——— ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ ——

УДК 543.253:541.128.13

IN SITU ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТ В СОКАХ И ФРУКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ЗОЛОТО–ПАЛЛАДИЙ

© 2021 г. Л. Г. Шайдарова^{а, *}, И. А. Челнокова^а, Ю. А. Лексина^а, А. В. Гедмина^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 22.07.2020 г. После доработки 03.09.2020 г. Принята к публикации 18.09.2020 г.

Разработан способ селективного и чувствительного вольтамперометрического определения аскорбиновой и щавелевой кислот. В качестве детектора использовали планарный электрод, модифицированный биметаллической системой золото—палладий и проявляющий каталитическую активность при электроокислении рассматриваемых органических кислот. Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 400—500 мВ. Предложенный способ позволяет проводить *in situ*-определение методом вольтамперометрии аскорбиновой и щавелевой кислот в цитрусах и апельсиновых соках без пробоподготовки образца. Результаты вольтамперометрического определения сопоставимы с данными иодометрического и перманганатометрического титрования — рекомендованных методов анализа фруктовых соков.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, биметаллическая система золото-палладий, планарный электрод, вольтамперометрическое определение аскорбиновой и щавелевой кислот, анализ *in situ*.

DOI: 10.31857/S0044450221030087

Производство фруктовых соков является одной из самой быстрорастущих отраслей мировой индустрии напитков. Широко потребляемые фруктовые соки — важная часть рациона человека; они стали очень популярными благодаря их полезным свойствам [1]. В связи с высоким спросом на фруктовые соки растет вероятность фальсификации этого продукта, что негативно влияет на потребителя и производителя.

На сегодняшний день наиболее часто используемые методы выявления случаев фальсификации фруктовых соков основаны на количественном определении ряда соединений. Так, в качестве маркеров для установления подлинности фруктовых соков используют аскорбиновую и щавелевую кислоты [2].

Аскорбиновая кислота (**AK**) — один из основных антиоксидантов, широко используется в фармацевтической, химической, косметической и пищевой отраслях [3, 4]. Аскорбиновая кислота играет важную роль в биосинтезе коллагена, абсорбции железа, активации иммунного ответа и участвует в заживлении ран и остеогенезе [5]. Тем не менее избыток АК может вызвать раздражение

желудочно-кишечного тракта [6]. В некоторых случаях чрезмерное количество АК может привести к торможению естественных процессов, происходящих в пищевых продуктах и способствовать ухудшению вкуса. Аскорбиновая кислота — неустойчивое вещество, она легко разлагается ферментами и кислородом воздуха. Ее окисление может быть ускорено за счет нагрева, присутствия катионов легких и тяжелых металлов [7]. Именно поэтому содержание АК в продуктах питания и напитках представляет собой показатель их качества, который необходимо тщательно контролировать в процессе производства и при хранении фруктовых напитков.

Щавелевая кислота (ЩК) является метаболитом окисления АК, фенола и других ароматических соединений — пестицидов, гербицидов и фунгицидов. Потребление большого количества растворимого оксалата может увеличить риск развития камней в почках у восприимчивых людей, поэтому важно выявлять продукты с высоким содержанием оксалатов и, по возможности, снижать его путем предварительной обработки [8].

Для количественного определения АК и ШК используют титриметрические [9, 10], спектральные [11, 12] и хроматографические методы [13, 14]. Недостаток титриметрии и спектрофотометрии низкие чувствительность и селективность, а хроматографические методы являются сложными в исполнении, длительными и дорогостоящими. Разработка простого, экспрессного метода определения АК и ШК остается актуальной задачей. Альтернативным методом определения органических соединений является вольтамперометрия с использованием химически модифицированных электродов. Для этого метода характерны высокая чувствительность, экспрессность, невысокая стоимость оборудования и простота в его эксплуатации.

Анализ фруктовых соков осложняется тем, что они содержат большое число компонентов, которые могут мешать идентификации. Требование современной пищевой промышленности к методам анализа напитков и продуктов питания — возможность проводить анализ в одну стадию без привлечения пробоподготовки и дополнительных методов. Однако *in situ* определение АК и ЩК титриметрическими и спектрометрическими методами включает сложную пробоподготовку отделение пробы от исходной матрицы с последующим разбавлением и применением антиоксидантных агентов (например, метафосфорной кислоты). Использование вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (ХМЭ) для этих целей позволяет исключить указанный недостаток. Например, предложен [4] сенсор на основе углеродного планарного электрода, покрытого нановолокнистой мембраной из нейлона-6, для *in situ* определения АК в разных видах фруктов.

