

МРНТИ 29.19.31

<https://doi.org/10.26577/RCPH.2023.v86.i3.06>

Ж.У. Палтушева¹ , Л.В. Гриценко^{1,2*} , Е.Ю. Кедрок¹ ,
Х.А. Абдуллин² , М.Б. Айтжанов² , Ж.К. Калкозова² 

¹Satbayev University, Қазақстан, г. Алматы

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа
КазНУ им. аль-Фараби, Қазақстан г. Алматы

*email: gritsenko_lv@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА

Полупроводниковые наноструктурированные образцы ZnO и ZnO-GO были получены при комнатной температуре методом химического осаждения из раствора. В работе исследовано электрохимическое неферментативное определение аскорбиновой кислоты с помощью полученных наноструктур, нанесённых на стеклоглеродный электрод. Морфология и структурные свойства изготовленных наноструктурированных материалов были проанализированы с помощью электронного растрового микроскопа и рентгеновского дифрактометра. Электрохимические свойства были исследованы методами циклической вольтамперометрии на одноканальном потенциостат-гальваностате. Чувствительность полученных электродов была рассчитана для концентраций аскорбиновой кислоты в фосфатно-буферном растворе от 0,3 мМ до 3 мМ при различных скоростях сканирования. Таким образом, было выявлено, что чувствительность образца ZnO-GO ниже, чем у образца ZnO, что может быть связано с диэлектрическими свойствами оксида графена. Однако после отжига в атмосфере чувствительность образца ZnO-GO повысилась, что связано с уменьшением дефектов в образце и увеличением удельной поверхности образцов. В результате исследований был получен модифицированный ZnO-GO/GCE электрод с высокой чувствительностью 386 мкАМ⁻¹см⁻², перспективный для использования в качестве основы биосенсора для определения уровня витамина С в крови, пищевых продуктах и лекарствах.

Ключевые слова: оксид цинка, оксид графена, электрохимический биосенсор, химическое осаждение, аскорбиновая кислота, циклическая вольтамперометрия.

Ж.У. Палтушева¹, Л.В. Гриценко^{1,2*}, Е.Ю. Кедрок¹,
Х.А. Абдуллин², М.Б. Айтжанов², Ж.К. Калкозова²

¹Satbayev University, Қазақстан, Алматы қ.

²Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханасы – Әл-Фараби атындағы

Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*email: gritsenko_lv@mail.ru

Мырыш оксидінің нанокұрылымдарына негізделген аскорбин қышқылының электрохимиялық сенсоры

ZnO және ZnO - GO нанокұрылымды жартылай өткізгіш үлгілері ерітіндіден химиялық тұндыру әдісімен бөлме температурасында алынды. Жұмыста шыны көміртекті электродқа қолданылатын алынған нанокұрылымдардың көмегімен аскорбин қышқылының электрохимиялық ферментативті емес анықтамасы зерттелді. Өндірілген нанокұрылымды материалдардың морфологиясы мен құрылымдық қасиеттері электронды растрлық микроскоп пен рентгендік дифрактометрдің көмегімен талданды. Электрохимиялық қасиеттері бір арналы потенциостат-гальваностаттағы циклдік вольтамперометрия және амперометрия әдістерімен зерттелді. Алынған электродтардың сезімталдығы әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында 0,3 мМ-ден 3 мМ-ге дейінгі фосфат-буферлік ерітіндідегі аскорбин қышқылының концентрациясы үшін есептелген. Осылайша, ZnO - GO үлгісінің сезімталдығы ZnO үлгісіне қарағанда төмен екендігі анықталды, бұл графен оксидінің диэлектрлік қасиеттеріне байланысты болуы мүмкін. Алайда, атмосферада күйдірілгеннен кейін ZnO-go үлгісінің сезімталдығы жоғарылады, бұл үлгідегі

ақаулардың азаюына және үлгілердің меншікті бетінің ұлғаюына байланысты.

Зерттеулер $386 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ жоғары сезімталдығы бар модификацияланған ZnO-GO / GCE электродын шығарды, бұл қандағы, Тамақ өнімдеріндегі және дәрі-дәрмектердегі С витаминінің деңгейін анықтау үшін биосенсордың негізі ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: мырыш оксиді, графен оксиді, электрохимиялық биосенсор, химиялық тұндыру, аскорбин қышқылы, циклдік вольтамметрия.

