

2016-02-29

Fabrication of Riboflavin Electrochemical Sensor Based on Au Nanoparticles/Polydopamine/Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode

Hua-ping PENG

Mei-ling YU

Xin LIU

Pan LIU

Wei CHEN

Ai-lin LIU

Xin-hua LIN

Recommended Citation

Hua-ping PENG, Mei-ling YU, Xin LIU, Pan LIU, Wei CHEN, Ai-lin LIU, Xin-hua LIN. Fabrication of Riboflavin Electrochemical Sensor Based on Au Nanoparticles/Polydopamine/Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 150727.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150727

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150727

Artical ID:1006-3471(2016)01-0043-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 43-48

Http://electrochem.xmu.edu.cn

金纳米粒子/聚多巴胺/碳纳米管 修饰玻碳电极对核黄素的检测

彭花萍^{1,2}, 余美玲¹, 刘馨¹, 刘盼^{1,2}, 陈伟^{1,2},
刘爱林^{1,2}, 林新华^{1,2*}

(1. 福建医科大学药学院药物分析系, 福建 福州 350108;

2. 福建省高等学校纳米医药技术重点实验室, 福建 福州 350108)

摘要: 采用原位还原法制备金纳米粒子/聚多巴胺/碳纳米管(Au-PDA-MWCNTs)复合材料,并将其用于建立高灵敏检测核黄素(RF)的电化学方法.采用紫外-可见光谱、扫描电镜、X-射线能谱对 Au-PDA-MWCNTs 复合材料进行表征,采用循环伏安法和差示脉冲伏安法探讨核黄素在 Au-PDA-MWCNTs 修饰的玻碳电极上的电化学行为,并对 RF 含量进行测定.该方法对核黄素的检测在 $5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性关系($R = 0.9906$),检测限为 $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.方法操作简便、抗干扰能力强,并成功实现了维生素药片中 RF 含量的测定.

关键词: 核黄素; 金纳米粒子; 聚多巴胺; 多壁碳纳米管; 电化学

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

核黄素(6,7-二甲基-9-(1-D-核糖醇基)-异咯嗪, Riboflavin, RF)又名维生素 B₂,为人体内黄酶类辅基的重要组成部分,黄酶在生物氧化还原中发挥着递氢作用.缺乏 RF 时会影响机体的生物氧化,使代谢发生障碍,因此对 RF 的检测具有十分重要的意义. RF 微溶于水,在中性或酸性溶液中加热是稳定的.目前,RF 的检测方法主要有光谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳、荧光、电化学、电致化学发光等^[1-4].其中,电化学方法由于具有灵敏度高、分析速度快、操作简便、经济等优势而倍受青睐^[5-7].

近年来,纳米材料由于其独特性能如表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等,显示出众多特殊的物理、化学特性,纳米材料在医药、化学、生物、材料等诸多方面的重要应用已经形成了一个集前沿基础学科和高科技为一体的完整体系.其中,碳纳米管(CNTs)和金纳米粒子(AuNPs)由于具有比表面积大、机械强度高、导电

性好、生物相容性好及性质稳定等优点,被广泛应用于电化学领域^[8-9].此外,基于聚多巴胺(PDA)的多功能生物纳米复合材料独具特性,其设计与合成已被证明是一种构建生物催化和生物传感器的生物电化学界面的简单、廉价和有效的方法^[10-12].

综上所述,本文采用原位还原法制备了金纳米粒子/聚多巴胺/碳纳米管(Au-PDA-MWCNTs)复合纳米材料,并使用紫外-可见光谱、扫描电镜对 Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料进行了表征.接着,采用循环伏安法和差示脉冲伏安法研究了核黄素在 Au-PDA-MWCNTs 修饰的玻碳电极(Au-PDA-MWCNTs/GCE)上的电化学行为,并对实际样品中的核黄素含量进行了测定.

