

УДК 543.552:541.128.13

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЛЕНКОЙ NAFION И СМЕШАННОВАЛЕНТНЫМИ ОКСИДАМИ ИРИДИЯ, В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ НАПИТКАХ

© 2024 г. Л. Г. Шайдарова^{а, *}, И. А. Челнокова^а, Д. А. Коряковцева^а,
Д. А. Кириленко^а, Г. К. Будников^а

^аКазанский Федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия,
*E-mail: larisashaidarova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Установлено, что смешанновалентные оксиды иридия, электроосажденные на поверхности стеклоглеродного электрода, проявляют каталитическую активность при окислении кофеина. При этом более выраженный каталитический эффект получен на электроде, модифицированном композитом на основе пленки из перфторированного сульфополимера (Nafion) и смешанновалентных оксидов иридия. Разработан селективный вольтамперометрический способ определения кофеина. Линейная логарифмическая зависимость тока от концентрации кофеина наблюдается в диапазоне от 1×10^{-8} до 5×10^{-3} М. Разработанный способ использовали при определении кофеина в энергетических напитках.

Ключевые слова: вольтамперометрия, химически модифицированные электроды, оксиды иридия, перфторированный сульфополимер (Nafion), определение кофеина, энергетические напитки.

DOI: 10.31857/S0044450224060089, EDN: tttbng,

Кофеин (1,3,7-триметилксантин) (**КФ**) — алкалоид пуринового ряда, получаемый из природного сырья [1]. Появление на рынке энергетических напитков на основе **КФ** вызвало большой интерес к изучению его влияния на организм человека. Оказалось, что действие **КФ** строго зависит от его концентрации [2]. В небольших количествах он действительно дает положительный эффект с минимумом отрицательного воздействия. Избыток **КФ** приводит к разнообразным нарушениям в работе центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта [3].

Арбитражным методом определения **КФ** в безалкогольных напитках является высокоэффективная жидкостная хроматография (**ВЭЖХ**), обеспечивающая высокую точность результатов анализа [4]. Однако этот метод имеет некоторые ограничения, к которым можно отнести длительную пробоподготовку, использование дорогостоящих реагентов, большие затраты времени на анализ.

В качестве альтернативного для определения органических веществ используют вольтамперометрический метод [5], который выгодно отличается от хроматографического экспрессностью, невысокой стоимостью аппаратуры, простотой эксплуатации. В вольтамперометрии в качестве индикаторного электрода используют металлические и углеродные электроды [6, 7]. Электроокисление **КФ** на этих электродах происходит при высоких положительных потенциалах [8], что приводит к ухудшению аналитических и метрологических характеристик его определения.

Для расширения диапазона определяемых концентраций и повышения точности определения применяют химически модифицированные электроды с каталитическими свойствами. В качестве модификаторов часто используют электролитические осадки благородных металлов, а также их соединений [9]. Для электростатического накопления противоположно заряженных молекул определяемого вещества поверхность электрода покрывают ионообменными поли-

мерными пленками. В частности, катионобменная полимерная пленка перфторированного сульфополимера (ПФСП) имеет высокое сродство к КФ в кислой среде [10].

В настоящей работе изучены электрокаталитические свойства смешанновалентных оксидов иридия (IrO_x), электроосажденных на электроде из стеклоуглерода (СУЭ), немодифицированном и модифицированном ПФСП-пленкой, при окислении КФ с целью разработки высокочувствительного вольтамперометрического способа его определения в энергетических напитках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата CH Instruments. При регистрации вольтамперограмм использовали скорость наложения потенциала (ν), равную 20 мВ/с.

В работе использовали трехэлектродную ячейку. В качестве рабочего электрода применяли СУЭ, немодифицированный или модифицированный смешанновалентными оксидами иридия (IrO_x -СУЭ) или композитом на основе ПФСП-пленки и смешанновалентных оксидов иридия (ПФСП- IrO_x -СУЭ) с видимой поверхностью 0.07 см².

Осаждение смешанновалентных оксидов иридия на поверхности СУЭ проводили электрохимически. Для этого использовали потенциодинамическое электроосаждение, варьируя область поляризации электрода и количество циклов изменения потенциалов. Электроосаждение проводили из раствора, содержащего хлорид иридия (IrCl_3) фирмы Aldrich (Германия). Для изготовления модифицированных электродов использовали 5.0%-ный раствор ПФСП Nafion в смеси низших алифатических спиртов (50% смеси спиртов и 45% воды) фирмы Aldrich (США). Молекулярная структура ПФСП включает $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ -группу. Для получения полимерной пленки исходный раствор ПФСП разводили 95.57%-ным этиловым спиртом. На поверхность электрода наносили полученный 2.5%-ный спиртовой раствора ПФСП с последующим испарением растворителя на воздухе при комнатной температуре.

