了采集和检测,测得实际工业槽液样品中苹果酸的浓度为 2.29 g/L,加标回收率为 96%。萘酚法是经典的测定苹果酸含量的方法,其测定结果稳定、重现性好。本研究使用萘酚法作为参比方法测定了同一实际样品,测得苹果酸的浓度为 2.26 g/L,加标回收率为 108%。两种方法的测定结果一致性较好。但从操作步骤上看,萘酚法反应条件剧烈、耗时长,且浓硫酸的强腐蚀性有一定危险,使其难以发展成为工业生产的现场检测方法。与萘酚法相比,本文建立的 Fe(III) 配合物法操作步骤简单,一步反应即可完成,且无需高温加热步骤,在检测工业槽液样品中的苹果酸浓度方面有独特的优势。

2.8 工业槽液样品中苹果酸含量的在线检测

在以上离线检测的实验结果基础上,本研究进一步设计了在线检测方案,流程图如图 9 所示。图中各溶液的组成为:溶液①:20 g/L 硫酸铁、7 g/L 硫酸;溶液②:105 g/L 甲酸钠、7 g/L 硫酸;溶液③:2 g/L 苹果酸、7 g/L 硫酸。

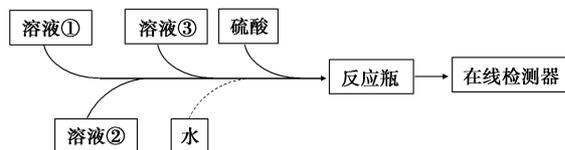


图 9 苹果酸在线检测的流路设计

Fig.9 Flow path design for on-line detection of malic acid

自动检测流程的步骤为:步骤 1:2.00 mL 溶液①加到反应瓶中;步骤 2:4.00 mL 溶液②加到反应瓶中;步骤 3:溶液③标样 0~6.00 mL,体积间隔 1.00 mL 加到反应瓶中;步骤 4:硫酸溶液加

到反应瓶中,总体积为 40.00 mL;步骤 5:在线磁力搅拌混匀,将溶液吸入在线光谱检测器测吸收光谱,绘制标准曲线。测实际槽液样品时:步骤 1、2 同上;步骤 3:将 1.00 mL 实际槽液样品加到反应瓶中;步骤 4:加 8.00 mL 水到反应瓶中;步骤 5:加 25.00 mL 硫酸到反应瓶中,总体积 40.00 mL,混匀后测吸收光谱。根据标准曲线计算苹果酸含量。用以上装置测定了某槽液样品中苹果酸的含量为 6.1 g,与参考值 6.2 g 相比,相对误差 1.6%,结果可靠。

与传统的检测苹果酸的方法相比,本研究建立的方法无需样品预处理步骤、反应条件温和,适合未来发展成为在线快速检测的自动化检测设备,为提升表面处理的智能化管控能力提供强有力的支撑。

3 结论

本文利用苹果酸与 Fe(III) 反应形成的配合物在 372 nm 处有特征紫外吸收峰,建立了一种新的工业表面处理槽液中苹果酸的快速定量检测方法,线性范围为 0.05~0.30 g/L 苹果酸,最低检测限为 0.01 g/L。该方法具有操作简单快捷、反应条件温和、所需试剂成本低廉等优点,填补了这一领域缺乏合适检测方法的技术空白,可以直接应用于工业生产的质控检测,并具备进一步开发成自动化检测设备的巨大潜力。

参考文献:

