

УДК 543.55

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДАТЧИК АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ГРАФЕНА/КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdTe

© 2019 г. С. Кучукколбаши^а, З. О. Эрдоган^а, К. Баслак^{а, *}, Д. Согут^а, М. Кус^б

^аОтделение химии, Факультет естественных наук, Университет Сельчук, Конья, 42075 Турция

^бОтделение химической технологии, Технологический факультет, Университет Сельчук, Конья, 42075 Турция

*e-mail: cananbaslak@gmail.com

Поступила в редакцию 19.01.2018 г.

После доработки 15.05.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Квантовые точки (QD) и оксид графена (GO) представляют собой чрезвычайно привлекательные и важные наноматериалы в аналитических приложениях благодаря своим необычным химическим, физическим и электронным свойствам. В настоящей работе получены QD CdTe, имеющие размеры около 3 нм, и исследован новый материал для электрохимического датчика аскорбиновой кислоты с электродом GO/QD CdTe/GC. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) использована для исследования морфологических характеристик QD CdTe, а циклическая вольтамперометрия (CV) и спектроскопия электрохимического импеданса использованы для электрохимических исследований электрода GO/QD CdTe/GC. Благодаря синергии между QD CdTe и GO этот новый датчик на основе электрода QD CdTe/GO/GC проявлял более высокую чувствительность и селективность, чем датчик на основе немодифицированного электрода GC. Обсуждены влияние pH, концентрации буферного раствора, потенциала осаждения, продолжительности осаждения и электроактивных примесей на отклик электрода GO/QD/CdTe/GC как датчика аскорбиновой кислоты. В оптимальных рабочих условиях линейный отклик модифицированного электрода получен в диапазоне концентраций от 32.3 до 500.0 мкМ с пределом обнаружения 6.1 мкМ для аскорбиновой кислоты. В итоге дешевый, надежный и чувствительный модифицированный электрод на основе GO/QD/CdTe/GC успешно применен для определения аскорбиновой кислоты в образцах цитрусовых.

Ключевые слова: квантовые точки, аскорбиновая кислота, химически модифицированные электроды, оксид графена, электрохимический датчик

DOI: 10.1134/S0424857019010055

ВВЕДЕНИЕ

Аскорбиновая кислота (AA), имеющая очень большое значение для биологических реакций, таких как нейтрализация свободных радикалов, ингибирование и устранение рака, обычно встречается в пищевых продуктах, растительных и животных тканях [1].

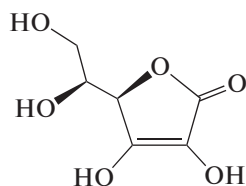


Схема 1. Химическая структура аскорбиновой кислоты (AA).

AA представляет собой антиоксидант, который требуется для роста и регенерации тканей,

функционирования надпочечников и др. Она повышает иммунитет, защищает от гематом и способствует заживлению ран, а также содействует выработке интерферона. Свойства AA в качестве антиоксиданта обеспечивают защиту от окислительного стресса [2, 3]. Благодаря своим свойствам антиоксиданта и регулятора кислотности AA представляет собой один из наиболее важных витаминов. Согласно медицинским исследованиям AA применяют для лечения простуды, психических расстройств, бесплодия, рака и СПИДа. Аскорбиновая кислота содержится в пищевых продуктах, играя значительную роль в качестве поглотителя свободных радикалов в обмене веществ человека. Таким образом, весьма актуальна разработка надежного, селективного и простого метода определения аскорбиновой кислоты.

Для определения аскорбиновой кислоты в различных образцах применяют стандартный [4] и

официальный аналитический метод [5], а также несколько аналитических методов, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография [6, 7], спектрофотометрия [8], флуориметрия [9]. Большинство из этих методов являются трудоемкими, причем для некоторых методов требуется большое число реагентов, которые труднодоступны или дорогостоящи. Некоторые из обычных аналитических методов для определения аскорбиновой кислоты многостадийны и трудозатратны, поэтому требуется разработка простых, чувствительных, надежных и точных методов [10]. Среди этих методов электрохимические методы для определения АА хорошо известны своей простотой, низкой стоимостью и легкостью миниатюризации [11–13]. Анализ некоторых веществ на немодифицированных электродах часто затруднен из-за высокого перенапряжения электрохимического процесса и неудовлетворительной воспроизводимости, и такая ситуация обычно ограничивает применение немодифицированных электродов для непосредственного определения и/или обнаружения некоторых веществ в различных матрицах. По этой причине были предприняты многочисленные попытки применения разнообразных химически модифицированных электродов (СМЕ) [14]. Поскольку непосредственное окисление АА происходит медленно на поверхностях большинства традиционных электродов, очень важно исследование электрокаталитической реакции АА с применением модифицированных электродов. Химически модифицированные электроды наиболее перспективны для исследования фармацевтических или биологических образцов. Одно из наиболее важных свойств СМЕ – их способность катализировать электродный процесс благодаря значительному уменьшению перенапряжения по сравнению с немодифицированным электродом.