В настоящей работе оценена возможность использования каталитического отклика электрода, модифицированного биметаллической системой золото—палладий (Au—Pd), для вольтамперометрического определения в режиме *in situ* AK и ЩК в цитрусах и апельсиновых соках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические вольтамперограммы (**ЦВА**) регистрировали с помощью бипотенциостата Drop-Sens μ STAT400 (Испания) с электрохимической ячейкой объемом 10 мл, содержащей планарный электрод (**ПЭ**) фирмы "DropSens" (Испания), на поверхности которого размещены один или два рабочих электрода с площадью поверхности 0.1 см², вспомогательный электрод из углеродной пасты и электрод сравнения из серебряной пасты. Вольтамперограммы регистрировали при скорости наложения потенциала (v) 10–100 мВ/с.

Поверхность рабочих электродов модифицировали электроосажденными частицами золота, паллалия и биметаллической системой на их основе (Au-Pd). Потенциостатическое электроосаждение частиц металлов и биметаллов проводили путем варьирования потенциала электролиза (E_2) и времени электролиза (t_2) . Электроосаждение металлов на поверхности планарных электродов проводили из растворов, содержащих тетрахлорозолотую кислоту (HAuCI₄) х. ч. (Aldrich, Германия) и хлорид палладия (PdCl₂) х. ч. (Экофарм, Россия), электроосажление биметаллической системы - из раствора, содержащего тетрахлорозолотую кислоту и хлорид палладия в равных соотношениях. Растворы этих соединений готовили растворением их точных навесок.

Растворы АК и ЩК готовили по точным навескам реактивов х. ч. (Экофарм, Россия). Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного раствора непосредственно перед измерениями. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М H₂SO₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроокисление аскорбиновой и щавелевой кислот на немодифицированном планарном углеродном электроде. При окислении ЩК на ПЭ на фоне 0.1 М H_2SO_4 максимумы тока не наблюдаются в рассматриваемой области потенциалов от 0.00 до 1.20 В, в то время как стандартный потенциал для редокс-системы $2CO_2 + 2H^+/H_2C_2O_4$ равен –0.49 В [15]. Аскорбиновая кислота окисляется на углеродных электродах необратимо при $E_{\rm п}$ 0.75 В с потерей двух электронов и двух протонов и превращается в дегидроаскорбиновую кислоту. Схему электрохимической реакции обычно представляют следующим образом [16]:



Схема 1. Электроокисление аскорбиновой кислоты.

Зависимость анодного тока от концентрации АК линейна в интервале $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ М. Модификация поверхности электрода является одним из способов повышения чувствительности и селективности вольтамперометрического определения органических соединений.

Электрокаталитическое окисление аскорбиновой и щавелевой кислот на планарных электродах, модифицированных частицами Au, Pd и системой Au–Pd. Золото и платиновые металлы являются наиболее распространенными катализаторами многих электрохимических реакций. Ранее установлена возможность чувствительного вольтамперометрического определения АК [17] и ЩК [18] на стеклоуглеродном электроде, модифицированном частицами палладия. В связи с этим золото и палладий выбрали в качестве модификаторов ПЭ.

При нанесении частиц палладия и золота на поверхность ПЭ также проявляются их каталитические свойства по отношению к рассматриваемым органическим кислотам. Например, на анодных ветвях ЦВА, полученных при окислении АК (рис. 1a) или ЩК (рис. 1в) на Pd–ПЭ, наблюдается один пик при $E_{\rm n}\,0.20$ и 0.70 В соответственно. Высота пиков в несколько раз превышает высоту пика окисления модификатора и растет с увеличением концентрации аналитов (рис. 1в, 1г). По значению углового коэффициента $tg\beta = \Delta lgI/\Delta lgv$ (коэффициент Семерано) установили, что электрохимический процесс осложнен химической реакцией (tg β = 0.31 для АК и 0.37 для ЩК) [19]. Таким образом, электроокисление АК и ШК на этом ХМЭ является каталитическим процессом, который проявляется в уменьшении перенапряжения и увеличении тока окисления субстрата (табл. 1).

