

Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Н.Ж. Жұмашева*, Л.К. Кудреева,
Д.Э. Косыбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com

Бұл әдеби шолу жұмысында молибден оксидімен түрлендірілген электрохимиялық сенсорлардың жұмыстары қарастырылды. Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар жұмысы жүйеленіп, салыстыру кестесі жасалды, сенсорлар қолдану мақсатына қарай жіктелді. Электрохимиялық сенсорлардағы жұмысшы электродты модификациялау үшін қолданылған молибден оксидінің синтезделу жолдары қарастырылды. Молибден оксидін синтездеу үшін термиялық, гидротермиялық, электрохимиялық, электр ұшқын, сәулелік буландыру, импульсті лазер әдісі, қышқылды конденсация, электрофоретикалық тұндыру, импульсті потенциалды тұндыру сияқты әртүрлі әдістер қолданылып келгендігі анықталды. Молибден оксидімен түрлендірілген сенсорлардың таңдалынған аналитке қатысты анықтау шегі, анықтаудың сызықтық аралығы, жауап беру уақыты, сезімталдығы т.б. негізгі параметрлері салыстырылды. Қарастырылған ғылыми еңбектер нәтижесінде электрохимиялық сенсорларда молибден оксидінің модификациялаушы материал ретінде таңдалыну себебі молибден оксидінің көп құрылымды функционалды қасиеттері мен бірегей физика-химия қасиеттері нақтылап айтқанда механикалық беріктігі, электр өткізгіштігі, электрокаталитикалық активтілігі, кристалдылық дәрежесіне байланысты болатыны айқындалды. Нақты үлгілердегі маңызды қосылыстарды анықтауға арналған молибден оксидімен көмкерілген электрохимиялық биосенсорлардағы ерекшеліктер сипатталып жазылды. Молибден оксиді негізіндегі сенсорлардың глюкозаны, допаминді, этанолды, аскорбин қышқылын, трапанин-1, непинэर्फин, прокальцитонин, L-лактат, бромат, хлорат, E110, тартазин, гидрохлоротиазид, адамның эпидермальды өсу факторы-2, литий, натрий, калий иондарын анықтау үшін қолданылғандығы анықталды. Бұл жұмыс молибден оксиді негізіндегі электрохимиялық сенсорлар туралы ғылыми-зерттеу жұмыстарының қазіргі аспектілері туралы жалпылама ақпарат береді.

Түйін сөздер: молибден оксиді; биосенсор; электрохимиялық сенсор; электрод модификациясы.

Сенсоры на основе оксида молибдена

Н.Ж. Жұмашева*, Л.К. Кудреева,
Д.Э. Косыбаева

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com

В этой обзорной статье рассмотрена работа электрохимических сенсоров, модифицированных оксидом молибдена. Систематизированы сенсоры на основе оксида молибдена, составлена таблица сравнения, сенсоры классифицированы по назначению. Рассмотрены способы синтеза оксида молибдена, используемого для модификации рабочего электрода в электрохимических сенсорах. Для синтеза оксида молибдена были использованы различные методы, такие как термический, гидротермический, электрохимический, электрической искры, импульсный лазерный метод, кислотная конденсация, электрофоретическое осаждение, импульсное осаждение потенциалом. Основные параметры сенсоров, модифицированных оксидом молибдена, такие как предел обнаружения, линейный диапазон, время отклика, чувствительность и др. параметры были сопоставлены. В результате исследований было установлено, оксид молибдена выбирают в качестве модифицирующего материала в электрохимических сенсорах из-за уникальных физико-химических свойств оксида молибдена, в частности, из-за механической прочности, электропроводности, электрокаталитической активности, кристалличности. Описаны особенности электрохимических биосенсоров, покрытых оксидом молибдена, для обнаружения важных соединений в конкретных образцах. Сенсоры на основе оксида молибдена были использованы для обнаружения глюкозы, допамина, этанола, аскорбиновой кислоты, тропонина-1, нерепинерфина, прокальцитонина, L-лактата, бромата, хлората, E110, тартазина, гидрохлоротиозида, эпидермального фактора роста-2 человека, лития, натрия, калия. В данной статье представлена общая обобщенная информация об актуальных аспектах исследовательских работ, связанных с электрохимическими сенсорами на основе оксида молибдена.

Ключевые слова: оксид молибдена; биосенсор; электрохимический сенсор; модификация электрода.

Molybdenum oxide based sensors

N.Zh. Zhumasheva*, L.K. Kudreyeva,
D.E. Kosybayeva

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com

In this review article were considered the works of electrochemical sensors modified with molybdenum oxide. The work of sensors based on molybdenum oxide was systematized, a comparison table was developed, the sensors were classified according to the purpose of use. Methods of molybdenum oxide synthesis used to modify the working electrode in electrochemical sensors were considered. The various methods have been used to synthesize molybdenum oxide, such as a thermal, hydrothermal, electrochemical, electric spark, pulsed laser method, acid condensation, electrophoretic precipitation, pulse potential precipitation. The main parameters of the molybdenum oxide modified sensors, such as the detection limit, linear range, response time, sensitivity, and other parameters were compared. As a result of studies, it was found that molybdenum oxide is selected as a modifying material in electrochemical sensors due to the unique physicochemical properties of molybdenum oxide, in particular because of mechanical strength, electrical conductivity, electro catalytic activity, crystallinity. The features of electrochemical biosensors coated with molybdenum oxide were described for the detection of important compounds in specific samples. Sensors based on molybdenum oxide have been used for detection of glucose, dopamine, ethanol, ascorbic acid, troponin-1, norepinephrine, procalcitonin, L-lactate, bromate, chlorate, E110, tartrazine, hydrochlorothiazide, human epidermal growth factor-2, lithium, sodium, potassium. This paper provides general summarized information about current aspects of research works related to electrochemical sensors based on molybdenum oxide.

Keywords: molybdenum oxide; biosensor; electrochemical sensor; electrode modification.



Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Н.Ж. Жумашева* , Л.К. Кудреева , Д.Э. Косыбаева 

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, 71 әл-Фараби даңғылы, Алматы 050040, Қазақстан

*E-mail: zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com

1. Кіріспе

Биосенсор белгілі бір биологиялық қосылысты сапалық және сандық анықтауға мүмкіндік беретін өткізгіш түрлендіруші құрылғыдан тұратын аналитикалық құрылғы. Биосенсорлар әртүрлі салаларда кеңінен қолданыс тапқан, мысалы: денсаулық сақтау, қоршаған орта мониторингі, тамақ сапасының мониторингі, биоқауіпсіздік т.б. Сенсорлар көмегімен генетикалық ауытқулар, вирустар, патогендер, улы қосылыстар және әр түрлі аурулардың биомаркерлерін анықтауға болады [1]. Өткізгіш сенсорлар тіркейтін сигналдың түрлеріне қарай оптикалық, пьезоэлектрлік, термиялық және электрохимиялық деп бөлінеді [2]. Оның ішінде жоғары сезімталды, селективті, жылдам әрі арзан бағада тез нәтиже алуға мүмкіндік беретін электрохимиялық сенсорларға жоғары назар аударылып отыр [3]. Электрохимиялық сенсорлар да өз кезегінде тіркелетін электрохимиялық сигналдың түріне байланысты импедиметрлік, кондуктометрлік, потенциометрлік және амперометрлік түрлерге бөлінеді [4].

Электрохимиялық сенсорлардың сезімталдығын, анықтау шегін, санау шегін, өнімділігін және басқа да қажетті қасиеттерін арттыру мақсатында сенсорда қолданылатын электродтар мақсатқа қарай модификацияланады. Электродтардың электроактивтілігін арттыру үшін модификацияланатын электродтар табиғаты металл, шыны-көміртек, көміртек т.б. болуы мүмкін. Экономикалық тиімді, сезімтал, шағын электрохимиялық сенсорлардың түрлері әртүрлі аналиттерді анықтау үшін кеңінен зерттеліп дамытылуда.

Молибден және оның қосылыстарына негізделген модификацияланған электродтар әртүрлі химиялық және биологиялық объектілерді анықтау үшін зерттелініп келеді. Электродтың модификациялауға молибденнің сульфидтері, молибденнің оксидтері, молибден карбиді, молибден диселениді қолданылып жүргізілген зерттеулерді шетелдік

мақалалардан көптеп кездестіруге болады. Молибденнің сульфидті қосылыстары сенсорлық технологияда кеңінен қолданылады. Осы тақырыптағы бірнеше әдеби шолу мақалаларын да кездестіруге болады. Биосенсорлар жасауға арналған екі өлшемді молибден сульфидтері тақырыбындағы 2017 жылы жарыққа әдеби шолу мақаласы шыққан [5]. Наноқұрылымды молибден дисульфиді негізіндегі сенсорлар зерттеу жұмыстары мен қолданысы туралы жан-жақты ақпаратты Баруа С, Дутта Ш ғалымдар тобының 2018 жылы жарыққа шыққан әдеби шолу мақаласынан табуға болады [6]. Электроаналитикалық мақсатта қолдану үшін молибден дисульфидіне негізделген электрод материалдарының кейінгі кездердегі дамуына Эжил Вилиан және Бозе Динеш ғалымдар тобыда жан-жақты талдау жүргізіп, әдеби шолу жүргізген [7]. Молибден карбиді негізінде жасалған сенсорға рифамицинді анықтауға арналған молибден карбидтерімен және көпқабатты көміртекті нанотүтікшелерімен модификацияланған әйнекті көміртекті электродты мысалға келтіруге болады. Молибден карбидінің каталикалық көрсеткіштері күміс, платина және алтын сияқты асыл металдарға тең екендігін көрсетті. Жоғары температуралық тұрақтылық, электр өткізгіштік сияқты қасиеттері ескерілді, бұл оларды белсенді электродкатализаторға айналдырады [8].

Молибден триоксиді MoO_3 көп құрылымды және функционалды қасиеттеріне байланысты үлкен қызығушылық тудырды. MoO_3 құрамындағы молибден атомдары кішігірім стехиометриялық емес MoO_3 композицияларының әр түрлі құрылымдық химиясының әсерінен n типті жартылай өткізгіш қасиеттерді, сонымен қатар қасиеттерді реттеудегі еркіндікті тудыратын валенттілік күйінің өзгергіштігін көрсетеді [9]. Молибденнің үш оксиді туралы әдебиетке шолу бұл қосылыстың қасиеттері химиялық синтез әдісіне және материалдың дайындалу жағдайына тығыз байланысты екендігін дәлелдейді.