Полупроводниковые квантовые точки вызывают широкий интерес для применения в электронных устройствах. Среди квантовых точек QD нанокристалл теллурида кадмия (CdTe) является наиболее привлекательным благодаря своим уникальным зависящим от размера оптическим и электронным свойствам, узкому спектру излучения в видимом диапазоне, широкому диапазону поглощения, хорошей светоустойчивости и высокому квантовому выходу фотолюминесценции (PL). Полупроводниковые QD получают разнообразными методами. Водорастворимые QD могут быть непосредственно синтезированы в водной фазе [15, 16]. Помимо оптических свойств привлекают внимание электронные свойства QD, таких как наноматериалы на основе углерода (углеродные нанотрубки и оксиды графена) [17–20]. Электронные свойства, положение потенциалов пика и оптическая запрещенная зона этих нанокристаллов были исследованы электрохимиче-

скими методами, в частности циклической вольтамперометрией [21]. Таким образом, данные кристаллы могут быть перспективными во многих приложениях, в частности, в электрохимических датчиках.

Графен – двумерный наноматериал на основе углерода – в последние годы привлекает большой интерес исследователей. Его уникальные характеристики, такие как исключительные термические и механические свойства, высокие удельная площадь поверхности и электрохимическая каталитическая активность, обеспечили его широкое применение в электрохимических датчиках и биодатчиках [22]. Учитывая характеристики графена и его превосходные свойства, наноматериалы на основе графена (GO) [23, 24] и химически восстановленный оксид графена (CR-GO) [25] были предложены для обнаружения АА.

В настоящем исследовании для обнаружения АА разработан вольтамперометрический датчик. Датчик изготовлен с применением оксида графена (GO) и квантовых точек CdTe. Электрод GC, модифицированный GO/QD CdTe, показал повышенную скорость переноса электронов по сравнению с немодифицированным GC. Исследованы оптимальные рабочие условия, такие как pH, концентрация буферного раствора, потенциал и продолжительность осаждения, а также факторы работоспособности. GCE, модифицированный GO/QD CdTe, продемонстрировал низкий предел обнаружения, хорошую воспроизводимость и широкий линейный рабочий диапазон. Разработанный датчик применен для обнаружения АА в образцах цитрусовых.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реагенты

Все электрохимические эксперименты проводили, используя аналитическую систему, электрохимический анализатор IVIUM от компании Ivium Technologies (Нидерланды). Была использована трехэлектродная система, содержащая модифицированный GO/QD CdTe стеклоуглеродный электрод в качестве рабочего электрода, насыщенный электрод Ag/AgCl в качестве электрода сравнения и платиновую проволоку в качестве противоелектрода.

Значения pH растворов определяли, используя измеритель pH Orion 410A+ и комбинированный pH электрод ORION. Все водные растворы готовили, используя дистиллированную воду, очищенную с использованием системы Millipore Milli-Q Plus.

Моногидрат дигидрофосфата натрия (99–102%), дигидрат гидрофосфата натрия (99.5%), гексацианоферрат(III) калия ($\geq 99\%$) и тригидрат гексацианоферрата(II) калия ($\geq 99\%$) приобрета-

ли у компании Merck. Аскорбиновую кислоту (99.9%) поставляла компания VWR BDH Prolabo. Стандартный раствор аскорбиновой кислоты получали ежедневно, растворяя аскорбиновую кислоту в дистиллированной воде.

3-Меркаптопропионовую кислоту (МРА, 99%), хлорид кадмия ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$), порошок Те (Те, 99.5%), борогидрид натрия (NaBH_4 , 99.99%) и КОН приобретали у компании Sigma-Aldrich. В качестве растворителя для QD использовали сверхчистую воду Milli-Q (Millipore).

Синтез QD

Синтез QD CdTe осуществляли согласно методу, описанному в работе Piven et al. [26]. Препаратор $\text{Cd}(\text{MPA})_2$ получали, смешивая 1 моль $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ и 2 моль МРА в 200 мл воды. Раствор доводили до pH 12, добавляя 0.1 М КОН. Полученный раствор тиолятного комплекса Cd помещали в трехгорлую колбу. Реакционную смесь в колбе нагревали до 100°C в токе азота в течение 30 мин. 10 мл свежего водного раствора NaHTe получали из NaBH_4 (0.5 ммоль) и порошка Те (0.2 ммоль) в токе азота. Раствор прекурсора вводили в реакционную колбу при интенсивном перемешивании. Реакционную колбу нагревали с обратным холодильником при 100°C . Аликвоты отбирали через различные временные интервалы для исследования роста QD с помощью спектров поглощения и флуоресценции. В заключение QD CdTe осаждали и промывали, используя 2-пропанол. Красноватый порошок сушили при комнатной температуре в течение 24 ч [27].

Изготовление модифицированного электрода

Перед применением электрод на основе стеклоглерода (GC) полировали, используя суспензию 0.05 мМ оксида алюминия. Поверхность электрода обрабатывали последовательно ультразвуком в ацетонитриле и воде в течение приблизительно 2 мин. Оксид графена синтезировали по методу Хаммера [28].

Сначала 5.0 мкл раствора 1.0 мг/мл QD CdTe капали на поверхность электрода GC и сушили при комнатной температуре. Затем 10.0 мкл дисперсии 0.2 мг/мл GO в воде капали на поверхность электрода и сушили при комнатной температуре. Электрод GO/QD CdTe/GC промывали деионизированной водой для удаления несвязанных наночастиц.

Электрохимические измерения

Электрохимическое поведение полученного электрода GO/QD CdTe/GC и немодифицированного электрода GC исследовали методами

циклической вольтамперометрии (CV) и спектроскопии электрохимического импеданса (EIS).

В оптимальных условиях отклик тока электрода GO/QD CdTe/GC измеряли методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии анодного растворения (DPASV). Все измерения осуществляли в 0.1 М фосфатном буферном растворе при pH 6.0 и комнатной температуре.

