

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РИБОФЛАВИНА В РЕАЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ РАЗЛИЧНЫХ НАПИТКОВ

© 2020 г. М. Дерахшан^а, Т. Шамспур^а, Е. Молаакбари^{а, *}, А. Мостафави^а, А. Салёки^а

^а Керманский Университет Шахид Бахонар, Керман, 76175-133 Иран

*e-mail: e.molaakbari@gmail.com

Поступила в редакцию 07.08.2018 г.

После доработки 29.10.2018 г.

Принята к публикации 28.06.2019 г.

Изготовлен электрохимический сенсор для высокочувствительного и избирательного определения рибофлавина. Ток рибофлавина на модифицированном стеклоуглеродном электроде измеряли методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Для этой цели был приготовлен нанокompозит оксида графена–наночастиц Au–полимера ионной жидкости. Он был охарактеризован методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции и использован для модифицирования стеклоуглеродного электрода. Оптимизированы условия определения рибофлавина, включая величину pH и концентрацию буферного раствора и концентрацию модификатора. В оптимальных условиях калибровочная кривая линейна в интервале концентраций 1.0–100.0 мкМ. Наименьшая определяемая концентрация составляет 7.2×10^{-2} мкМ при относительном стандартном отклонении 3.79%. Сенсор хорошо проявил себя при определении рибофлавина в реальных образцах различных напитков.

Ключевые слова: рибофлавин, нанокompозит оксида графена–наночастиц Au–полимера ионной жидкости, химически модифицированный электрод, электрохимический сенсор, полимерные ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0424857020030032

ВВЕДЕНИЕ

Витамины – это группа органических соединений, существенно необходимых организму человека для нормального роста и питания, воспроизводства и функционирования компонентов его тела. Эти соединения делятся на две основные категории: водорастворимые витамины и жирорастворимые витамины. Недостаток любого из витаминов может вызвать серьёзные физиологические проблемы [1]. Рибофлавин (7,8-диметил-10-рибитилизоаллоксазин), открытый в 1932 г. Варбургом и Кристианом, обычно называемый витамином B2, принадлежит к B-группе водорастворимых витаминов. Он играет главную роль в некоторых метаболических реакциях, которые превращают углеводы в глюкозу для производства энергии [2]. Этот витамин, вместе с другими витаминами B-группы, является существенным компонентом в расщеплении жиров и белков. В дополнение к производству энергии для организма, рибофлавин действует как антиоксидант, нейтрализующий свободные радикалы [3]. Недостаток рибофлавина может приводить к зуду и жжению в глазах, гиперчувствительности глаз к свету, усталости, прекращению роста, проблемам с пищеварением, боли в языке, зуду и отслаиванию кожи носа и мошонки. Его обнаружили в некоторых продуктах питания, включая молочные продукты, яйца, грибы, мясо,

зеленые овощи, необработанное зерно, обогащенные злаки и хлеб [4, 5].

Для определения рибофлавина были разработаны различные аналитические методы, включая хемилюминесценцию [6], спектрофотометрию [7], масс-спектроскопию [8], флуоресценцию [9, 10], спектроэлектрохимические [11], хроматографические [12, 13] и электрохимические методы [14]. Но эти методы, как правило, требуют много труда, времени, включают сложные процедуры и нуждаются в дорогостоящем оборудовании [15, 16]. С другой стороны, вольтамперометрические методы дешевле, проще и требуют меньше времени [17]. Благодаря этим преимуществам, электрохимические методы были применены для определения рибофлавина с использованием различных электродов [18–21].

Модифицирование электродов очень важно в электрохимии, потому что это повышает чувствительность и избирательность по отношению к определяемому веществу. Его проводят, используя различные материалы, включая наноструктуры [22], электрокатализаторы [23], ионные жидкости [24] и полимеры [25]; все они изменяют электрохимические, оптические и иные свойства поверхности электрода. Огромное внимание привлекли графены с их атомно-тонкой двумерной решеткой атомов sp^2 -углерода в конфигурации

пчелиных сот, благодаря своей большой удельной площади поверхности, устойчивости против повреждений, хорошей теплопроводности, прекрасной электронной проводимости и высокой электрокаталитической активности [26]. Оксиды графенов несут на своей базальной грани и на краевых гранях кислородсодержащие функциональные группы [27]. Наличие в изобилии таких групп делает оксиды графенов способными закрепляться на подложке [28]. Свойства оксидов графенов привлекают внимание благодаря их важнейшей роли в процессе переноса заряда. Так, в области электрохимии оксиды графенов нашли широчайшие применения при модифицировании электродов, что привело к “взрыву” исследований в области электрохимических сенсоров [29–31].

Благодаря синергическому участию двух или более функциональных компонентов и многочисленным потенциальным применениям, наноконструктивные материалы на основе оксидов графенов привлекли широкое внимание. Оксиды графенов все шире используются в сочетании с ионными жидкостями и наночастицами [32]. Сообщалось, что различные наночастицы, например Pd, Pt [33] и квантовые точки [34], “усиливают” действие оксидов графенов, и это открывает новые пути для разработки каталитических, магнитных и оптоэлектронных материалов [35]. Наночастицы Au уже несколько десятилетий широко используются при изготовлении электрохимических сенсоров [36] благодаря тому, что они способны увеличивать количество аккумулированного аналита и таким образом усилить отклик метода, при этом демонстрируя хорошую стабильность, прекрасную чувствительность и хорошее каталитическое поведение. Электрохимическую активность графенов также можно увеличить привязкой наночастиц Au [37].