1 实验

1.1 试剂与仪器

核黄素(RF,阿拉丁),多巴胺(DA,阿法埃莎);碳纳米管(中国深圳纳米港),其它试剂均为分析纯.通过改变磷酸盐比例(从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 到

收稿日期: 2015-07-27, 修订日期: 2015-09-03 * 通讯作者, Tel: (86-591)22862016, E-mail: xhl1963@sina.com

国家 863 计划项目(No. 2012AA022604)、国家自然科学基金项目(No. 21405015, No. 21275028)、福建省自然科学基金项目(No. 2014J05092)、福建省教育厅项目(No. JA13147)、大学生创新创业训练计划项目基金(No. 201410392030)资助

0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄) 制备磷酸盐 (PBS) 缓冲溶液. 所有溶液均用超纯水配制.

电镜实验使用 Quanta 200 F 环境扫描电镜 (美国 FEI); 紫外-可见吸收光谱在 UV-2450 光谱仪 (日本) 上记录; 所有电化学实验均在 CHI440A 电化学工作站 (上海辰华) 上完成, 三电极体系以修饰的玻碳电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极.

1.2 Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料的合成

1) PDA-MWCNTs 复合物的合成

首先将 MWCNTs 按 Tsang 的方法^[3]进行酸化预处理. 称取 10 mg 纯化后的 MWCNTs 溶于 10 mL pH 8.5 的 10 mmol·L⁻¹ Tris-HCl 缓冲液中, 超声 1 h, 再将 20 mg 多巴胺加入上述溶液中, 继续超声 0.5 h. 然后在磁力搅拌下反应 24 h, 再用二次水和乙醇混合溶液离心清洗数次. 最后将产物真空干燥, 即得 PDA-MWCNTs 复合物.

2) Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料的合成

将 10 mg PDA-MWCNTs 复合物分散于 15 mL 二次水中, 超声分散均匀后, 加入 3 mL 氯金酸 (0.1 mg·mL⁻¹), 继续超声 30 min, 然后将上述混合溶液机械搅拌, 90 °C 水浴条件下反应 24 h, 产物用二次水离心清洗数次. 最后将产物置于 40 °C 下真空干燥, 即得 Au-PDA-MWCNTs 纳米复合材料.

1.3 Au 溶胶的合成

Au 溶胶采用鞣酸-柠檬酸钠还原法^[4]制得, 具体过程如下: 将 8 mL 1% 的柠檬酸三钠与 0.2 mL 1% 的鞣酸的混合液加水至 20 mL, 在水浴中加热到 60 °C, 剧烈搅拌下快速倒入 60 °C 的 80 mL

0.025% HAuCl₄ 水溶液, 并在此温度下继续搅拌 35 min, 产物为光亮的酒红色溶液, 待其冷却, 4 °C 保存于棕色试剂瓶中.

1.4 Au-PDA-MWCNTs/GCE 的制备

先将玻碳电极 (GCE, 直径 3 mm, 美国 CH Instruments 公司) 依次用 1.0、0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉在鹿皮上分别打磨 3 min, 然后依次用 1:1 的硝酸溶液、无水乙醇、超纯水分别超声洗涤 3 min, 氮气吹干备用. 滴加 6 μL Au-PDA-MWCNTs 纳米复合物溶液于干燥的电极表面. 电极表面干燥后, 用缓冲溶液清洗, 氮气吹干, 再将电极浸入 RF 溶液中, 一定时间后取出电极, 用超纯水清洗电极表面, 以去除物理吸附的 RF. 接着, 以 PBS 作为测定底液, 采用三电极体系, 在 -0.75 V ~ -0.15 V 电位范围内, 测试 Au-PDA-MWCNTs 修饰电极上 RF 的循环伏安曲线 (CV) 或差示脉冲伏安曲线 (DPV).

2 结果与讨论

2.1 Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料的表征

图 1A 为 Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料的扫描电镜 (SEM) 照片. 由照片可知, 氯金酸在 PDA-MWCNTs 表面发生原位还原反应, 大量的 Au 纳米因子均匀地负载于碳纳米管的表面^[5], 且没有明显的团聚发生, Au 纳米粒子粒径大小约为 15 nm. 在碳纳米管以外的背景区域中并没有发现分散的金纳米粒子, 而是在碳纳米管表面分散出现. 此外, 作者还采用 X-射线能谱 (EDX) 对复合物进行了表征, 结果显示复合物中存在 C、N、O 以及 Au 元素, 进一步证明已成功制备了 Au-PDA-MWCNTs