Zh.U. Paltusheva¹, L.V. Gritsenko^{1,2*}, Y.Y. Kedruk¹,
Kh.A. Abdullin², M.B. Aitzhanov², Zh.K. Kalkozova²

¹Satbayev University, Kazakhstan, Almaty

²National Nanotechnology Laboratory of Open Type of
Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

*e-mail: gritsenko_lv@mail.ru

Electrochemical sensor for ascorbic acid based on zinc oxide nanostructures

Nanostructured semiconductor ZnO and ZnO-GO samples were synthesized at room temperature by chemical bath deposition technique. In this work, the electrochemical non-enzymatic determination of ascorbic acid was studied using the grown nanostructures deposited on a glassy carbon electrode. The morphology and structural properties of the synthesized nanostructured materials were analyzed using a scanning electron microscope and an X-ray diffractometer. The electrochemical properties were studied by the methods of cyclic voltammetry using a single-channel potentiostat-galvanostat. The sensitivity of the obtained electrodes was calculated based on concentrations of ascorbic acid in phosphate buffer solution from 0.3 mM to 3 mM at various scanning speeds. Thus, it was found that the sensitivity of the ZnO-GO sample is lower than that of the ZnO sample, which may be due to the dielectric properties of graphene oxide. However, after annealing in the atmosphere, the sensitivity of the ZnO-GO sample increased, which is associated with a decrease in defects in the sample and an increase in the specific surface area of the samples. As a result of the research, a modified ZnO-GO/GCE electrode with a high sensitivity of $386 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ was created, which is promising for use as the basis of a biosensor for determining the level of vitamin C in blood, food, and drugs.

Keywords: zinc oxide, graphene oxide, electrochemical biosensor, chemical deposition, ascorbic acid, cyclic voltammetry.

Введение

Аскорбиновая кислота, также известная как витамин С, является водорастворимым антиоксидантом, который позволяет человеческому организму формировать коллаген и белок. Кроме того, аскорбиновая кислота придаёт структуру костям, мышцам, зубам, хрящам и кровеносным сосудам. Аскорбиновая кислота предотвращает повреждение тканей, отдавая водород, не допуская процесса окисления [1].

Организм человека не способен самостоятельно синтезировать аскорбиновую кислоту, поэтому врачи часто назначают диеты с повышенным содержанием аскорбиновой кислоты. По этой причине очень важно определять уровень аскорбиновой кислоты в различных пищевых продуктах, а также в организме человека [2]. Высокое содержание этого антиоксиданта наблюдается в крыжовнике,

цитрусовых, чёрной смородине, листовых овощах, зелёном и красном перце [3].

На сегодняшний день для детектирования аскорбиновой кислоты применяется несколько методов, таких как электрофорез [4], флуоресценция [5], хемилюминесценция [6], УФ-спектроскопия [7], жидкостная хроматография [8, 9], электрохимические методы [10-12]. Среди них наиболее надёжным, простым, перспективным и низкзатратным методом анализа с высокой чувствительностью считается электрохимический. Электрохимические биосенсоры являются лучшим выбором, когда необходимо получить быстрые результаты на месте в медицинской диагностике, мониторинге окружающей среды, безопасности пищевых продуктов, очистке сточных вод и биомедицинских исследованиях [13, 14]. Кроме того, для определения количества аскорбиновой кислоты используют бромноводный и дихлорфенолиндофенольный красители. Однако, с каждым годом безферментное электрохимическое определение

количества аскорбиновой кислоты вызывает всё больший интерес благодаря простоте, скорости и возможности проведения анализа при низких концентрациях [15]. Тем не менее, у данного метода у неизолированных электродов имеются некоторые недостатки при использовании в электрохимических процессах, включая медленный перенос электронов и загрязнение. Эти недостатки можно устранить, если подобрать чувствительный и селективный материал для электродов. Электрод в электрохимических сенсорах для определения аскорбиновой кислоты должен обладать высокой чувствительностью, большой поверхностной площадью и высокой стабильностью [16]. В настоящее время для создания безферментных электрохимических сенсоров используется множество различных материалов, однако задача повышения чувствительности и селективности неферментативных сенсоров для детекции аскорбиновой кислоты по-прежнему является актуальной [17].

В последнее время оксид графена и такие полупроводниковые материалы, как оксид цинка, всё чаще используются в качестве высокочувствительных электродов при изготовлении эффективных электрохимических датчиков [18]. Графен является двумерным материалом, состоящим из одного атомного слоя углерода, организованного в решётку. Этот материал вызывает особый интерес для электрохимических сенсоров, так как благодаря sp^2 -гибридному углероду и электронному узлу, он является самым тонким и самым прочным материалом, обладающим замечательной электрической, механической и теплопроводностью [17]. Оксид графена обладает большой удельной поверхностью ($2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и может служить отличной основой для создания нанокомпозитов [18].

Оксид цинка (ZnO) представляет собой полупроводниковый материал, ширина запрещённой зоны которого 3,37 эВ, с высокой энергией связи экситона 60 мэВ. ZnO является подходящим полупроводниковым материалом для сенсорных приложений ввиду его высокой каталитической активности, электропроводности, нетоксичности и химической стабильности [19 - 21]. Благодаря этим свойствам ZnO широко используется в безферментных электрохимических датчиках.

Композитные материалы оксид цинка-оксид графена (ZnO-GO) представляют собой новый вид наноматериалов, вызывающий интерес исследователей [22, 23]. Использование композитов оксид цинка-оксид графена может

увеличить удельную поверхностную площадь. Их механические и электрохимические свойства, возможность массового производства, а также наличие функциональных групп на поверхности оксида графена [24], позволяют создавать чувствительные и надёжные электрохимические датчики и биосенсоры.

