

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240531002

羧基化纳米多孔碳电化学适配体传感器的构建及其在维生素 C 检测中的应用

蒋翠文, 王彦力, 梁 静, 牙 禹, 谢丽萍, 李 焘, 宁德娇, 黄晓川, 唐 莉*, 闫飞燕*

(广西壮族自治区农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所, 南宁 530007)

摘 要: **目的** 建立一种简单、灵敏度高、选择性好的电化学适配体传感器用于维生素 C (vitamin C, VC) 的快速检测。**方法** 将羧基化纳米多孔碳材料(carboxylated nanoporous carbon powder, NCP-COOH)修饰在丝网印刷电极(screen printed electrode, SPCE)表面, 为结合氨基修饰的适配体提供大量的活性位点, 构建新型适配体传感器。当 VC 存在时, 传感器表面的适配体与 VC 特异性结合导致差分脉冲伏安(differential pulse voltammetry, DPV)响应信号下降, 根据信号的变化实现对 VC 的定量检测。采用循环伏安法和交流阻抗法对传感器的构建过程及电化学性能进行考察, 并通过对 NCP-COOH 材料浓度、适配体浓度、缓冲液 pH、孵育时间等条件的优化, 确定传感器对 VC 的最佳检测条件。**结果** NCP-COOH 具有大的比表面积, 良好的导电性和生物相容性, 能显著提高传感器的电化学性能。在最佳的实验条件下, 传感器在 0.1~1000.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内对 VC 有良好的响应, 检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$, 用于实际样品的测定时回收率为 92.5%~100.5%, 测定结果与 GB 5009.86—2016《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》相符。**结论** 该方法方便快捷、灵敏度高、选择性好, 能够应用于蔬菜样品中 VC 的准确测定, 为农产品中 VC 的快速检测提供了一种新方法。

关键词: 羧基化纳米多孔碳粉末; 维生素 C; 适配体; 丝网印刷电极; 电化学传感器

Construction of carboxylated nanoporous carbon powder electrochemical aptasensor and its application in vitamin C detection

JIANG Cui-Wen, WANG Yan-Li, LIANG Jing, YA Yu, XIE Li-Ping, LI Tao,
NING De-Jiao, HUANG Xiao-Chuan, TANG Li*, YAN Fei-Yan*

(Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of
Agricultural Sciences, Nanning 530007, China)

ABSTRACT: Objective To establish a simple, high sensitivity and good selectivity electrochemical aptasensor

基金项目: 广西自然科学基金项目(2023GXNSFAA026442)、广西农业科学院基本科研业务专项(桂农科 2021YT136、桂农科 2024YP109、桂农科 2024YP110、桂农科 2024YP111)、科技先锋队“强农富民”“六个一”专项行动项目(桂科盟 202416)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Guangxi (2023GXNSFAA026442), the Fundamental Scientific Research Funds of Guangxi Academy of Agricultural Sciences (2021YT136, 2024YP109, 2024YP110, 2024YP111), and the Six Special Actions of the Vanguard of Science and Technology to Strengthen Agriculture and Enrich the People (GNKM202416)

***通信作者:** 唐 莉, 农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全与品质评价鉴定。E-mail: 664623645@qq.com

闫飞燕, 硕士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与品质评价鉴定。E-mail: yanfeiyan2004@163.com

***Corresponding author:** TANG Li, Agronomist, Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China. E-mail: 664623645@qq.com

YAN Fei-Yan, Master, Professor, Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China. E-mail: yanfeiyan2004@163.com

for rapid detection of vitamin C (VC). **Methods** The carboxylated nanoporous carbon powder material (NCP-COOH) was modified on the surface of the screen printed electrode (SPCE) to provide a large number of active sites for binding the amine-modified aptamer, and a novel aptasensor was constructed. In the presence of VC, the aptamer on the sensor surface specifically binding with VC, resulted a decrease in the differential pulse voltammetry (DPV) response signal and the quantitative detection of VC was realized according to the change of signal. The cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were used to investigate the construction process and electrochemical performance of the sensor. The optimal detection conditions of VC were determined by optimizing NCP-COOH material concentration, aptamer concentration, buffer pH, incubation time. **Results** NCP-COOH had large specific surface area, good conductivity and biocompatibility, which could be significantly improved the electrochemical performance of the sensor. Under the optimal experimental conditions, the sensor had a good response to VC in the range of 0.1–1000.0 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection was 0.01 $\mu\text{g/L}$. The recovery rates were 92.5%–100.5% when used for the determination of actual samples and the measurement results were consistent with the GB 5009.86—2016 *National standards for food safety-Determination of ascorbic acid in food*. **Conclusion** The method is convenient, rapid, sensitive and selective, which can be applied to the accurate determination of VC in vegetable samples, and provides a new method for the rapid detection of VC in agricultural products.