Ионные жидкости – это нелетучие расплавленные соли, точка плавления которых ниже 100°C. Эти соединения известны как ионные жидкости при комнатной температуре; в типичном случае они находятся в жидком состоянии от температур ниже 0°C до температур свыше 300°C. Ионные жидкости обладают прекрасными особенностями, такими как хорошая ионная проводимость, хорошая термоустойчивость, регулируемые свойства в качестве растворителей и низкая токсичность. Как результат, они вызывают большой интерес в электрохимии [38, 39]. Сочетание оксида графена с ионной жидкостью создаёт эффективную основу для чувствительного электрохимического определения, благодаря мощному электростатическому и химическому взаимодействию между ионной жидкостью и оксидом графена, а также усилению ионной жидкостью дисперсности оксида графена [40].

Полимеризованные ионные жидкости – это макромолекулы, получаемые полимеризацией мономерных ионных жидкостей. Полимерные ион-

ные жидкости в дополнение к уникальным свойствам ионных жидкостей обладают также свойствами присущими полимерам. Благодаря этим уникальным свойствам, полимерные ионные жидкости вызывают большой интерес.

Важная область применения полимерных ионных жидкостей – это нанотехнология. Ее используют для модифицирования поверхностей, поскольку она имеет в своем распоряжении различные наноструктуры, такие как графены, наночастицы металлов, или создает матрицу для наноконструктивов [41]. Так, полимеризация ионных жидкостей – это наиболее мощное направление в развитии применений ионных жидкостей в электрохимических устройствах [42–44].

В настоящей работе синтезирован наноконструктив, состоящий из оксида графена, наночастиц Au и полимера ионной жидкости – натриевой соли винилсульфокислоты и метилимидазолия (**наноконструктив ОГ/Au/полиМВС**). Он был охарактеризован и затем использован для модифицирования поверхности стеклогуглеродного электрода для определения рибофлавина. Работу этого нового сенсора на рибофлавин исследовали методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Новый сенсор продемонстрировал хорошую чувствительность и удовлетворительную воспроизводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реактивы

Электрохимические данные получены с помощью потенциостата/гальваностата SAM500 (Sama, Иран). Измерения проводили в трехэлектродной системе: рабочий электрод – модифицированный стеклогуглеродный электрод (ОГ/Au/полиМВС), противоелектрод – платина, электрод сравнения – Ag/AgCl. Рентгеновские дифрактограммы продукта получали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Dmax C III с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного через Ni. Использовался просвечивающий электронный микроскоп LEO912-AB (LEO, Массачусетс, США).

Рибофлавин был приобретен у компании Sigma Chemical Company (Сент-Луис, США), он использовался без дополнительной очистки и хранился в темноте. Натриевая соль винилсульфокислоты и раствор AuCl_3 также были приобретены у компании Sigma (Сент-Луис, США). 1-Метилимидазол (99%) приобретен у компании Alfa Aesar (Массачусетс, США). Порошок графита, лимоннокислый натрий, гидроксид натрия, гидроксид алюминия, фосфорная кислота и все остальные реактивы были приобретены у компании Merck (Дармштадт, Германия), имели квалификацию “ч. д. а.” и использовались без дополнительной очистки.

Синтез нанокompозита ОГ/Аu/полиmBC

Вначале синтезировали ионную жидкость по описанной в литературе методике [45]. Вкратце, смешали 17 мл раствора натриевой соли винилсульфокислоты и 53 мл дистиллированной воды в стакане и полученный раствор привели в контакт с подготовленной ионообменной смолой для обмена ионов натрия на водородные ионы. Добавили этанольный раствор моногидрата 1-метилмидазола, перемешивали в течение 12 ч. Затем экстрагировали ионную жидкость избытком диэтилового эфира.

Полученную ионную жидкость выдерживали при комнатной температуре в течение 8 ч для удаления растворителя, после чего она полностью заполимеризовалась.

0.30 г синтезированного оксида графена смешивали с 25 мл тионилхлорида и перемешивали в течение 24 ч при 65°C. Смесь центрифугировали и несколько раз промывали хлороформом, а затем сушили при комнатной температуре. 50 мл 1 мМ раствора AuCl₃ смешивали с 5 мл 40 мМ раствора лимоннокислого натрия при кипении и перемешивали в течение 10 мин при температуре кипения. На следующем этапе были синтезированы наночастицы золота [46]. 2.5 мл 4-аминофенола добавляли к 50 мМ раствору наночастиц золота и перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. 0.10 г синтезированного оксида графена Cl смешивали с 40 мл диметилформамида и выдерживали в ультразвуковом поле в течение 15 мин. Одновременно в ультразвуковом поле выдерживали и синтезированные наночастицы золота также в течение 15 мин. После этого оба раствора соединяли вместе, перемешивали в течение 48 ч при 70°C и в конце концов промывали этанолом.

0.020 г синтезированного нанокompозита и 0.0050 г полимера ионной жидкости добавляли к смеси 10.0 мл этанола и 10.0 мл воды выдерживали в ультразвуковом поле в течение 30 мин до тех пор, пока не получался гомогенный композит (нанокompозит ОГ/Аu/полиmBC).