Анализ образцов

Содержание аскорбиновой кислоты в апельсине и грейпфруте определяли, используя изготовленный датчик аскорбиновой кислоты. Для этой цели натуральный апельсиновый сок и грейпфрутовый сок получали, используя механическую соковыжималку, и фильтровали (5 раз). Затем порцию 200 мкл сока добавляли в 6.0 мл буферного раствора в электрохимической ячейке. Количество аскорбиновой кислоты измеряли методом стандартных добавок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование QD

Размер QD можно регулировать посредством оптических измерений в процессе кипячения с обратным холодильником. Рисунок 1 иллюстрирует спектры поглощения (рис. 1а) и фотолюминесценции (рис. 1б) QD CdTe в водном растворе. Измерения поглощения и флуоресценции осуществляли, используя кварцевую кювету для флуоресценции ($V \times Ш \times Г$: 35.0 мм \times 10.0 мм \times 10.0 мм). Все измерения проводили в воде при комнатной температуре. Пики поглощения наблюдали между 440 и 600 нм (рис. 1а). Согласно спектрам поглощения и флуоресценции, пики в обоих спектрах смещались вправо (красное смещение) при увеличении размером нанокристаллов. В течение реакции соответствующие пики излучения QD смещались от 525 к 630 нм (рис. 1б).

Типичное изображение CdTe, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), представлено на рис. 2. Как видно на изображении ТЕМ, можно оценить форму и размер кристаллов. QD CdTe имеют сферическую форму и слегка уплощены с боков. Полученные кристаллы имеют приблизительно одинаковые размеры, около 3 нм, т.е. являются монодисперсными. Изображение ТЕМ хорошо согласуется с представленными в литературе [29].

Электрохимическое исследование электрода на основе чистого GC и модифицированного GC

Электрохимические свойства поверхности электрода, содержащего немодифицированный GC и GO/QD CdTe/GC, исследовали методами

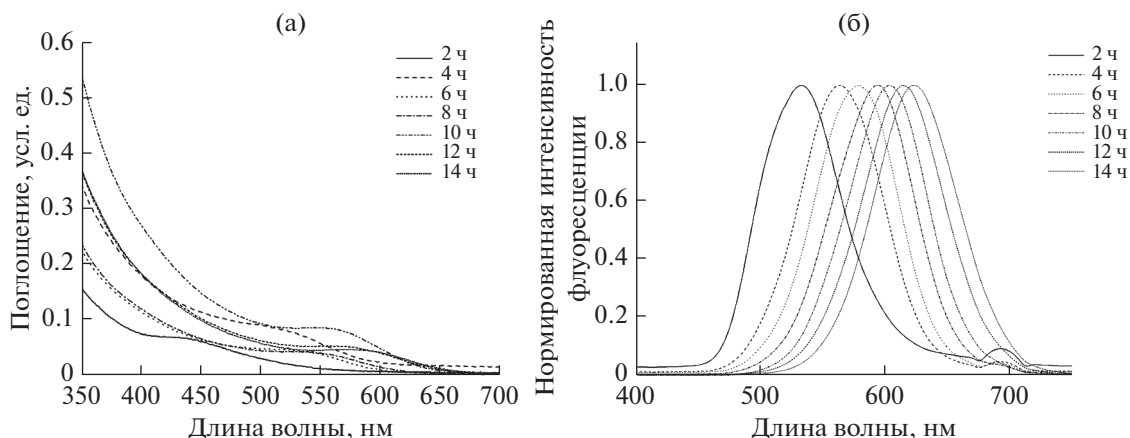


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и спектры фотолюминесценции (б) QD CdTe.

циклической вольтамперометрии (CV) и спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) в растворе 5.0 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, содержащем 0.1 М КСl (рис. 3).

Циклическая вольтамперометрия окислительно-восстановительных зондов, таких как ферроцианидная система, представляет собой удобный и полезный метод исследования характеристик поверхностей модифицированных электродов [30]. Немодифицированный электрод GC проявлял четко определенные анодные и катодные пики (рис. 3а). Электрод GO/QD CdTe/GC проявлял повышенный ток в пике по сравнению с немодифицированным GC. Результаты показывают, что QD CdTe/GO увеличивает площадь электроактивной поверхности электрода и улучшает электронную проводимость.

EIS представляет собой эффективный метод исследования изменений импеданса электрода в течение процесса изготовления [31]. Диаграмма Найквиста для импеданса включает полукруглую часть при высоких частотах и линейную часть при низких частотах. Диаметр полукруга равен сопротивлению переносу электронов в электрохимической реакции [32]. Диаграммы Найквиста EIS немодифицированного и модифицированного GO/QD CdTe-электрода GC представлены на рис. 3б. Четко определенная полукруглая кривая для немодифицированного GC демонстрирует затрудненный перенос электронов на границе электрод/раствор. После модификации электрода QD CdTe/GO диаметр полукруга уменьшился по сравнению с немодифицированным GC, т.е. перенос электронов облегчается. Результаты, полученные методом EIS, согласуются с данными циклической вольтамперометрии.

Графики импеданса представлены как диаграммы Найквиста (рис. 3) для немодифицированного и модифицированного GO/QD CdTe

электродов. Фитинг осуществляли, используя программное обеспечение IVIUM, и наилучшая эквивалентная схема, которая соответствует экспериментам (рис. 3), включает R_1 (сопротивление раствора), R_{ct} (сопротивление переносу заряда), Z_w (импеданс Варбурга) и CPE (постояннофазовый элемент емкости). Значения сопротивления переносу заряда R_{ct} составляли 33.97 и 22.54 Ом для немодифицированного и модифицированного GO/QD CdTe электрода GC, соответственно. Значение R_{ct} для модифицированного электрода (22.54 Ом) значительно меньше, чем для немодифицированного (33.97 Ом), свидетельствуя, что GO/QD CdTe облегчает перенос электронов на границе раствор/электрод [33].