Молибден оксидінің кристаллдылық дәрежесі түпкілікті қолдануға байланысты маңызды болып табылады. MoO_3 кристалды күйі көбінесе орторомбты, моноклинкалық және алтыбұрышты фазаларында кездеседі [10]. Әр түрлі типті молибден оксидтері, мысалы, аморфты молибден оксиді йод иондарының [11] электрохимиялық сенсоры ретінде қолданылған, ал MoO_3 нанокристалды қабықшалары мен наносымдары сәйкесінше H_2 және NO_2 газ сенсорларын жасауда қолданыс тапқан [12]. Сонымен қатар, наноқұрылымды $\alpha\text{-MoO}_3$ қышқылды сулы электролиттерде супертранзистор электродтары ретінде қолданылды. Молибден оксидінің валенттілік күйін, молибден оксиді материалдарының кристаллографиялық құрылымын бақылау қажетті технологиялық талаптарды қанағаттандыру үшін өте маңызды. Осы уақытқа дейін молибден оксиді әртүрлі физикалық және химиялық әдістермен дайындалды: импульсті лазермен тұндыру, химиялық будың тұнбасы, термиялық булану, бүріккіш пиролиз, электротұндыру, анодизация және соль-гель әдістері [10].

Молибден оксиді негізіндегі әдеби шолу мақаласында жинақталған мәліметтер осы тақырыптағы қазақ тіліндегі ғылыми ақпаратты толықтырып қана қоймай, зерттеу жұмыстарында танымдық, ағартушылық көмекші ақпарат болады деп ұсынамыз. Қазақ тілді аудиторияға бұл ғылыми әдеби шолу мақаласы тақырып бойынша қосымша оқу, саралау материалы немесе зерттеу жұмыстарында ақпараттық көмекші құрал бола алады.

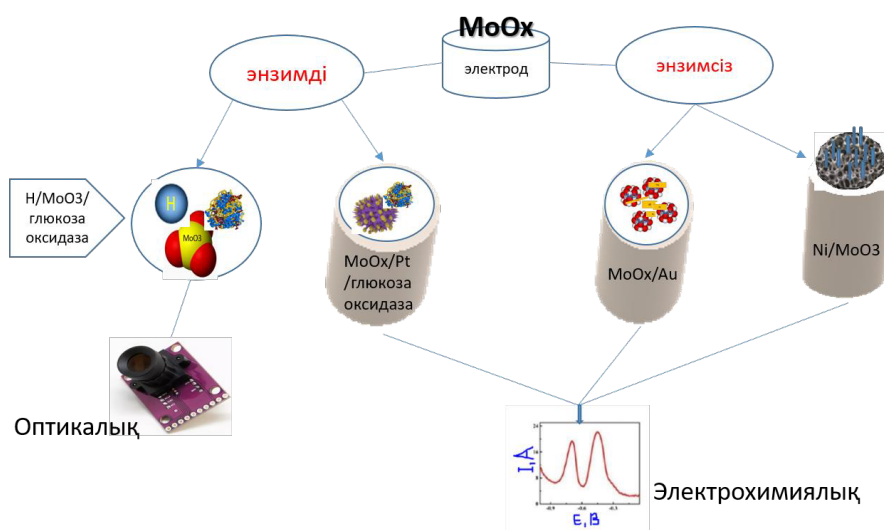
Әдеби шолудан аңғарғанымыздай, молибден оксидінің қолданылуымен модификацияланған электродтар қолданысы біртіндеп артып келеді. Молибден және оның оксиді электрохимиясы Кудреева Л.К. жетекшілігімен жүргізілген ғылыми зерттеу жұмыстарында да қарастырылған. Электрод бетін молибден/молибден оксидімен түрлендіру органикалық жүйе диметил сульфоксиді электролиті қатысында әр түрлі электрод көмегімен жүзеге

асырылған [13-15]. Молибден оксиді литий-иондық аккумуляторларға суперконден-саторларға қатты отын ұяшықтарына, катализге немесе сенсорға қатысты өте тиімді қолданбаларды көрсетті. MoO_x қосылыстарының әртүрлі органикалық молекулаларды тотығу үшін жақсы электрокаталитикалық қасиеттері бар екендігі айтылған. Бұл мақаланың мақсаты сенсор мақсатында молибден оксиді қосылысымен модификацияланған электродтардың синтезі мен қолданысына қазіргі кезге дейін жасалған зерттеу жұмыстарына талдау жүргізу болып табылады.

2. Негізгі бөлім

2.1 Глюкозаны анықтауға арналған молибден оксидімен модификацияланған сенсорлар

Қант диабеті ауруымен ауыратын науқастар үшін қанның құрамындағы глюкоза мөлшерін бақылап отыру маңызды. Глюкоза деңгейін науқастар үй жағдайында да сенсорлар көмегімен бақылай алады. Осы уақытқа дейін көптеген глюкоза сенсорлары кеңінен зерттеліп дамытылған. Алғашқы глюкоза оксидазасын қолданумен электрохимиялық тәсілге тәуелді глюкозаны анықтайтын сенсорды Кларк пен Лион 1962 ұсынған. Одан бері глюкоза сенсорлары дамытылып, селективтік, сезімталдық, жылдам анықтау уақыты айтарлықтай жақсартылған. Глюкозаны анықтауда энзимсіз сенсорлар қолданысы да кеңінен әлі де зерттелу үстінде. Молибден оксидімен модификацияланған электрохимиялық энзимсіз сенсорларды зерттеу, қолдануға байланысты да жұмыстарды кездесіруге болады. 1-ші суретте молибден оксиді негізіндегі глюкозаны анықтауға арналған сенсорлардың түрлері графиктік түрде бейнеленген. Глюкозаны анықтауда глюкоза оксидаза энзимінің қолданылу және қолданылмауына байланысты шартты түрде сенсорларды энзимді және энзимсіз деп бөледі. Төменде әр электродтардың жұмысы мен құрылысына жеке-жеке сипаттама беріледі.



1-сурет – Молибден оксиді негізіндегі глюкоза сенсорлары

Биосенсорларда зерттелетін объектіні анықтау үшін көбіне электрохимиялық сенсорлардағы электродтар беті анықтайтын объектісіне қарай әртүрлі энзиммен модификацияланған сенсорлар қолданылады. Энзимнің негізгі құрамы аминқышқылдары болып табылады. Энзимдердің құрылысы, пішіні әртүрлі болып келеді. Активті жақтары каталитикалық белсенді, таңдамалы түрде реакцияға қатысады және биологиялық табиғи катализаторлар [16]. Жалпы алғанда энзимді сенсорлардың тиімсіз жақтары оның тұрақсыздығында, сенсор активтілігі ортаның сутектік көрсеткіші $pH=2$ ден төмен және $pH=8$ жоғары жағдайда тұрақсыздыққа ие, сондай-ақ $40^{\circ}C$ -тан жоғары болғанда термиялық тұрақты емес, кейбір қосылыстарға сезімталдығын жоғалтатындықтан үздіксіз мониторинг жасау құрылысы ретінде қолданысы шектеледі. Глюкоза сенсорына деген басым қажеттіліктер мен сұраныстарды орындау үшін электрохимиялық өлшеулерге электродтарды дайындауда әр түрлі морфология және металл оксиді, карбидтер, нитридтер, халькогенидтер мен полимерлердің құрамы кеңінен сыналып, зерттелуде. Энзимсіз сенсор- молибден оксидінен жасалған наносым электроды негізіндегі глюкозаны анықтауға арналған сенсор жұмысы Шарма М мен Ганган А зерттеулерінде қарастырылды. Моноклинді MoO_3 наносымдары гидротермалды әдіспен өсірілді. Осы әдіспен дайындалған электрод глюкозаны анықтайтын сенсор ретінде сыналып, глюкозаға қатысты сенсор $15,4 \text{ мкМ}^{-1}\text{см}^{-2}$ сезімталдық көрсетіп және $5-175 \text{ мкМ}$ сызықты аралықта анықтауға болатынын көрсетті. Глюкозаға қатысты жауап беру уақыты жылдам 8 с аралығында жауап көрсетіп, жақсы электрохимиялық белсенділік берген. MoO_3 электродында глюкозаның заряд тасымалдау процесі де зерттелінген. Зерттеу бойынша, MoO_3 электроды беті мен глюкоза арасында күшті байланыс глюкозаның O байланысынан молибден атомына заряд тасымалы әсерінен MoO_3 те O атомының p орбиталі мен Mo атомының d орбиталінде күшті гибридизация әсерінен болатыны жазылған. Глюкозаны анықтауға арналған металл оксидімен модификацияланған сенсорлар жұмысы тиімділігін авторлар әр түрлі әдебиеттермен салыстырған. Әртүрлі модификацияланған электродтың және молибден оксидімен модификацияланған электрод сенсорының глюкозаны анықтаудағы көрсеткен параметрлерін осы әдебиеттен табуға болады [17].