Электроды модифицировали композитом на основе ПФСП-пленки и IrO_x электроосаждением оксидов иридия на СУЭ с последующим капельным нанесением ПФСП-пленки. Модифицированный электрод регенерировали электрохимически, циклически изменяя потенциал электрода в 0.1 М H_2SO_4 до исчезновения пика окисления КФ.

Раствор КФ готовили растворением точных навесок в 0.1 М H_2SO_4 . Серии растворов меньших концентраций готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед измерениями.

Для анализа энергетических напитков проводили предварительную дегазацию проб путем их отстаивания, затем аликвоту исследуемого напитка разбавляли раствором фонового электролита – 0.1 М H_2SO_4 в соотношении 1 : 1.

Определение КФ методом ВЭЖХ проводили по стандартной методике [11]. Использовали хроматографическую систему LC-20 Prominence фирмы Shimadzu (Япония), оборудованную колонкой Ascentis® Express C18 150 × 4.6 мм, 5 мкм, предколонкой Holder 200 × 4.6 мм, насосом LC-20AD и диодно-матричным детектором SPD-M20A. Для управления системами хроматографа и регистрации хроматограмм использовали программное обеспечение LC Solution. Хроматографирование проводили в градиентном режиме со скоростью потока элюента 1 мл/мин. В качестве подвижной фазы использовали смесь хроматографически чистого ацетонитрила с фосфатным буферным раствором с pH 3.2. Детектирование осуществляли при длине волны 210 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кислой среде электроокисление КФ на немодифицированном СУЭ происходит необратимо и при высоких анодных потенциалах – потенциал пика E_p 1.50 В (рис. 1, кривая 2). Регистрируемый сигнал плохо воспроизводим.

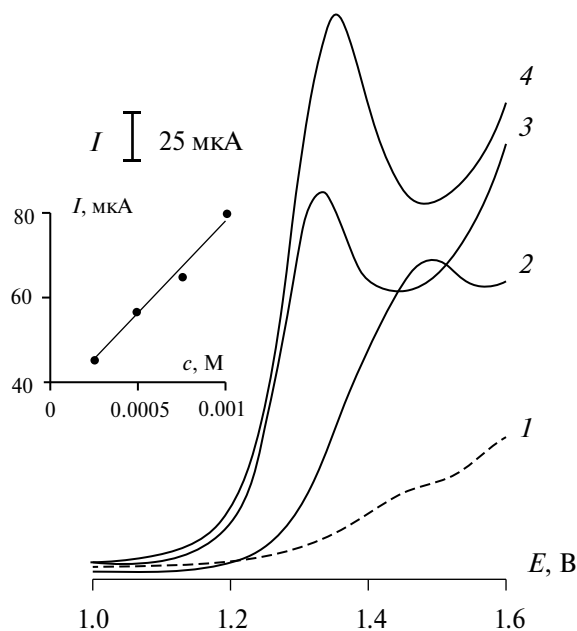


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в отсутствие (1) и в присутствии 5×10^{-3} М кофеина (2–4) на электродах СУЭ (2), IrO_x -СУЭ (1, 3), ПФСП- IrO_x -СУЭ (4) на фоне 0.1 М H_2SO_4 . Вставка: график зависимости тока пика при E_p 1.35 В от концентрации кофеина на электроде ПФСП- IrO_x -СУЭ.

Установлена каталитическая активность оксидов иридия, иммобилизованных на поверхности СУЭ, по отношению к КФ. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления КФ при потенциалах окисления модификатора и уменьшении потенциала его окисления по сравнению с немодифицированным электродом. На рис. 1 (кривая 3) приведена вольтамперограмма окисления КФ, полученная на электроде $\text{IrO}_x\text{-СУЭ}$, на анодной ветви которой наблюдается один пик в области окисления модификатора при E_p 1.35 В. Высота пика зависит от концентрации КФ (рис. 1). По сравнению с СУЭ на химически модифицированном электроде наблюдается увеличение тока окисления субстрата в 1.5 раза и уменьшение потенциала пика его окисления на 150 мВ (рис. 1).