Для электрода GO/QD CdTe характерны более высокое значение CPE (1.02 мкФ см^{-2}) и меньшая величина импеданса Варбурга ($121.7 \text{ Ом см}^2 \text{ с}^{-1/2}$), свидетельствуя о повышенной проводимости, по сравнению с немодифицированным электро-

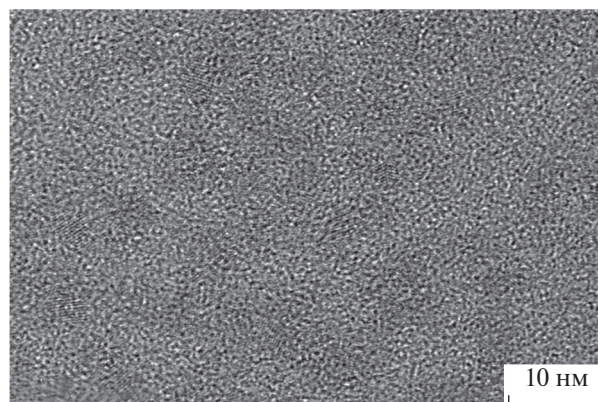


Рис. 2. Полученное методом TEM изображение QD CdTe.

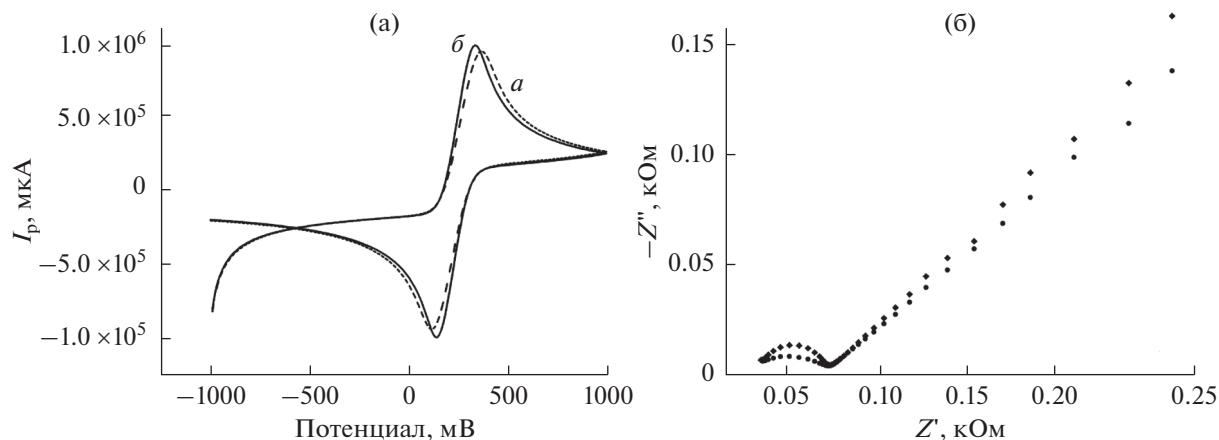


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) и диаграммы Найквиста (б) электродов в растворе 5.0 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, содержащем 0.1 М КСl.

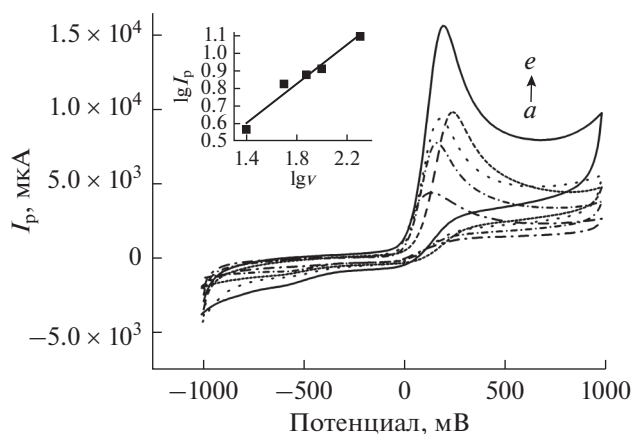


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы 476.0 мкМ АА на электроде GO/QD CdTe/GC при различных скоростях развертки потенциала (25–300 мВ/с) в 0.1 М фосфатном растворе (рН 7.0).

дом, имеющим $\text{CPE} = 0.66 \text{ мкФ см}^{-2}$ и $W = 132.4 \text{ Ом см}^2 \text{ с}^{-1/2}$. Эти результаты хорошо согласуются с данными CV, согласно которым пиковый ток окисления на модифицированном электроде заметно выше.

Было исследовано влияние скорости развертки потенциала на ток окисления АА. Рисунок 4 представляет циклические вольтамперограммы электрода GO/QD CdTe/GC в растворе 0.1 М фосфата, содержащем 476.0 мкМ АА, при различных скоростях развертки потенциала (25–300 мВ/с). При увеличении скорости развертки потенциала ток в анодном пике также увеличивается. График зависимости тока в анодном пике от скорости развертки потенциала в логарифмических координатах является линейным (рис. 4, вставка). Результаты свидетельствуют, что процесс окисления на GO/QD CdTe/GCE контроли-

руется диффузией [33]. Эмпирическое уравнение таково:

$$I_p = 0.932v^{1/2} - 0.614 \quad (R^2 = 0.969).$$

Оптимизация условий эксперимента

Для выявления оптимальных условий были исследованы некоторые параметры, влияющие на ток в пике: рН, концентрация буферного раствора, потенциал осаждения и продолжительность осаждения для раствора 164.0 мкМ АА.