- [1] GOODBAN A E, STARK J B. Rapid method for determination of malic acid[J]. *Anal. Chem.*, 1957, **29**(2): 283-287.
- [2] DE M C G, MUÑOZ T M, MATEOS A A, et al. Enzymatic determination of free L-(-)-malic acid in must and wine by stopped-flow flow-injection analysis[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1991, **247**(1): 61-65.
- [3] SUYE S, YOSHIHARA N, INUTA S. Spectrophotometric determination of L-malic acid with a malic enzyme[J]. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1992, **56**(9): 1488-1489.
- [4] 张琴, 张淑琼, 江虹. 可见吸收光谱法测定苹果中的苹果酸[J]. *化学研究与应用*, 2017, **29**(11): 1719-1722.
- [5] 庞向东, 江虹, 张琴, 等. 三波长分光光度法快速测定青苹果中的苹果酸[J]. *食品与机械*, 2016, **32**(12): 79-82.
- [6] KEMMEI T, KODAMA S, YAMAMOTO A, et al. Reversed

- phase liquid chromatographic determination of organic acids using on-line complexation with copper(II) ion [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2015, **886**(30):194-199.
- [7] JEURING H J, BRANDS A, DOORNINCK P V. Rapid determination of malic and citric acid in apple juice by high performance liquid chromatography [J]. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1979, **168**(3):185-187.
- [8] EISELE T A, HEUSER J A. A rapid method for separation and quantitation of D-malic acid in fruit juice [J]. *J. Food Sci.*, 1990, **55**(6):1 614-1 616.
- [9] 宇波, 汤智慧, 吴松林, 等. 一种提高铝及铝合金防护性能的阳极化方法:102 605 405A [P]. 2012-07-25.
- [10] 王强, 宇波, 易俊兰, 等. 一种提高铝及铝合金防护性能的阳极化方法:105 463 549A [P]. 2016-04-06.
- [11] DE S J F S, BELIAN M F, LAVORANTE A F A. A spectrophotometric procedure for malic acid determination in wines employing a multicommutation approach [J]. *Anal. Sci.*, 2014, **30**(6):657-661.
- [12] 苏媛媛, 姜雪, 仓义鹏, 等. 紫外-可见光谱传感对高温大曲白酒真实性的准确鉴别 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(10):8-13.
- [13] DEKKICHE B A, SERAGHNI N, DEBBACHE N, et al. Effect of natural and artificial light on Fe(III) organic complexes photolysis: Case of Fe(III)-malonate and Fe(III)-malate [J]. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2019, **17**(2):20 180 106.
- [14] HAMADA Y Z, CARLSON B, DANGBERG J. Interaction of malate and lactate with chromium(III) and iron(III) in aqueous solutions [J]. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 2005, **35**(7):515-522.
- [15] TIMBERLAKE C F. Iron-malate and iron-citrate complexes [J]. *J. Chem. Soc. Resumed*, 1964, 5 078-5 085.
- [16] SUKHNO I V, GAVRILYUK M B, BUZ'KO V Y, et al. Complexation of cerium group lanthanides with L-malic acid under an excess of metal ions [J]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, **30**(7):520-525.
- [17] DATT N, NAGORI R R, MEHROTRA R N. Kinetics and mechanisms of oxidations by metal ions. Part VI. Oxidation of α -hydroxy acids by cerium(IV) in aqueous nitric acid [J]. *Can. J. Chem.*, 1986, **64**(1):19-23.
- [18] AMJAD Z, McAULEY A. Metal-ion oxidations in solution. Part XI. Malic acid with cerium(IV) in perchlorate media [J]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, **23**:2 521-2 526.
- [19] DAS R, BEHARI K, AGRAWAL U. N. N'-Methylenebisacrylamide polymerization initiated by Ce(IV)—malic acid redox system—A kinetic study [J]. *Polym. Int.*, 1993, **31**(3):235-238.
- [20] DUKE F R, FORIST A A. The theory and kinetics of specific oxidation. III. The cerate-2,3-butanediol reaction in nitric acid solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**(8):2 790-2 792.
- [21] KRISHNA B, TEWARI K C. 593. Kinetics and mechanism of oxidation of mandelic, DL-malic, and lactic acid by ceric sulphate [J]. *J. Chem. Soc. Resumed*, 1961, 3 097-3 100.