Наноматериалы на основе ZnO-GO широко использовались при создании электрохимических датчиков благодаря их адаптируемости и отличным качествам. При понимании структурной роли этих материалов процессы их модификации имеют решающее значение для реализации их полного потенциала. Продвижение технологий на основе новых концепций произвело революцию в области сенсорных устройств с высокой чувствительностью и селективностью. Эти инструменты позволяют быстро, точно и недорого тестировать ряд загрязняющих веществ, выполняя автоматический химический анализ в сложных матрицах. Каталитическая активность наноструктур ZnO-GO была показана в нескольких электрохимических приложениях [23, 25, 26]. Однако понимание механизмов, лежащих в основе использования данных композитов, всё ещё не до конца изучено.

В данной статье ZnO и композиты ZnO-GO были получены при комнатной температуре методом химического осаждения из раствора. Изучены их морфология, структурные и электрохимические свойства. Исследовано влияние термической обработки на сенсорные характеристики полученных материалов.

Описание эксперимента и обсуждение полученных результатов

Наноструктурированные полупроводниковые материалы оксида цинка и оксид цинка-оксид графена были получены при комнатной температуре методом химического осаждения из раствора. Для синтеза оксида цинка был использован водный раствор дигидрата ацетата цинка 50мМ ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 98% чистоты). стакан с данным раствором располагался на магнитной мешалке. По капельно в раствор ацетата цинка было добавлено 0,7М водного раствора гидроксида натрия (NaOH Sigma Aldrich) при тщательном перемешивании. Впоследствии выпавший в осадок оксид цинка промывали дистиллированной водой, отделяли, используя центрифугирование, и сушили на воздухе в течение полусуток при температуре 115°C . Таким образом был получен образец #1.

При синтезе композитов оксид цинка-оксид графена разница заключалась лишь в том, что водный раствор дигидрата ацетата цинка смешивался с водным раствором готового оксида графена, синтезированного методом Хаммера [27], до покапельного добавления раствора с щёлочью. Концентрация GO составила 0,1 мас.% (образец #2) и 0,2 мас.% (образец #3). Образцы #4 и #5 были получены путём термического отжига в атмосфере при температуре 375°C в течение часа части образцов #2 и #3 соответственно.

Для исследования морфологии синтезированных образцов был использован электронный растровый микроскоп (JEOL, JSM-6490 LA). Рентгеноструктурный анализ полученных материалов был выполнен на дифрактометре PANalytical X'pert MPD PRO. Измерение электрохимических свойств было выполнено на одноканальном потенциостате-гальваностате Corrtest CS310.

Изучение морфологии всех синтезированных образцов методом электронной микроскопии показало, что оксид цинка и композиты оксид цинка – оксид графена при низкотемпературном синтезе методом химического осаждения из раствора растут в виде двумерных тонких пластин длиной и высотой порядка нескольких сотен нанометров и толщиной порядка нескольких десятков нанометров (рисунок 1). Существенного различия в морфологии образцов ZnO и ZnO-GO не наблюдалось.

Образцы ZnO-GO #2 и #3 были подвергнуты термической обработке на воздухе при температуре 375°C в течение часа, вследствие чего были получены образцы ZnO-GO #4 и #5 соответственно.

Все рассматриваемые образцы были исследованы методом рентгеноструктурного анализа (XRD) при одинаковых условиях. По данным XRD дифракционные пики, расположенные при 31,76°, 34,42°, 36,25°, 47,53°, 56,59°, 62,85°, 66,37°, 67,94° и 69,08°, индексированы как гексагональные фазы вюрцита ZnO (JCPDS № 01-075-9742) (рис. 2 и 3).

Наиболее интенсивный пик при 36,25° соответствует плоскости [101]. Высокая кристалличность наночастиц ZnO ослабляет дифракционные пики оксида графена. При максимальном значении GO в растворе роста рассмотренной серии образцов, соответствующем 0,2 мас.%, наблюдается пик [001], свойственный листам GO (рисунок 3). После термической обработки во всех образцах присутствуют лишь пики ZnO, что может быть связано с уменьшением в образцах GO. Это, по-видимому, обусловлено выделением углекислого газа в

процессе термической обработки. Расчёты размеров кристаллитов L ZnO по формуле Селякова-Шеррера

$$L = \frac{0.92}{\beta \cos \theta'}$$

где β – ширина пика на полувысоте, θ' – угол дифракции по шкале 2θ , λ – длина волны X-лучей, соответствуют результатам, полученным методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1).