KEY WORDS: carboxylated nanoporous carbon powder; vitamin C; aptamer; screen printed electrode; electrochemical sensor

0 引 言

维生素 C (vitamin C, VC), 又名 L-抗坏血酸, 天然存在于新鲜的蔬菜水果中, 是人体新陈代谢过程中所必需的维生素之一, 同时也是衡量农产品营养品质的重要指标^[1-2]。具有抑制黑色素形成、抗氧化、预防坏血病、提高免疫力、防癌等功效^[3-5]。人体自身不能合成 VC, 只能通过食物补充, 若人体缺乏 VC 可引起皮肤和黏膜下出血、牙龈肿胀、关节和肌肉疼痛等疾病^[6-7], 因此建立准确的 VC 测定方法具有重要意义。

当前, VC 检测的主要方法有氧化还原滴定法^[8]、色谱法^[9]、光谱法^[10]和电化学分析法^[11-12]等, 但这些方法存在仪器设备昂贵、前处理复杂、检测时间长等缺点。电化学法因响应速度快、操作简单、成本低、易于微型化等优点而被广泛应用^[13], 传统的 VC 电化学传感器虽然可以满足大多数果蔬样品中灵敏度的检测需求, 但由于复杂的基质背景和传感器本身的低选择性, 要实现精准的测定仍是一项挑战, 因此建立简单、快速、选择性好、灵敏度高的新型 VC 电化学传感器十分必要。

电化学适配体传感器因具有专一性强、亲和力高、稳定性好、灵敏度高优点在分析领域得到了广泛的报道^[14-15]。然而, 由于传感器制备过程复杂、时间较长、检测周期长, 使其在应用时受限。丝网印刷电极具有小型化、便携、易于功能化、批量生产等特点可以使上述问题得到有效的解决^[16-17]。高性能材料可以提高传感器的电化学性能, 是构建高灵敏传感策略的关键因素。多孔碳作为一种优良的电极修饰材料, 其特有的微孔结构显著增加了材料的比表面积, 而介孔结构有利于提高材料的微孔覆盖率, 缩短扩散

路径长度, 为目标物和电子传递提供了有效的传输通道, 这些独特的性质可以显著提高传感器的电化学传感性能, 提高分析方法的灵敏度^[18-20]。本研究以丝网印刷电极为基础, 采用 VC 适配体作为识别单元, 将羧基化纳米多孔碳材料(carboxylated nanoporous carbon powder, NCP-COOH)作为信号放大物, 构建了一种新型电化学适配体传感器, 并应用于农产品中 VC 的测定, 为农产品中 VC 的现场快速测定提供一种新策略。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

莲藕和番茄均购于本地农贸市场。

铁氰化钾、亚铁氰化钾、三羟甲基氨基甲烷(tris hydrox-ymethyl aminomethan, Tris)、盐酸、N-羟基丁二酰亚胺(N-hydrox-ysuccinimide, NHS)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺[N-(3-dimethyl aminopropyl)-nethyl-carbodiimide hydrochloride, EDC]、牛血清蛋白(bovine serum albumin, BSA)(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); VC、维生素 B₁ (vitamin B₁, VB₁)、维生素 B₆ (vitamin B₆, VB₆)、维生素 B₁₂ (vitamin B₁₂, VB₁₂)、维生素 B₉ (vitamin B₉, VB₉)、维生素 D₂ (vitamin D₂, VD₂)、维生素 D₃ (vitamin D₃, VD₃)、维生素 E (vitamin E, VE)(纯度 $\geq 98\%$, 美国 Sigma 公司); 适配体(aptamer, Apt): 5'-NH₂-(CH₂)₆-GTG GAG GCG GTG GCC AGT CTC GCG GTG GCG GCC-3'(安徽昂普拓迈生物科技有限公司); 纳米多孔碳粉末(nanoporous carbon powder, NCP)(南京吉仓纳米科技有限公司); 实验用水均为超纯水(18.2 M Ω ·cm)。

Palm-sens 4C 电化学系统(荷兰 Palm 仪器公司); C18J02 型丝网印刷电极(screen printed electrode, SPCE)(天津高仕睿联光电科技有限公司); BP21D 分析天平(精度 0.0001 g, 美国赛多利斯公司); JEM 2100F 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, 日本电子株式会社); Nicolet iS10 傅立叶红外光谱仪(美国热电公司); 3H-2000PS2 型比表面及孔径分析仪(北京贝士德仪器公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 NCP-COOH 的制备及活化

参照参考文献[21-22]制备及活化 NCP-COOH: 取 1.0 g NCP 加入 100 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (V_1/V_2 , 3:1)混合液中超声 2 h, 冷却后用超纯水洗涤至滤液呈中性, 收集黑色粉末, 于 80℃干燥 24 h, 得到 NCP-COOH。取 10 mg NCP-COOH 置于 10 mL 0.5 mol/L NHS 和 EDC 混合液中超声 1 h, 得到活化的 NCP-COOH (1 mg/mL)材料, 于 4℃的冰箱中备用。

1.2.2 VC 适配体传感器的制备

将 SPCE 置于无水乙醇溶液中超声 15 min, 超纯水冲洗后晾干。取 5 μL 活化后的 NCP-COOH 悬浮液(1 mg/mL)滴于预处理的 SPCE 工作电极上, 干燥后得到 NCP-COOH/SPCE。然后取 5 μL 6 $\mu\text{mol/L}$ Apt 滴涂于上述电极表面, 37℃孵育 2 h, 得到 Apt/NCP-COOH/SPCE, 用 1% BSA 封闭残余活性位点, 得到 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE, 即 VC 适配体传感器, 于 4℃保存, 备用。VC 适配体传感器的制备及检测示意图见图 1。