Аскорбиновая кислота может легко окисляться при положительном потенциале, величина которого зависит от типа электрода и рН [34]. Схема 2 представляет реакцию окисления АА. Согласно литературе, значения pK_{a1} и pK_{a2} АА составляют 4.2 и 11.6, соответственно [35]. То есть, значение рН буферного раствора должно влиять на окисление АА. Влияние рН на отклик тока исследовали

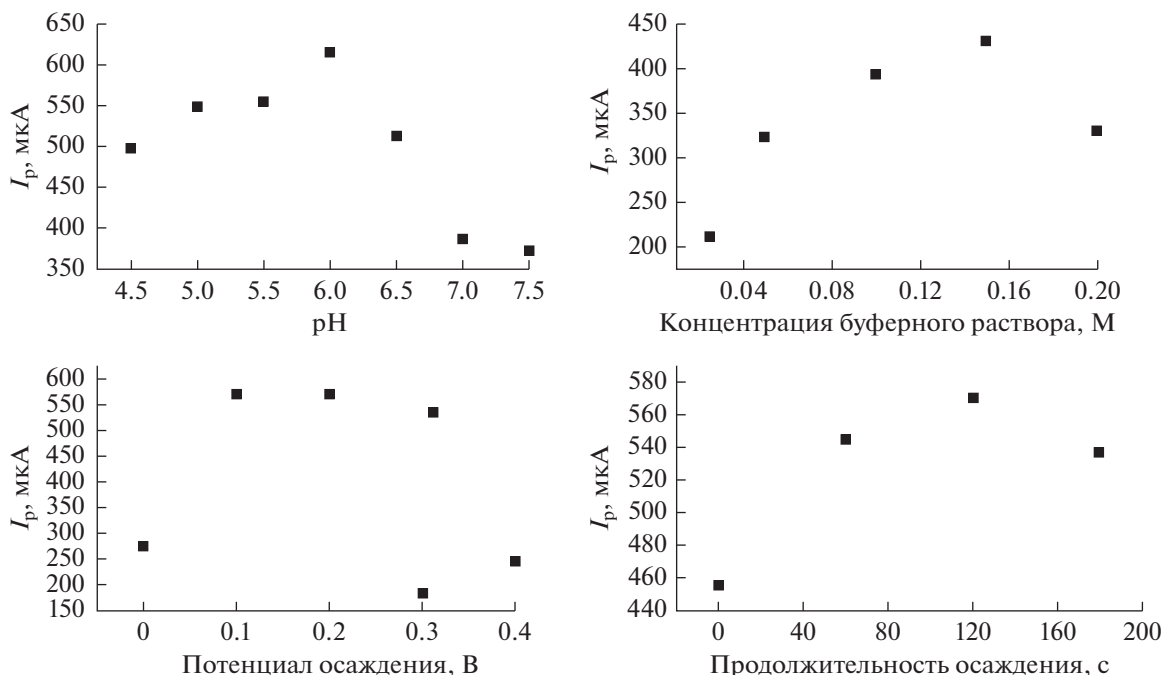


Рис. 5. Влияние pH, концентрации буферного раствора, потенциала осаждения и продолжительности осаждения на отклик электрода GO/QD CdTe/GC.

в диапазоне от 4.5 до 7.5. Ток в пике окисления увеличивался при изменении pH от 4.5 до 6.0 и уменьшался после pH 6.

Поскольку максимальный ток в пике был получен при pH 6.0, при этой величине pH проводи-

лись все последующие эксперименты. Поскольку значение pK_{a1} AA составляет 4.2, AA приобретает отрицательный заряд в буферном растворе при pH 6.0 вследствие потери протона.

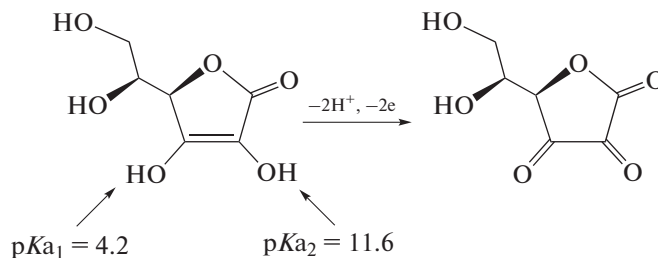


Схема 2. Вероятный механизм окисления AA.

Для исследования влияния концентрации буферного раствора на отклик тока использовали буферные растворы в диапазоне концентрации от 0.025 до 0.200 М. Отклик тока постепенно увеличивался при изменении концентрации от 0.025 М до 0.15 М, максимальный ток в пике был получен при 0.15 М и эта концентрация выбрана как оптимальная во всех последующих экспериментах.

Потенциал осаждения представляет собой еще один важный фактор, который влияет на характеристики датчика, его влияние на ток в пике исследовали в диапазоне от 0.0 до 0.4 В. Поскольку максимальный ток был получен при 0.1 В, этот

потенциал использовали в последующих экспериментах.

Влияние продолжительности осаждения на ток в пике исследовали в диапазоне от 0 до 180 с, и выбранное оптимальное значение составляло 120 с (рис. 5).