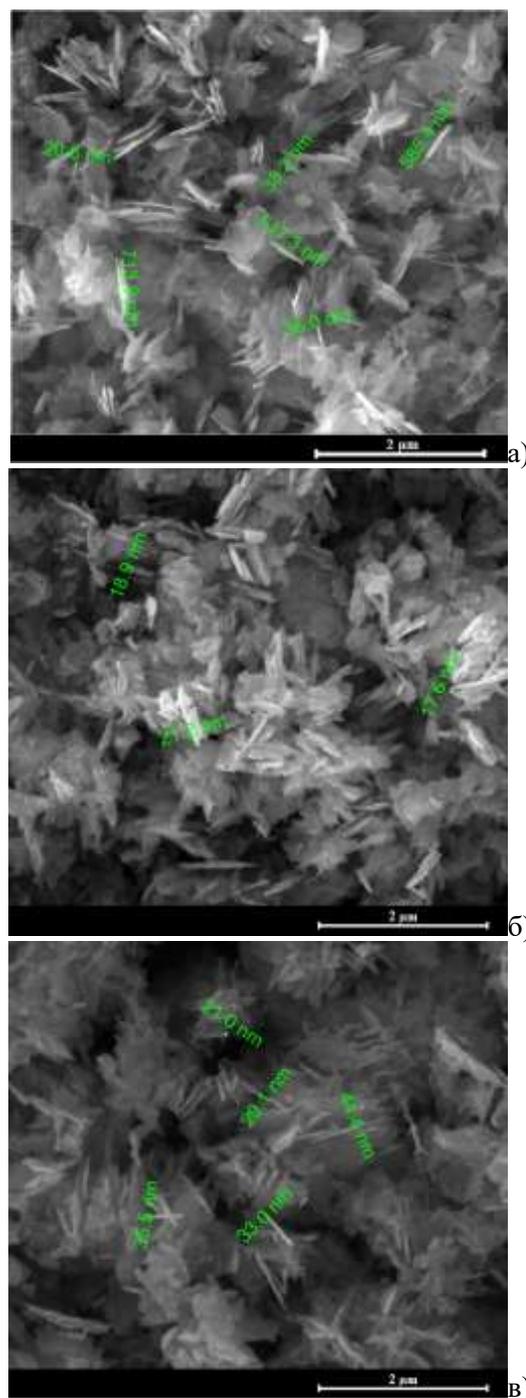


Рисунок 1 – SEM образцов: а – образец ZnO #1, б – образец ZnO-GO #3, в – образец ZnO-GO#3

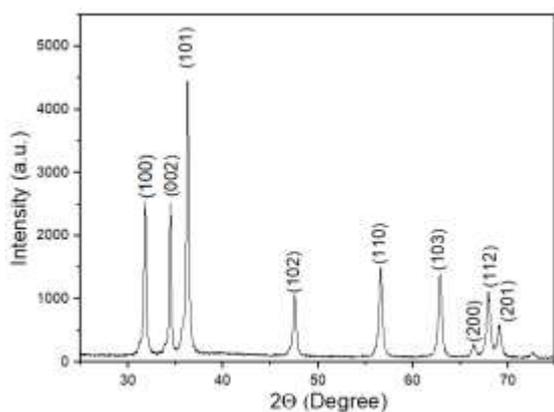


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца ZnO #1

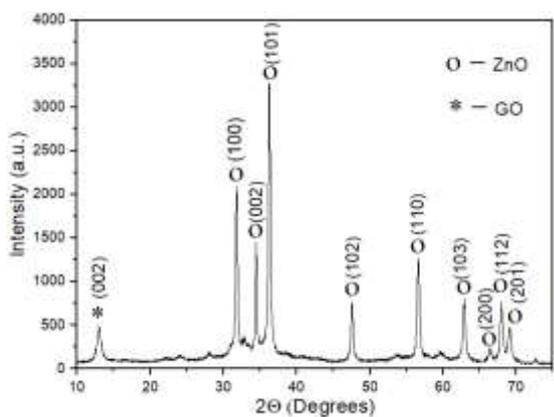


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца ZnO-GO #3

Электрохимические свойства образцов

Применяются два типа электрохимических датчиков: ферментативный и неферментативный для детекции аскорбиновой кислоты. Преимущество электрохимического неферментативного сенсора состоит в том, что его легко приготовить, он обладает высокой устойчивостью к денатурации, хранению и обеспечивает эффективный ферментоподобный катализ в широком диапазоне уровня pH и температуры.

В данной работе было исследовано электрохимическое неферментативное определение аскорбиновой кислоты с помощью наноструктур ZnO, ZnO-GO, нанесённых на стеклоуглеродный электрод (GCE). Поверхность рабочего электрода из стеклоуглерода (GCE, площадь 0,07 см²) полировали оксидом алюминия (0,05 мкм) и затем промывали дисцилированной водой. Синтезированные образцы ZnO и ZnO-GO были смешаны с водным раствором полимера полиэтиленimina (polyethylenimine, PEI, (C₂H₅N)_n, Sigma - Aldrich) 5 мМ в качестве связывающего агента, затем в виде суспензии нанесены на GCE и высушены при комнатной температуре. Циклические вольтамперограммы

(CV) были измерены в 0,1 М фосфатно-буферном физиологическом растворе (PBS) (pH 6.8) при комнатной температуре с использованием трёхэлектродной электрохимической ячейки, содержащей GCE с синтезированными образцами в качестве рабочего электрода, вспомогательный платиновый электрод и хлорсеребряный Ag/AgCl электрод сравнения.