1.2.3 标准曲线的建立

在 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 电极表面滴加 5 μL 不

同质量浓度(0.0、0.1、1.0、10.0、100.0、500.0、1000.0 $\mu\text{g/L}$)的 VC 标准溶液, 室温下反应 5 min, 10 mmol/L pH=7.5 的 Tris-HCl 缓冲液冲洗以除去未与适配体结合的 VC, 随后, 将传感器置于 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液中, 采用差分脉冲伏安法测量电流的变化值, 建立电流的变化值与 VC 浓度对数之间的线性关系。本研究采用 Palm-sens 4C 电化学系统进行差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)、循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和电化学阻抗法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试。上述方法的设置参数为: DPV: 扫描范围-0.50~0.60 V, 电位增量 0.004 V、振幅 0.05 V、脉冲宽度 0.05 s、采样宽度 0.0167 s。CV: 扫描范围-0.4~0.8 V, 扫描速率为 50 mV/s。EIS: 外加电压 0.18 V, 振幅 5 mV, 电压频率范围 10^{-1} ~ 10^5 Hz。

1.2.4 样品的处理

称取 1.0000 g 已匀浆的莲藕和番茄, 加入 20 mL 10 mmol/L pH=7.5 的 Tris-HCl 缓冲液超声提取 5 min, 随后于 8000 r/min 离心 5 min, 收集上层清液, 重复提取 3 次, 合并提取液, Tris-HCl 缓冲液定容至 100 mL 得到待测样品。

1.3 电流变化值计算

VC 加入前后的峰值电流(ΔI)变化由式(1)计算^[23]:

$$\Delta I = I_0 - I_1 \quad (1)$$

式中 I_0 为未经 VC 处理的 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 在 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液中的峰值电流; I_1 为经 VC 处理后的传感器在相同条件下测得的峰值电流。