Вольтамперометрия әдісімен глюкозаны және басқа да сахаридтерді тікелей анықтау үшін қолайлы ферментативті емес MoO_3/Au молибден оксиді және алтын нанобөлшектері негізіндегі электродты глюкозаны тотықтыруға арналған электрокаталитикалық платформаның жаңа типі циклдік вольтамперометриялық тұндыру әдісімен алынған. Глюкозаны анықтауда циклдік вольтамперометрия негізінде позитивті сканерлеудің поляризациялық қайтымды каталитикалық вольтамперометрия (PSPRCV) әдісін қолдана отырып жүргіген. PSPRCV үшін, циклдік вольтамперометрия сияқты, потенциал

бастапқыда – $0,8 \text{ В}$ бастап ауысу потенциалына $+0,6 \text{ В}$ дейін жылдам сканерленеді, жұмыс істейтін электрод анодтық поляризациядан кейін потенциал қайта теріс сканерленеді. Бұл кезде глюкоза электродты реакциялы аралық өнімдермен каталитикалық тотығады және вольтамперограмма жазылады. Соңында, бос деректер (глюкозасыз) іріктелген деректерден алынады (глюкозамен). Дифференциалды мәннің ең жоғары тогы глюкозаның негізгі концентрациясына пропорционалды деп есептеледі. Осындай жолмен дайындалған сенсордың глюкозаны анықтау шегі $9,01 \text{ мкмоль/л}$, сызықты аралық $0,01^{-4} \text{ ммоль/л}$, сезімталдығы $2,35 \text{ мА/(ммоль/лсм}^2)$ нәтижелерге қол жеткізілген. MoO_3/Au нанопұнтақ композициясы глюкозаның, сондай-ақ басқа сахаридтердің тотығуына бағытталған күшті электрокаталитикалық белсенділігі бар екендігі көрсетілді, сондықтан глюкозаны тікелей вольтамперлік анықтауға талпыныс жасалды. Негізгі проблема MoO_3/Au нанопұнтақ композитінде сахаридтердің ұқсас альдегидтік топтарына байланысты глюкозаның каталитикалық тотығуының селективті болмауы болды. Мұнда сканерлеудің оң поляризациясының кері каталитикалық вольтамперометриясы каталитикалық токты талдаудың жаңа және пайдалы әдісі болатындығын және тәжірбиелік көрсетулер PSPRCV анодтық поляризацияны катодтық сканерлеу әдісін катодты ағыту вольтамперо-метриямен алмастыруға болмайтындығын көрсеткен [18].

Молибден оксиді оптикалық сенсордағы қолданысы осы мақалада зерттелген [19]. Ультра сезімтал плазмнды биосенсорға арналған сутекпен легирленген молибден оксиді нанодискілері дайындалған. Бұл мақалада глюкозаны энзимді анықтаудың моделі бойынша, сапалық және сандық түрде сутекпен легирленген плазмониктерді де қолдана отырып глюкозаның энзимді тотығуы кезінде түзілетін глюкоза ферментті-тотығуының жанама өнімі сутек пероксидін тез анықтауға болатыны көрсетілді. Графит оксиді/ $H_{1,55} MoO_3$ негізіндегі сенсор 10 с ішінде глюкоза үшін 410 нм -де $2 \times 10^{-9} \text{ М}$ анықтау шегін көрсеткен, бұл барлық көрсетілген плазмоникалық, сондай-ақ ферментативті тотығумен байланысты көптеген электрохимиялық және оптикалық глюкоза сенсорларынан да эффективті нәтиже деп тұжырымдалған [19].

Молибден оксиді және дисперсті платина нанобөлшектерімен қапталған шыны көміртек электроды да глюкозаны анықтауға қолданылды. Платина мен молибден оксидін электрохимиялық жолмен тұндырғаннан кейін, электрод бетіне глюкоза оксидаза энзими иммобилизацияланған. Бұл сенсордың глюкозаға сезімталдығы хроноамперометрикалық әдіспен талданып, глюкозаны анықтауға қатысты анықтау шегі $0,025 \text{ мМ}$, сызықтық аралық $0,05-0,5 \text{ мМ}$ нәтиже көрсеткен [20].

2.2 Нейротасымалдаушы допаминді анықтауға арналған молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Допамин маңызды нейротрансмиттер болып табылады және бірнеше неврологиялық ауруларға жауап

беретіні белгілі. Демек, оның сезімтал және таңдамалы анықталуы қалыпты емес деңгейіне байланысты ауруларды ерте анықтау үшін қажет. Допаминді жасушадан тыс анықтау маңыздылығы- дофамин концентрациясын бақылау белгілі бір ауруларға клиникалық тұрғыдан бейтарап биомаркер ретінде қызмет ете алатындығымен, сонымен қатар емнің тиімділігін бақылау шлюзі бола алатындығында болып отыр [2].

Допаминді анықтауға арналған, тікелей өзгерту арқылы электрод бетін өзгерту әдісімен жасалған, молибден-мыспен интеграцияланған өткізгіш полимерлі полипирролы бар металл-органикалық жүйеге негізделген электрохимиялық сенсорды ғалым Чжоу К және Шен Д тобы әзірледі. Органикалық жүйе ретінде 1,2,3-триазол (Trz) қолданылды. Синтезделген CuTrzMoO_4 полипиррол құрамды электродтың допаминді анықтаудағы шегі 80 нМ және сызықтық анықтау диапазоны 1-100 мкМ болып, диопаминге жақсырақ каталитикалық белсенділік көрсетті [21].

Молибден оксиді нанобөлшектерімен өзгертілген экранға басылған көміртекті электрод (ЭБКЭ) Е. Фазио мен С. Спадароның ғылыми зерттеу жұмысында допамин медиаторын анықтауға сенсор ретінде сыналған. ЭБКЭ модификациялау ешқандай электрон тасымалдаушы медиаторларсыз жасалған. Фосфатты физиологиялық буфер көмегімен буфердің сутектік көрсеткіші 7-ге тең етіп ұсталынған. Сенсор бетінде орын алатын негізгі химиялық реакция допаминнің допамин хинонына дейін тотығуы болып табылады. Электрод бетін модификациялау лазерлі абляция әдісімен жүзеге асырылған. Өлшемі және формасымен ерекшеленетін молибден оксиді нанокolloидтер анализденіп, электрод бетіндегі де химиялық байланыстың координациясы зерттелінген. Сулы ерітіндідегі молибден оксидінің нанокolloидтарын қатты молибден оксиді түріне өткізу үшін фокусталған пикосекундты лазер сәулесімен лазерлік жазу арқылы синтезделіп, молибден оксиді нанобөлшектері содан кейін электрод бетін модификациялау үшін экранға басылған көміртегі паста электроды бетіне отырғызылған. Сыналған сенсорлар фосфатты буферлі тұзда (рН 7) допаминді анықтауда KCl, NaCl, глюкоза, несеп қышқылы, аскорбин қышқылы және фолий қышқылы қосымша бөгет келтіруші қосылыстар қатысында да допаминге жақсы электрокаталитикалық селективтілік көрсеткен. Осы потенциалды бөгет келтіруші натрий, калий иондары, урин қышқылы, фолий қышқылы және глюкоза қосылыстары қатысында алынған нәтижелер бойынша басқа ток күшінің ешқандай өсуін көрсетпегендігі допаминді анықтауда сенсордың тиімділігін дәлелдеген. Оптималды жағдайда допаминнің ток шыңы концентрацияның артуымен 10-500 мкМ аралықта сызықты өскен, допаминді анықтау шегі 43 нМ мәнді көрсеткен. Алынған нәтижелер бойынша мәліметтерден MoO_2 беткі байланыс конфигурациясы бар нанобөлшектердің электрондарды кинетикалық берілуіне және электродтағы допаминнің электрокаталитикалық

реакциясына эффективті жауап көрсететіндігі анықталды. Бұл мақалада молибден оксидінің үш түрлі тотығу дәрежесінде болатындығы айтылған: Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} және металдық Mo^0 . Молибден оксидінің тотығу-тотықсыздану процесінде жақсы электрон медиаторы бола алатыны баяндалған. Молибден оксидінің литий ион батареяларында және конденсаторларда, газ сенсорларында қолданылатыны айтылып өткен [22].

Биологиялық үлгілерде допаминдік нейротрансмиттерлерді электрохимиялық түрде анықтауға арналған ферментативті емес биосенсордың жұмысшы электроды гибриді нанокұрылымды молибден нанобөлшектерімен қапталған. Гибриді наноматериал қышқылды конденсация әдісімен 1:3 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -ден 24 сағатта сәтті синтезделген. Бұл мақалада Mo нанобөлшектерін дайындау үшін балқытылған тұз техникасы, карботермиялық тотықсыздану, сутекті төмендету, микротолқынды жандыру және электр тотықсыздандыру сияқты көптеген озық синтез стратегиялары да қолданылатыны айтылған. Орташа өлшемі 40-45 нм болатын гибриді наноматериал молибден оксиді негізіндегі көпқабатты көміртекті нанөткіткіше допаминді электрохимиялық анықтауда тиімділік көрсетті. Тиімділіктің негізгі себебі, көптеген электроактивті аудандардың пайда болуы мен беттік ауданның ұлғаюы нәтижесінен делінген мақалада [23]. Теріс зарядталған көпқабатты көміртекті нанөткіткішедегі оттекті функционалды топтары оң зарядталған молибден нанобөлшектеріне якорь қызметін атқаратындығы және күшті электростатикалық әрекеттесу себебінен нанотүтікшелерді жабатындығы баяндалған. Электродты модификациялағаннан кейін допаминді анықтау импедансты спектроскопия, циклдi вольтамперометриялық және амперометриялық әдістермен жүзеге асырылған. Аналитті анықтау шегі 1,26 нМ, 0,01-1609 мкМ аралығындағы сызықты жауап, сонымен бірге $4,925 \text{ мкАмкМ}^{-1}\text{см}^{-2}$ сезімталдылық нәтижелерін көрсеткен. Бұл нәтижелерді, сенсорды егеуқұйрық миының, адамның қан сарысуындағы және гидрхлоридті допамин инъекциялық анализінде нақты уақытта анықталатын допаминді анықтауға ұсынған [23].

Графит оксиді/ $\text{MoO}_3/2,6$ -диаминпиридин қосылыстарымен өзгертілген шыны көміртек электроды допаминді анықтауға қолданылған. Диаминпиридин қарама қарсы жағында екі аминдік тобы бар қосылыс. Конденсация реакциясы арқылы NH_2 тобы электрод бетінде метал-N, оксид-N, көміртек-N байланыстарын түзіп, сенсордың сезімталдығының артуына әсері болатыны айтылған. Гетероатомды көміртек ауыспалы метал атомдарымен бірге жақсы синергетикалық электрокаталитикалық қасиет көрсетеді. Беттік графит оксиді/ $\text{MoO}_3/2,6$ -диаминпиридин қабаты гидротермалды әдіспен синтезделіп, электрод бетіне тамшы әдісімен отырғызылған. Осындай жолмен модификацияланған электродтың допаминге сезімталдығы $271,57 \text{ мАмМ}^{-1}\text{см}^{-2}$, кең диапазонды сызықты анықталу шегі 0,1-900 мкМ, анықтау шегі 0,025 мкМ құраған [24].