При использовании электрода Au–ПЭ также установлено уменьшение перенапряжения и увеличение тока окисления AK и ЩK. Вольт-амперные характеристики электроокисления AK и ЩK на XMЭ представлены в табл. 1. По разности формальных потенциалов окисления органического соединения на XMЭ ($E_{\rm kar}$) и стеклоуглеродном электроде ($E_{\rm S}$) оценивали катализ по потенциалу. Отношение каталитического тока окисления органического соединения на XMЭ ($I_{\rm kar}$) к току окисления модификатора ($I_{\rm Mod}$) $I_{\rm kar}/I_{\rm Mod}$ использовали для оценки каталитической активности модификатора.

Осаждение благородных металлов в виде биметаллических систем часто приводит к улучшению их каталитических свойств [20]. Установлено, что при электроокислении АК и ЩК в кислой среде на ХМЭ с бинарной системой Au—Pd каталитические токи выше, чем на ХМЭ с осадками индивидуальных металлов, а в случае ЩК наблюдается значительный рост каталитического эффекта (табл. 1).

По сравнению с немодифицированными электродами достигнуто значительное уменьшение потенциала окисления органических соединений (табл. 1). При этом окисление АК и ЩК на электроде с частицами Au регистрируется при E0.10 и 0.50 B, с частицами Pd — при E 0.30 и 0.80 B, а на электроде с биметаллической системой Au—Pd при E 0.10 и 0.50 B соответственно (рис. 2). Разность потенциалов пиков окисления AK и ЩК при их совместном присутствии составляет 400— 500 мB, что указывает на возможность их селек-



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на планарном электроде с частицами палладия в отсутствие (1) и в присутствии (2) аскорбиновой (а) и щавелевой кислоты (в) ($c = 5 \times 10^{-3}$ M) на фоне 0.1 M H₂SO₄; на вставках – зависимости I от *c* для аскорбиновой (б) и щавелевой кислоты (г).

тивного определения с высокой чувствительностью по одной вольтамперограмме.

Вольтамперометрическое определение АК и ЩК на планарных электродах, модифицированных бинарной системой Au–Pd. Разработаны способы вольтамперометрического определения АК и ЩК на рассматриваемых модифицированных электродах. Концентрацию определяемых органических соединений находили по градуировочным графикам. Интервалы линейных зависимостей каталитического тока от концентрации аналитов и уравнения регрессии для этих зависимостей приведены в табл. 2. Как видно, зависимости регистрируемого на ХМЭ тока от концентрации аналитов линейны в широких диапазонах. Полученные результаты показывают, что использование ХМЭ с электрока-

Таблица 1. Вольт-амперные характеристики электроокисления аскорбиновой и щавелевой кислот ($c = 5 \times 10^{-3}$ M) на химически модифицированных электродах

Модификатор	$E_{\rm мод}, { m B}$	$E_{\text{KAT}}, \mathbf{B}$	$I_{\rm кат}$, мкА	$I_{\rm кат}/I_{\rm мод}$				
Аскорбиновая кислота, $E_{\rm S} = 0.75 \ {\rm B}$								
Pd	0.30	0.30	32	10				
Au	0.10	0.10	69	23				
Au–Pd	0.10	0.10	75	24				
Щавелевая кислота, $E_{\rm S}$ > 1.20 В								
Pd	0.70	0.80	58	4				
Au	0.50	0.50	33	3				
Au-Pd	0.50	0.50	62	21				

талическими свойствами приводит к снижению нижней границы определяемых содержаний ($c_{\rm H}$) на один-три порядка (табл. 2) по сравнению с немодифицированным электродом, для которого, как отмечалось выше для AK, $c_{\rm H} = 1 \times 10^{-5}$ M.

Установлено, что для ХМЭ на основе биметаллической системы Au–Pd характерна высокая воспроизводимость аналитического сигнала. Рассчитанные значения s_r для токов окисления AK и ЩК не превышают 5.0% (n = 20, $c = 5 \times 10^{-3}$ M). Стабильность каталитического отклика этого ХМЭ сохраняется в течение двух недель.



Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем АК и ЩК ($c = 5 \times 10^{-3}$ M), на планарном электроде с электроосажденными частицами Au, Pd и биметаллической системой Au–Pd на фоне 0.1 M H₂SO₄.