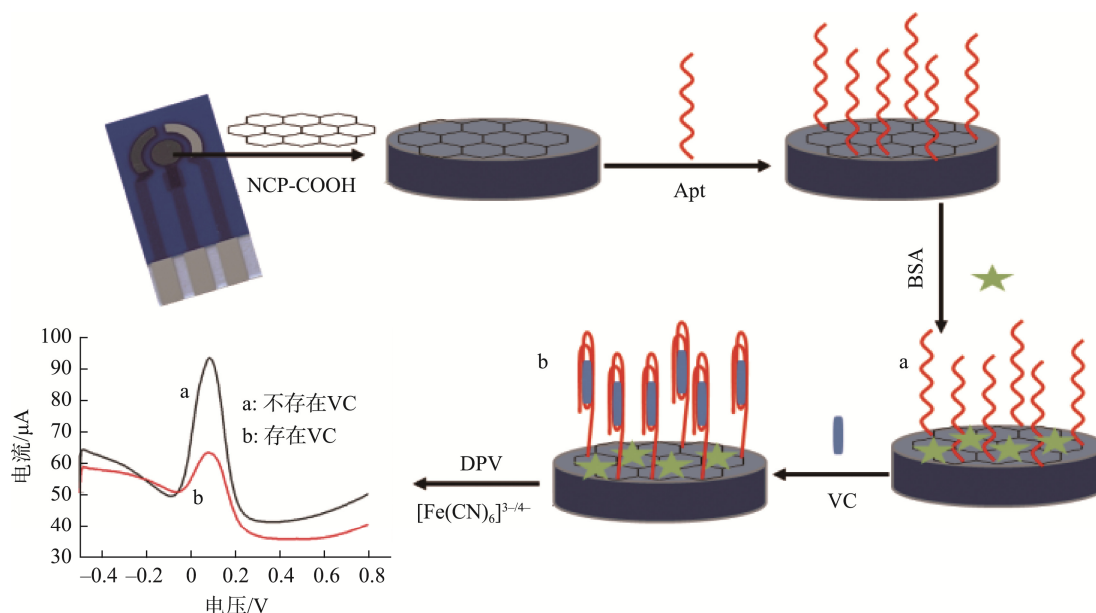


图1 VC适配体传感器的制备及检测示意图

Fig.1 Preparation and detection diagram of VC aptasensor

1.4 数据处理

采用 Sigma Plot 8.0 和 Origin 8.5 进行数据和图表处理。

2 结果与分析

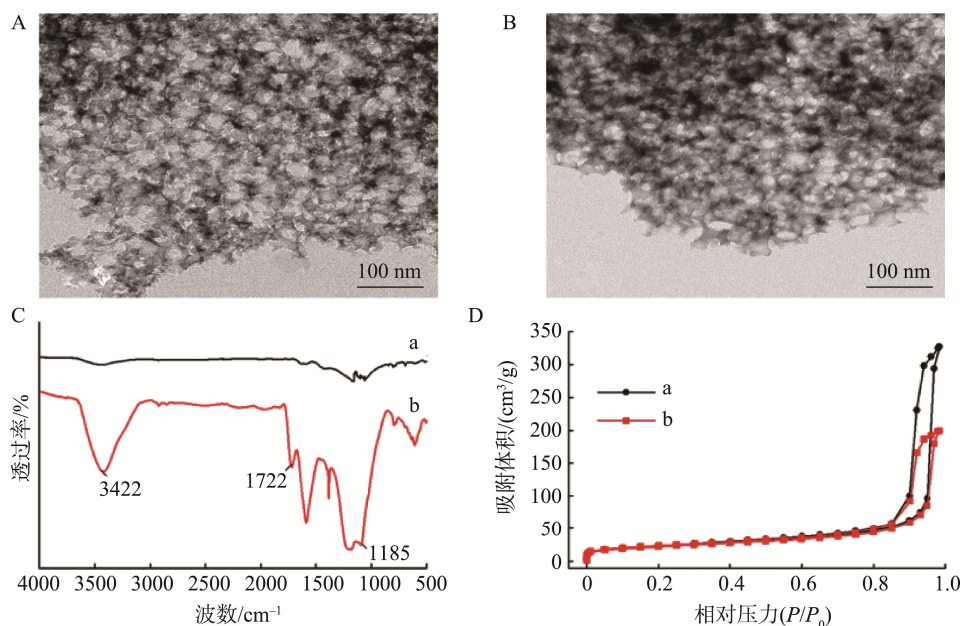
2.1 材料的表征

利用透射电镜对合成材料的形貌进行了表征, 由图 2A 和 2B 可知, NCP-COOH 很好的保持了 NCP 经典的多孔结构。红外图谱(图 2C)显示, 与 NCP (a)相比, NCP-COOH (b)在 3422 cm^{-1} (-OH)和 1185 cm^{-1} (C-O)的特征峰有显著性增强, 同时, 1722 cm^{-1} (C=O)处峰的出现证明了 NCP 被成功羧基化^[24]。氮气吸附-脱附曲线如图 2D 显示, 在 $P/P_0 < 0.01$ 下, NCP (a)和 NCP-COOH (b)的吸附量显著增加, 为 I 型等温线; 而在 $0.4 < P/P_0 < 1$ 处有较大的后滞环, 此时

NCP (a)和 NCP-COOH (b)表现为典型的 IV 型等温线, 这表明 NCP 和 NCP-COOH 均存在丰富的微孔和介孔结构^[25]。经测定, NCP 和 NCP-COOH 的比表面积分别为 $367\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $352\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分别为 52 nm 及 51 nm 。NCP-COOH 的高比表面积和丰富的孔结构有利于增加适配体的固定和电子在电极表面的转移, 从而提高传感特性。

2.2 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 传感器的电化学表征

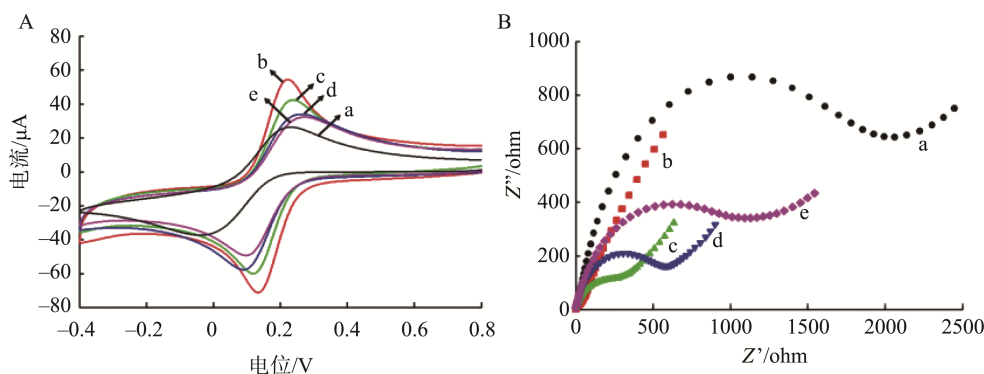
采用循环伏安法和电化学阻抗法对不同的修饰电极进行了表征。由图 3A 可知, 与 SPCE (a) ($23.84\text{ }\mu\text{A}$, $1780.6\text{ }\Omega$)相比, NCP-COOH/SPCE (b)的电流响应增大为 $54.87\text{ }\mu\text{A}$, 电阻值减小为 $45.3\text{ }\Omega$ (图 3B, b), 这是由于 NCP-COOH 良好的导电性促进了电极表面电子的转移。当 Apt 修饰后, 由于核酸适配体磷酸骨架的电负性与探针 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 之间的静电



注: A: NCP; B: NCP-COOH的TEM图; C: NCP (a)和NCP-COOH (b)的红外光谱图; D: NCP (a)和NCP-COOH (b)的氮气吸附-脱附曲线图。

图2 NCP和NCP-COOH材料表征图

Fig.2 Characterization of NCP and NCP-COOH



注: a: SPCE; b: NCP-COOH/SPCE; c: Apt/NCP-COOH/SPCE; d: BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE; e: VC/BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE。