2.3 Этанолды анықтауға арналған молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Молибден оксиді негізіндегі басқа да бір сенсор этанолды анықтау үшін қолданылған. Аралас молибден және марганец оксидтері (MnO_x-MoO_x) импульсті потенциалды тұндыру техникасы қолданыла отырып, өзгертілген әйнекті көміртекті электродтың құрылысы сенсор ретінде таңдалынған. Этанолды анықтау үшін электрод бетінің каталикалық белсенділігін арттыру үшін әйнекті көміртекті электрод беті MoO_x және MnO_x оксидтерімен қапталып, платина нанобөлшектері қосылған. Платина нанобөлшектермен аралас металл оксидті пленкасы бар электродтың безендірілуі гипер-d және гипо-d әрекеттесуі әсерінен электродтың каталикалық өнімділігін арттырды деп баяндалады. ЭКЭ/ MnO_x-MoO_x/Pt электродының жауап уақыты 63 секундпен 0,075-5,0 мМ сызықтық диапазонды көрсеткен. Электродтың мұндай матрицасы интакты бактерия жасушалары үшін пайдалы екендігі көрсетіліп, биосенсор субстраттың қатысуымен бактериялардың метаболизмі нәтижесінде оттегінің тұтынылуын бақылау арқылы этанолды анықтауға сенсорлық алаң ретінде ұсынылған. Бұл жасалған әдіспен кейбір алкогольді ішімдіктерден этанолдың құрамын анықтау үшін қолдануға болады деген тұжырым айтылған [25].

Платинамен қапталған SiO_2/Si электрод беті молибден оксидімен модификацияланып этанолды анықтауға арналған сенсор ретінде зерттелінген [9]. Молибден оксиді аммоний молибдатынан гидротермиялық жолмен синтезделген. Гидротермиялық өсу кезінде температураны импульстеу әдісін қолдана отырып, наноленталардан ультра-наноталшықтарға дейін MoO_3 нанокұрылымдарын бейімдеудің қарапайым және жаңа жолы жасалды. Алдымен, реакция біркелкі ұзындығы мен өлшемі бар наноленталарды өсіру үшін оңтайландырылып, оңтайландырылған реакция уақытында ультракүлгін наноталшықтардың біркелкі таралуына қол жеткізу үшін температураның импульстік механизмі қолданылған және жоғары кристалдылыққа қол жеткізілген. $200 \cdot 10^{-6}$ М дейін этанолды анықтау нәтижесін алған. Жұмыста [9], әр түрлі структурадағы молибден оксидтерінің этанолға сезімталдығы салыстырылып, келесі кестемен беріліп қорытындыланған, параметрлері бойынша этанолды анықтау үшін молибден оксидінен жасалған сенсор басқа да сенсорлардан кем түспегенін көруге болады. Бұл әдебиеттен әр түрлі MoO_3 структураларының этанолды сезу қасиеттерін салыстыру кестесі кестесін таба аласыз [9].

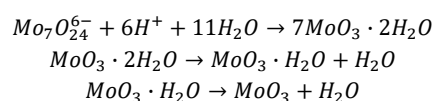
Ресей ғалымдары MoO_3 нанокөмпазиттері негізіндегі материалды газ сенсорларының жұмысындағы тиімділігін қарастырған. SnO_2/MoO_3 синтездеу үшін алдымен $SnCl_4$ -тен SnO_2 синтезделіп алынып, содан кейін SnO_2 ұнтақтарын $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ерітіндісімен өңделіп, $100^\circ C$ температурада кептіргеннен кейін әр түрлі жоғары температурада термиялық өңдеуден өткізген. SnO_2/MoO_3 көмпазитті

электрод этанол мен аммиакты анықтау үшін қолданылған [26].

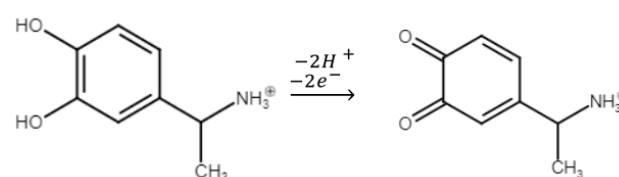
2.4 Биологиялық маңызды биомаркерлер мен объектілерді анықтаудағы молибден оксидінің қолданысы

Келесі зерттеу жұмысында полиамид полимерімен бірге модификацияланған электродтың адам қан сарысуынан, фосфатты буфер қатысында кардио трапанин-1 биомаркерін анықтау үшін қолданылғандығы баяндалған. Мақсатты жүрек биомаркерін сенсормен анықтау шегі фосфатты физиологиялық буферде 10 пг/мл, адам сарысуы ортасында 1 нг/мл болды. Молибден биосенсорының адам қан сарысуынан қажетті биомолекуланы кедергі келтіретін басқа да биомолекулалардың болуына қарамастан эффективті анықтап тіркей алу қабілеті диагностикалық биосенсорлардағы молибденнің электрод материалы ретінде экономикалық тұрғыдан тиімді алтынға балама электрод бола алатындығы айтылған [27].

Келесі бір зерттеу жұмысында, профессор Канг Таэк Ли зерттеу тобымен 1 өлшемді MoO_3 -пен модификацияланған әйнекті көміртекті электрод негізіндегі медиаторсыз сенсорды жасады. Олардың жағдайындағы мақсатты қосылыс норэпинефриннейротрансмиттерін анықтау болды. Олар мәлімдегендей, молибден оксиді химиялық және фотохимиялық тұрақтылыққа ие болғандықтан, электрохимиялық белсенділігіне орай және бетінің нақты аймағы сияқты ерекше қасиеттеріне байланысты электродты модификациялаушы материал ретінде таңдалынып алынған. Молибден оксиді энергиялық деңгейше алшақтығы 2,39-2,9 eV-ге тең типті жартылай өткізгіш ретінде хабарланды. Электродтың беткі қабатын жасау кезінде 1-сатылы гидротермиялық әдіс қолданылған. Норэпинефрин нейротрансмиттерін анықтау шегі 2 секунд уақыттық жауаппен 0,11 мкМ болған. Осы зерттеу жұмысының авторлары MoO_3 синтезін келесі реакциялармен сипаттады:



Непинерфин анықтау кезінде кедергі келтіретін қосылыстардың әсері қарастырылды. Мақсатты қосылыс норэпинефриннорэпинефрин хинонға дейін электрохимиялық тотығуының химиялық реакциясы төмендегідей [28]:



Биосенсордың тағы бір түрі электрохимиялиуминесценциялы сенсорларды кейінгі кездегі зерттеулерден көптеп кездестіруге болады. Прокалцитонинді анықтау үшін ақуыз биоактивтілігін қорғауға негізделген Ru-In₂S₃-тен α-MoO₃-Au-ға дейінгі екі ретті электрохимиялиуминесценттік-резонанстық энергияны беру жүйесі бар сенсор құрастырылып, жұмысы зерттелінген. Зерттеу нәтижесі көрсеткендей, электрохимиялиуминесценциялы-резонанстық энергияны беруге негізделген жоғары тиімді қос биіктігі бар Ru-In₂S₃ электрохимиялиуминесценцияакцепторы ретінде және α-MoO₃-Au электрохимиялиуминесценция доноры ретінде пайдаланылған. α-MoO₃-Au таза α-MoO₃-пен салыстырғанда, α-MoO₃-Au экстракциясының Ru-In₂S₃ ультрафиолет спектрлері арасындағы қабаттасу шегі ұлғайтылған, жақсырақ өшіру эффектісі алынған. In₂S₃ қуысы мен альфа-MoO₃-Au екеуі де люминофорлар мен антиденелердің көп мөлшерін алатын беттік ауданның үлкен аймағына ие. HWRGWVC (H7) антиоксидантты қоздырғышқа қол жеткізу үшін арнайы антиело қолданылып, ол антиденелердің белсенділігін сақтап қана қоймай, антиденелердің инкубация процесін едәуір жақсартқан, осылайша биосенсордың сезімталдығын арттырған. Белсенділіктің белок белсенділігіне әсері бұл жұмыста дәлелденгенін атап өткен жөн. Ұсынылған биосенсор мақсатты прокалцитонин қосылысына кең сызықтық диапазонымен 0,0001-ден 50 нг/мл-ге дейін және төмен анықтау шегі 12,49 фг/мл сезімталдықпен жауап алынған, бұл биомаркерлерді анықтауда оның әлеуетін көрсетеді [29].

L-лактатты анықтау үшін лактат оксидазасы ферменттері бетіне иммобилизацияланған α-MoO₃ наносымына негізделген ферментативті биосенсор зерттелген. Сенсор жұмыс барысында баяндалғандай жақсы тұрақтылық пен эффективтілік көрсеткендігі баяндалады. Диаметрі 100 нм болатын молибден триоксиді наносымы гидротермалды әдіспен синтезделіп, лактат оксидаза ферменті L-лактатты анықтаудың жоғары сезімталдығын арттыру үшін осы сымға отырғызылған. Бұл жұмыста L-лактатты анықтауда жауап беру уақыты 10 с, анықтау сезімталдығы 0,87 мкА/мМ, сызықтық концентрация аралығы 0,5-8 мМ, анықтау шегі 0,15 мМ болатын нәтижелерге қол жеткізілген [30].

Сүт безі қатерлі ісігінің биомаркерін анықтауға арналған наноқұрылымды молибден триоксиді негізіндегі биокомпозициялық сенсорлық платформа сенсор ретінде дайындалған. Бұл зерттеу жұмысының негізгі ерекшелігі синтезделген молибден триоксидінің бір өлшемді болуында. Биосенсорлық платформаны жасау үшін индийдің қалайы оксидімен (ИҚО)-қапталған әйнек электродықолданылған. Электродты қаптау келесі әдіспен жүргізілген: ацетонитрильде nMoO₃ функционалды дисперсті коллоидты ерітінді 1 мг/мл дайындалып, электрофетикалық тұндыру (EPD) әдісімен біркелкі жұқа қабат алынып, тұнған пленканың 1D өлшемді молибден оксиді екені AFM микроскоптық әдіспен дәлелденген.