Так как в кислой среде КФ находится в катионной форме, изучили влияние катионообменных свойств ПФСП-пленки на электродные характеристики. Установлено влияние концентрации ПФСП в растворе полимера, используемого для получения пленки на поверхности электрода, на величину пиков окисления КФ (рис. 2а). По мере увеличения концентрации ПФСП сначала наблюдается увеличение регистрируемого тока пика окисления КФ, что связано с накоплением субстрата на электроде из-за ионообменных свойств ПФСП. При использовании более концентрированных

растворов ПФСП величина тока уменьшается, что, вероятно, связано с увеличением толщины полимерной пленки на поверхности электрода и уменьшением ее проводимости. Наибольшее значение тока наблюдается при концентрации ПФСП, равной 2.5%.

Использование композитного электрода ПФСП- $\text{IrO}_x\text{-СУЭ}$ приводит к увеличению тока окисления КФ в 2.7 раза по сравнению с немодифицированным электродом (рис. 1, кривые 2 и 4, рис. 2б), что можно объяснить аддитивностью каталитических свойств IrO_x и катионообменных свойств ПФСП. При этом каталитический отклик композитного электрода обладает высокой стабильностью и воспроизводимостью. Срок эксплуатации электрода, в течение которого ток падает не менее чем на 5.0%, 24 ч.

Для оценки протяженности линейного диапазона определяемых концентраций КФ на модифицированных электродах готовили серию стандартных растворов с различной концентрацией этого соединения. Сопоставили аналитические характеристики определения КФ на немодифицированном и модифицированных электродах. Зависимость тока от концентрации аналита при окислении КФ на СУЭ линейна в интервале от 5×10^{-4} до 5×10^{-3} М, на электроде $\text{IrO}_x\text{-СУЭ}$ — в интервале от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М, а на электроде ПФСП- $\text{IrO}_x\text{-СУЭ}$ — в интервале от 1×10^{-8} до 5×10^{-3} М.

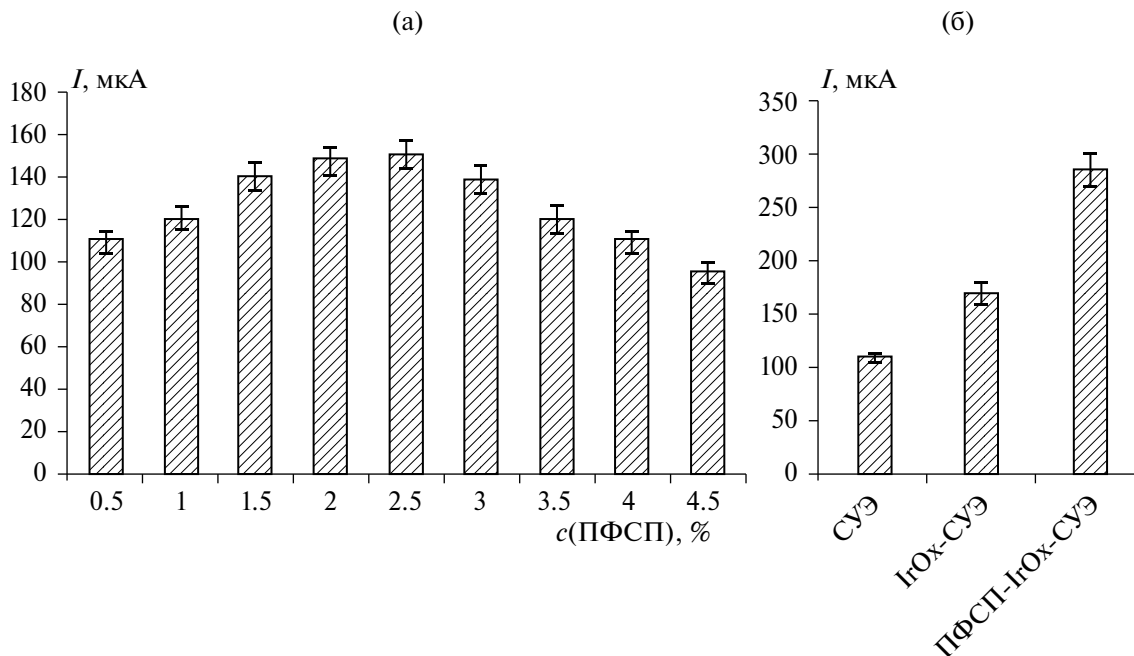


Рис. 2. (а) Зависимость величины тока окисления кофеина от концентрации ПФСП в капле водно-этанольного раствора, наносимого на поверхность электрода; (б) зависимость величины тока окисления кофеина от природы модификатора на различных электродах ($n = 3$, $P = 0.95$).