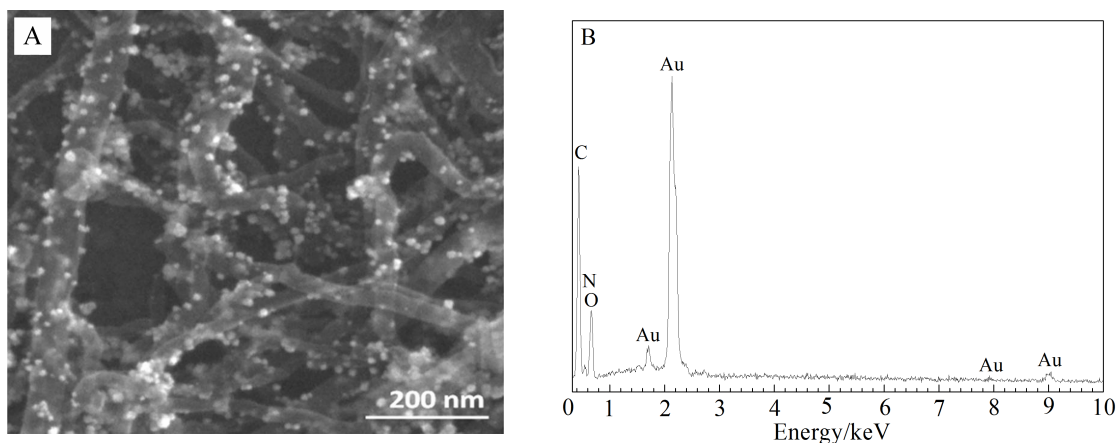


图 1 Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料的 SEM 照片 (A) 和 EDX 谱图 (B)

Fig. 1 SEM image (A) and EDX spectrum (B) of the Au-PDA-MWCNTs nanocomposite

纳米复合物(图 1B)。

使用紫外光谱法对 MWCNTs 和 Au-PDA-MWCNTs 纳米复合材料进行表征(图 2)。图 2 中曲线 a 为碳纳米管的紫外-可见吸收光谱图,在 254 nm 处出现其特征吸收峰。由 Au-PDA-MWCNTs 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱图(曲线 b)可见,在 558 nm 处出现一个新的最大吸收峰,该峰为金纳米粒子的特征吸收峰,而其它物质的特征吸收仍然存在。与金胶溶液的紫外吸收峰 518 nm(曲线 c)相比,其峰位发生了红移,表明金纳米粒子已经成功地以 PDA 作为联接剂组装在碳纳米管表面,并存在着较强的相互作用^[9]。以上结果表明,PDA 已经成功地将氯金酸在 MWCNTs 的表面还原为金纳米粒子,形成 Au-PDA-MWCNTs 复合材料。

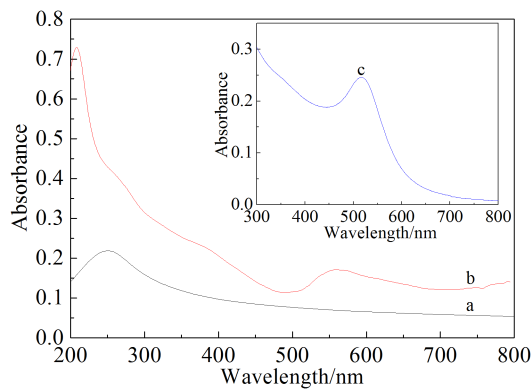


图 2 MWCNTs (a)、Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料 (b)、Au NPs(c)的 UV-Vis 光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of MWCNTs (a), the synthesized Au-PDA-MWCNTs nanocomposite (b) and Au NPs (c)

2.2 RF 在 Au-PDA-MWCNTs/GCE 上的电化学生行为

图 3A 为 RF/Au-PDA-MWCNTs 修饰电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图可见,RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE 在 -0.45 V 左右出现了 1 对可逆的 RF 的特征氧化还原峰,表明 RF 已被很好地吸附在电极表面。一方面,Au-PDA-MWCNTs 复合物尺寸小,具有较大的比表面积,PDA 的 sp^2 碳结构以及 Au 纳米粒子的存在有利于 RF 在其表面的吸附。另一方面,MWCNTs 和 Au 纳米粒子良好的导电能力及电催化作用能够促进 RF 在电极表面的氧化还原反应。当扫描速率在 $10 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内变化时,峰电流逐渐增大,氧化和还