Бұл nMoO₃ негізіндегі бір өлшемді 1D биосезімтал платформа адам эпидермальды өсу факторы-2 (HER-2) аналитке қатысты жоғары сезімталдықты 0,904 мкАмл/нг/см², кең сызықтық анықтау диапазонын 2,5-110 нг/мл, төменгі анықтау шегі 2,47 нг/мл көрсеткендігі баяндалады. Сүт безі қатерлі ісігі ауруымен ауыратын науқастардың сарысуындағы осы сенсорлық платформаны қолдану нәтижелері иммуно-ферментті талдау (ELISA) көмегімен де тексерілген. Сонымен қатар, бұл иммуноэлектродты HER-2 биомаркерінің концентрациясын 2,47 нг/мл дейінгі мөлшерде анықтау үшін пайдалануға да болатыны айтылған. Бұл платформаның сезімталдығы мезопоралық сипатқа ие және 1D MoO₃ электролиттік каталитикалық белсенділігіне байланысты, жақсартылған бимолекулалық жүйе үшін жоғары арақатынасты қамтамасыз етеді. 1D nMoO₃ нақты ауданы микро және макропорлармен салыстырғанда мезопордың болуы талдау әдістерімен дәлелденген [31].

Молибден оксидімен модификацияланған экранды басылған электродтарды қолдана отырып гидрохлоротиазидті вольтамметриялық анықтау зерттелген. Гидрохлоротиазидті анықтаудағы мұндай сенсор фармацевтикалық салада практикалық маңызға ие. Гидрохлоротиазид - жоғары қан қысымы үшін оны бірінші кезектегі емдеу препараты ретінде жиі қолдану ұсынылады. Жұмыста термодинамика мен тотығу потенциалы арасындағы байланысты зерттеу үшін гидрохлоротиазидтің электрохимиялық тотығуы тәжірбие жүзінде және теориялық тұрғыдан зерттелген. Модификацияланған электродтар рН 2,00–буферлі сулы ерітінділерде гидрохлоротиазидті анықтауға айтарлықтай сезімталдықты көрсеткен. Электрод бетін модификациялау үшін натрий молибдаты тұзы мен натрий сульфаты электролит ерітіндісі қолданыла отырып, жұмысшы электродтың +0,2 В және -0,8 В аралығында 50 мВ/с айналу жиілігімен, 10 цикл бойы электрохимиялық әдіспен тұндырылған. Аналит гидрохлоротиазидті анықтау шегі 6,991 ппм мөлшерді құраған. Қолданылған әдіс коммерциялық дәрі-дәрмек өнімдерінде гидрохлоротиазидті сандық бағалау үшін қолданылған [32].

Елімізде зерттелген молибден және молибден оксиді негізіндегі модификацияланған электродтардың сенсорлық қасиетін зерттеу жұмыстарын алғаш рет Қамысбаев Д.К пен Серикбаев Б.А. ғалымдар тобы қолға алған. Жұмыстың ерекшелігі күріш қауызынан синтезделіп алынған көміртек және кремний оксиді құрамды бисорбент молибден, вольфрам металдарымен модификацияланған. Аммоний молибдаты мен вольфраматы сорбциялық материалмен белгілі қатынаста араластырылып, термиялық жолмен арнайы құрылғыда сүтек қатысында тотықсыздандырылған. Осындай жолмен модификацияланған электрод 1-метил 4-пипиредонға электрохимиялық сенсор ретінде активтілік көрсеткен [33]. Басқа да кобальт және молибдені бар гетерополиқосылыспен модификацияланған күріш қауызынан алынған

SiO₂/C құрамды бисорбентпен өзгертілген шыны көміртекті электрод бетінің электрохимиялық активтілігі зерттелген [34]. Пиролиз жолымен күріш қауызынан алынған композициялық материал пасталы электродты модификациялауға қолданылып, аммоний молибдатының электрохимиясы зерттеліп, осы жолмен дайындалған электродты судағы молибден иондарын анықтауға қолдану мүмкіндігі болжанған [35].

2.5 Тағамдық өнеркәсіптегі молибден оксиді сенсорларының маңызы

Мани Сактивела, Рамарай Сукания, Шен-Мин Ченаның ғылыми еңбектерінде еуропий легирленген молибден диселенидінен дайындалған әйнекті көміртекті электродының негізінде алма шырынынан дифениламинді анықтауға арналған электрохимиялық сенсор қарастырылды. Алдымен, EuMoSe₂ наноқосылыстары гидротермалдық әдіспен алынды. Eu³⁺ рөлі сенсордың электронды белсенділігін жоғарлатушы ретінде көрсетілген. Содан кейін, шыны көміртекті электродының бетіне тамшылатып құю әдісімен EuMoSe₂ отырғызылып, 45 градус температурада пеште кептірілген. Дифениламин – бұл жемістерді сақтау мерзімін ұзарту үшін қолданылатын инсектицид. Дифениламин суда еритін болғандықтан, ол адам денсаулығына қауіпті жемістерді жұған кезде толығымен жойылмайтыны және қауіпті екені айтылған. Сондықтан бұл қосылысты анықтауға арналған биосенсор маңызды деп саналады. Зерттеу нәтижесі бойынша дифениламиннің дифенилбензидинге дейін тотығуының кинетикалық тәртібі 1 реттіге тең деп табылған. EuMoSe₂ сенсорының өте ыңғайлы екендігі көрсетіліп, дифениламиннің мөлшерін 8,8 нМ мөлшерде анықтаған [36].

Аскорбин қышқылын анықтау үшін MoO_x/Пруссан көгі құрамды модификацияланған графит электродын Трисард С. және Жао Ж. зерттеу тобы дамытты. Жалпы жұмыстың маңыздылығы аскорбин қышқылын химиялық әдіспен тікелей синтездеу мүмкін болмағандықтан көкөністер мен тағамдардың құрамын негізгі ресурсы ретінде қарастыруда аскарбин қышқылының мөлшерін анализдеуге арналған сенсорды синтездеу және зерттеу болды. Аскорбин қышқылын (АҚ) анықтаудың дәстүрлі әдістері – бұл спектрофотметрия, химилюминесценцияны супрессия, титрлеу және ферментативті, флуоросцентті және басқа электрохимиялық әдістер сияқты дифференциалды сенсорлық әдістер. Асыл металл электродтары жақсы өткізгіштікке, жоғары сезімталдыққа ие. Бірақ бұл материалдардың құны және жер қыртысының төмен көзі оларды кең қолдануға кедергі келтіретіні айтылған. MoO₂ оксидінің химиялық және жылу тұрақтылығы, өткізгіштік қасиеттері электрод модификациялауға қолдануға мүмкіндік беретіні туралы аталып өткен. Бұл жұмыста оксидті алдымен синтездеп алу үшін термиялық ыдырау әдісін қолданған. Модификацияланған электрод АҚ-ның электрокаталикалық тотығуына жоғары сезімталдық, 0,0125 мкМ-ден 293 мкМ-ге дейінгі концентрация

диапазонында жақсы сызықтық жауап, 0,0119 мкМ анықтаудың өте төмен деңгейін көрсетті [37].

Синтетикалық немесе жасанды тағамдық бояғыштар көптеген жеуге жарайтын өнімдердің органолептикалық қасиеттерін жақсарту үшін тамақ өнеркәсібінде кеңінен қолданыс тапқан. E110 және органикалық синтетикалық азо бояу тартазин яғни E102 алкогольсіз сусындар, кондитерлік өнімдер мен сүт өнімдері, сусындар мен газдалған газ тәрізді тағам өнімдерінде кеңінен қолданылады. Осы қоспаларды анықтау үшін молибден негізіндегі сенсор жұмысы зерттелінген. Жұмыста азо синтетикалық бояғыштарды вольтамметрлік анықтайтын молибденнің ұшқынымен экранға басылған графит электродтары негізінде электрокаталикалық беттің дамуы сипатталған. Атмосфералық жағдайда экранға басылған арзан графитті электродтарды 1,2 кВ-тық Мо сым арасындағы электрлі разряд негізінде өте қарапайым процестің нәтижесінде пайда болатын молибден негізіндегі нанобөлшектермен өзгертуге болатындығы көрсетілді. Морфологиялық зерттеулер бойынша, аралас метаболитті Мо және MoO₃ нанобөлшектері электрод бетіне оқшауланғани <100 нм немесе үлкен агломераттар ретінде нанодепозиттер түрінде орналастырылғандығы анықталып және нанобөлшектердің графикалық бетке біркелкі таралғандығы дәлелденген. Осындай жолмен алынған өзгертілген электрод сенсор ретінде E110/TAR аналиттеріне концентрациясы 5-тен 250 нМ дейінгі анықтаудың сызықтық аралығын көрсеткен. Анықтау шегі бұл қосылыстар үшін 2 нМ құраған. Өзірленген электродтар нақты E110 және тартазин үлгілердің анықтау үшін сәтті қолданылған [38].

2.6 Бейорганикалық, органикалық қосылыстарды анықтауға арналған молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Микротолқынды гидротермалдық әдіс көмегімен дайындалған α-MoO₃ структуралы молибден оксидінің сенсорлық қасиеті Ресей ғалымдары Захарова Г.С. ғылыми тобымен зерттелді. Синтезделген молибден оксиді 2 мл 5% тетрогидрофуранда поливинилхлориді және 0,1 мл дибутилфталат ерітінділерімен араластырылып, жұмысшы графит электроды осы ерітіндімен көмкеріліп, ауада кептірілген. Осы жолмен дайындалған электрод сілтілік металдарды анықтауда сенсор ретінде тексерілген. Алынған нәтижелер қорытындысы бойынша литий, натрий, калийге жақсы селективтілік көрсеткен. 1-3 пМ литий және натрий иондары үшін, 1-4 пМ калий иондары үшін концентрация аралығында селективті болған [12].

