

## ПРЯМЕ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СИНТЕТИЧНОГО ПІДСОЛОДЖУВАЧА АСПАРТАМ (ХАРЧОВА ДОБАВКА Е-954) У БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпропетровськ

Вивчено взаємодію аспартаму з гетерополіаніонами 12-молібдофосфатної та 12-вольфрамфосфатної гетерополікислот. Отримані малорозчинні асоціати було використано в якості електродно-активних речовин (ЕАР) для синтезу плівкових мембран іонселективних електродів (ІСЕ). Запропоновано достатньо чутливий, селективний та простий у виконанні метод прямого потенціометричного визначення аспартаму в субстанції та безалкогольних напоях.

Аспартам широко використовується як заміник сахарози для зниження калорійності продуктів харчування. Він підсилює смак природних і синтетичних замінників цукру, за рахунок чого зменшується їх кількість у готовій продукції [1].

В науковій літературі описано наступні методи визначення аспартаму: іонна хроматографія [2], вискоелективна рідинна хроматографія [3,4], тонкошарова хроматографія [5], визначення аспартаму за допомогою біосенсору [6], спектрофотометричного сенсору [7], також відомий метод визначення аспартаму за допомогою ІЧ-спектроскопії [8]. Але найбільш поширеними є фотометричні та спектрофотометричні методики [9,10], які базуються на утворенні забарвлених комплексів за взаємодії аспартаму з нінгідрином. Однак ці методи мають суттєві вади [11–13]:

— нінгідрин є токсичним реагентом (уражає дихальні шляхи);

— розчин нінгідрину є нестабільним під час зберігання (розкладається при дії світла та температури);

— комплексоутворення між аспартамом і нінгідрином відбувається ступінчасто у невеликому інтервалі часу, а тому результати фотометричних методик є неточними і недостатньо чутливими ( $5 \cdot 10^{-4}$  М).

Таким чином, розробка нових альтернативних методик кількісного визначення аспартаму у промисловій продукції, що відрізнятимуться достатніми аналітичними та метрологічними параметрами та дозволять визначати підсолоджувач у харчових продуктах і напоях у присутності допоміжних компонентів без їх попереднього відокремлення є актуальною аналітичною задачею.

Як відомо з літератури, гетерополіаніони (ГПА) структури Кеггіна є перспективними ана-

літичними реагентами для визначення органічних нітрогеновмісних сполук через стійкі малорозчинні асоціати [14,15]. Завдяки малій розчинності таких асоціатів у воді та великій в органічних розчинниках, вони можуть бути використані як електродно-активні речовини при розробці іонселективних електродів на нітрогеновмісні органічні речовини.

Аспартам може безпосередньо взаємодіяти у водному середовищі з ГПА структури Кеггіна з утворенням малорозчинних сполук з іонно-асоціативним характером взаємодії макроіонів.

Характер взаємодії між аспартамом і ГПА структури Кеггіна підтверджено методом УФ-спектроскопії. УФ-спектри водних розчинів аспартаму, ГПА та їх асоціатів зареєстровано на спектрофотометрі СФ-46 в діапазоні довжин хвиль 190–330 нм. Для здійснення дослідження використано кварцові кювети з товщиною шару  $l=1$  см. Отримані спектри надані на рис. 1,2.

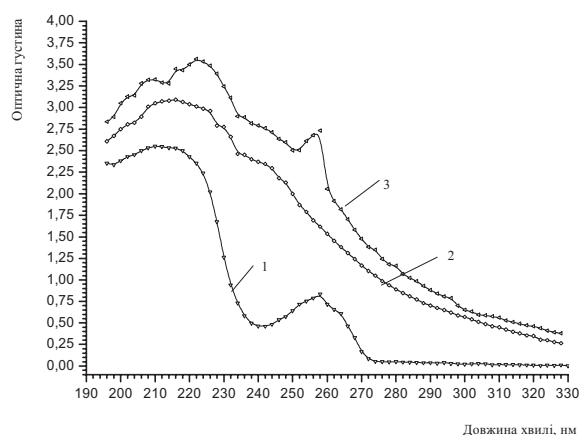


Рис. 1. УФ-спектр водних розчинів аспартаму (1), МФК (2) та асоціату (3),  $\rho\text{H}=5$ ,  $C=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l=1$  см