图3 不同电极的CV (A)和EIS (B)曲线图

Fig.3 CV (A) and EIS (B) curves for different electrodes

排斥和适配体的弱导电性^[26], Apt/NCP-COOH/SPCE(图 3A, c)的电流明显下降为 40.13 μA , 阻抗值增加为 247.8 Ω (图 3B, c); 以 BSA 封闭电极的剩余点位后, BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE(图 3A, d)的峰电流进一步减小为 33.39 μA , 阻抗值继续增加, 为 520.5 Ω (图 3B, d); 加入 VC 后, 由于 VC-适体复合物的形成阻碍了电子转移, 致使 VC/BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 电流下降为 30.22 μA (图 3A, e), 电阻值进一步增加为 980.8 Ω (图 3B, e)。以上结果表明, 该电化学适配体传感器的成功制备及对 VC 有较强的电化学信号响应。

2.3 实验条件的优化

探究了 NCP-COOH 质量浓度在 0.5~2.5 mg/mL 范围内对传感器检测 10 $\mu\text{g/L}$ VC 的影响, 由图 4A 可知, 随着 NCP-COOH 质量浓度的增加, ΔI 明显增大, 当 NCP-COOH 质量浓度超过 1.0 mg/mL 后, ΔI 随 NCP-COOH 质量浓度的增加而降低, 所以实验选择 NCP-COOH 的质量浓度为 1.0 mg/mL。

比较了不同浓度(2、4、6、8、10 $\mu\text{mol/L}$) Apt 对 10 $\mu\text{g/L}$ VC 检测的影响。如图 4B 所示, 当 Apt 浓度为 2~6 $\mu\text{mol/L}$ 时, ΔI 呈上升趋势; 当 Apt 浓度大于 6 $\mu\text{mol/L}$ 后, ΔI 基本保持不变, 这表明适配体在电极表面的结合达到饱和状态。因此 Apt 的最佳浓度为 6 $\mu\text{mol/L}$ 。

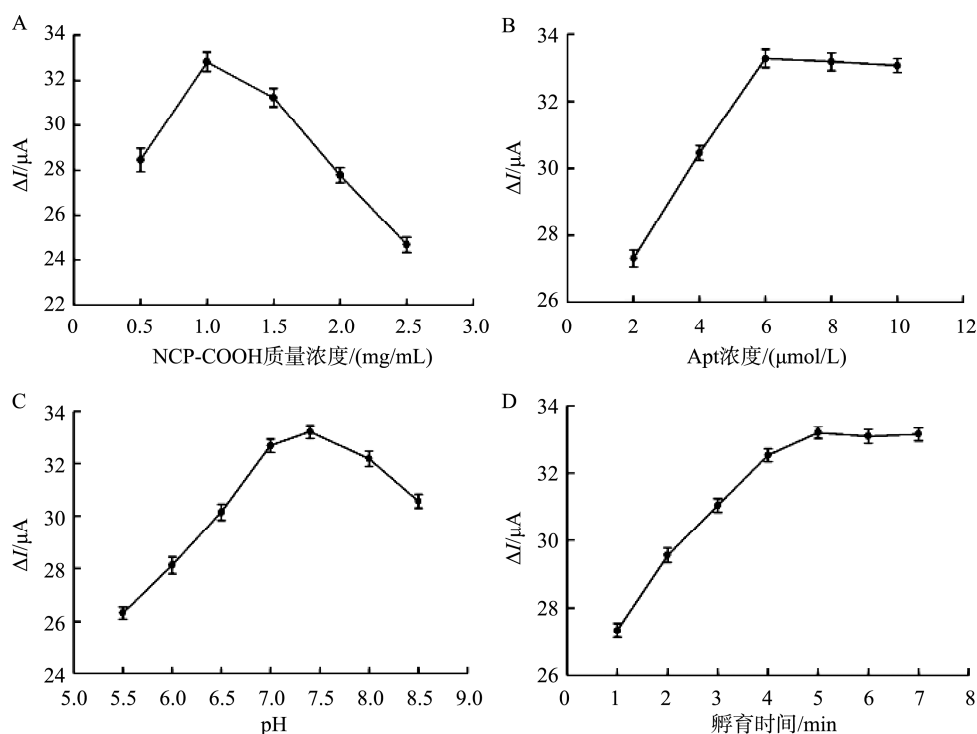
考察了 Tris-HCl 缓冲液 pH 在 5.5~8.5 范围内对 VC

的电化学响应。由图 4C 可知, ΔI 随 pH 的增大先升高后下降, 在 7.5 时达到最大值, 这是由于过酸或过碱条件导致适配体的活性降低。故实验选择的缓冲液 pH 为 7.5。

研究了 VC 孵育时间分别为 1、2、3、4、5、6、7 min 与 ΔI 的关系, 结果见图 4D。在 1~5 min 内 ΔI 随时间的增加而增大, 5 min 后 ΔI 基本不变, 说明此时 VC 与适配体的结合已达到饱和状态, 因此本研究选择 VC 的孵育时间为 5 min。

2.4 VC 检测性能分析

在最优条件下, 用 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 对不同浓度的 VC 标准溶液进行了测定。由图 5 可知, BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 的电流随 VC 浓度的增加而下降, 在 0.1~1000.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 电流变化与 VC 质量浓度的对数呈良好的线性关系, 回归方程为 $\Delta I = 5.3404 \lg C + 22.48$, 相关系数 $r^2 = 0.9967$, 检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$)。与其他已报到的传感器相比, 如表 1 数据显示, 多数已报道的 VC 电化学传感器线性范围为 2 个数量级, 本研究提出的方法线性范围能达到 4 个数量级, 同时, 该方法的灵敏度与多数传感器相比, 至少提高了 1000 倍, 且传感器以丝网印刷电极为基底, 具有制备简单、可批量生产、易于微型化的优点, 展现出了更好的实用性。综上所述, 本研究方法具有线性范围宽、灵敏度高、便携等优势。