Приготовление электрода

Вначале стеклоглеродный электрод полировали порошком оксида алюминия, затем промывали дистиллированной водой для удаления загрязнений с его поверхности. Затем 1.0 мкл нафидона добавляли к 1.0 мл раствора нанокompозита с концентрацией 1.25 г/л, после чего 2.50 мкл смеси переносили с помощью микропипетки на поверхность электрода и сушили при комнатной температуре. Этот модифицированный электрод помещали в чистую стеклянную ячейку с раствором рибофлавина в 0.2 М буферном растворе с рН 7. Дифференциальные импульсные вольтам-

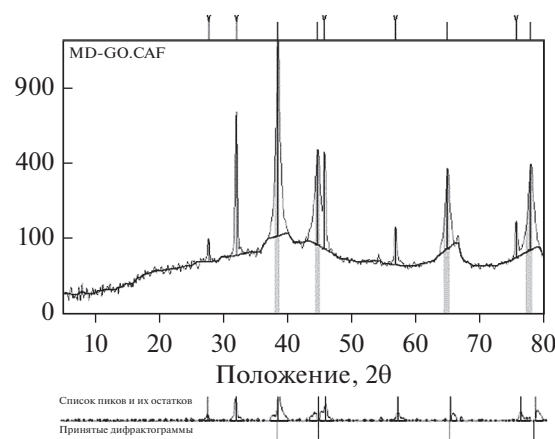


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных нанокompозитов ОГ/Аu/полиmBC.

перограммы рибофлавина снимали в области идеальной поляризуемости электрода от -0.8 до -0.2 В, при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики нанокompозита ОГ/Аu/полиmBC

Кристаллографическую структуру нанокompозита ОГ/Аu/полиmBC исследовали методом рентгеновской дифракции. Рентгеновские дифрактограммы и пики для каждого материала оценивали с помощью справочника ICDD, и на их основе предлагали кристаллические структуры. На рис. 1 показана дифрактограмма структуры золота с кубической кристаллической системой. Характеристические пики при 2θ 38.44°, 44.74°, 64.89° и 77.77° относятся к индексам граней (111), (110), (200), (220) и (311). Дифрактограммы находятся в согласии с данными для наночастиц Au. Средний размер кристаллов (D) определили, как 21.4 нм, по формуле Шеррера с использованием дифракционных пиков при $2\theta = 38.44^\circ$ [47]:

$$D = K\lambda/b \cos \theta.$$

Дополнительные пики относятся к примесям NaCl, внесенным в ходе синтеза наночастиц золота.

Для определения морфологии и размера частиц синтезированного нанокompозита использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). На рис. 2 видны листы графена с находящимися на них полимером ионной жидкости и наночастицами. Диаметр этих наночастиц мы оцениваем в 20–30 нм.

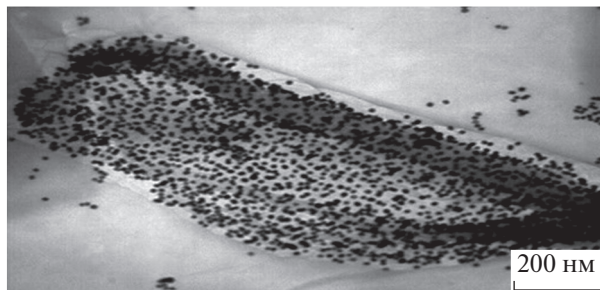


Рис. 2. ТЕМ-микрофотографии синтезированных наноконкомпозитов ОГ/Ау/полиМВС.

Влияние рН

Влияние рН на электрохимическое поведение рибофлавина (50 мкМ) изучали, записывая дифференциальные импульсные вольтамперограммы в 0.1 М фосфатном буферном растворе на модифицированном электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. На рис. 3 показаны полученные результаты для значений рН 4, 5, 6, 7, 8 и 9. Согласно этим данным, наивысший ток измеряется при рН 7. Поэтому значение рН 7 было выбрано в качестве оптимального в дальнейших экспериментах.

Вольтамперометрическое окисление рибофлавина на стеклоуглеродном электроде с наноконкомпозитом ОГ/Ау/полиМВС

Метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии был использован для оценки вольтамперометрического поведения рибофлавина на поверхности электрода, модифицированного наноконкомпозитом ОГ/Ау/полиМВС и в присутствии оксида графена на наночастицах Ау, а также в отсутствие модификатора, для 50.0 мкМ раствора рибофлавина в 0.1 М фосфатном буферном растворе с рН 7. Сравнение показывает (рис. 4), что присутствие модификатора на поверхности электрода существенно усиливает сиг-

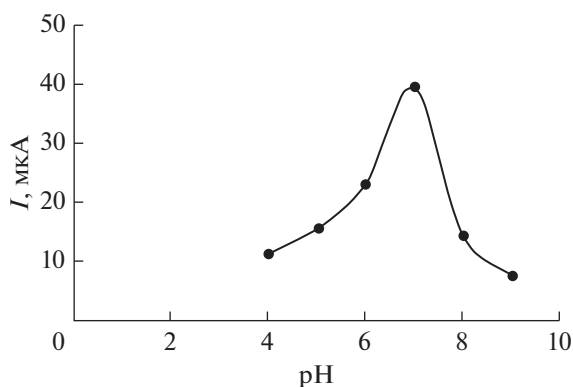


Рис. 3. Зависимость пиковых токов в 50 мкМ растворе рибофлавина от значения рН (4–9).