*Эксплуатационные характеристики
модифицированного электрода*

Метод дифференциальной импульсной вольт-амперометрии анодного растворения был выбран для оценки линейного диапазона, предела обна-

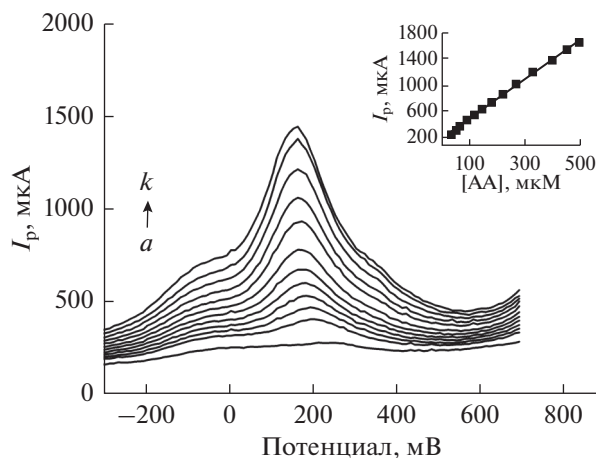


Рис. 6. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы электрода GO/QD CdTe/GC в 0.10 М фосфатном растворе (pH 6.0), содержащем аскорбиновую кислоту в различных концентрациях (*a–k*: 32.3–500.0 мкМ); вставка: калибровочные кривые электрода GO/QD CdTe/GC.

ружения и предела количественного определения вследствие своей высокой чувствительности к току и селективности при низком фоне. Значения

Таблица 1. Определение аскорбиновой кислоты во фруктах

Образцы	Найдено, мг/100 мл
Апельсин	20.96 ± 4.90
Грейпфрут	12.45 ± 1.50

отклика DPASV для различных концентраций AA в оптимальных условиях представлены на рис. 6. Ток в пике прямо пропорционален концентрации AA в диапазоне от 32.5 до 500.0 мкМ. Уравнение корреляции для определения AA:

$$I_p(\mu\text{A}) = 2.99c_{AA} + 201.36 \quad (R^2 = 0.9976).$$

Предел обнаружения (LOD) и предел количественного определения (LOQ) составляли 6.1 и 20.5 мкМ. Значения LOD и LOQ вычисляли, используя следующие уравнения:

$$\text{LOD} = 3\delta/m$$

и

$$\text{LOQ} = 10\delta/m,$$

где δ представляет собой стандартное отклонение, полученное по результатам восьми изменений сигнала холостого образца, и m представляет собой наклон калибровочной кривой [36].

Воспроизводимость электрода GO/QD CdTe/GC исследовали посредством снятия пяти калибровочных кривых в диапазоне от 62.5 до 210.0 мкМ. Для пяти калибровочных кривых вычислено относительное стандартное отклонение, составляющее 4%, что показывает хорошую устойчивость.

Определение аскорбиновой кислоты (AA) в образцах цитрусовых

Для определения количества аскорбиновой кислоты в образцах цитрусовых использовали метод стандартных добавок. Согласно этому методу добавки стандартного раствора аскорбиновой

Таблица 2. Примеры применения электрохимических методов для определения AA в различных образцах

Электрод	Метод	Буфер	pH	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Образцы	Литература
Au/RGO/GCE	CV-DPV	PBS	7.0	2.4×10^{-4} – 1.5×10^{-3}	1.8×10^{-6}	Образцы сыворотки крысы	[37]
APM/CNTPE	DPV	PBS	7.0	2.0×10^{-7} – 1.2×10^{-4}	8.0×10^{-8}	Фруктовые и овощные соки	[38]
Электрод PoPDoAP	DPV	PBS	5.5	1.0×10^{-4} – 1.0×10^{-1}	3.64×10^{-7}	Таблетки витамина С, сыворотка	[13]
NiO/NPs/DEDED/CPE	SWV	PBS	6.0	1.0×10^{-8} – 6.0×10^{-4}	6×10^{-8}	Образцы пищевых продуктов	[39]
NiO/GR/GCE	DPV	PBS	3.0	5.0×10^{-8} – 1.1×10^{-4}	1.67×10^{-8}	Таблетки витамина С	[40]
MWCNT/GCE	SWV	PBS	7.2	1.0×10^{-5} – 5.0×10^{-4}	1×10^{-8}	Таблетки, образцы мочи человека	[41]
Fe ₃ O ₄ CNT-C/GCE	SWV	H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄	2.5	5.0×10^{-6} – 2.4×10^{-4}	2.4×10^{-7}		[42]
GO/QD CdTe/GCE	DPASV	PBS	6.0	3.2×10^{-5} – 5.0×10^{-4}	6.12×10^{-6}	Фруктовый сок	Настоящая работа

кислоты вводили в несколько порций апельсинового и грейпфрутового соков и получали множество калибровочных кривых для образцов с добавками (табл. 1).

С помощью электрода GO/QD CdTe/GC показано, что калибровочная кривая является линейной, и исходная концентрация аскорбиновой кислоты в образцах цитрусовых составляла $20.96 \pm 4.90 \text{ мг л}^{-1}$ ($n = 3$) для апельсина и $1245 \pm \pm 1.50 \text{ мг л}^{-1}$ ($n = 3$) для грейпфрута.