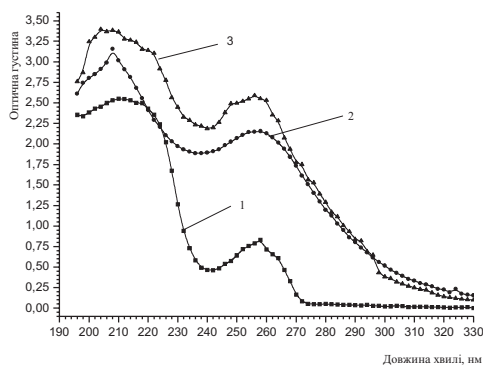
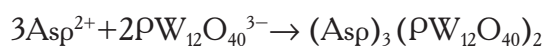
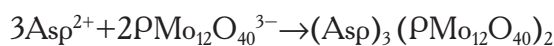


Рис. 2. УФ-спектр водних розчинів аспартату (1), ВФК (2) та асоціату (3),  $\rho\text{H}=5$ ,  $C=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l=1$  см

Збереження смуг поглинання аспартату та ГПА на спектрах асоціатів свідчить про незмінність хромофорної системи в ході реакції, а також про іонно-асоціативний характер зв'язку у молекулі отриманої сполуки.

Реакції взаємодії між гетерополіаніонами 12-молібдофосфатної (МФК), 12-вольфрамфосфатної (ВФК) гетерополікислот і підсолоджувачем протікають стехіометрично у водному середовищі при  $\rho\text{H}=5,0$ .

При здійсненні попередніх досліджень спектроскопічним і електрохімічним методами встановлено, що співвідношення реагуючих макрочасток  $[\text{Asp}^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$  та  $[\text{Asp}^{2+}]:[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$  складає 3:2.



Отримані малорозчинні сполуки відповідають вимогам, що висуваються до ЕАР (постійність складу, мала розчинність у воді, висока розчинність у органічних розчинниках), а тому можуть бути використані як ЕАР для розробки іонселективних електродів, оборотних до органічного катіона підсолоджувача аспартам.

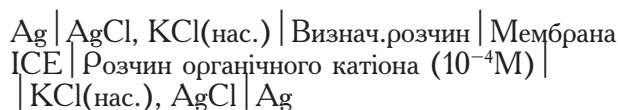
Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани для ІСЕ синтезовано за відомою методикою [16]. Як електродноактивні речовини (ЕАР) використовували попередньо отримані асоціати аспартату з МФК та ВФК.

Для синтезу мембрани іонселективного електрода брали 0,4500 г полівінілхлориду та змішували його з 4,5 мл циклогексанону (розчинник ПВХ) при температурі 35–40°C і при безперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Окремо до 1,1 мл мембранного розчинника-пластифікатора (дибутилфталат) додавали 0,01 г ЕАР і перемішували до гомогенного стану. Отримані розчини змішували при нагріванні, після повного розчинення компонентів суміші її перенесли в чашку Петрі діаметром 55 мм та витримували

ли у витяжній шафі до повного випаровування розчинника (циклогексанон). В результаті отримують гомогенну еластичну плівку з вмістом компонентів в мас. %: ЕАР – 0,62; дибутилфталат (ДФФ) – 71,42; полівінілхлорид – 27,96.

За аналогічною методикою було синтезовано пластифіковані мембрани з використанням як розчинника пластифікатора діоктилфталату (ДОФ) та трикрезилфосфату (ТКФ).

Перед використанням ІСЕ вимочено у розчинах органічного катіона аспартату з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту визначуваної речовини. Для отримання електродних характеристик використовували наступну електрохімічну комірку:



Встановлено, що залежність електрорушійної сили від логарифму концентрації аспартату для мембрани лежить в інтервалі концентрацій  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Нахил градувального графіка близький до теоретичного для двозарядного катіона.

Було вивчено вплив різних чинників на характеристики даного електрода:

- величина  $\rho\text{H}$  досліджуваного розчину;
- природа розчинника-пластифікатора для мембрани;
- природа ЕАР та її кількісний вміст у мембрані.

Результати визначення впливу величини  $\rho\text{H}$  досліджуваного розчину на нахил електродної функції та інтервал лінійності концентрацій наведено у табл. 1.

Основні електродні характеристики розроблених ІСЕ з мембранами на основі аспартату залежно від природи мембранного розчинника-пластифікатора, складу ЕАР та її кількісного вмісту в мембрані, наведено в табл. 2.