нал окисления рибофлавина по сравнению с не модифицированным электродом. Это означает, что электрохимическое поведение рибофлавина на модифицированном электроде улучшается.

Влияние скорости развертки потенциала

Дифференциальные импульсные вольтамперограммы на модифицированном электроде снимали при различной скорости развертки потенциала (1–100 мВ/с) в присутствии 50 мкМ рибофлавина. Как видно на рис. 5а, с увеличением скорости развертки потенциала пик анодного тока возрастает, в то время, как потенциал этого пика не меняется сколько-нибудь существенно. Поэтому можно заключить, что в электрохимическом процессе преобладает реакция окисления рибофлавина. На рис. 5б построен график пикового тока, связанного с окислением рибофлавина, в зависимости от корня квадратного из скорости развертки потенциала, который имеет линейный вид. Поэтому можно считать, что процесс окисления рибофлавина на модифицированном электроде находится под контролем массопереноса: рибофлавин диффундирует к электроду, где и окисляется.

Влияние концентрации буферного раствора

Для того чтобы оценить влияние концентрации буферного раствора, было приготовлено пять концентраций фосфатного буфера: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4 М, – в которых проводили окисление рибофлавина на модифицированном электроде. Представленные на рис. 6 результаты показывают рост измеряемого тока с ростом концентрации фосфатного буфера вплоть до 0.2 М. При дальнейшем увеличении концентрации буферного раствора ток снижается, что можно объяснить

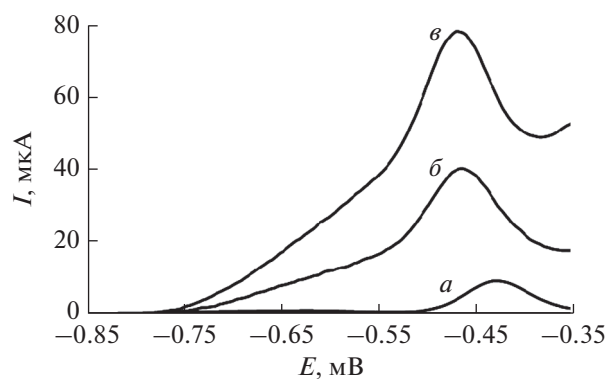


Рис. 4. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы, снятые в 50 мкМ растворе рибофлавина в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) в отсутствие модификатора (а), в присутствии наноконкомпозита оксид графена/наночастицы Ау (б) и в присутствии наноконкомпозитов ОГ/Ау/полиМВС (в).

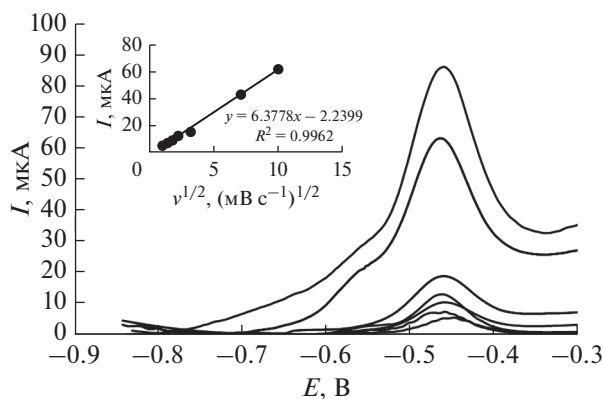


Рис. 5. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы, снятые на модифицированном электроде в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0), содержащем 50 мкМ рибофлавина, при различной скорости развертки потенциала. Кривые 1–7 относятся к скорости развертки потенциала 1, 2, 3, 5, 10, 50 и 100 мВ с⁻¹. Врезки: Зависимость пикового тока (*I*) от корня квадратного из скорости развертки потенциала.

ослаблением накопления рибофлавина при высоких концентрациях буфера, другими словами, в растворах с высокой ионной силой. Поскольку концентрация буферного раствора равная 0.2 М дает максимальный ток, ее и выбрали в качестве оптимальной концентрации раствора.

Влияние концентрации нанокompозита

Эффект концентрации модификатора исследовали методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. С этой целью меняли концентрацию нанокompозита ОГ/Аu/полиmBC, использованного для модифицирования электрода. Результаты измерения тока в 50 мкМ растворе рибофлавина в 0.2 М фосфатном буфере с рН 7 представлены на рис. 7. Согласно этим результатам, количество модификатора 1.25 г/л дает наибольший ток.

Калибровочная кривая, воспроизводимость и наименьшая определяемая концентрация

При оптимальных условиях была построена стандартная калибровочная кривая на модифицированном электроде для растворов с различной концентрацией рибофлавина. Полученные результаты представлены на рис. 8. Согласно этим результатам, с ростом концентрации *c* рибофлавина пик тока его окисления существенно увеличивается, причем калибровочная кривая (*I*–*c*) рибофлавина в 0.2 М фосфатном буферном растворе с рН 7 линейна в интервале концентраций 1–100 мкМ.

