

Modifikacija elektrokemijskih senzora nanočesticama metalnih oksida

A. Paut,^a A. Prkić,^{a*} I. Mitar^b i L. Guć^b

^aSveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ul. Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split

^bSveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Ul. Ruđera Boškovića 33, 21 000 Split

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Elektrokemijski senzori su zbog svoje jednostavnosti izrade i upotrebe u kontinuiranom razvoju već više od stoljeća te su brojnim modifikacijama dosegli brojna poboljšanja, što se posebno odnosi na povećanje osjetljivosti i selektivnosti, proširenje linearnog dinamičkog područja te sniženje granice dokazivanja analita. Spomenuta poboljšanja posljedica su noviteta u samoj izvedbi i izgledu elektrokemijskih senzora, kao i sve češće uporabe različitih nanomaterijala kao modifikatora. Među najčešće upotrebljanim modifikatorima su upravo nanočestice metalnih oksida koje se u sensorima pojavljuju samostalno ili u kombinaciji s drugim materijalima. Posebno se ističe kombinacija nanočestica metalnih oksida i grafena ili (reduciranog) grafenova oksida. Navedena dva materijala sinergijski djeluju s obzirom na to da su grafenski slojevi zaduženi za bolju električnu vodljivost, a nanočestice metalnih oksida za sprječavanje njihove agregacije. Također, česta je i kombinacija s višeslojnim ili jednoslojnim ugljikovim nanocjevčicama te nanočesticama metala. Postoje radovi u kojima su kombinirane različite vrste nanočestica metalnih oksida, što je posebno istaknuto kod kombinacije Al_2O_3 i ZnO . Osim aluminijeva i cinkova oksida, u ovom radu je prikazan pregled literature upotrebljanih nanočestica željezovih i bakrovih oksida u procesu modifikacije elektrokemijskih senzora. Uz to, prikazani su podatci o analitu, metode određivanja, linearno dinamičko područje senzora te granica dokazivanja analita. Očit je širok spektar vrsta analita čije je određivanje moguće ovakvim vrstama senzora kao i širok spektar elektroanalitičkih metoda koje su prilikom toga primjenjivane. Ipak, među metodama su najzastupljenije voltametrijske, dok je potenciometrijska metoda primjenjivana u svega nekoliko referencija.

Ključne riječi

Elektrokemijski senzori, nanočestice metalnih oksida, nanočestice željezovih oksida, nanočestice aluminijeva oksida, nanočestice cinkova oksida, nanočestice bakrovih oksida

1. Uvod

Elektrokemijski senzori imaju sposobnost pretvorbe entalpije elektrokemijske reakcije koja se odvija između analita i samog senzora u koristan signal te se mogu primijeniti kao voltametrijski, amperometrijski i potenciometrijski senzori.^{1,2} Takvi senzori kontinuirano se razvijaju više od stoljeća³ te su im dugoročan razvoj, uz kombinaciju s razvojem drugih tehnoloških i znanstvenih područja, omogućili širok spektar primjene. Osim što su prisutni u svakodnevnoj laboratorijskoj praksi u obliku pH elektroda, upotrebljavaju se u analizi lijekova,⁴ određivanju koncentracije metala u realnim uzorcima,⁴ industriji hrane,⁵ kao biosenzori,⁶ kao senzori za detekciju onečišćenja zraka⁷ i dr.

U svrhu poboljšanja karakteristika elektrokemijskih senzora poput povećanja osjetljivosti i selektivnosti, sniženja granica detekcije i kvantifikacije te proširenja linearnog dinamičkog područja senzora, često se modificiraju različitim vrstama nanomaterijala i to u najvećoj mjeri nanočesticama (NP) metalnih oksida i nanospojivima ugljika.⁸ Oni se u elektrokemijskim sensorima mogu naći u obliku čvrstog kontakta, raspršeni izravno u sastavu ionsko-selektivne membrane, kao podloga za imobilizaciju ionofora ili kao receptori u biosenzorima.⁹ Među brojnim vrstama na-