Разработанный электрод с биметаллической системой Au—Pd отличается простотой изготовления и характеризуется достаточно высокой чувствительностью в широком диапазоне концентраций по сравнению с описанными ранее электродами (табл. 3), поэтому его выбрали для определения АК и ЩК в реальных образцах.

Определение АК и ЩК на планарных электродах, модифицированных бинарной системой Au-Pd, в реальных образцах. Установлено, что использование планарного модифицированного Au-Pd-электрода позволяет проводить in situ вольтамперометрческое определение АК и ШК непосредственно в апельсинах, мандаринах и соках. Предварительно в кожуре фруктов делали срез ножом глубиной ~2 см, электрод вводили в плод и регистрировали вольтамперограмму (рис. 3). Свежевыжатые соки анализировали без пробоподготовки. погружая электрод непосредственно в сок. При анализе коммерческих соков, которые содержат фруктовую мякоть, предварительно проводили центрифугирование для получения прозрачных растворов. Концентрацию АК и ШК находили по градуировочному графику. Присутствующие другие органические кислоты (аконитовая, адипиновая, бензойная, лимонная, малоновая, янтарная, винная, яблочная, хинная, хлорогеновая) электрохимически не активны в рассматриваемых условиях, поэтому не мешают определению.

Результаты вольтамперометрического определения АК и ЩК сопоставили с данными иодометрического и перманганатометрического титрования. Полученные результаты представлены в табл. 4 и 5. Анализ результатов по *F*- и *t*-критериям показал, что методы равноточны ($F_{\text{pacy}} < F_{\text{табл}}$), а расхождение между средними результатами незначимо ($t_{\text{pacy}} < t_{\text{табл}}$), т.е. предлагаемый метод является правильным.

* * *

Таким образом, разработанный вольтамперометрический способ позволяет определять АК и ЩК во фруктах и прозрачных соках с высокими чувствительностью и селективностью, не требует пробоподготовки образца, применения сложного дорогостоящего оборудования, участия высококвалифицированного персонала, больших затрат труда и времени. Использование модифицированного электрода позволяет проводить анализ в режиме *in situ*, что обеспечивает экспрессность, сокращает расход реагентов, так как не используется фоновый электролит. Предлагаемый химический сенсор может быть встроен в технологическую линию для контроля и регулирования качественных показателей фруктовых соков.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Ка-

265

Таблица 2. Аналитические характеристики вольтамперометрического определения аскорбиновой и щавелевой кислот на планарном электроде с электроосажденными частицами Au, Pd и биметаллической системой Au–Pd на фоне 0.1 М H₂SO₄

Электрод	Аналит	Диапазон концентраций М	Уравнение $\lg I = a + b \lg c$	R	
		Kondentpudini, M	а	b	
Аи–ДПЭ	Аскорбиновая кислота	$5.0 \times 10^{-7} - 5.0 \times 10^{-3}$	3.89 ± 0.09	0.85 ± 0.02	0.995
	Щавелевая кислота	$5.0 \times 10^{-7} - 5.0 \times 10^{-3}$	2.70 ± 0.07	0.48 ± 0.02	0.996
Рd-ДПЭ	Аскорбиновая кислота	$5.0 \times 10^{-6} - 5.0 \times 10^{-3}$	3.81 ± 0.09	0.84 ± 0.03	0.998
	Щавелевая кислота	$5.0 \times 10^{-7} - 5.0 \times 10^{-3}$	2.87 ± 0.08	0.46 ± 0.02	0.998
Аи-Рd-ДПЭ	Аскорбиновая кислота	$1.0 \times 10^{-8} - 5.0 \times 10^{-3}$	2.43 ± 0.02	0.37 ± 0.01	0.998
	Щавелевая кислота	$5.0 \times 10^{-8} - 5.0 \times 10^{-3}$	2.48 ± 0.02	0.30 ± 0.01	0.998

Таблица 3. Аналитические характеристики различных электродов по отношению к аскорбиновой и щавелевой кислотам при вольтамперометрическом и амперометрическом определении