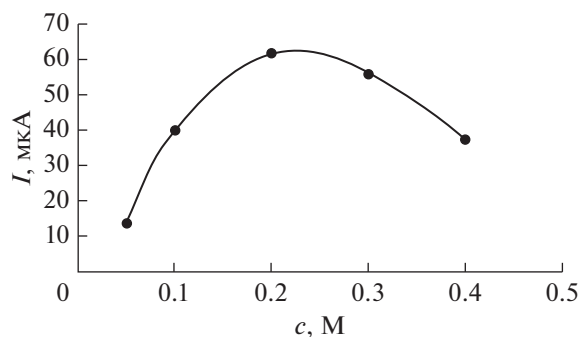


Рис. 6. Зависимость пикового тока в 50 мкМ растворе рибофлавина от концентрации буферного раствора (0.05–0.4 М).

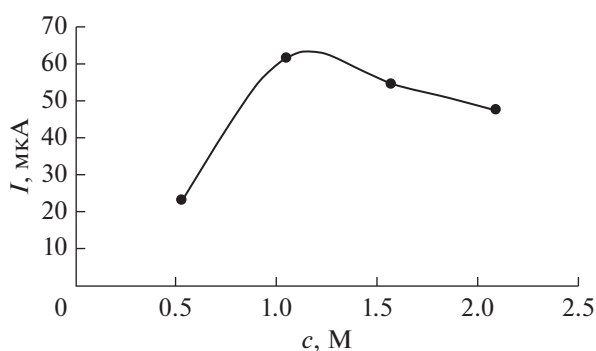


Рис. 7. Зависимость пикового тока в 50 мкМ рибофлавина от концентрации модификатора (0.5–2.5 г/л).

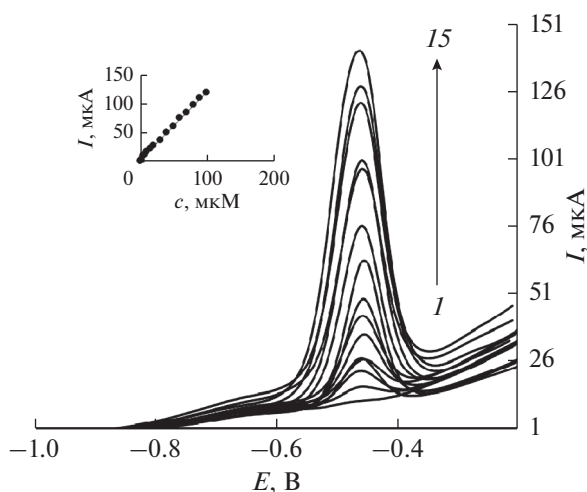


Рис. 8. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы нанокompозитов ОГ/Аu/полиmBC на стеклоуглеродном электроде в 0.2 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0), содержащем различные концентрации рибофлавина. Кривые 1–15 отвечают концентрациям 1.0, 2.5, 5.0, 7.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 70.0, 80.0, 90.0 и 100.0 мкМ рибофлавина. Врезка: график зависимости пикового тока от концентрации рибофлавина в области 1.0–100.0 мкМ.

Таблица 1. Сравнение результатов, полученных в настоящей работе и в предшествующих публикациях

Электрод	Наименьшая определяемая концентрация, мкМ	Область линейности, мкМ	Относительное стандартное отклонение, %	Ссылка
Пленка гематита/GCE	2.80	1.30–100	–	[48]
Fe ₃ O ₄ /восстановленный оксид графена /GCE	0.089	0.3–1 1–100	2.3	[49]
Графеновые квантовые точки/полиаспарагиновая кислота/GCE	0.066	1–1000	4.0	[50]
Висмутовый пленочный электрод	0.1	0.3–0.8 1–9	0.48–3.3	[51]
Двухцепочечная ДНК/C ₆ H ₄ COOH/GCE	0.064	0.08–1	–	[52]
α-Fe ₂ O ₃ /многостенные углеродные нанотрубки/ наночастицы Au/GCE	0.06	0.3–60	3.75	[53]
Графит/парафин/CPE	0.98	5–43	–	[54]
rMoS ₂ –графен/A32/Au	0.02	0.025–2.25	5	[55]
Co ²⁺ /Y/CPE	0.71	1.7–34	4	[56]
Биосенсор на основе SnO ₂ , допированного Cr	0.107	0.2–100	6.55	[57]
Нанокompозит оксид графена /наночастицы Au/полимер винилсульфокислоты/GCE	0.072	1.0–100.0	3.79	Настоящая работа

* GCE = стеклоуглеродный электрод.

Для оценки воспроизводимости отклика электрода семь различных стеклоуглеродных электродов были модифицированы нанокompозитом ОГ/Au/полиmBC, и был измерен их вольтамперометрический отклик при окислении 15 мкМ раствора рибофлавина в фосфатном буферном растворе (рН 7). Пиковый ток, измеренный независимо на семи различных электродах дал относительное стандартное отклонение (RSD) равное 3.79%, что указывает на хорошую воспроизводимость результатов.

Для того чтобы определить наименьшую определяемую данным методом концентрацию, были приготовлены пять фосфатных буферных растворов, не содержащих рибофлавина, и был измерен их фоновый ток на модифицированном электроде. наименьшую определяемую концентрацию

находили, пользуясь соотношением $c_m = 3S_b/m$: она составляет 7.2×10^{-2} мкМ. В приведенном уравнении c_m – это наименьшая определяемая концентрация, S_b – стандартное отклонение фонового сигнала (полученное в 5 измерениях для фоновых растворов), а m – наклон калибровочной кривой.