ВЫВОДЫ

Изготовлен высокочувствительный электрохимический датчик для определения аскорбиновой кислоты. В результате модификации оксидом графена/квантовыми точками CdTe получен датчик с высокой устойчивостью, чувствительностью и селективностью для определения аскорбиновой кислоты. Датчик на основе QD CdTe и GO проявил хорошие аналитические характеристики: низкий предел обнаружения, хорошую воспроизводимость, широкий линейный рабочий диапазон. В табл. 2 сопоставлены характеристики разнообразных модифицированных электродов для обнаружения аскорбиновой кислоты, которые описаны в литературе. Результаты настоящего исследования предполагают, что предлагаемый датчик GO/QD CdTe/GC может стать потенциальным кандидатом для рутинного анализа АА и успешно применяться для определения АА в образцах фруктов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование выполнено в рамках программы финансовой поддержки Interest, которую Зехра Озден Эрдоган получил от Университета Сельчук по проекту координации научных исследований ВАР-12201026, а Семахат Кучукколлабаши и Дилек Согут получили финансовую поддержку от Университета Сельчук по проекту координации научных исследований ВАР-16201004. Канан Баслак заявляет о финансовой поддержке, предоставленной для данной работы от Университета Сельчук по проекту координации научных исследований ВАР-15401113. Авторы благодарят проекты координации научных исследований Университета Сельчук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalimuthu, P. and John, S.A., Electropolymerized film of functionalized thiadiazole on glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Bioelectrochemistry*, 2009, vol. 77(1), p. 13.
2. Padayatty, S.J., Katz, A., Wang, Y., Eck, P., Kwon, O., Lee, J.-H., Chen, S., Corpe, C., Dutta, A., Dutta, S.K.,

- and Levine, M., Vitamin C as an Antioxidant: Evaluation of Its Role in Disease Prevention, *J. Amer. College of Nutrition*, 2003, vol. 22(1), p. 18.
3. Tian, X., Cheng, C., Yuan, H., Du, J., Xiao, D., Xie, S., and Choi, M.M.F., Simultaneous determination of l-ascorbic acid, dopamine and uric acid with gold nanoparticles- β -cyclodextrin-graphene-modified electrode by square wave voltammetry, *Talanta*, 2012, vol. 93, p. 79–85.
4. Strohecker, R., *Vitamin Assay Tested Methods*, Weinheim: Verlag Chemie, 1965.
5. *British Pharmacopoeia Commission Secretariat*, 2009.
6. Grotzkyj, G.M., Howland, K., Martin, C., and Bonner, A.B., A Novel HPLC Method for the Concurrent Analysis and Quantitation of Seven Water-Soluble Vitamins in Biological Fluids (Plasma and Urine): A Validation Study and Application, *The Scientific World J.*, 2012, vol. 2012, p. 8.
7. Kucukkolbasi, S., Bilber, O., Ayyildiz, H.F., and Kara, H., Simultaneous and accurate determination of water- and fat-soluble vitamins in multivitamin tablets by using an RP-HPLC method, *Química Nova*, 2013, vol. 36, p. 1044–1051
8. Özyürek, M., Güçlü, K., Bektaşoğlu, B., and Apak, R., Spectrophotometric determination of ascorbic acid by the modified CUPRAC method with extractive separation of flavonoids-La(III) complexes, *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 588(1), p. 88–95.
9. G.F.M. B., *Vitamin in Foods: Analysis Bioavailability and Stability*, Taylor and Francis Group, 2006.
10. Pourmorad, F., Honary, S., Enayatifard, R., and Shahrbandi, S., Comparison between polarography and titrimetry methods for determination of ascorbic acid in pharmaceutical dosage forms, *Boll Chim Farm.*, 2003, vol. 142(7), p. 295–297
11. Kit-Anan, W., Olarnwanich, A., Sriprachubwong, C., Karuwan, C., Tuantranont, A., Wisitsoraat, A., Sritravani, W., and Pimpin, A., Disposable paper-based electrochemical sensor utilizing inkjet-printed Polyaniline modified screen-printed carbon electrode for Ascorbic acid detection, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, vol. 685, p. 72–78.
12. Jurevičiūtė, I., Brazdžiuvienė, K., Bernotaitė, L., Šalkus, B., and Malinauskas, A., Polyaniline-modified electrode as an amperometric ascorbate sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 107(2), p. 716–721.
13. Kong, Y., Shan, X., Ma, J., Chen, M., and Chen, Z., A novel voltammetric sensor for ascorbic acid based on molecularly imprinted poly(o-phenylenediamine-co-o-aminophenol), *Analytica Chimica Acta*, 2014, vol. 809, p. 54–60.
14. Gao, Z., Siow, K.S., Ng, A., and Zhang, Y., Determination of ascorbic acid in a mixture of ascorbic acid and uric acid at a chemically modified electrode, *Analytica Chimica Acta*, 1997, vol. 343(1), p. 49–57.
15. Zhou, L., Gao, C., Xu, W., Wang, X., and Xu, Y., Enhanced Biocompatibility and Biostability of CdTe Quantum Dots by Facile Surface-Initiated Dendritic Polymerization, *Biomacromolecules*, 2009, vol. 10(7), p. 1865–1874.
16. Xing, B., Li, W-w., and Sun, K., A novel synthesis of high quality CdTe quantum dots with good thermal stability, *Materials Letters*, 2008, vol. 62(17), p. 3178–3180.