Концентрация AA в фосфатно-буферном растворе варьировалась от 0,3мМ до 3 мМ. На рисунке 4 приведены циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с образцом ZnO #1 в 0,1М буферном растворе при различных скоростях сканирования: 10, 25, 50, 100 мВ/с.

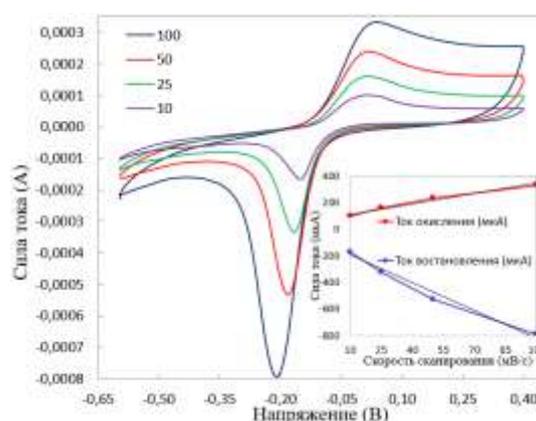
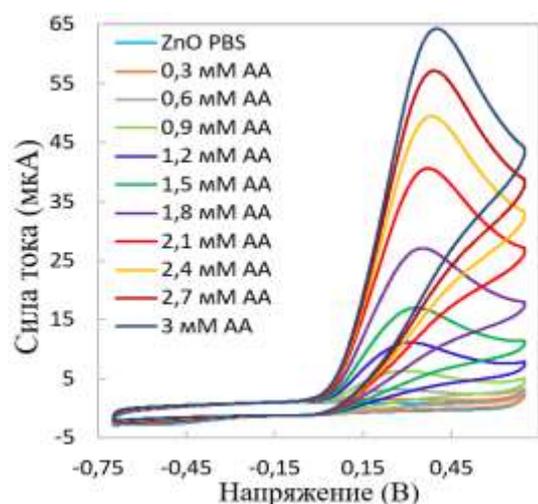


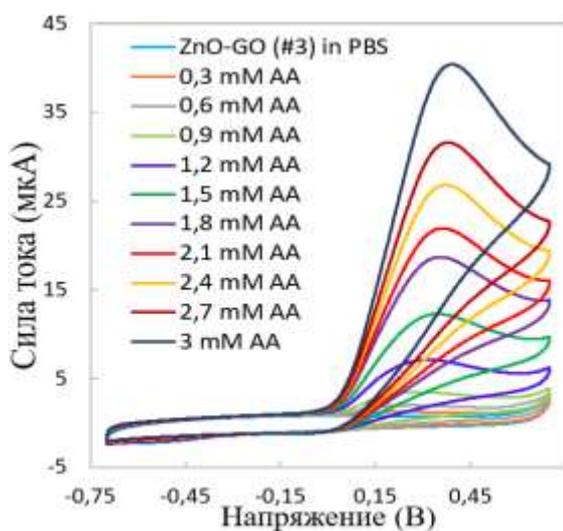
Рисунок 4 – CV GCE с ZnO #1 при различной скорости сканирования

Очевидно, что анодный и катодный пиковые потенциалы смещаются в положительную и отрицательную стороны при увеличении скорости сканирования соответственно. Видно, что при напряжении ~0,06 В наблюдаются максимальные токи окисления, а при ~-0,17 В - максимальные токи восстановления. Отмечено, что при увеличении скорости сканирования максимумы токов окисления и восстановления возрастают. Ниже приведены циклические вольтамперограммы при скорости сканирования 25 мВ/с для трёх типов электродов: GCE с образцом ZnO #1 (рисунок 5а), GCE с образцом ZnO-GO #3 (рисунок 5б) и GCE с образцом ZnO-GO #5 (рисунок 5в).

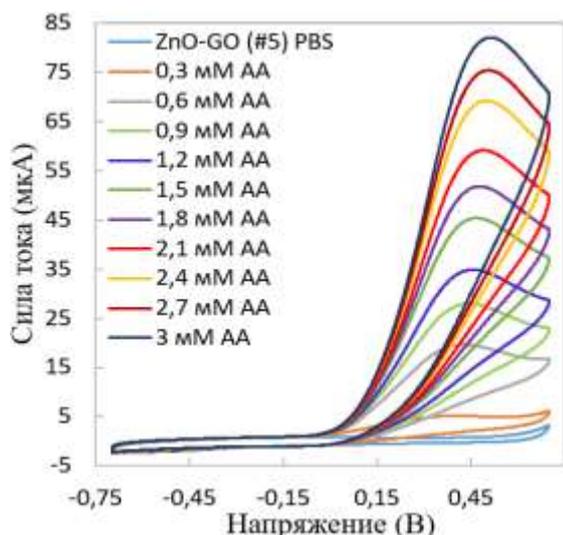
Замечено, что чувствительность образца ZnO-GO#3 ниже, чем у образца ZnO #1, что может быть связано с диэлектрическими свойствами оксида графена. Однако после отжига в атмосфере чувствительность данного образца ZnO-GO повысилась, что можно объяснить как уменьшением дефектов в образце, так и увеличением межплоскостного расстояния оксида графена после отжига [28], влекущего увеличение удельной поверхности образцов.