注: A: 不同NCP-COOH质量浓度与 ΔI 的关系; B: 不同Apt浓度与 ΔI 的关系; C: 不同pH的Tris-HCl缓冲液与 ΔI 的关系;

D: 不同孵育时间与 ΔI 的关系。

图4 不同实验条件与 ΔI 的关系图($n=3$)

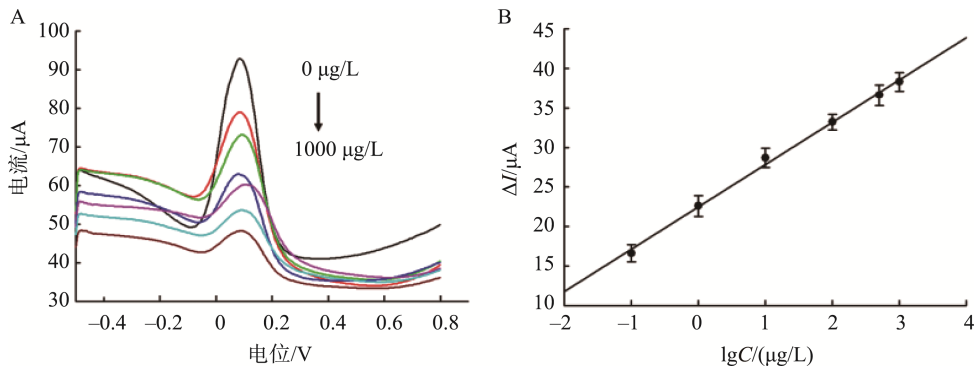
Fig.4 Relationship between different experimental conditions and ΔI ($n=3$)

2.5 传感器的选择性、重现性和稳定性

为了评价传感器的选择性, 对果蔬中常见的干扰物质如柠檬酸、酒石酸、苹果酸、多巴胺和葡萄糖等有机物及不同类型的维生素进行了研究。结果如图 6A 所示, 500 倍的柠檬酸、酒石酸、苹果酸、多巴胺、葡萄糖及相同浓度的 VB₁、VB₆、VB₁₂、VB₉、VD₂、VD₃ 和 VE 与 10 μg/L VC 相比, 其他物质的ΔI 值小于 VC 的ΔI。由此证明, BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 具有良好的选择性。

用 5 片新制的 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 对 10 μg/L VC 进行测定, 结果如图 6B 所示, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.78%, 表明传感器具有较好的重复性。

将制备的BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE保存于4℃冰箱中一段时间后用于VC的电化学检测。5、10、15 d后电流信号变化值与最初的信号变化值相比分别下降了2.04%、4.91%和7.67%, 说明BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE的稳定性较好。



注: A: BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE对不同浓度VC的DPV曲线图; B: VC检测的标准曲线(n=3)。

图5 传感器的性能分析
Fig.5 Performance analysis of sensors

表 1 本研究传感器与其他 VC 电化学传感器的比较
Table 1 Comparison of the proposed aptasensor with others VC electrochemical sensors

传感器	线性范围/(μg/L)	检出限/(μg/L)	参考文献
P ₂ Mo ₇ V/Ru(bpy) ₃ /Cs-Pd/ITO	2.20×10 ¹ ~2.08×10 ³	1.76×10 ¹	[27]
AuNPs@TS-COF/RGO/GCE	1.41×10 ³ ~1.59×10 ⁵	7.57×10 ²	[28]
C ₃ F ₇ -azo ⁺ -Nb ₃ O ₈ /GCE	3.52×10 ³ ~1.95×10 ⁵	8.30×10 ²	[29]
MCH/Apt/AuNPs/PANI/GCE	1.0×10 ⁻³ ~1.0×10 ²	1.0×10 ⁻⁴	[30]
FeVO ₄ /GCE	1.76×10 ⁴ ~5.28×10 ⁴	6.69×10 ¹	[31]
PB-Co ₇₅₀₋₁ /SPE	1.06×10 ³ ~8.81×10 ⁵	1.92×10 ²	[32]
BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE	0.1~1000.0	0.01	本研究