Хлорат иондарына арналған полианилин полимері мен молибден оксидімен модификацияланған сенсор электрод жұмысына Жун Биан және Жианг Хуа Жанг ғалымдар тобы сынама жүргізген. Полианилин иондық және электронды өткізгіштікке ие. Молибден оксидін полианилин полимеріне иммобилизациялау циклді вольтамперометриялық әдіспен жүргізілген. Осындай құрамды бейорганикалық - органикалық композициясының

хлорат иондарына электрохимиялық жолмен тұндыру процесіндегі синергетикалық эффектісі зерттелінген. Амерометриялық әдіспен зерттелген хлорат иондарына сенсордың анықтау шегі 1,3 мкМ, 21,59 нА/мкМ сезімталдық, 0,005-10 мМ сызықтық анықтау шегін көрсеткен [39].

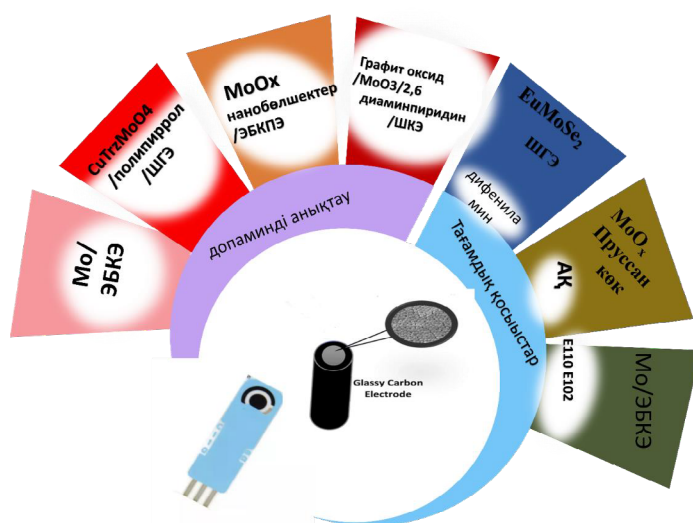
Молибден оксидінің сенсор электродтарында алғаш қолданыла бастауын осы зерттеулердегі мақаладан көруге болады. Бұл зерттеуде молибден оксиді MoO_x көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер бетінде (MWNTs) Na_2MoO_4 ерітіндісінен +0,2-0,80 V потенциаларалығында электрохимиялық жолмен циклді тұндырылған. MoO_x/MWNT электроды нанотүтікшелердің жоғары электрон алмастыру жылдамдығы мен беттік ауданның ұлғаюына байланысты броматтың тотықсыздануына электрокаталиттік активтілік көрсетті деп баяндалады. Анықтаудың сызықтық диапазоны 0,1-0,5 мМ, анықтаудың шектік концентрациясы және сезімталдығы жайында ешқандай мәліметтер берілмеген [40].

Молибден оксиді сенсорлық анализдеу әдісінен тыс жоғары сезімталды колориметриялық талдау әдісінде де қолданыс тапқан. Легирленген молибден оксидінің наноленталарын қолданып сүтектік көрсеткішке тәуелді мыс (II) ионын анықтау әдісі зерттелінген. Әдісте аскорбин қышқылы (AA) мен Cu^{2+} арасындағы реакция сүтегі иондарын тұғызатыны, бұл өз кезегінде MoO_3 наноқабаттарының азаюына әсер етіп, оттегінен бос MoO_3 -х наносхемаларын қалыптастырып, олар бос тасымалдаушы концентрациясын арттырғандықтан, плазмоникалық резонанс тудырады деп сипатталған. Бұл колориметриялық талдауды Cu^{2+} таңдамалы анықтау үшін пайдалануға ұсынады, мыстың анықтау шегі - 0,8 нМ, басқа әдістерден қарағанда анықтау шегі эффективті деп баға берілген [41].

Формальдегид қосылысының тотығу реакциясын электрохимиялық зерттеу процесінде марганец және молибден оксидімен, платинка нанобөлшектерімен көмкерілген шыны көміртек электрод жұмысы зерттелінген. Фармальдегид 0,1 М натрий гидроксиді электролиті қатысында $\text{ШЕ}/\text{MnO}-\text{MoO}_x/\text{Pt}$ электродында -0,17 В-та тотығу шыңын көрсеткен. Электрод бетін біріккен оксидтермен модификациялау электрохимиялық пульсті тұндыру әдісімен жүргізілген. $\text{ШЕ}/\text{MnO}-\text{MoO}_x/\text{Pt}$ электродының фармальдегидке қатысты сапалық сезімталдығы ғана анықталып, сандық түрде зерттелінбеген [42]. Органикалық қосылыс мочевианы тотықтыруға арналған никель—молибден оксидтері наносымдары негізіндегі электрод жұмысы циклді вольтамперометрия, импеданс, хроноамперометриялық әдістерімен зерттелінген [43].

2.7 Сенсорларды салыстыру

Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар жұмысы кейінгі жылдары маңызға ие болып, қызығушылық тудырғандығын байқауға болады. Зерттеу жұмыстарында молибденнің сүльфидті қосылыстары сенсорлық техникада кеңінен қолданыс тапқандығы, молибден оксиді, селениді, карбиді негізіндегі электрохимиялық сенсорлардың жұмысшы электродтары туралы зерттеу жұмыстарының енді қолға алына бастағаны байқалады. Сипатталған барлық сенсорлар жұмысын қорытындылай келе молибден және молибден оксиді негізіндегі сенсорлардың түрлерін, құрамын, молибден оксиді мен молибденді синтездеу әдісін, аналиттің түрі мен анықтау шегі, сызықты анықтау аралығын, қолданылған әдістерді келесі 1-ші кестемен жинақтап салыстырдық. 1-кестеден допаминге қатысты ең тиімді электрод $\text{Mo}/\text{экранға}$ басылған көміртек электроды болған, допаминді анықтау шегі 1,26 нМ құраған. Глюкозаны анықтауға арналған



2-сурет – Допамин нейротрансмиттері мен кейбір тағамдық қосылыстарды анықтаудағы молибден негізді сенсор электрод құрамы

1-кесте – Молибден оксидімен модификацияланған сенсорларды салыстыру кестесі

Сенсор электрод беті құрамы	Зерттеу әдісі	Мо/МоОх Синтездеу әдісі	Анализ	Анықтау шегі	Сызықтық аралық	Қолданылған әдебиеттер
CuTzMoO ₄ /PPU шыны графит электроды	DPV, EIS Дифференциалды пульсті вольтаперометр, импеданс әдісі	термиялық	допамин	80нМ	1-100 мкМ	[45]
MoOx/Пруссан кегі графит электроды	циклді вольтамметрия, импеданс әдісі	термиялық	аскарбин қышқылы	0.0119мкМ	0,0125 мкМ-ден 293 мкМ	[37]
Mo 99.9%/полиамид	импеданс әдісі	сәулелік бұландыру, электрон атқылау	тропонин-1	10пг/мл фосфатты буфер, 1нг/мл адам сарысуы	10пг/мл-10мкг/мл Фосфатты буфер, 1нг/мл-10мкг/л адам сарысуы	[27]
MoOx нанобөлшектері, экранға басылған көміртек пасталы электрод	циклді вольтаперометр	импульсті лазер сәулесі	допамин	43нМ	10-500мкМ	[46]
Графит оксиді/MoO ₃ /2,6 диаминпиридин шыны көміртек электроды	циклді вольтаперометр, дифференциалды пульсті вольтаперометр, хроноамперометр	гидротермалды	допамин	0,025мкМ	0,1-900 мкМ	[24]
MoO ₃ әйнекті көміртек электрод	Циклді вольтаперометр, хроноамперометр	гидротермалды	норэпинефрин	0,11 мкМ	-	[28]
Ru-In2S3/α-MoO ₃ -Au-Ab2 шыны графит электрод	Электрохемилюминесцент, циклді вольтаперометр	Термалды	прокалцитонин	12.49фг /мл	0.0001-ден 50нг/ мл	[29]
MoO ₃ /Ni	циклді вольтаперометр	гидротермалды	глюкоза	15,4 мкМ ⁻¹ см ²	5-175 мкМ	[17]
MoOx/Au нанобөлшектері, шыны графит электроды	Оң сканерлеу поляризациялы кері каталитикалық вольтаперометр	электротұндыру	глюкоза	9,01 мкМ	0,01-4ммоль/л	[18]
NxMoO3/глюкоза оксидаза	оптикалық	термиялық	глюкоза	2 × 10 ⁻⁹ М	-	[19]
MoOx/Pt/глюкоза оксидаза, шыны көміртек электрод	хроноамперометриялық	электрохимиялық	глюкоза	0,025мМ	0,05-0,5мМ	[20]
α-MoO ₃ /лактат оксидаза	циклді вольтаперометр	гидротермалды	L-лактат	0,15мМ	0,5-8мМ	[30]
ӘКЗ/ MnOx-MoOx / Pt	циклді вольтаперометр	импульсті потенциалды тұндыру	этанол	-	0.075–5.0 мМ	[25]
MoOx/ көпқабатты көміртек нанотүтікшелер	циклді вольтаперометр	электрохимиялық	бромат	-	0,1-0,5мМ	[40]

сенсорлардан глюкоза оксидаза негізді оптикалық энзимді сенсор басқа молибден оксиді негізіндегі электрохимиялық сенсорлармен салыстырғанда жақсы нәтиже көрсеткен. Түрлендіруші материал ретінде молибден оксидінен басқа да полимерлердің кеңінен қолданылғандығын байқауға болады. Полимерлердің электр өткізгіштігіне, тотығу-тотықсыздану реакцияларына активтілігіне, термиялық тұрақтылығына, құрылымына, функциональды топтардың түрлілігіне байланысты сенсорды әртүрлі полимерлермен түрлендіреді [44].

2-сурет иллюстрациясы допамин және кейбір тағамдық қосылыстарды анықтау үшін қолданылған сенсор электродтарының құрамы жайлы графиктік түрде тез мәлімет алу үшін жоғарыдағы әдебиеттерде келтірілген мәліметтерге сүйеніп жасалған.