Аналіз отриманих експериментальних даних засвідчив, що оптимальні електродні характеристики ІСЕ досягаються за вмісту ЕАР у гомогенній мембрані на рівні 0,01 г, кислотності середовища, що збігається з оптимальним  $\rho\text{H}$  роботи розроблених електродів ( $\rho\text{H}=5$ ) та при використанні трикрезилфосфату як розчинника-пластифікатора (рис. 3).

Для отриманого електрода час відгуку складає 40–50 с за концентрацій  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  моль/л і зменшується до 10–20 с за концентрацій  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  моль/л. Експериментально також визначено, що оптимальний час вимочування електрода у розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту досліджуваної речовини, складає 10 хв.

Авторами здійснено дослідження на модель-

Залежність електродних характеристик ІСЕ від рН розчину

Характеристики електроду (Asp) <sub>3</sub> (PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	рН					
	3	4	5	6	7	8
S, мВ	11±2	28±2	27±2	29±2	12±1	8±2
Інтервал лінійності, моль/л	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-4</sup>
C <sub>min</sub> , моль/л	1·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>
Характеристики електроду (Asp) <sub>3</sub> (PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	рН					
	3	4	5	6	7	8
S, мВ	20±2	23±2	29±2	28±2	20±2	12±2
Інтервал лінійності, моль/л	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1·10 <sup>-3</sup>
C <sub>min</sub> , моль/л	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup>

Таблиця 2

Вплив різних чинників на характеристики отриманого електроду, рН=5

Пластифікатор	Склад ЕАР	Вміст ЕАР у мембрані, г	S, мВ/р	Інтервал лінійності, моль/л	C <sub>min</sub> , моль/л	Час життя, доба
ДБФ	(Asp) <sub>3</sub> (PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	m=0,005	25	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	40–45
		m=0,010	27	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	50–60
	(Asp) <sub>3</sub> (PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	m=0,005	24	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	30–40
		m=0,010	22	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	50–55
ДОФ	(Asp) <sub>3</sub> (PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	m=0,005	34	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	40–45
		m=0,010	29	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	30–35
	(Asp) <sub>3</sub> (PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	m=0,005	19	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	35–40
		m=0,010	24	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	40–45
ТКФ	(Asp) <sub>3</sub> (PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	m=0,005	29	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	10–15
		m=0,010	29	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	4–5
	(Asp) <sub>3</sub> (PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>2</sub>	m=0,005	29	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	10–20
		m=0,010	28	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	10–15

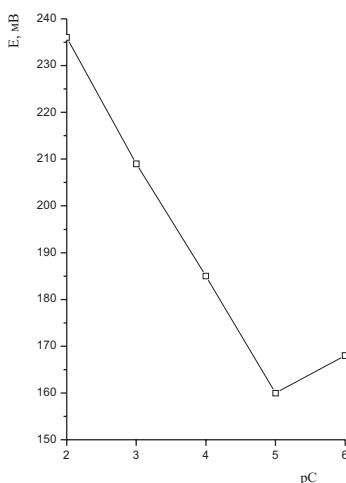


Рис. 3. Графічна залежність потенціалу іонселективного електроду від логарифму концентрації аспартаму E=f(pC) (рН 5,0)

них розчинах та встановлено, що при n=7, R=0,95 результати визначення аспартаму за розробленою

методикою є відтворюваними (S<sub>r</sub>=0,01, x±d=10,15±0,1)

Було досліджено можливість використання розробленого іонселективного електроду з ЕАР на основі органічного катіона аспартаму і ГПА 12—молібдофосфатної та 12—вольфрамфосфатної гетерополексилот в аналізі безалкогольних напоїв та розроблено методику потенціометричного визначення аспартаму в безалкогольному газоподібному напої «Fantasia Лимонад» (виробник ГП «Малбі»).

Методика прямого потенціометричного визначення аспартаму в безалкогольному газоподібному напої «Fantasy Лимонад»

Газований безалкогольний напій містить у своєму складі воду питну підготовлену, діоксид карбону, кислоту лимонну, ідентичний натуральному ароматизатор «Лимонад» та суміш підсолоджувачів: аспартам, сахарин, цикламат і калій ацесульфам.

Приготування робочого розчину виконується наступним чином: аліквоту напою 25,0 мл дегазували, підкисляли розчином HCl<sub>розв</sub> до рН=5 та переносили у мірну колбу.