В табл. 1 дано сравнение некоторых аналитических параметров, полученных в настоящей работе, и некоторых опубликованных данных [48–57]. Нелегко сравнивать поведение электродов, потому что описано много сенсоров, дающих линейные калибровочные кривые и низкие наименьшие определяемые концентрации, которые следует сравнивать. Но, в конце концов, можно заключить, что результаты, полученные в настоящей работе, сравнимы с достигнутыми другими сенсорами, используемыми для определения рибофлавина.

Исследование возможных помех определению

Границу допуска мы определили, как максимальную концентрацию вещества-помехи, которая создает ошибку в определении рибофлавина ±5%. Было исследовано влияние нескольких соединений на вольтамперометрический отклик модифицированного электрода в растворах рибофлавина (10 мкМ) с избытком помехи (табл. 2).

Таблица 2. Влияние соединений-помех на электрохимическое определение рибофлавина

Граница допуска (c_{int}^*/c_{RB})	Соединения-помехи
500	Глюкоза, фруктоза, галактоза
500	Аскорбиновая кислота
50	Мальтоза
10	Фолиевая кислота

* c_{int} относится к концентрации соединений-помех.

Таблица 3. Аналитические характеристики сенсора при анализе реальных образцов – безалкогольного напитка, энергетического напитка и напитка с витамином С

Процент обратного извлечения, %	Найдено*, мкМ	Добавлено, мкМ	Образец
–	Не обнаружен	0.00	Безалкогольный напиток
101.48	12.21 ± 0.28	12.00	
–	2.23 ± 0.09	0.00	Энергетический напиток
99.75	14.17 ± 0.34	12.00	
–	5.40 ± 0.12	0.00	Напиток с витамином С
104.25	17.91 ± 0.45	12.00	

*Среднее ± стандартное отклонение ($n = 3$).

Показано, что 500-кратный избыток глюкозы, фруктозы, галактозы, витамина С, 50-кратный избыток мальтозы и 10-кратный избыток фолиевой кислоты не создает помех определению рибофлавина.

Определение рибофлавина в реальных образцах

Для того чтобы продемонстрировать практическую применимость разработанного модифицированного электрода в определении рибофлавина в реальных образцах, мы определяли содержание этого соединения в безалкогольном напитке, энергетическом напитке и напитке с витамином С. Для такого определения 1 мл реального образца разбавляли 0.2 М фосфатным буферным раствором с рН 7 до 25 мл. Затем снимали дифференциальные импульсные вольтамперограммы и, усредняя результаты, получали количество рибофлавина в образцах.

Для того чтобы оценить точность результатов, добавляли к реальным образцам некоторое количество рибофлавина и таким же образом снимали дифференциальные импульсные вольтамперограммы и по измеренному сигналу находили количество рибофлавина в образцах. Результаты этих измерений представлены в табл. 3. Согласно этим результатам, процент обратного извлечения удовлетворительный: от 95 до 105%. К тому же относительное стандартное отклонение не превышало 3%, что указывает на хорошую воспроизводимость. Таким образом, данный модифицированный электрод может быть успешно использован для определения рибофлавина при анализе реальных образцов. Для оценки рабочей устойчивости последовательно снимали 5 вольтамперограмм. После непрерывного снятия пяти вольтамперограмм наблюдалось небольшое уменьшение сигнала тока (~3%); но 97% от первоначального тока оставалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано вольтамперометрическое поведение рибофлавина с использованием нанокompозита ОГ/Аu/полиМВС и разработан аналитический метод определения рибофлавина в фосфатном буферном растворе и далее в реальных образцах. Для этого применен метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии в оптимизированных экспериментальных условиях. Нанокompозит оксид графена/Аu/полимер винилсульфоокислоты существенно повышает ток окисления рибофлавина на стеклоуглеродном электроде. В результате получены прекрасные характеристики в чувствительности, избирательности и воспроизводимости определения рибофлавина.

В заключение, этот метод успешно использован для определения рибофлавина в реальных образцах с удовлетворительным процентом обратного извлечения. Это говорит о том, что приготовленный сенсор показал хорошую работоспособность при измерении количества рибофлавина в реальных образцах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin, C., Cao, Y., Ding, S., and Wang, Y., Rapid determination of water-and fat-soluble vitamins with microemulsion electrokinetic chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2008, vol. 1193, p. 172.
2. Powers, H.J., Riboflavin (vitamin B-2) and health, *Am. J. Clin. Nutr.*, 2003, vol. 77, p. 1352.
3. Voicescu, M., Ionita, G., Beteringhe, A., Vasilescu, M., and Meghea, A., The antioxidative activity of riboflavin in the presence of antipyrin, *J. Fluoresc.*, 2008, vol. 18, p. 953.