3. Қорытынды

Барлық зерттеу мақалаларын қорытындылай келе зерттеу жұмысының молибден оксидімен модификацияланған электродтар сенсор ретінде негізінен глюкоза, допамин, этанолды анықтауға қолданылғанын байқауға болады. Басқа да жекелеген биообъектілер, тамақ өндірісіндегі маңызды қосылыстар, жекелеген металдарды анықтауға арналған молибден оксидімен

өзгертілген сенсорды зерттеу жұмыстары кездеседі. Молибден оксидін синтездеу мен электрод бетіне қондыру әдістемелері де әр түрлі. Молибден оксиді көбіне термиялық, гидротермиялық, электрохимиялық жолдармен синтезделген. Бұл жұмыста барлық тақырыпқа байланысты мақалалар қарастырылып, олардың жасалу жолы, сенсордағы қолданылған әдістер, зерттелінген объектілер, оларды анықтау шегі мен анықтаудың сызықтық аралығы ескеріліп, салыстырылды. Алғаш рет молибден оксидімен модификацияланған сенсорлар жұмысына талдау жасалынып, сылыстырылып, қолданысына қарай жіктелді. Молибден оксидін қолдана отырып электродты модификациялау, сенсор ретінде сынау кейінгі жылдарда ғана қызығушылық тудырып жатқандығын, әлі де толық қолданысы зерттеуді қажет ететін тақырып екені жайлы қорытынды жасауға болады.

Алғыс білдіреміз

Әдеби шолу мақаласы ҚР білім берудегі 6D072000 БЗХТ PhD докторантура мамандарын дайындау гранты аясында “Электро-аналитикалық био-сенсорларда қолдану үшін арналған полимерлі модификацияланған молибден электродтары” диссертация тақырыбы бойынша жазылды.

Әдебиет

- 1 Metkar S.K., Girigoswami K. Diagnostic biosensors in medicine – A review // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. – 2019. – Vol.17. – P.271-283.
- 2 Moon J.M., Thapliyal N., Hussain K.K., Goyal R.N., Shim Y.-B. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. – Vol.102. – P.540-552.
- 3 Yoon J., Lee S.N., Shhin M.K., Kim H.-W., Choi H.K. et al. Flexible electrochemical glucose biosensor based on GOx/gold/MoS₂/gold nanofilm on the polymer electrode // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2019. – Vol.140. – ID.111343.
- 4 Ciucu A.A. Chemically modified electrodes in biosensing // *Journal of Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – Vol.5, Is.3. – ID.1000154
- 5 Gan X., Zhao H., Quan X. Two-dimensional MoS₂: A promising building block for biosensors // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – Vol.89. – P 56-71.
- 6 Barua S., Dutta H.S., Gogoi S., Devi R., Khan R. Nanostructured MoS₂-Based Advanced Biosensors: A Review // *ACS Applied Nano Materials*. – 2018. – Vol.1, Is.1. – P.2-25.
- 7 Vilian A.T.E., Dinesh B., Kang S.-M., Krishnan U.-M., Huh Y.S., Han Y.-K. Recent advances in molybdenum disulfide-based electrode materials for electroanalytical applications // *Microchimica Acta*. – 2019. – Vol.186. – ID.203.
- 8 Huang Q., Li X., Feng S., Zhuge W., Liu F., Peng J., Mo S. An electrochemical sensor based on the composite of molybdenum carbides and a multiwalled carbon nanotube modified electrode for the ultrasensitive detection of rifampicin // *Analytical Methods*. – 2018. – Vol.10, Is.29. – P.3594-3601.
- 9 Mandal B., Aaryashree, Das M., Htay M.T., Mukherjee S. Architecture tailoring of MoO₃ nanostructures for superior ethanol sensing performance // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – Vol.109. – P.281-290.
- 10 de Castro I.A., Datta R.S., Ou J.Z., Castellanos-Gomez A., Sriram S., Daeneke T., Kalantar-zadeh K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol.29, Is.40. – ID.1701619.
- 11 Tian L., Liu L., Chen L., Lu N., Xu H. Fabrication of amorphous mixed-valent molybdenum oxide film electrodeposited on a glassy carbon electrode and its application as a electrochemistry sensor of iodate // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol.105, Is.2. – P.484-489.
- 12 Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q., Enyashin A.N. Ion sensor activity of α -MoO₃ prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – Vol.840. – P.187-192.

- 13 Dauletbay A., Braida W., Nauryzbaev M., Kudreeva L., Kurbatov A., Tulegenov A. Electrodeposition of Mo/MoOx on copper substrate from dimethyl sulfoxide solutions // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2011. – Vol.13, Is.3-4. – P.253-260.
- 14 Kudreeva L.K., Nauryzbaev M.K., Kurbatov A.P., Kamysbaev D.H., Adilbekova A.O., Mukataeva Z.S. Electrochemical way of molybdenum extraction from the Bimetallic systems of Mo-W // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol.103. – ID.012044.
- 15 Dauletbay A., Braida W., Nauryzbaev M., Kudreeva L. Electrodeposition of Mo/MoOx thin film on nickel substrate from dimethyl-sulfoxide: Assessing electrolytic bath characteristics // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – Vol.47. – P.163-168.
- 16 Kurbanoglu S., Erkmen C., Uslu B. Frontiers in electrochemical enzyme based biosensors for food and drug analysis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol.124. – ID.115809.
- 17 Sharma M., Gangan A., Chakraborty B., Rout C.S. Non-enzymatic glucose sensing properties of MoO₃ nanorods: Experimental and density functional theory investigations // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol.50. – ID.475401.
- 18 Wu S.G., Zhang Z.-x., Zhao Q.-p., Zhou L., Yao Y. Electrocatalytic oxidation of saccharides at MoOx/AuNPs modified electrode towards analytical application // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol.27. – ID.600.
- 19 Zhang B.Y., Zavabeti A., Chrimes A.F., Haque F., O'Dell L.A., Khan H. et al. Degenerately hydrogen doped molybdenum oxide nanodisks for ultrasensitive plasmonic biosensing // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol.28, Is.11. – ID.1706006.
- 20 Çakar I., Özdokur K.V., Demir B., Yavuz E., Demirkol D.O. et al. Molybdenum oxide/platinum modified glassy carbon electrode: A novel electrocatalytic platform for the monitoring of electrochemical reduction of oxygen and its biosensing applications // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol.185. – P.331-336.
- 21 Zhou K., Shen D., Li X., Chen Y., Hou L., Zhang Y., Sha J. et al. Molybdenum oxide-based metal-organic framework/polypyrrole nanocomposites for enhancing electrochemical detection of dopamine // *Talanta*. – 2020. – Vol.209. – ID.120507.
- 22 Fazio E., Spadaro S., Bonsignore M., Lavanya N., Sekar C. et al. Molybdenum oxide nanoparticles for the sensitive and selective detection of dopamine // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – Vol.814. – P.91-96.
- 23 Keerthi M., Boopathy G., Chen S.-M., Chen T.-W., Lou B.-S. et al. A core-shell molybdenum nanoparticles entrapped f-MWCNTs hybrid nanostructured material based non-enzymatic biosensor for electrochemical detection of dopamine neurotransmitter in biological samples // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol.9. – ID. 13075.
- 24 Roy N., Yasmin S., Jeon S. Effective electrochemical detection of dopamine with highly active molybdenum oxide nanoparticles decorated on 2, 6 diaminopyridine/reduced graphene oxide // *Microchemical Journal*. – 2020. – Vol.153. – ID.104501.
- 25 Ozdokur K.V., Demir B., Atman E., Tatli A.Y. et al. A novel ethanol biosensor on pulsed deposited MnOx-MoOx electrode decorated with Pt nanoparticles // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – Vol.237. – P.291-297.
- 26 Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Нанокмпозиаты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. – 2007. – Т.11, №6. – С.61-70.
- 27 Kamakoti V. et al. Flexible molybdenum electrodes towards designing affinity based protein biosensors // *Biosensors (Basel)*. – 2016. – Vol.6, Is.3. – P.36.
- 28 Samdani K.J. et al. Electrochemical mediatorless detection of norepinephrine based on MoO₃ nanowires // *Electrochim. Acta*. – 2017. – Vol. 252. – P. 268–274.
- 29 Xue J. et al. Dual-quenching electrochemiluminescence resonance energy transfer system from Ru-In₂S₃ to α-MoO₃-Au based on protect of protein bioactivity for procalcitonin detection // *Biosens. Bioelectron.* – 2019. – Vol. 142. – P. 111524.
- 30 Shakir I. et al. α-MoO₃ nanowire-based amperometric biosensor for L-lactate detection // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – Vol. 16, № 6. – P. 2197–2201.
- 31 Augustine S. et al. An emerging nanostructured molybdenum trioxide-based biocompatible sensor platform for breast cancer biomarker detection // *MRS Commun.* – 2018. – Vol. 8, № 3. – P. 668–679.
- 32 Khanfar M.F. et al. Voltammetric detection of hydrochlorothiazide at molybdenum oxide modified screen-printed electrodes // *Bulg. Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 51, № 3. – P. 305–311.
- 33 Kamysbaev D., Serikbaev B., Arbut G. Synthesis of molybdenum and tungsten modified composite systems based on bisorbent from rice husk // *Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ.* – 2017. № 4. – P. 4–11.
- 34 Serikbaev B. et al. A new electrocatalytic systems based on bisorbents from rice husk // *Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ.* – 2017. № 3. – P. 20–25.
- 35 МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН КАЗАХСТАНСКО-АМЕРИКАНСКИЙ СВОБОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ.
- 36 Sakthivel M., Sukanya R., Chen S.M. Fabrication of europium doped molybdenum diselenide nanoflower based electrochemical sensor for sensitive detection of diphenylamine in apple juice // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2018. – Vol. 273. – P. 616–626.
- 37 Yu L. et al. Efficient detection of ascorbic acid utilizing molybdenum Oxide@Prussian Blue/Graphite felt composite electrodes // *Electrochim. Acta.* – 2019. – Vol. 322.
- 38 Kolozof P.A. et al. In-situ tailoring of the electrocatalytic properties of screen-printed graphite electrodes with sparked generated molybdenum nanoparticles for the simultaneous voltammetric determination of sunset yellow and tartrazine // *Sensors*

Actuators, B Chem. – 2020. – Vol. 304.

39 Bian L.J. et al. Immobilization of molybdenum oxide in polyaniline and electrocatalytic properties of the composite modified electrode // *Sensors Actuators*. – 2010. – Vol. 147, № 1. – P. 73–77.