Аналитические характеристики определения КФ представлены в табл. 1.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 10 и 5 нМ для электродов IrO_x-СУЭ и ПФСП-IrO_x-СУЭ соответственно.

Таким образом, композитный электрод ПФСП-IrO_x-СУЭ позволяет существенно увеличить токоокисления КФ и, соответственно, повысить чувствительность его определения. Его можно предложить в качестве химического сенсора для определения КФ в различных объектах, например в энергетических напитках. Поскольку в безалкогольных энергетических напитках в качестве вспомогательных компонентов присутствуют таурин, глюкоза, аскорбиновая кислота (витамин С), пиридоксин (витамин В₆), рассмотрели возможность избирательного определения КФ в присутствии этих соединений на электроде ПФСП-IrO_x-СУЭ.

В рассматриваемых условиях глюкоза электрохимически не активна. При электроокислении аскорбиновой кислоты, таурина или пиридоксина на электроде ПФСП-IrO_x-СУЭ наблюдаются максимумы тока при E_п 0.40, 1.10 и 1.25 В соответственно, высота которых зависит от их концентрации. В условиях циклической вольтамперометрии удалось достичь селективного определения КФ только в присутствии аскорбиновой кислоты. Разность потенциалов составляет 950 мВ. При совместном присутствии пиридоксина и КФ широкие пики окисления этих соединений перекрываются, что препятствует их определению в условиях циклической вольтамперометрии.

В условиях дифференциально-импульсного режима удалось достичь четкого разделения сигналов окисления КФ в присутствии аскорбиновой кислоты, таурина и пиридоксина. Таурин и пиридоксин окисляются в одной области потенциалов и не мешают определению КФ (рис. 3).

Таким образом, установлено, что при использовании электрода ПФСП-IrO_x-СУЭ сопутствующие компоненты, такие как аскорби-

новая кислота, таурин и пиридоксин не мешают определению КФ.

Разработанный способ дифференциально-импульсного вольтамперометрического определения КФ на электроде ПФСП-IrO_x-СУЭ использовали в анализе безалкогольных энергетических напитков. Кофеин определяли методом добавок. Результаты определения КФ в энергетических напитках приведены в табл. 2.

Полученные результаты дифференциально-импульсного вольтамперометрического определения КФ на химически модифицированном электроде в напитках сопоставили с результатами, полученными методом ВЭЖХ (табл. 2). Анализ результатов по F- и t-критериям показывает, что методы равнозначны (F_{расч} < F_{табл}), а расхождение между средними результатами незначимо (t_{расч} < t_{табл}). Результаты определения КФ, полученные методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии на модифицированном электроде и методом ВЭЖХ, указывают на удовлетворительную правильность разработанного способа.

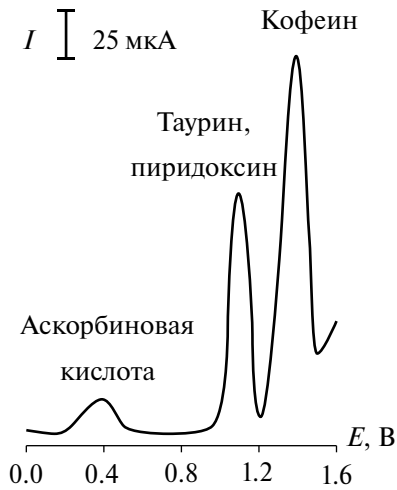


Рис. 3. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы, полученные на электроде ПФСП-IrO_x-СУЭ в растворе, содержащем аскорбиновую кислоту (5 × 10⁻³ М), таурин (5 × 10⁻³ М), пиридоксин (1 × 10⁻⁴ М) и кофеин (5 × 10⁻³ М) на фоне 0.1 М Н₂SO₄.