Паралельно готували серію модельних розчинів. Для цього наважку аспартаму 0,0735 г переносили у мірну колбу на 25,0 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Концентрація отриманого розчину підсолоджувача складає 0,01 моль/л. Після цього з приготованого розчину методом розведення готували серію модельних розчинів аспартаму у межах концентрацій  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л та отримували електродну характеристику розробленого ІСЕ для даної серії.

Після ретельного перемішування робочий розчин переносили до електрохімічної комірки з системою електродів: індикаторний – іонселективний електрод, оборотний до органічного катіона аспартаму та хлоридосрібний – електрод порівняння. За допомогою іономера І-130 вимірювали електрорушійну силу визначуваного розчину, потім графічно визначали концентрацію аспартаму в даному зразку. За результатами потенціометричного визначення аспартаму в газованийому напої, його вміст повинен складати 0,104 г аспартаму на 100 мл даного продукту.

Оскільки в реальному зразку окрім аспартаму містяться й інші підсолоджувачі, авторами було здійснено визначення коефіцієнтів селективності ІСЕ у присутності сахарину, цикламату та калію ацесульфаму.

Потенціометричні коефіцієнти селективності ІСЕ визначено методом змішаних розчинів [14] і розраховано за формулою:

$$K_{i/j}^{\text{pot}} = \frac{a_i}{a_j}$$

Величину  $a_i$  знайдено за точкою на експериментальній кривій (рис. 4).

Було визначено селективність ІСЕ на ОК аспартаму відносно іонів підсолоджувачів (цикламат, ацесульфам К, сахарин) і встановлено, що коефіцієнти селективності дорівнюють відповідно  $K_{i/j}^{\text{pot}}=0,013$ ; 0,128; 0,128. Коефіцієнти селективності відносно неорганічних катіонів наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Потенціометричні коефіцієнти селективності  $K_{i/j}^{\text{pot}}$  ІСЕ оборотного до ОК аспартаму (і – визначуваний катіон, j – заважаючий катіон)

ОК, що заважає	Натрій	Амоній	Барій	Магній
$K_{i/j}^{\text{pot}}$	0,002	0,023	0,012	0,013

Отримані дані свідчать про те, що зазначені катіони суттєво не заважають, тому в їх присутності можна здійснити іонометричні дослідження.

Методика визначення аспартаму у шипучому вітамінізованому напої «Наас».

Для приготування робочого розчину зважували 2 таблетки шипучого напою (вміст аспартаму в одній таблетці складає 50 мг). Після зважуван-

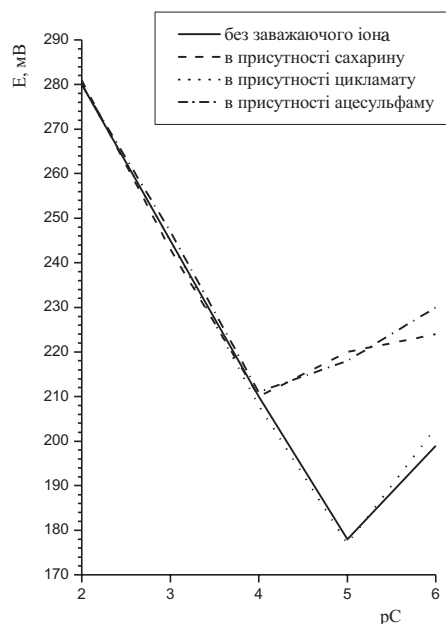


Рис. 4. Електродна характеристика ІСЕ оборотного до органічного катіона аспартаму в присутності заважаючих іонів

ня аналізований зразок розчиняли у невеликій кількості дистильованої води, отриманий розчин кількісно переносили в колбу на 200,0 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Для визначення вмісту підсолоджувача в зразку відбирали аліквоту робочого розчину 25,0 мл.

Паралельно готували серію модельних розчинів. Для цього наважку аспартаму 0,0735 г переносили у мірну колбу на 25,0 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Концентрація отриманого розчину підсолоджувача складає 0,01 моль/л. Після цього з приготованого розчину методом розведення готували серію модельних розчинів аспартаму у межах концентрацій  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л та отримували електродну характеристику розробленого ІСЕ для даної серії.