40 Ye J.S. et al. Electrochemical functionalization of vertically aligned carbon nanotube arrays with molybdenum oxides for the development of a surface-charge-controlled sensor // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, № 15. – P. 3994–4001.

41 Li M., Huang X., Yu H. A colorimetric assay for ultrasensitive detection of copper (II) ions based on pH-dependent formation of heavily doped molybdenum oxide nanosheets // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2019. – Vol. 101. – P. 614–618.

42 Özdokur K.V. et al. Development of pulsed deposited manganese and molybdenum oxide surfaces decorated with platinum nanoparticles and their catalytic application for formaldehyde oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, № 14. – P. 5927–5933.

43 Yang D. et al. Urea electro-oxidation efficiently catalyzed by nickel-molybdenum oxide nanorods // *Electrochim. Acta*. – 2019. – Vol. 295. – P. 524–531.

44 Rawat N.K., Ghosh R. Conducting polymer-based nanobiosensors // *Nanosensors for Smart Cities*. – 2020. – P. 129–142 p.

45 Zhou K. et al. Molybdenum oxide-based metal-organic framework/polypyrrole nanocomposites for enhancing electrochemical detection of dopamine // *Talanta*. – 2019. – P. 120507.

46 Spadaro S. et al. Electrochemical sensor based on molybdenum oxide nanoparticles for detection of dopamine // *Lecture Notes in Electrical Engineering*. – 2019. – Vol. 539. – P. 31–38.

47 Khanfar M.F. et al. Voltammetric detection of hydrochlorothiazide at molybdenum oxide modified screen-printed electrodes // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 51, № 3. – P. 305–311.

References

- 1 Metkar SK, Girigoswami K (2019) *Biocatal Agric Biotechnol* 17:271-283. <http://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.11.029>
- 2 Moon JM, Thapliyal N, Hussain KK, Goyal RN, Shim YB (2018) *Biosens Bioelectron* 102:540-552. <http://doi.org/10.1016/j.bios.2017.11.069>
- 3 Yoon J, Lee SN, Shin MK, Kim HW, Choi HK, Lee T, et al (2019) *Biosens Bioelectron* <http://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111343>
- 4 Alexandru Ciucu A (2015) *J Biosens Bioelectron*. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-6210.1000154>
- 5 Gan X, Zhao H, Quan X (2017) *Biosens Bioelectron* 89:56-71. <http://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.042>
- 6 Barua S, Dutta HS, Gogoi S, Devi R, Khan R (2018) *ACS Appl Nano Mater* 1:2-25. <http://doi.org/10.1021/acsanm.7b00157>
- 7 Villian ATE, Dinesh B, Kang SM, Krishnan UM, Huh YS, Han YK (2019) *Microchim Acta* <http://doi.org/10.1007/s00604-019-3287-y>
- 8 Huang Q, Li X, Feng S, Zhuge W, Liu F, Peng J, et al (2018) *Anal Methods* 10:3594-3601. <http://doi.org/10.1039/c8ay00852c>
- 9 Mandal B, Aaryashree, Das M, Than Htay M, Mukherjee S (2019) *Mater Res Bull* 109:281-290. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.041>
- 10 de Castro IA, Datta RS, Ou JZ, Castellanos-Gomez A, Sriram S, Daeneke T, et al. (2017) *Adv Mater* 29:1701619. <http://doi.org/10.1002/adma.201701619>
- 11 Tian L, Liu L, Chen L, Lu N, Xu H (2005) *Sensors Actuators, B Chem* 105:484-489. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.007>
- 12 Zakharova GS, Fattakhova ZA, Zhu Q, Enyashin AN (2019) *J Electroanal Chem* 840:187-192. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.072>
- 13 Dauletbay A, Braida W, Nauryzbaev M, Kudreeva L, Kurbatov A, Tulegenov A (2011) *Eurasian Chem J* 13:253-260. <http://doi.org/10.18321/ectj215>
- 14 Kudreeva LK, Nauryzbaev MK, Kurbatov AP, Kamysbaev DH, Adilbekova AO, Mukataeva ZS (2015) *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 103:012044. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/103/1/012044>
- 15 Dauletbay A, Braida W, Nauryzbaev M, Kudreeva L (2016) *Chem Eng Trans* 47:163-168. <http://doi.org/10.3303/CET1647028>
- 16 Kurbanoglu S, Erkmen C, Uslu B (2020) *TrAC Trends Anal Chem* 124:115809. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115809>
- 17 Sharma M, Gangan A, Chakraborty B, Rout CS (2017) *J Phys D Appl Phys* 50:475401. <http://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8e7f>
- 18 Wu SG, Zhang ZX, Zhao QP, Zhou L, Yao Y (2014) *Chinese J Chem Phys* 27:600. <http://doi.org/10.1063/1674-0068/27/05/600-606>
- 19 Zhang BY, Zavabeti A, Chrimes AF, Haque F, O'Dell LA, Khan H, et al (2018) *Adv Funct Mater* 28:1706006. <http://doi.org/10.1002/adfm.201706006>
- 20 Çakar I, Özdokur KV, Demir B, Yavuz E, Demirkol DO, Koçak S, et al (2013) *Sensors Actuators, B Chem* 185:331-336. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.106>
- 21 Zhou K, Shen D, Li X, Chen Y, Hou L, Zhang Y, et al (2020) *Talanta* 209:120507. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120507>
- 22 Fazio E, Spadaro S, Bonsignore M, Lavanya N, Sekar C, Leonardi SG, et al (2018) *J Electroanal Chem* 814:91-96. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.051>
- 23 Keerthi M, Boopathy G, Chen S-M, Chen T-W, Lou B-S (2019) *Sci Rep* 9:13075. <http://doi.org/10.1038/s41598-019-48999-0>

- 24 Roy N, Yasmin S, Jeon S (2020) *Microchem J* 153:104501. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104501>
- 25 Ozdokur KV, Demir B, Atman E, Tatli AY, Yilmaz B, Demirkol DO, et al. (2016) *Sensors Actuators, B Chem* 237:291-297. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.100>
- 26 Rumyantseva MN, Kovalenko VV, Gaskov AM, Panier T (2007) *Russ J Gen Chem+ LI*:61-70. (In Russian)
- 27 Kamakoti V, Selvam AP, Shanmugam NR, Muthukumar S, Prasad S (2016) *Biosensors* 6:1-36. <http://doi.org/10.3390/bios6030036>
- 28 Samdani KJ, Joh DW, Rath MK, Lee KT (2017) *Electrochim Acta* 252:268-274. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.187>
- 29 Xue J, Yang L, Jia Y, Zhang Y, Wu D, Ma H, et al. (2019) *Biosens Bioelectron* 142:111524. <http://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111524>
- 30 Shakir I, Shahid M, Yang HW, Cherevko S, Chung CH, Kang DJ (2012) *J Solid State Electrochem* 16:2197-2201. <http://doi.org/10.1007/s10008-012-1648-0>
- 31 Augustine S, Joshi AG, Yadav BK, Mehta A, Kumar P, Renugopalakrishnan V, et al (2018) *MRS Commun* 8:668-679. <http://doi.org/10.1557/mrc.2018.182>
- 32 Khanfar MF, Abu-Nameh ESM, Afaneh AT, Saket MM, Ahmad A, Faraj W, et al (2019) *Bulg Chem Commun* 51:305-311. <http://doi.org/10.34049/bcc.51.3.4803>
- 33 Kamysbaev D, Serikbaev B, Arbuz G (2017) *Chem Bull Kazakh Natl Univ* 4-11. <http://doi.org/10.15328/cb977>
- 34 Serikbaev B, Kamysbaev D, Arbuz G, Alimbai D, Arin A (2017) *Chem Bull Kazakh Natl Univ* 20-25. <http://doi.org/10.15328/cb820>
- 35 Kamysbaev DKh, Serikbaev BA, Begdirov S, Derbisalin M (2014) *Materials of the 8th Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology, Kazakh-American Free University, Almaty, Kazakhstan*. P.92-96. (In Russian)
- 36 Sakthivel M, Sukanya R, Chen SM (2018) *Sensors Actuators, B Chem* 273:616-626. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.094>
- 37 Yu L, Zhao J, Tricard S, Wang Q, Fang J (2019) *Electrochim Acta* 322:134712. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134712>
- 38 Kolozof PA, Florou AB, Spyrou K, Hrbac J, Prodromidis MI (2020) *Sensors Actuators, B Chem* 304:127268. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127268>
- 39 Bian LJ, Zhang JH, Qi J, Liu XX, Dermot D, Lau KT (2010) *Sensors Actuators, B Chem* 147:73-77. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.043>
- 40 Ye JS, Wen Y, Zhang W De, Cui HF, Xu GQ, Sheu FS (2006) *Nanotechnology* 17:3994-4001. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/065>
- 41 Li M, Huang X, Yu H (2019) *Mater Sci Eng C* 101:614-618. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.022>
- 42 Özdokur KV, Tatli AYI, Yilmaz B, Koçak S, Ertuş FN (2016) *Int J Hydrogen Energy* 41:5927-5933. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.127>
- 43 Yang D, Yang L, Zhong L, Yu X, Feng L (2019) *Electrochim Acta* 295:524-531. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.190>
- 44 Rawat NK, Ghosh R (2020) *Conducting polymer-based nanobiosensors in Nanosensors for Smart Cities* (ed. Han B, Tomer V, Nguyen T, Farmani A, Singh PK), Elsevier. P.129-142. <http://doi.org/10.1016/b978-0-12-819870-4.00008-6>
- 45 Zhou K, Shen D, Li X, Chen Y, Hou L, Zhang Y, et al (2019) *Talanta* 120:507. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120507>
- 46 Spadaro S, Fazio E, Bonsignore M, Lavanya N, Sekar C, Leonardi SG, et al (2019) *Lect Notes Electr En* 539:31-38. http://doi.org/10.1007/978-3-030-04324-7_5
- 47 Khanfar MF, Abu-Nameh ESM, Afaneh AT, Saket MM, Ahmad A, Faraj W, et al (2019) *Bulg Chem Commun* 51:305-311. <http://doi.org/10.34049/bcc.51.3.4803>