Таблица 1. Аналитические характеристики вольтамперометрического определения кофеина на немодифицированном и модифицированных электродах на фоне 0.1 М раствора Н₂SO₄

Электрод	Диапазон концентраций, М	Уравнение регрессии lg I (мкА) = a + blgc (М)		R
		a ± Δa	(b ± Δb) × 10	
СУЭ	5 × 10 ⁻⁴ –5 × 10 ⁻³	3.84 ± 0.02	6.80 ± 0.03	0.9620
IrO _x -СУЭ	5 × 10 ⁻⁸ –5 × 10 ⁻³	1.53 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.9982
ПФСП-IrO _x -СУЭ	1 × 10 ⁻⁸ –5 × 10 ⁻³	3.12 ± 0.03	3.15 ± 0.05	0.9978

Таблица 2. Результаты определения кофеина в энергетических напитках методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии на электроде ПФСП-IrO_x-СУЭ (метод I) и методом ВЭЖХ (метод II) ($n = 6$, $P = 0.95$, $F_{\text{табл}} = 5.05$, $t_{\text{табл}} = 2.57$)

Напиток	Содержание в напитке, мг/л	Найдено, мг/л		$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$
		метод I	метод II		
Coca-cola	<150	127±5	123 ± 8	1.10	1.03
Tornado	<300	264±13	281 ± 14	1.95	1.32
Burn	<300	283 ± 9	271 ± 8	1.27	1.27
Red Bull	<320	298 ± 9	300 ± 9	1.33	1.32

* * *

Использование каталитического отклика электрода ПФСП-IrO_x-СУЭ для вольтамперометрического определения КФ способствует повышению чувствительности, селективности и воспроизводимости его определения. Разработанный способ может быть использован для определения КФ в энергетических и других кофеинсодержащих напитках для оценки качества выпускаемой продукции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (“Приоритет-2030”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушенко Н.Н., Плетенева Т.В., Попков В.А. Фармацевтическая химия. М.: Академия, 2004. 384 с.
2. Першин Г.Н., Гвоздева Е.И. Учебник фармакологии. М.: Медгиз, 1961. 405 с.
3. Андреева Е.Ю., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Метилксантин: свойства и определение в различных объектах // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 5. С. 397.
4. ГОСТ Р 52844-2007. Напитки безалкогольные тонизирующие. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2018. 8 с.
5. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.

6. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Исакова Д.Т. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. №. 2. С. 5. (Aronbaev D. M., Aronbaev S.D., Narmaeva G.Z., Isakova D.T. Indicator carbon-paste electrode for voltammetric analysis // Ind. Lab. Diagn. Mater. 2020. T. 86. №. 2. C. 5.)
7. Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Зайцев Н.К., Ловчиновский И.Ю. Использование медных индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. №. 5. С. 26. (Martynov L.Y., Naumova O.A., Zaytsev N.K., Lovchinovsky I.Y. The use of copper indicator electrodes in voltammetric analysis // Fine Chem. Technol. 2016. T. 11. №. 5. C. 26.)
8. Brunetti B., Desimoni E., Casati P. Determination of caffeine at a Nafion-covered glassy carbon electrode // Electroanalysis. 2007. V. 19. P. 385.
9. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 10. С. 1014. (Shaidarova L.G., Budnikov G.K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films, or their composites in organic voltammetry // J. Anal. Chem. 2008. T. 63. C. 922.)
10. Martinez-Huitle C.A., Suely Fernandes N., Ferro S., De Battisti A., Quiroz M.A. Fabrication and application of Nafion-modified boron-doped diamond electrode as sensor for detecting caffeine // Diam. Relat. Mater. 2010. V. 19. P. 1188.
11. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30059-93. Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия. М.: Стандартинформ, 2008. 11 с.

WOLTAMPEROMETRIC DETERMINATION OF COPHEINE ON ELECTRODE MODIFIED BY NAFION FILM AND MIXED VALENT IRIIDIUM OXIDES IN ENERGY BEVERAGES

L.G. Shaydarova^{a, *}, I.A. Chelnokova^a, D.A. Koryakovtseva^a, D.A. Kirilenko^a, G.K. Budnikov^a

^a*Kazan Federal University, A.M. Butlerov Chemical Institute, 420008 Kazan, Russia*

^{*}*e-mail: larisashaidarova@mail.ru*

Received October 13, 2023, Revised December 15, 2023, Accepted December 15, 2023

Abstract. It was found that mixed valent iridium oxides electrodeposited on the surface of a glass-carbon electrode exhibit catalytic activity in the oxidation of caffeine. A more pronounced catalytic effect was obtained on the electrode modified with a composite based on a film of perfluorinated sulfonated polymer (Nafion) and mixed valent iridium oxides. A selective voltammetric method for the determination of caffeine was developed. A linear logarithmic dependence of current on caffeine concentration was observed in the range from 1×10^{-8} to 5×10^{-3} M. The developed method was used in the determination of caffeine in energy drinks.

Keywords: voltammetry, chemically modified electrodes, iridium oxides, perfluorinated sulfopolymer (Nafion), caffeine determination, energy drinks.