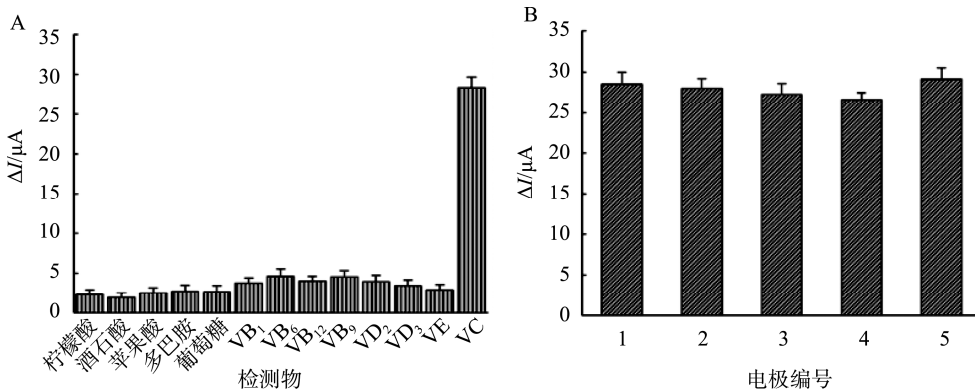


图6 传感器的选择性(A)和重现性(B)
Fig.6 Selectivity (A) and reproducibility (B) of sensors

2.6 样品中 VC 的测定

将制备好的 BSA/Apt/NCP-COOH/SPCE 用于实际样品中 VC 的检测,同时,进行加标回收实验。结果如表 2 所示,加标回收率为 92.5%~100.5%,RSDs 为

1.8%~4.3%,结果与高效液相色谱法 GB 5009.86—2016《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》一致,表明本研究方法有较好的准确性,可用于实际样品中 VC 的检测。

表 2 莲藕和番茄待测液中 VC 的测定结果(n=3)
Table 2 Determination of VC in lotus-root and tomato solution (n=3)

样品	加标量/(mg/100 g)	电化学适配传感器方法			高效液相色谱法		
		测定量/(mg/100 g)	回收率/%	RSDs/%	测定量/(mg/100 g)	回收率/%	RSDs/%
莲藕	0	46.63	-	3.6	47.17	-	3.2
	50.00	92.88	92.5	3.7	93.81	93.3	2.1
	100.0	145.70	99.1	2.9	147.50	100.3	3.6
	200.0	244.50	98.9	4.3	246.80	99.8	3.9
番茄	0	12.58	-	2.8	12.79	-	3.3
	50.00	62.09	99.0	1.8	62.66	99.7	1.9
	100.0	113.10	100.5	4.1	112.90	100.1	2.6
	200.0	201.60	94.5	3.9	202.30	94.8	3.5

注: -表示无数值。

3 结 论

本研究基于 NCP-COOH 构建了一种新型电化学适配体传感器用于 VC 的快速、灵敏、特异性测定,NCP-COOH 比表面积大、生物相容性好,将其作为载体可以有效增加适配体的固定量,增强传感器对 VC 的识别能力;同时,NCP-COOH 优良的导电性有效地提升了电极表面电子的转移速度,实现了传感器信号的放大,为 VC 的快速检测提供了新策略。该传感器灵敏度高、选择性好、操作简单、检测速度快,有较宽的检测范围和较低的检测限,并成功应用于莲藕和番茄中 VC 的测定,在农产品中 VC 的现场快速分析中具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] ANWAR N, SAJID MM, IQBAL MA, *et al.* Synthesis and characterization of ferric vanadate nanorods for efficient electrochemical detection of ascorbic acid [J]. ACS Omega, 2023, 8(17): 15450–15457.

[2] LI J, DU N, GUAN R, *et al.* Construction of a chiral fluorescent probe for tryptophan enantiomers/ascorbic acid identification [J]. ACS Appl Mater Interfa, 2023, 15(19): 23642–23652.

[3] MALIK M, NARWAL V, PUNDIR CS. Ascorbic acid biosensing methods: A review [J]. Process Biochem, 2022, 18: 11–23.

[4] MEHTA N, POKHARNA P, SHETTY SR. Unwinding the potentials of vitamin C in COVID-19 and other diseases: An updated review [J]. Nutr Health, 2023, 29(3): 415–433.

[5] TRANI S, RUBINO C, INDLFI G, *et al.* A narrative review on pediatric scurvy: The last twenty years [J]. Nutrients, 2022, 14(3): 684.

[6] IQBAL K, ALAM K, KHATTAK MMAK. Biological significance of ascorbic acid (vitamin C) in human health-a review [J]. Pak J Nutr, 2004,

3(1): 5–13.

[7] SATO A, KONDO Y, ISHIGAMI A. The evidence to date: Implications of l-ascorbic acid in the pathophysiology of aging [J]. J Physiol Sci, 2024, 74(29): 1–6.

[8] NWAICHI EO. Profile of ascorbic acid, beta-carotene and lycopene in guava, tomatoes, honey and red wine [J]. Int J Curr Microbiol App Sci, 2015, 4: 39–43.

[9] BORRAS E, SCHRUMPF L, STEPHENS N, *et al.* Novel LC-MS-TOF method to detect and quantify ascorbic and uric acid simultaneously in different biological matrices [J]. J Chromatogr B, 2021, 1168: 122588.

[10] HUGO SO, JULIA L. Undergraduate laboratory project comparing two analytical techniques for ascorbic acid determination [J]. J Chem Educ, 2022, 99(12): 4043–4050.

[11] DING S, DAI M, SU X, *et al.* Electrochemically functionalized carbon cloth for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid [J]. J Electroanal Chem, 2022, 915: 116349.

[12] LOGUERCIO LF, THESING A, NOREMBERG BDS. Direct laser writing of poly (furfuryl alcohol)/graphene oxide electrodes for electrochemical determination of ascorbic acid [J]. Chem Electro Chem, 2022, 9(17): 1–11.