а)



б)



в)

Рисунок 5 – Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с образцом: а - ZnO #1, б - ZnO-GO #3, в - ZnO-GO #5

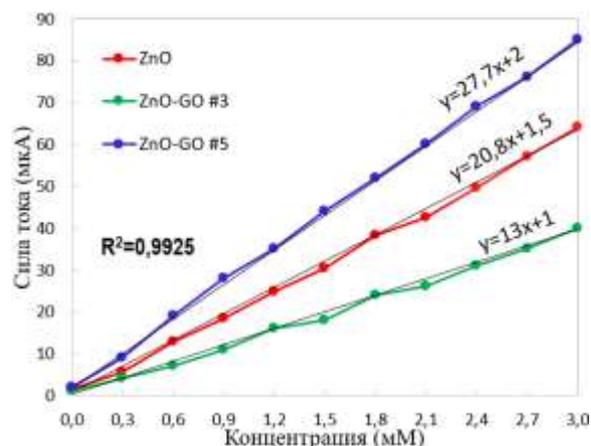


Рисунок 6 – Калибровочный график линейного изменения пикового тока CV при различной концентрации аскорбиновой кислоты в 0,1 М PBS в растворе при скорости сканирования 25 мВ/с

Калибровочный график для образцов ZnO #1, ZnO-GO #3 и ZnO-GO #5 построен для пика тока окисления в зависимости от концентрации AA (рисунок 6). На графике фактический коэффициент корреляции $R^2=0,9925$. Рассчитанная чувствительность S для образца ZnO #1 составила $297 \text{ мкАМ}^{-1}\text{см}^{-2}$, для образца ZnO-GO #3 - $186 \text{ мкАМ}^{-1}\text{см}^{-2}$, для образца ZnO-GO #5 - $386 \text{ мкАМ}^{-1}\text{см}^{-2}$. У образца ZnO-GO #5, обладающего наибольшей чувствительностью к аскорбиновой кислоте в рассмотренной серии образцов, предел обнаружения (LOD, limit of detection) соответствовал 7, нМ. Предел обнаружения был рассчитан с использованием строгого статистического подхода. Таким образом, предложенный модифицированный электрод ZnO-GO#5/GCE может быть использован в качестве основы для создания высоко чувствительных датчиков аскорбиновой кислоты.

Заключение

Наноструктурированные образцы ZnO и ZnO-GO были синтезированы простым низкочастотным методом химического осаждения из раствора. Изучены морфология, структурные и электрохимические свойства полученных образцов. Результаты исследования синтезированных образцов методом электронной микроскопии показали, что полученные образцы растут в виде двумерных тонких пластин длиной и высотой порядка нескольких сотен нанометров и толщиной порядка нескольких десятков нанометров. Циклическая вольтамперометрия

была применена для исследования электрохимических характеристик модифицированных электродов ZnO/GCE и ZnO-GO/GCE для обнаружения аскорбиновой кислоты. Полученный модифицированный электрохимический датчик ZnO-GO/GCE для детекции аскорбиновой кислоты обладает пределом обнаружения (7,3 нМ) и высокой чувствительностью 386 мКАМ⁻¹см⁻², что

позволяет его использовать для определения и мониторинга витамина С в пищевых продуктах, лекарствах и реальных образцах.

Финансирование

Данное исследование финансировалось Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан, грант №. AP19676535.