原峰电流均与扫描速率成正比(图 3B),表明 RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE 上的电极反应受表面控制(吸附控制)。

2.3 溶液 pH 值的影响

图 4 是 RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE 在不同 pH 下的 CV 图。由图 3 可见,当溶液 pH 值从 5.0 变化到 9.0 的过程中,RF 的氧化峰及还原峰均发生负移。并且,式电位 E^0' 与 pH 值呈良好的线性关系(图 4B),斜率为 $-54.7 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ ($r = 0.998$),该值与理论值 $-59 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ 接近,表明相同数目的质子和电子参与了该电化学反应。该结果与文献报道的 RF 在表面为一个两电子两质子的氧化还原过程相一致^[7-8]。此外,从图中还可以看出当 pH 为 7.4 时峰电流最大,因此本实验选择适宜的 pH 值为 7.4。

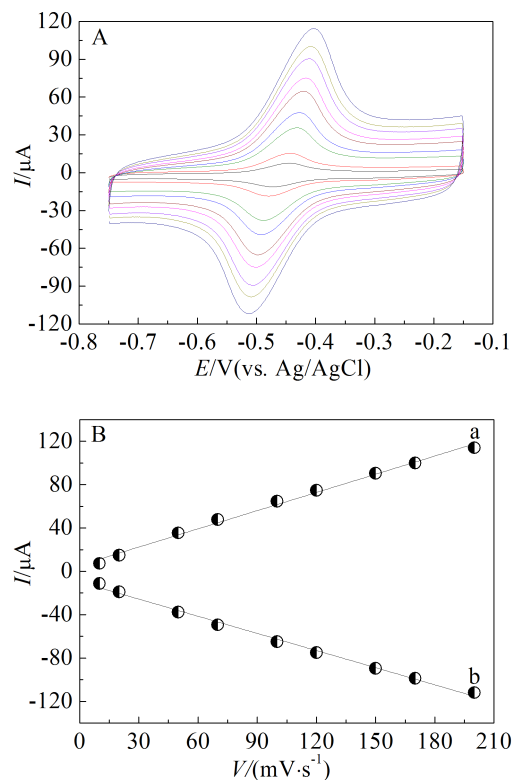


图 3 A. RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE 在 PBS (pH 7.4) 中的循环伏安曲线(扫描速率由内到外分别为 10、20、50、70、100、120、150、170、200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$); B. 氧化峰电流(a)和还原峰电流(b)与扫描速率的关系曲线

Fig. 3 A. Cyclic voltammograms of RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE at 10, 20, 50, 100, 120, 150, 170 and 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (from internal to external) in 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH 7.4); B. Plots of anodic peak current (a) and cathodic peak current (b) vs. scan rate

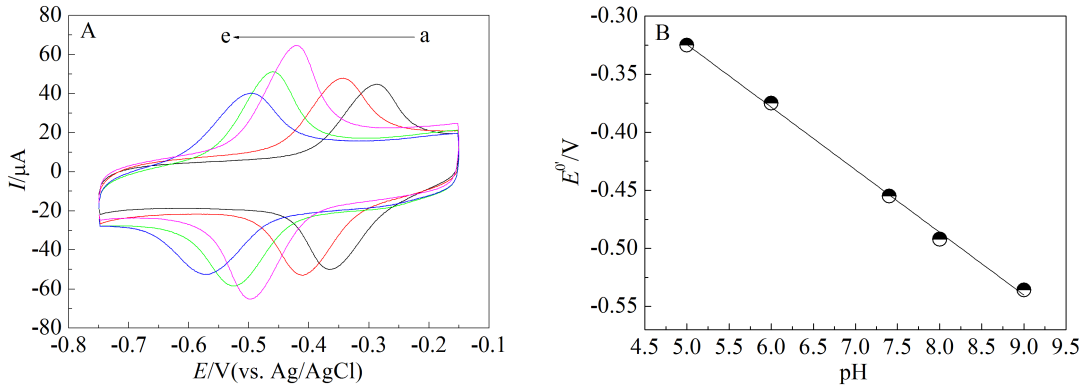


图 4 A. RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE 在不同 pH 值 PBS 中的循环伏安曲线;B. 式电位与 pH 值的关系曲线