Аналит	Электрод	Метод	Диапазон линейности, М	Литература
AK	Pt	BA	$8.3 \times 10^{-2} - 1.67 \times 10^{-3}$	[7]
	<i>р</i> -Фенилендиамин-СУЭ	АМП	$5.0 \times 10^{-6} - 4.5 \times 10^{-5}$	[21]
	Нановолокна Нейлон-6–ПЭ	АМП	$5.68 \times 10^{-5} - 7.39 \times 10^{-3}$	[4]
	Au—Pd–ПЭ	BA	$1.0 \times 10^{-8} - 5.0 \times 10^{-3}$	Данная работа
ЩК	Pd-композит из углеродных нановолокон	BA	$2 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-2},$ $1.3 \times 10^{-2} - 4.5 \times 10^{-2}$	[22]
	МУНТ-СУЭ	BA	$5.0 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-2}$	[23]
	Pt	АМП	$\begin{array}{l} 1.14 \times 10^{-6} - 3.43 \times 10^{-4}, \\ 3.43 \times 10^{-4} - 5.49 \times 10^{-4} \end{array}$	[24]
	Au—Pd–ПЭ	BA	$5.0 \times 10^{-8} - 5.0 \times 10^{-3}$	Данная работа

Обозначения: ВА – вольтамперометрия, АМП – амперометрия. МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки, СУЭ – стеклоуглеродный электрод.

Таблица	4. Результаты	(мг/л) о	определения	аскорб	биновой	кислоты	в апельси	иновых	соках и	цитрусах	методами
иодометр	оического тит	рования	и вольтампер	ометр	ии на Аџ	ı—Pd план	нарном эл	тектродо	e		

Объект анализа	Метод І*	Метод II*	F _{pacy}	t _{расч}
Апельсиновый сок "Фруктовый сад"	337 ± 14	343 ± 13	0.98	0.77
Апельсиновый сок "Добрый"	354 ± 18	350 ± 14	1.60	0.43
Апельсиновый сок "Global Village"	330 ± 8	337 ± 8	0.87	1.39
Апельсины	558 ± 28	573 ± 23	1.48	1.01
Мандарины	224 ± 13	209 ± 8	2.59	2.32
Свежевыжатый сок апельсина	560 ± 29	570 ± 21	1.50	1.03
Свежевыжатый сок мандарина	230 ± 15	220 ± 7	2.48	2.21

* Метод I – вольтамперометрия на электроде Au-Pd-ПЭ в условиях ЦВА; метод II – йодометрическое титрование.



Рис. 3. *In situ* определение аскорбиновой кислоты методом вольтамперометрии в апельсине (а) и свежевыжатом апельсиновом соке (б).

Таблица 5. Результаты (мг/л) определения щавелевой кислоты в апельсиновых соках методами перманганатометрического титрования и вольтамперометрии на электроде Au–Pd–ПЭ в условиях циклической вольтамперометрии ($n = 6, P = 0.95, t_{\text{табл}} = 2.57, F_{\text{табл}} = 5.05$)

Объект анализа	Аналит	Метод I*	Метод III*	$F_{\rm pacy}$	t _{pacy}
Апельсиновый сок "Фруктовый сад"	ЩК	2.8 ± 0.2	3.1 ± 0.2	1.23	2.27
Апельсиновый сок "Добрый"	ЩК	2.2 ± 0.2	2.3 ± 0.2	1.74	0.34
Апельсиновый сок "Global Village"	ЩК	2.5 ± 0.2	2.7 ± 0.2	0.60	1.14

* Метод I — вольтамперометрия на электроде Au-Pd-ПЭ в условиях ЦВА; метод III — перманганатометрическое титрование.

занского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jandric Z., Roberts D., Rathor M.N., Abrahim A., Islam M., Cannavan A. Assessment of fruit juice authenticity using UPLC–QToF MS: A metabolomics approach // Food Chem. 2014. V. 148. P. 7.
- 2. *Ehling S., Cole S.* Analysis of organic acids in fruit juices by liquid chromatography-mass spectrometry: an enhanced tool for authenticity testing // J. Agric. Food Chem. 2011. V. 59. P. 2229.
- 3. Sorice A., Guerriero E., Capone F., Colonna G., Castello G., Costantini S. Ascorbic acid: its role in immune system and chronic inflammation diseases // Mini-Rev. Med. Chem. 2014. V. 14. № 5. P. 444.
- Fuenmayor C.A., Benedetti S., Pellicanò A., Cosio M.S., Mannino S. Direct in situ determination of ascorbic acid in fruits by screen-printed carbon electrodes modified with nylon-6 nanofibers // Electroanalysis. 2014. V. 26. № 4. P. 704.
- Raoof J.B., Ojani R., Beitollahi H. Electrocatalytic determination of ascorbic acid at chemically modified carbon paste electrode with 2, 7-bis (ferrocenyl ethynyl)

fluoren-9-one // Int. J. Electrochem. Sci. 2007. V. 2. N $_{2}$ 7. P. 534.