Литература

- 1 Boo Y.C. Ascorbic Acid (Vitamin C) as a Cosmeceutical to Increase Dermal Collagen for Skin Antiaging Purposes: Emerging Combination Therapies // *Antioxidants*. – 2022. – Vol. 11 (9). – P. 1663.
- 2 Sim M., Hong S., Jung S. Vitamin C supplementation promotes mental vitality in healthy young adults: results from a cross-sectional analysis and a randomized, double-blind, placebo-controlled trial // *European Journal of Nutrition*. – 2022. – Vol. 61. – P. 447–459.
- 3 Feszterová M., Mišiaková M., Kowalska M. Bioactive Vitamin C Content from Natural Selected Fruit Juices // *Appl. Sci.* – 2023. – Vol. 13. – P. 3624.
- 4 Wu T. Determination of flavonoids and ascorbic acid in grapefruit peel and juice by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *Food Chem.* – 2007. – Vol.100 (4). – P.1573–1579.
- 5 Meng H.-M., Zhang X.-B., Yang C., Kuai H., Mao G.-J., Gong L. Efficient Two-Photon Fluorescence Nanoprobe for Turn-On Detection and Imaging of Ascorbic Acid in Living Cells and Tissues // *Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol.88. – P.6057–6063.
- 6 Chen H., Wang Q., Shen Q., Liu X., Li W., Nie Z. Nitrogen doped graphene quantum dots based long-persistent chemiluminescence system for ascorbic acid imaging // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – Vol. 91. – P.878–884.
- 7 Bi H., Duarte C.M., Brito M., Vilas-Boas V., Cardoso S., Freitas P. Performance enhanced UV/vis spectroscopic microfluidic sensor for ascorbic acid quantification in human blood // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2016. – Vol.85. – P.568–572.
- 8 Boonpangrak S., Lalitmanat S., Suwanwong Y., Prachayasittikul S., Prachayasittikul V. Analysis of Ascorbic Acid and Isoascorbic Acid in Orange and Guava Fruit Juices Distributed in Thailand by LC-IT-MS/MS // *Food Analytical Methods*. – 2015. – Vol. 9 (6). – P.1616–1626.
- 9 Zuo R., Zhou S., Zuo Y., Deng Y. Determination of creatinine, uric and ascorbic acid in bovine milk and orange juice by hydrophilic interaction HPLC // *Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 182. – P.242–245.
- 10 Li D., Liu X., Yi R., Zhang J., Su Z., Wei G. Electrochemical sensor based on novel two-dimensional nanohybrids: MoS₂ nanosheets conjugated with organic copper nanowires for simultaneous detection of hydrogen peroxide and ascorbic acid // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol.5 (1). – P.112–119.
- 11 Толубаева Д.Б., Гриценко Л.В. Зависимость электрохимических свойств биосенсоров от морфологии слоёв оксида цинка // *Вестник КазНУ, Серия физическая*. – 2022. – Vol. 4 (83). – С. 29–37.
- 12 Atta N.F., Galal A., Ahmed Y.M., El-Ads E.H. Design strategy and preparation of a conductive layered electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dobutamine, acetaminophen and amlodipine // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol.297. – P.126648.
- 13 Wongkaew N., Simsek M., Griesche C., Baemner A.J. Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol.119 (1). – P.120–194.
- 14 Kedruk Y.Y., Baigarinova G.A., Gritsenko L.V., Cicero G., Abdullin K.A. Facile Low-Cost Synthesis of Highly Photocatalytically Active Zinc Oxide Powders // *Frontiers in Materials*. – 2022. – Vol. 9. – P. 869493 <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.869493>
- 15 Nithya J. Electrochemical Sensing of Ascorbic Acid on ZnO-decorated Reduced GrapheneOxide Electrode // *Journal of Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – Vol. 2015. – P.1–9.
- 16 Dodevska T., Hadzhiev D., Shterev I. A Review on Electrochemical Microsensors for Ascorbic Acid Detection: Clinical, Pharmaceutical, and Food Safety Applications // *Micromachines*. – 2023. – Vol. 14. – P.41.
- 17 Xue J., Xu M., Gao J., Zong Y., Wang M., Ma S. Multifunctional porphyrinic Zr-MOF composite membrane for high-performance oil-in-water separation and organic dye adsorption/photocatalysis // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 628. – P. 127288.
- 18 Sawkar R.R., Shanbhag M.M. Tuwar S.M., Mondal K., Shetti N.P. Zinc Oxide–Graphene Nanocomposite-Based Sensor for the Electrochemical Determination of Cetirizine // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1166.

- 19 Altaf C. T., Colak T. O, Rostas A. M., Mihet M., Lazar M. D., Iatsunskiy I., Coy E., Yildirim I. D, Misirlioglu F. B., Erdem E., Sankir M., Sankir N. D. GO/ZnO-based all-solid-state photo-supercapacitors: Effect of GO:ZnO ratio on composite properties and device performance // *Journal of Energy Storage*. – 2023. – Vol. 68. – P.107694.
- 20 Abdullin Kh.A., Gabdullin M.T., Gritsenko L.V., Ismailov D.V., Kalkozova Zh.K., Kumekov S.E., Mukash Zh.O., Sazonov A.Yu., Terukov E.I. Electrical, optical, and photoluminescence properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma // *Semiconductors*. – 2016. – Vol. 50 (8). – P.1010-1014.
- 21 Paltusheva Z.U., Ashikbayeva Z., Tosi D., Gritsenko, L.V. Highly Sensitive Zinc Oxide Fiber-Optic Biosensor for the Detection of CD44 Protein // *Biosensors*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1015.
- 22 Palanisamy S., Cheemalapati S., Chen S.M. Highly sensitive and selective hydrogen peroxide biosensor based on hemoglobin immobilized at multiwalled carbon nanotubes-zinc oxide composite electrode // *Anal. Biochem.* – 2012. – Vol. 429. – P. 108–115.
- 23 Zh.U. Paltusheva, N. Alpysbaiuly, Y.Y. Kedruk, A.D. Zhaidary, M.B. Aitzhanov, L.V. Gritsenko, Kh.A. Abdullin, Photocatalytic activity of zinc oxide – graphene oxide composites // *Bulletin of the Karaganda university. Physics series*. – 2022. – Vol. 2 (106). – P.102-109.
- 24 Wang, H., Pan, Q., Cheng, Y., Zhao, J., Yin, G.: Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. -2009. – Vol. 54. – P. 2851–2855.
- 25 Geng W., Zhao X., Zan W., Liu H., Yao X. Effects of the electric field on the properties of ZnO-graphene composites: a density functional theory study // *Phys. Chem*. – 2014. –Vol. 16. – P. 3542–3548.
- 26 Chen J., Li C., Eda G., Zhang Y., Lei W., Chhowalla, M. Incorporation of graphene in quantum dot sensitized solar cells based on ZnO nanorods. *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 6084–6086.
- 27 Sha R., Basak A., Maity P. Ch., Badhulika S. ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications // *Sensors and Actuators Reports*. – 2022. –Vol. 4. – P. 100098.
- 28 Zainuri A. Z., Bonnia N. N., Affandi N. N., Asli N. A., Rahman Z. A., Hanapi N. S. M., Structural Properties of Regenerated Carbon Graphene Oxide (GO) Synthesized through Hummers and Improved Hummer's Method // *Macromol. Symp.* – 2023. – Vol. 407. – P. 2100372.