Fig. 4 A. Cyclic voltammograms of RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE in PBS with different pH values of 5.0 (a), 6.0 (b), 7.4 (c), 8.0 (d), and 9.0 (e); B. Plot of formal potential vs. pH

2.4 吸附时间的影响

将 Au-PDA-MWCNTs 修饰电极浸入含 RF 的 PBS 中,每隔一段时间记录其相应的 DPV 曲线(图 5)。从图 5 中可以看出,峰电流随着电极浸入 RF 的时间增加而增大,60 s 之后电流增加趋于缓慢,180 s 之后基本达到恒定,表明溶液中 RF 吸附至电极表面达到平衡。因此,本文选择吸附平衡时间为 180 s。

2.5 Au-PDA-MWCNTs/GCE 对核黄素的检测

将 Au-PDA-MWCNTs/GCE 浸入一系列不同浓度 RF 溶液 180 s 进行预富集,再记录各浓度下对应的 DPV 曲线,并示于图 6。从图中可以看出,DPV 峰电流随着 RF 浓度的增大而增大,且与 RF

浓度在 $5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系($r = 0.997$),Au-PDA-MWCNTs 修饰电极对 RF 的检测限为 $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$),比最近文献报道的 MoS_2 -石墨烯/ A_{32} 修饰电极^[7]和聚(3-甲基噻吩)修饰电极^[8]对 RF 的检测限值更低。

2.6 抗干扰性、重现性和稳定性

将 Au-PDA-MWCNTs 修饰电极浸入含 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RF 和一定浓度干扰物质的 PBS 溶液(pH 7.4)中,分别测定其 DPV 曲线。结果表明,向 RF 溶液中加入 100 倍的 CO_3^{2-} 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、邻苯二酚、尿酸、多巴胺、抗坏血酸、葡萄糖、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 等干扰物质,均未产生明显干扰,结果说明该传感器具有较好的选择性。将 RF/Au-PDA-MWCNTs 修饰电极搁置冰箱中,4 °C

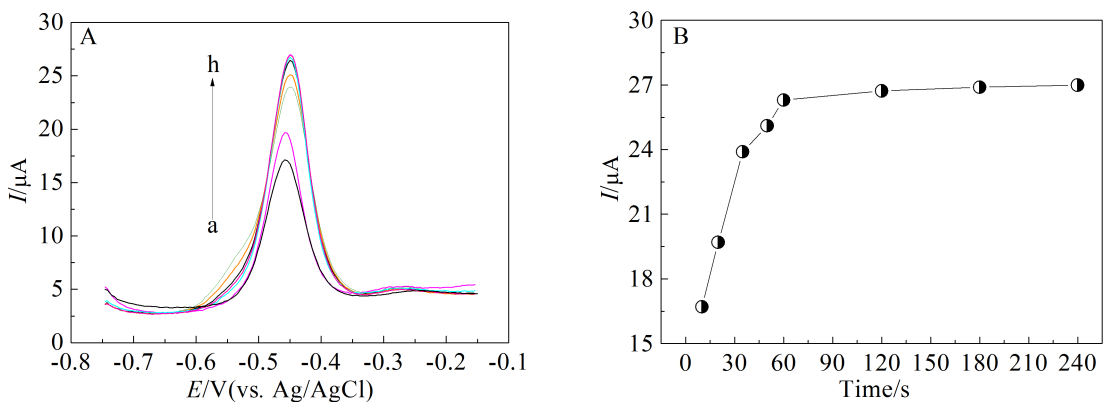


图 5 A. Au-PDA-MWCNTs/GCE 浸入 RF 溶液中不同时间的 DPV 曲线(曲线 a-h 对应的时间分别为 10 s, 20 s, 35 s, 60 s, 120 s, 180 s 和 240 s, $\text{CRF} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);B. 峰电流与时间的关系

Fig. 5 A. Differential pulse voltammograms of the RF/Au-PDA-MWCNTs/GCE with RF adsorption time of 10 s (a), 20 s (b), 35 s (c), 50 s (d), 60 s (e), 120 s (f), 180 s (g) and 240 s (h); B. Plot of the peak current against RF adsorption time