- 6. *Tomita I.N., Manzoli A., Fertonani F.L., Yamanaka H.* Amperometric biosensor for ascorbic acid // Ecletica Quimica. 2005. V. 30. № 2. P. 37.
- Pisoschi A.M., Danet A.F., Kalinowski S. Ascorbic acid determination in commercial fruit juice samples by cyclic voltammetry // J. Autom. Methods Manag. Chem. 2008. V. 2008. P. 1.
- Savage G.P., Vanhanen L., Mason S.M., Ross A.B. Effect of cooking on the soluble and insoluble oxalate content of some New Zealand foods // J. Food Compos. Anal. 2000. V. 13 P. 201.
- Silva T.L., Aguiar-Oliveira E., Mazalli M.R., Kamimura E.S., Maldonado R.R. Comparison between titrimetric and spectrophotometric methods for quantification of vitamin C // Food Chem. 2017. V. 224. P. 92.
- 10. *Naik V.V., Patil N.S., Aparadh V.T., Karadge B.A.* Methodology in determination of oxalic acid in plant tissue: a comparative approach // J. Global Trends Pharm. Sci. 2014. V. 5. № 2. P. 1662.
- Bazel Y., Riabukhina T., Tirpák J. Spectrophotometric determination of ascorbic acid in foods with the use of vortex-assisted liquid-liquid microextraction // Microchem. J. 2018. V. 143. P. 160.

- Zhai Q.-Z. Determination of trace amount of oxalic acid withzirconium (IV)–(DBS-arsenazo) by spectrophotometry // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 71. P. 332.
- Alam P., Kamal Y.T., Alqasoumi S I., Foudah A.I., Alqarni M.H., Yusufoglu H.S. HPTLC method for simultaneous determination of ascorbic acid and gallic acid biomarker from freeze dry pomegranate juice and herbal formulation // Saudi Pharm. J. 2019. V. 27. № 7. P. 975.
- Schriewer A., Brink M., Gianmoena K., Cadenas C., Hayen H. Oxalic acid quantification in mouse urine and primary mouse hepatocyte cell culture samples by ion exclusion chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. B. 2017. V. 1068–1069. P. 239.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 274 с.
- 16. *Matos R.C., Augelli M.A., Lago C.L., Angnes L.* Flow injection analysis-amperometric determination of ascorbic and uric acids in urine using arrays of gold microelectrode modified by electrodeposition of palladium // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 404. № 1. P. 151.
- 17. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение аскорбиновой кислоты на графитовом электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с электроосажденным палладием // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 6. С. 651.

- Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Гедмина А.В., Будников Г.К., Зиганшина С.А., Можанова А.А., Бухараев А.А. Электроокисление щавелевой кислоты на угольно-пастовом электроде с осажденными наночастицами палладия // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 4. С. 409.
- Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. С. 592.
- 20. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1998. 400 с.
- Olana B.N., Kitte S.A., Soreta T.R. Electrochemical determination of ascorbic acid at p-phenylenediamine film-holes modified glassy carbon electrodes // J. Serb. Chem. Soc. 2015. V. 80. № 9. P. 1161.
- 22. Liu Y., Huang J., Wang D., Hou H., You T. Electrochemical determination of oxalic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofiber modified electrode // Anal. Methods. 2010. V. 2. № 7. P. 855.
- Zheng Y., Yang C., Pu W., Zhang J. Determination of oxalic acid in spinach with carbon nanotubes-modified electrode // Food Chem. 2009. V. 114. P. 1523.
- 24. *Ma L., Zeng Q., Zhang Min, Wang L., Cheng F.* Direct determination of oxalic acid by a bare platinum electrode contrasting a platinum nanoparticles-modified glassy carbon electrode // J. Exp. Nanosci. 2016. 11. № 16. P. 1242.