References

- 1 Y.C. Boo, *Antioxidants*, 11, 1663 (2022).
- 2 M. Sim, S. Hong, S. Jung, *European Journal of Nutrition*, 61, 447-459 (2022).
- 3 M. Feszterová, M. Mišiaková, M. Kowalska, *Appl. Sci*, 13, P. 3624 (2023).
- 4 T. Wu, *Food Chem*, 100, 1573–1579 (2007).
- 5 H.-M. Meng, X.-B. Zhang, C. Yang, H. Kuai, G.-J. Mao, L. Gong, *Analytical Chemistry*, 88, 6057–6063 (2016).
- 6 H. Chen, Q. Wang, Q. Shen, X. Liu, W. Li, Z. Nie, *Biosensors and Bioelectronics*, 91, 878–884 (2017).
- 7 H. Bi, C.M. Duarte, M. Brito, V. Vilas-Boas, S. Cardoso, P. Freitas, *Biosensors and Bioelectronics*, 85, 568–572 (2016).
- 8 S. Boonpangrak, S. Lalitmanat, Y. Suwanwong, S. Prachayasittikul, V. Prachayasittikul, *Food Analytical Methods*, 9, 1616–1626 (2015).
- 9 R. Zuo, S. Zhou, Y. Zuo, Y. Deng, *Food Chemistry*, 182, 242–245 (2015).
- 10 D. Li, X. Liu, R. Yi, J. Zhang, Z. Su, Wei G. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 112–119 (2018).
- 11 D.B. Tolubayeva, L.V. Gritsenko, *Rec.Contr.Phys*, 4, 29-37 (2022). (in Russ.)
- 12 N.F. Atta, A. Galal, et.al, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 297, 126648 (2019).
- 13 N. Wongkaew, M. Simsek, et.al., *Chemical Reviews*, 119, P.120–194 (2018).
- 14 Y.Y. Kedruk, G.A. Baigarinova, et.al., *Frontiers in Materials*, 9, P. 869493 (2022).
- 15 J. Nithya, *Journal of Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 1-9 (2015).
- 16 T. Dodevska, D. Hadzhiev, I. Shterev, *Micromachines*, 14, 41 (2023).
- 17 J. Xue, M. Xu, et.al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, P. 127288 (2021).
- 18 R.R. Sawkar, M.M. Shanbhag, S.M. Tuwar, K. Mondal, N.P. Shettiol, *Catalysts*, 12, 1166 (2022).
- 19 C.T. Altaf, T.O. Colak, et.al, *Journal of Energy Storage*, 68, 107694 (2023).
- 20 Kh.A. Abdullin, M.T. Gabdullin, et.al., *Semiconductors*, 50, 1010-1014 (2016).
- 21 Z.U. Paltusheva, Z. Ashikbayeva, D. Tosi, L.V. Gritsenko, *Biosensors*, 12, 1015 (2022).
- 22 S. Palanisamy, S. Cheemalapati, S.M. Chen, *Anal. Biochem*, 429, 108–115 (2012).
- 23 Zh.U. Paltusheva, N. Alpysbaiuly, et.al., *Bulletin of the Karaganda university. Physics series*, 2, 102-109 (2022).
- 24 H. Wang, Q. Pan, Y. Cheng, J. Zhao, G. Yin, *Electrochim. Acta*, 54, 2851–2855 (2009).
- 25 W. Geng, X. Zhao, W. Zan, H. Liu, X. Yao, *Phys. Chem*, 16, 3542–3548 (2014).
- 26 J. Chen, C. Li, G. Eda, Y. Zhang, W. Lei, M. Chhowalla, *Chem. Commun*, 47, 6084–6086 (2011).
- 27 R. Sha, A. Basak, P. Ch. Maity, S. Badhulika, *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100098 (2022).
- 28 A. Z. Zainuri, N. N. Bonnia, et.al., 407, 2100372 (2023).