表 1 药片中 RF 的测定结果 ($n = 3$)Tab. 1 Determination results for RF in pharmaceutical tablets ($n = 3$)

Samples	$C_{\text{sample}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{added}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{found}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery/%	RSD/%
1	0.1403	0.0703	0.2188	103.9	2.6
2	0.1368	0.2750	0.3962	96.2	4.1
3	0.1329	0.2658	0.4086	102.5	3.7

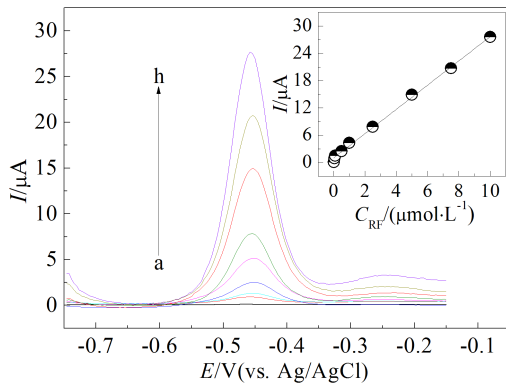


图 6 Au-PDA-MWCNTs/GCE 浸入不同浓度的 RF 的 DPV 曲线 (a~h 对应的 RF 浓度分别为 0.005、0.05、0.1、1.0、2.5、5.0、7.5、10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 插图为校准曲线

Fig. 6 DPV curves of different concentrations (a~h: 0, 0.005, 0.05, 0.1, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 and 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) of riboflavin at the Au-PDA-MWCNTs/GC electrode (the inset shows the calibration curve)

下 20 天其响应电流仍保持 93%, 表明该电极具有良好的稳定性. 同批 5 支电极在相同电解液平行检测其相对标准偏差 (RSD) 为 3.9%, 且不同批 5 支电极在相同电解液平行检测其相对标准偏差 (RSD) 为 5.3%, 表明该传感器具有较好的重现性.

2.7 药物样品分析

将以上方法用于维生素药片中 RF 含量的测定. 取 RF 样品 (维生素 B2 片) 5 片, 用研钵研细, 精确称量后加入少量水超声溶解离心, 上清液过滤, 滤液收集于 100.0 mL 容量瓶中并以水定容. 检测时用 PBS 进一步稀释. 采用标准加入法进行分析, 具体步骤如下: 在选定条件下, 取上述处理好的 RF 样品溶液 (A、B、C), 利用 DPV 法分别对其进行测定, 实验条件与上述实验部分相同, 根据标准曲线线性回归方程计算出 RF 含量 (C_{sample}), 然后加入一定量标准品 (C_{added}) 再进行测定, 计算出 RF 含量, 即 C_{found} , 结果得到回收率在 96.2% 到 103.9% 之间. RF 含量也与药厂标明的含量 (25 mg/tablet)

很接近, 表明该方法适用于片剂核黄素片的测定, 结果如表 1 所示.

3 结论

本文将金纳米粒子/聚多巴胺/碳纳米管修饰玻碳电极应用于核黄素的测定. 结果表明, 由于 Au-PDA-MWCNTs 复合纳米材料具有较大的比表面积, PDA 的 sp^2 碳结构以及 Au 的存在均有利于 RF 在其表面的吸附, 且 MWCNTs 和 Au 纳米粒子良好的导电能力及电催化作用能够促进 RF 在电极表面的氧化还原反应, 从而实现对 RF 的高灵敏检测. 且由于该电极稳定性好、抗干扰能力强, 最后成功应用于实际样品维生素片剂中 RF 含量的测定.

参考文献 (References):

- [1] Chatterjee A, Foord J S. Biological applications of diamond electrodes: Electrochemical studies of riboflavin[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5/8): 899-903.
- [2] Massey V. The chemical and biological versatility of riboflavin[J]. *Biochemical Society Transactions*, 2000, 28(4): 283-296.
- [3] Sikorska E, Gliszczynska-Swiglo A, Insinska-Rak M, et al. Simultaneous analysis of riboflavin and aromatic amino acids in beer using fluorescence and multivariate calibration methods[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 613(2): 207-217.
- [4] Qi H L, Cao Z Z, Hou L N. Electrogenerated chemiluminescence method for the determination of riboflavin at an ionic liquid modified gold electrode[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 78(1): 211-215.
- [5] Lavanya N, Radhakrishnan S, Sekar C, et al. Fabrication of Cr doped SnO_2 nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals[J]. *Analyst*, 2013, 138(7): 2061-2067.
- [6] Sá Ë S, Silva P S, Jost C L, et al. Electrochemical sensor based on bismuth-film electrode for voltammetric studies on vitamin B2 (riboflavin)[J]. *Sensors and Actuators B*:

- Chemical, 2015, 209(1): 423-430.
- [7] Wang Y, Zhuang Q F, Ni Y N. Fabrication of riboflavin electrochemical sensor based on homoadenine single-stranded DNA/molybdenum disulfide-graphene nanocomposite modified gold electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 736(1): 47-54.
- [8] Zhang H, Zhao J S, Liu H T, et al. Application of poly(3-methylthiophene) modified glassy carbon electrode as riboflavin sensor[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2010, 5(3): 295-301.
- [9] Ahirwal G K, Mitra C K. Gold nanoparticles based sandwich electrochemical immunosensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(9): 2016-2020.
- [10] Mani V, Dinesh B, Chen S M, et al. Direct electrochemistry of myoglobin at reduced graphene oxide-multi-walled carbon nanotubes-platinum nanoparticles nanocomposite and biosensing towards hydrogen peroxide and nitrite[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 53: 420-427.
- [11] Lin L S, Cong Z X, Cao J B, et al. Fe₃O₄@polydopamine core-shell nanocomposites for intracellular mRNA detection and imaging-guided photothermal therapy[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3876-3883.
- [12] Loget G, Wood J B, Cho K, et al. Electrodeposition of polydopamine thin films for DNA patterning and microarrays[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(21): 9991-9995.
- [13] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes[J]. Nature, 1994, 372(6502): 159-162.
- [14] Siebrands T, Giersig M, Mulvaney P, et al. Steric exclusion chromatography of nanometer-sized gold particles[J]. Langmuir, 1993, 9(9): 2297-2300.
- [15] Zhang M, He X W, Chen L X, et al. Preparation of IDA-Cu functionalized core-satellite Fe₃O₄/polydopamine/Au magnetic nanocomposites and their application for depletion of abundant protein in bovine blood[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 47(20): 10696-10704.
- [16] Wang T, Hu X G, Qu X H, et al. Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes: Application in hybrid nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(13): 6613-6636.

Fabrication of Riboflavin Electrochemical Sensor Based on Au Nanoparticles/Polydopamine/Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode

PENG Hua-ping^{1,2}, YU Mei-ling¹, LIU Xin¹, LIU Pan¹, CHEN Wei^{1,2},
LIU Ai-lin^{1,2}, LIN Xin-hua^{1,2*}

(1. Department of Pharmaceutical Analysis, Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China;
2. The higher educational key laboratory for Nano Biomedical Technology of Province,
Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: A novel electrochemical platform for the high sensitivity detection of riboflavin was constructed by Au nanoparticles/polydopamine/carbon nanotubes (Au-PDA-MWCNTs) nanocomposite modified glassy carbon electrode. The Au-PDA-MWCNTs nanocomposite was synthesized by *in situ* reduction method. The characteristics of the as-prepared Au-PDA-MWCNTs nanocomposite modified electrodes were investigated by using UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical methods. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) were used to study the electrochemical behavior of riboflavin (RF) at Au-PDA-MWCNTs nanocomposite modified electrodes. The results demonstrated that the present electrochemical sensor exhibited a wide linear range from 5×10^{-9} mol·L⁻¹ to 1×10^{-5} mol·L⁻¹ for detection of riboflavin, with a detection limit of 1.7×10^{-9} mol·L⁻¹ ($S/N = 3$). The present method for high sensitivity determination of riboflavin by electrochemical method at Au-PDA-MWCNTs nanocomposite modified electrodes is simple, accurate, reliable and feasible with an excellent anti-interference ability against electroactive species and metal ions. Accordingly, the present method proved to be useful for the estimation of the RF content in pharmaceutical samples with satisfactory recovery.

Key words: riboflavin; gold nanoparticles; polydopamine; multi-walled carbon nanotubes; electrochemistry