Після ретельного перемішування робочий розчин переносили до електрохімічної комірки з системою електродів: індикаторний – іонселективний електрод, оборотний до органічного катіона аспартаму та хлоридосрібний – електрод порівняння. За допомогою іономера І-130 вимірювали електрорушійну силу визначуваного розчину, потім графічно визначали концентрацію аспартаму в даному зразку, після чого розраховували масовий вміст підсолоджувача в зразку. За результатами визначення його вміст знаходиться в межах 12,4–12,6 мг, що співпадає з теоретично розрахованими даними. Авторами здійснено дослідження на модельних розчинах, які дають можливість стверджувати, що результати потенціометричного визначення аспартаму у вітамінізованому шипучому напої є відтворюваними при  $n=7$ ,  $P=0,95$  ( $S_r=0,01$ ,  $x \pm d=12,57 \pm 0,18$ ).

Отже, запропонована нами методика прямого потенціометричного визначення аспартаму в промислових зразках вирізняється чутливістю, селективністю, простотою та дозволяє експресно здійснювати контроль кількісного вмісту підсолонкувача в харчовій продукції.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дорохович А.Н., Яременко О.М., Дорохович В.В. Синтетические подсластители, их преимущества и недостатки применения при производстве кондитерских изделий // Продукты и ингредиенты. — 2007. — № 3. — С.48-52.
2. Determination of aspartame by ion chromatography with electrochemical integrated amperometric detection / Feng Qu, Zhu-Hua Qi, Ke-Na Liu, Shi-Fen Mou // J. of Chromatography. — 1999. — Vol.850. — № 2. — P.277-281.
3. ГОСТ Р 50502-93 Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия. — Введ. 18.02.93. — М.: Изд-во стандартов. — 8 с.
4. K. Nantachit, S. Putiyanan, P. Phoowiang Identification and determination methods of synthetic sweetener, aspartame // KMJTL Sci. J. — 2008. — Vol.8. — № 2. — P.32-39.
5. A biosensor based on graphite epoxy composite electrode for aspartame and ethanol detection / Anik Kirgыз X., Oda-ci D., Timur S., Merkoci A., Alegret S., Be\_yn N., Telefoncu A. // Analytica Chimica Acta. — 2006. — Vol. 570. — № 2. — P. 165-169.
6. Capitan-Vallvey L.F., Valencia M.C., Arana Nicolas E. Flow-through spectrophotometric sensor for the determination of aspartame in low-calorie and dietary products // Analytical Sciences. — 2004. — Vol.20. — № 5. — P.1437-1442.
7. Armenta S., Garrigues S., Miguel de la Guardia. FTIR determination of aspartame and acesulfame-K in tabletop sweeteners // J. Agric. Food Chem. — 2004. — Vol.52. — P.7798-7803.
8. Dattatreya B.S., Usha D.V., Susheelamma N.S. Aspartame: studies on UV spectral characteristics // International J. of Food Science and Technology. — 2003. — Vol.38. — P.767-775.
9. Oi-Wah Lau, Shiu-Fai Luk, Wai-Ming Chan. Spectrophotometric determination of aspartame in soft drinks with ninhydrin as reagent // Analyst. — 1988. — Vol.113. — P.765-768.
10. Hamano T., Mitsuhashi Y., Yamamoto S. Enzymic method for the spectrophotometric determination of aspartame in beverages // Analyst. — 1990. — Vol.115. — P.435-438.
11. Балаховский И.С. Определение суммарного количества аминокислот в крови и других биологических жидкостях // Лаб. дело. — 1977. — № 4. — С.213—216.
12. Половодова Н.В. Разработка спектрофотометрической методики определения кислоты аспарагиновой на основе реакции с нингидрином // Молодежная наука Прикамье — 2002: Тез. докл. обл. науч. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов, Пермь, 6—9 декабря 2002 г. — Пермь, 2002. — С.162.
13. Пахомов В.П., Максимова Т.В., Никулина И.Н. Стандартизация рогов и пантов северного оленя. 1. Количественное определение нингидринактивных веществ в порошке рогов северного оленя // Хим.-фарм. журн. — 1997. — Т.31. — № 4. — С.53—54.
14. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. — М.: Госхимиздат, 1962. — 305 с.
15. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук / В.І. Ткач, Н.І. Карандеева, Л.П. Циганок, А.Б. Вишнікін. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. — 184 с.
16. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. — Л.: Химия, 1980. — 240 с.

Надійшла до редакції 23.11.2011