4. Kotkar, R.M., Desai, P.B., and Srivastava, A.K., Behavior of riboflavin on plain carbon paste and aza macrocycles based chemically modified electrodes, *Sensors Actuat. B-Chem.*, 2007, vol. 124, p. 90.
5. Lavanya, N., Radhakrishnan, S., Sekar, C., Navaneethan, M., and Hayakawa, Y., Fabrication of Cr doped SnO₂ nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals, *Analyst*, 2013, vol. 138, p. 2061.
6. Perez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Tomás, V., and Val, O., Photochemical spectrophotometric determination of riboflavin and riboflavin 5'-phosphate by manual and flow injection methods, *Analyst*, 1994, vol. 119, p. 1199.
7. López-Leytón, T.L., Yusty, M.L., and Piñeiro, M.A., Constant-wavelength synchronous spectrofluorimetry for determination of riboflavin in anchovies, *J. Anal. Chem.*, 1998, vol. 362, p. 341.
8. Mandal, S.M., Mandal, M., Ghosh, A.K., and Dey, S., Rapid determination of vitamin B2 and B12 in human urine by isocratic liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 640, p. 110.
9. Sikorska, E., Gliszczynska-Świątło, A., Insińska-Rak, M., Khmelinskii, I., De Keukeleire, D., and Sikorski, M., Simultaneous analysis of riboflavin and aromatic amino acids in beer using fluorescence and multivariate calibration methods, *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 613, p. 207.
10. Niazi, A., Yazdanipour, A., Ghasemi, J., and Abbasi, A., Determination of Riboflavin in Human Plasma by Excitation-Emission Matrix Fluorescence and Multi-Way Analysis, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2006, vol. 53, p. 503.
11. Wang, X.M. and Chen, H.Y., A spectroelectrochemical study of the interaction of riboflavin with β -cyclodextrin, *Spectrochim. Acta A*, 1996, vol. 52, p. 599.
12. Gliszczynska-Świątło, A. and Koziołowa, A., Chromatographic determination of riboflavin and its derivatives in food, *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 881, p. 285.
13. Jakobsen, J., Optimisation of the determination of thiamin, 2-(1-hydroxyethyl) thiamin, and riboflavin in food samples by use of HPLC, *Food Chem.*, 2008, vol. 106, p. 1209.
14. Roushani, M., Abdi, Z., Daneshfar, A., and Salimi, A., Hydrogen peroxide sensor based on riboflavin immobilized at the nickel oxide nanoparticle-modified glassy carbon electrode, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, vol. 43, p. 1175.
15. Anisimova, L.S., Mikheeva, E.V., and Slipchenko, V.F., Voltammetric determination of riboflavin in vitaminized supplements and feeds, *J. Anal. Chem.*, 2001, vol. 56, p. 658.
16. Safavi, A., Maleki, N., Ershadifar, H., and Tajabadi, F., Development of a sensitive and selective Riboflavin sensor based on carbon ionic liquid electrode, *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 674, p. 176.
17. Kang, J., Kim, T., Tak, Y., Lee, J.H., and Yoon, J., Cyclic voltammetry for monitoring bacterial attachment and biofilm formation, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, vol. 18, p. 800.
18. Chatterjee, A. and Foord, J.S., Biological applications of diamond electrodes; electrochemical studies of riboflavin, *Diamond. Relat. Mater.*, 2009, vol. 18, p. 899.
19. Pereira, A.C., de Santos, S.A., and Kubota, L.T., Electrochemical behavior of riboflavin immobilized on different matrices, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2003, vol. 265, p. 351.
20. Ly, S.Y., Yoo, H.S., and Ahn, J.Y., Pico molar assay of riboflavin in human urine using voltammetry, *Food Chem.*, 2011, vol. 127, p. 270.
21. Wang, Y., Xu, B., Zhu, G., and Wang, E., Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrochemical behavior of riboflavin at gold electrodes, *Electroanalysis*, 1997, vol. 9, p. 1422.
22. Zhu, C., Yang, G., Li, H., Du, D., and Lin, Y., Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures, *Anal. Chem.*, 2014, vol. 87, p. 230.
23. Lu, W., Wallace, G.G., and Karayakin, A.A., Use of Prussian blue/conducting polymer modified electrodes for the detection of cytochrome C, *Electroanalysis*, 1998, vol. 10, p. 472.
24. Opallo, M. and Lesniewski, A., A review on electrodes modified with ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 656, p. 2.
25. Bai, H. and Shi, G., Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors*, 2007, vol. 7, p. 267.
26. Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J.T., Goodwin, A., Zaric, S., and Dai, H., Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery, *Nano Res.*, 2008, vol. 1, p. 203.
27. Bielawski, C.W., Dreyer, D.R., Park, S., and Ruoff, R.S., The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 228.
28. Wei, Z., Barlow, D.E., and Sheehan, P.E., The assembly of single-layer graphene oxide and graphene using molecular templates, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, p. 3141.
29. Ge, S., Yan, M., Lu, J., hang, M., Yu, F., Yu, J., Song, X., and Yu, S., Electrochemical biosensor based on graphene oxide–Au nanoclusters composites for l-cysteine analysis, *Biosens. Bioelectron.*, 2012, vol. 31, p. 49.
30. Erdem, A., Muti, M., Papakonstantinou, P., Canavar, E., Karadeniz, H., Congur, G., and Sharma, S., Graphene oxide integrated sensor for electrochemical monitoring of mitomycin C–DNA interaction, *Analyst*, 2012, vol. 137, p. 2129.
31. Song, Y., He, Z., Hou, H., Wang, X., and Wang, L., Architecture of Fe₃O₄–graphene oxide nanocomposite and its application as a platform for amino acid biosensing, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 71, p. 58.
32. Lou, T., Chen, Z., Wang, Y., and Chen, L., Blue-to-red colorimetric sensing strategy for Hg²⁺ and Ag⁺ via redox-regulated surface chemistry of gold nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, vol. 3, p. 1568.
33. Tang, Z., Shen, S., Zhuang, J., and Wang, X., Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide, *Angew. Chem.*, 2010, vol. 122, p. 4707.
34. Wang, Y., Lu, J., Tang, L., Chang, H., and Li, J., Graphene oxide amplified electrogenerated chemiluminescence of quantum dots and its selective sensing for glutathione from thiol-containing compounds, *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, p. 9710.