[13] LI Y, PAN F, YIN S, *et al.* Nafion assisted preparation of prussian blue nanoparticles and its application in electrochemical analysis of l-ascorbic acid [J]. Microchem J, 2022, 177: 107278.

[14] 王龙, 葛武鹏, 张艳, 等. 电化学适配体传感器传感策略在食品检测领域的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(17): 196–206.

WANG L, GE WP, ZHANG Y, *et al.* Research progress in electrochemical aptasensor sensing strategies in food detection fields [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(17): 196–206.

[15] KEKEDY-NAGY L, PERRY JM, LITTLE SR, *et al.* An electrochemical aptasensor for Δ9-tetrahydrocannabinol detection in saliva on a microfluidic platform [J]. Biosens Bioelectron, 2023, 222: 114998.

- [16] ZHENG H, GUO Z, ZHU W, *et al.* Electrode manufacturing based on printing: A mini review [J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2023, 128: 2813–2824.
- [17] KAMSONG W, PRIMPAY V, PASAKON P, *et al.* Highly sensitive and disposable screen-printed ionic liquid/graphene based electrochemical sensors [J]. *Electrochem Commun*, 2022, 135: 107209.
- [18] 韦良, 黄信龙, 王彦力, 等. 采用不同活化剂制备分级多孔碳用于二羟基苯异构体的电化学传感分析[J]. *分析化学*, 2022, 50(6): 899–911.
WEI L, HUANG XL, WANG YL, *et al.* Preparation of hierarchically porous carbon using different activators and its electrochemical sensing of dihydroxybenzene isomers [J]. *Anal Chem*, 2022, 50(6): 899–911.
- [19] BI HH, HE XJ, ZHANG HF, *et al.* N,P co-doped hierarchical porous carbon from rapeseed cake with enhanced supercapacitance [J]. *Renew Energ*, 2021, 170: 188–196.
- [20] AMIRI A, CONLEE B, TALLERINE I, *et al.* A novel path towards synthesis of nitrogen-rich porous carbon nanofibers for high performance supercapacitors [J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125788.
- [21] WANG Y, IQBAL Z, MALHTRA SV. Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 402: 96–101.
- [22] YANG YK, YAN WY, GUO YY, *et al.* Sensitive and selective electrochemical aptasensor via diazonium-coupling reaction for label-free determination of oxytetracycline in milk samples [J]. *Sensor Act Rep*, 2020, 2: 100009.
- [23] HE B, DONG X. Aptamer based voltammetric patulin assay based on the use of ZnO nanorods [J]. *Mikrochim Acta*, 2018, 185: 462.
- [24] WANG JJ, XIA MK, WEI J, *et al.* Dual-signal amplified cathodic electrochemiluminescence aptasensor based on a europium-porphyrin coordination polymer for the ultrasensitive detection of zearalenone in maize [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2023, 382: 133532–133540.
- [25] MIAO Q, XU Y, KANG R, *et al.* Foaming waste wine yeast mud into nitrogen doped porous carbon framework by recyclable activator for high specific energy supercapacitor [J]. *J Energy Storage*, 2022, 55: 105590.
- [26] LI HK, YE HL, ZHAO XX, *et al.* Artful union of a zirconium-porphyrin MOF/GO composite for fabricating an aptamer-based electrochemical sensor with superb detecting performance [J]. *Chin Chem Lett*, 2021, 32(9): 2851–2855.
- [27] ZHANG L, LI S, HALLORAN KPO, *et al.* A highly sensitive non-enzymatic ascorbic acid electrochemical sensor based on polyoxometalate/Tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II)/chitosan-palladium inorganic-organic self-assembled film [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 614: 126184.
- [28] WANG M, GUO H, WU N, *et al.* A novel triazine-based covalent organic framework combined with AuNPs and reduced graphene oxide as an electrochemical sensing platform for the simultaneous detection of uric acid, dopamine and ascorbic acid [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2022, 634: 127928.
- [29] CAO T, ZHOU Y, WANG H, *et al.* Preparation of polyfluorinated azobenzene/niobate composite as electrochemical sensor for detection of ascorbic acid and dopamine [J]. *Microchem J*, 2022, 179: 107422.
- [30] JIANG C, XIE L, YAN F, *et al.* A novel electrochemical aptasensor based on polyaniline and gold nanoparticles for ultrasensitive and selective detection of ascorbic acid [J]. *Anal Methods*, 2023, 15: 4010–4020.
- [31] ANWAR N, SAJJID MM, IQBAL MA, *et al.* Synthesis and characterization of ferric vanadate nanorods for efficient electrochemical detection of ascorbic acid [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(17): 15450–15457.
- [32] XU Y, QIN Y, GAO X, *et al.* Defective prussian blue analogue with cobalt for fabrication of an electrochemical sensor for detecting ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. *Chem Electro Chem*, 2023, 10: e202300134, 2–10.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



蒋翠文, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全与品质评价鉴定。
E-mail: 570861206@qq.com



唐莉, 农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全与品质评价鉴定。
E-mail: 664623645@qq.com



闫飞燕, 硕士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与品质评价鉴定。
E-mail: yanfeiyan2004@163.com