17. Zaiats, G., Shapiro, A., Yanover, D., Kauffmann, Y., Sashchiuk, A., and Lifshitz, E., Optical and Electronic Properties of Nonconcentric PbSe/CdSe Colloidal Quantum Dots, *J. Phys. Chem. Letts.*, 2015, vol. 6(13), p. 2444–2448.
18. Amelia, M., Lincheneau, C., Silvi, S., and Credi, A., Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41(17), p. 5728–5743.
19. Sobrova, P., Ryzolova, M., Hubalek, J., Adam, V., and Kizek, R., Voltammetry as a Tool for Characterization of CdTe Quantum Dots, *Int. J. Molecular Sci.*, 2013, vol. 14(7), p. 13497
20. Baslak, C., Aslan, E., Patir, I.H., Kus, M., and Ersoz, M., Photocatalytic hydrogen evolution based on mercaptopropionic acid stabilized CdS and CdTeS quantum dots, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41(45), p. 20523–20528.
21. Inamdar, S.N., Ingole, P.P., and Haram, S.K., Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry, *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9(17), p. 2574–2579.
22. Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Cheng, E.L.K., and Poh, H.L., Graphene for electrochemical sensing and biosensing, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, vol. 29(9), p. 954–965.
23. Cai, W., Lai, T., Du, H., and Ye, J., Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 193, p. 492–500.
24. Han, Y., Zheng, J., and Dong, S., A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Ag–MnO₂–MWCNTs nanocomposites, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 90 (Supplement C), p. 35–43.
25. Kim, Y-R., Bong, S, Kang, Y-J., Yang, Y., Mahajan, R.K., Kim, J.S., and Kim, H., Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes, *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, vol. 25(10), p. 2366–2369.
26. Piven, N., Susha, A.S., Döblinger, M., Rogach, A.L., Aqueous Synthesis of Alloyed CdSe_xTe_{1-x} Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112(39), p. 15253–15259.
27. Baslak, C., Kus, M., Cengeloglu, Y., and Ersoz, M., A comparative study on fluorescence quenching of CdTe nanocrystals with a serial of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Luminescence*, 2014, vol. 153, p. 177–181.
28. Hummers, W.S. and Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 1339.
29. Liang, W., Liu, S., Liu, Z., Li, D., Wang, L., Hao, C., and He, Y., Electron transfer and fluorescence “turn-off” based CdTe quantum dots for vancomycin detection at nanogram level in aqueous serum media, *New J. Chemistry*, 2015, vol. 39(6), p. 4774–4782.
30. Dalkiran, B., Erden, P.E., and Kilic, E., Graphene and tricobalt tetraoxide nanoparticles based biosensor for electrochemical glutamate sensing, *Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology*, 2017, vol. 45(2), p. 340–348.
31. Bijad, M., Karimi-Maleh, H., and Khalilzadeh, M.A., Application of ZnO/CNTs Nanocomposite Ionic Liquid Paste Electrode as a Sensitive Voltammetric Sensor for Determination of Ascorbic Acid in Food Samples, *Food Analytical Methods*, 2013. vol. 6(6), p. 1639–1647.
32. Dalkiran, B., Kaçar, C., Erden, P.E., Kilic, E., Amperometric xanthine biosensors based on chitosan–Co₃O₄-multiwall carbon nanotube modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 200, p. 83–91.
33. Bard, A.J.F, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, N.Y.: Wiley, 1980.
34. Asnaashariisfahani, M., Karimi-maleh, H., Ahmar, H., Ensafi, A.A., Fakhari, A.R., Khalilzadeh, M.A., and Karimi, F., Novel 8,9-dihydroxy-7-methyl-12H-benzothiazolo[2,3-b]quinazolin-12-one multiwalled carbon nanotubes paste electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, acetaminophen and tryptophan, *Analytical Methods*, vol. 4(10), p. 3275–3282.
35. Cabrita, J.F., Ferreira, V.C., and Monteiro, O.C., Titanate nanofibers sensitized with nanocrystalline Bi₂S₃ as new electrocatalytic materials for ascorbic acid sensor applications. *Electrochim. Acta*, 135:121–127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.135>
36. Apetrei, I.M. and Apetrei, C., The biocomposite screen-printed biosensor based on immobilization of tyrosinase onto the carboxyl functionalised carbon nanotube for assaying tyramine in fish products, *J. Food Engineering*, 2015, vol. 149, p. 1–8.
37. Wang, C., Du, J., Wang, H., Zou, Ce., Jiang, F., Yang, P., and Du, Y., A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 204, p. 302–309.
38. Gheibi, S., Karimi-Maleh, H., Khalilzadeh, M.A., and Bagheri, H., A new voltammetric sensor for electrocatalytic determination of vitamin C in fruit juices and fresh vegetable juice using modified multi-wall carbon nanotubes paste electrode, *J. Food Science and Technology*, 2015, vol. 52(1), p. 276–284.
39. Karimi-Maleh, H., Moazampour, M., Yoosefian, M., Sanati, A.L., Tahernejad-Javazmi, F., and Mahani, M., An Electrochemical Nanosensor for Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Sudan I in Food Samples, *Food Analytical Methods*, 2014, vol. 7(10), p. 2169–2176.
40. Liu, B., Luo, L., Ding, Y., Si, X., Wei, Y., Ouyang, X., and Xu, D., Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 142, p. 336–342.
41. Gupta, V.K., Jain, A.K., and Shoora, S.K., Multiwall carbon nanotube modified glassy carbon electrode as voltammetric sensor for the simultaneous determination of ascorbic acid and caffeine, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 93, p. 248–253.
42. Fernandes, D.M., Costa, M., Pereira, C., Bachiller-Baeza, B., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., and Freire, C., Novel electrochemical sensor based on N-doped carbon nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles: Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *J. Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 432, p. 207–213.