35. Bai, H., Li, C., and Shi, G., Functional composite materials based on chemically converted graphene, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, p. 1089.
36. Cote, L. J., Cruz-Silva, R., and Huang, J., Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, p. 11027.
37. Gong, J., Zhou, T., Song, D., and Zhang, L., Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury (II), *Sensors Actuat. B.*, 2010, vol. 150, p. 491.
38. Liu, H., Liu, Y., and Li, Ionic liquids in surface electrochemistry, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, p. 685.
39. McEwen, A.B., Ngo, H.L., LeCompte, K., and Goldman, J.L., Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1687.
40. Yang, H., Shan, C., Li, F., Han, D., Zhang, Q., and Niu, L., Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid, *Chem. Commun.*, 2009, vol. 26, p. 3880.
41. Mecerreyes, D., Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, vol. 36, p. 1629.
42. Ogihara, W., Washiro, S., Nakajima, H., and Ohno, H., Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids, *Electrochim. Acta.*, 2006, vol. 51, p. 2614.
43. Molaakbari, E., Mostafavi, A., Beitollahi, H., and Tohidian, Z., Synthesis of conductive polymeric ionic liquid/Ni nanocomposite and its application to construct a nanostructure based electrochemical sensor for determination of warfarin in the presence of tramadol, *Talanta*, 2017, vol. 171, p. 25.
44. Molaakbari, E., Mostafavi, A., Tohidian, Z., and Beitollahi, H., Synthesis and application of conductive polymeric ionic liquid/Ni nanocomposite to construct a nanostructure based electrochemical sensor for determination of risperidone and methylphenidate, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 801, p. 198.
45. Ohno, H., Yoshizawa, M., and Ogihara, W., Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids, *Electrochim. Acta.*, 2004, vol. 50, p. 255.
46. Merza, K.S., Al-Attabi, H.D., Abbas, Z.M., and Yusr, H.A., Comparative study on methods for preparation of gold nanoparticles, *Green Sustainable Chem.*, 2012, vol. 2, p. 26.
47. Klug, H.P. and Alexander, L.E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, N.Y.: Wiley, 1964.
48. Gribat, L.C., Babauta, J.T., Beyenal, H., and Wall, N.A., New rotating disk hematite film electrode for riboflavin detection, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 798, p.42.
49. Madhuvilakku, R., Alagar, S., Mariappan, R., and Piraman, S., Green one-pot synthesis of flowers-like Fe₃O₄/GO hybrid nanocomposites for effective electrochemical detection of riboflavin and low-cost supercapacitor applications, *Sensors Actuat. B-Chem.*, 2017, vol. 253, p. 879.
50. Shadjou, N., Hasanzadeh, M., and Omari, A., Electrochemical quantification of some water soluble vitamins in commercial multi-vitamin using poly-amino acid capped by graphene quantum dots nanocomposite as dual signal amplification elements, *Anal. Biochem.*, 2017, vol. 539, p. 70.
51. Sá, É.S., da Silva, P.S., Jost, C.L., and Spinelli, A., Electrochemical sensor based on bismuth-film electrode for voltammetric studies on vitamin B2 (riboflavin), *Sensors Actuat. B-Chem.*, 2015, vol. 209, p. 423.
52. Kowalczyk, A., Sadowska, M., Krasnodebska-Ostrega, B., and Nowicka, A.M., Selective and sensitive electrochemical device for direct VB2 determination in real products. *Talanta*, 2017, 163, p. 72.
53. Sumathi, C., Muthukumar, P., Radhakrishnan, S., Ravi, G., and Wilson, J., Riboflavin detection by α -Fe₂O₃/MWCNT/AuNPs-based composite and a study of the interaction of riboflavin with DNA, *RSC Adv*, 2015, vol. 5, p.17888.
54. Dos Santos, T.A., Barreto, L.N., Ritta, A.G.S., De Menezes, W.S., Nunes, R.S., and Semaan, F.S., *Cost-effective composite electrode for the fast voltammetric screening and determination of riboflavin (B2) and pyridoxine (B6) in pharmaceuticals*, *Rev. Vir Quim*, 2013, p. 548.
55. Wang, Y., Zhuang, Q. and Ni, Y., Fabrication of riboflavin electrochemical sensor based on homoadenine single-stranded DNA/molybdenum disulfide-graphene nanocomposite modified gold electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 736, p.47
56. Nezamzadeh-Ejhi, A. and Pouladsaz, P., Voltammetric determination of riboflavin based on electrocatalytic oxidation at zeolite-modified carbon paste electrodes, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, vol. 20, p. 2146.
57. Lavanya, N., Radhakrishnan, S., Sekar, C., Navaneethan, M., and Hayakawa, Y., Fabrication of Cr doped SnO₂ nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals, *Analyst*, 2013, vol. 138, p. 2061.