nočestica metalnih oksida, nanočestice željezovih oksida, posebno hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i magnetit (Fe_3O_4), jedne su od najčešće upotrebljanih u modifikaciji senzora^{10,11} i to zahvaljujući učinkovitijem prijenosu naboja.¹² Pregledom literature očita je upotreba nanočestica i nekih drugih metalnih oksida poput aluminijeva oksida (Al_2O_3), cinkova oksida (ZnO), bakrovih oksida (CuO i Cu_2O) te je upravo za njih u ovom radu prikazan pregled literature koji uključuje prikaz analita, sastav elektrode, linearno dinamičko područje senzora (LDP), vrijednost granice detekcije (GD) te metodu (M) koja je u predstavljenom radu primjenjivana. S obzirom na to da su istraživanja elektrokemijskih senzora najčešće povezana s voltametrijskim (V) metodama, uključujući diferencijalnu pulsnu voltametriju (DPV), cikličku voltametriju (CV), voltametriju linearne promjene potencijala (LSV) te voltametriju kvadratnih valova (SWV), uporaba spomenutih nanočestica znatno se češće pojavljuje u sensorima ispitanim upravo tim metodama, dok su one znatno manje zastupljene u sensorima testiranim amperometrijskim (A) i potenciometrijskim (P) metodama.

Priroda analita koje je moguće odrediti sensorima modificiranim nanočesticama metalnih oksida je raznolika, pa tako uključuje teške metale,¹³ male molekule poput glukoze i vodikova peroksida, veće molekule poput proteina i nukleinskih kiselina¹⁴ i dr.

* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić
e-pošta: prkic@ktf-split.hr

2. Rasprava

2.1. Modifikacija elektrokemijskih senzora nanočesticama željezovih oksida

Kao što je već spomenuto, vrsta analita čiju je koncentraciju moguće izmjeriti sensorima modificiranim nanočesticama željezovih oksida je raznolika, a pregled literature u kojoj su kao modifikatori upotrebljavane nanočestice Fe_2O_3 prikazan je u tablici 1. Metale poput Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} određivali su *Lee i sur.*¹⁵ voltametrijskom metodom primjenjujući nanokompoziciju željezova oksida (maghemita) i grafena (G) u kombinaciji s bizmutom. Spomenuta kompozicija iskorištena je za modifikaciju elektrode od staklastog ugljika (GCE) te je ona pokazala visoku selektivnost prema spomenutim analitima kao i mogućnost njihova određivanja u realnim uzorcima pitke vode. Upotrijebljenu kombinaciju željezova oksida i grafena opravdali su njihovim povoljnim sinergijskim djelovanjem, gdje je grafen utjecao na bolju električnu vodljivost, a nanočestice Fe_2O_3 spriječile su agregaciju grafenskih slojeva. Autori smatraju da je ta kombinacija osigurala povoljne vodljive puteve na površini elektrode, te na taj način doprinijela zadovoljavajućem elektrokemijskom ponašanju. Nanokompoziciju reduciranog grafena (rG) i željezova(III) oksida za modifikaciju GCE primjenjivali su *Yu i sur.*,¹⁶ ali je u njihovom istraživanju umjesto faze maghemita potvrđena faza hematita, a elektroda je upotrebljavana za određivanje askorbinske kiseline. I u ovom istraživanju istaknut je povoljan međusobni utjecaj nanočestica Fe_2O_3 i G. Osim G, pregledom literature je utvrđena učestala uporaba kompozicije Fe_2O_3 i reduciranog grafenova oksida (rGO) u procesu modifika-

cije GCE,^{17–19} ali kod tih istraživanja nije jasno istaknuto o kojoj je kristalnoj fazi željezova oksida riječ. Spomenutom kombinacijom *Radhakrishnan i sur.*¹⁷ određivali su nitrit, *Wu i sur.*¹⁸ rutin te *Hu i sur.* honokiol i magnolol.¹⁹

U kombinaciji s nanočesticama Fe_2O_3 često se upotrebljavaju i ugljikove nanocjevčice (CNTs), bilo da je riječ o jednoslojnim (SWCNTs) ili višeslojnim (MWCNTs). *Adekunle i sur.*²⁰ upotrijebili su kombinaciju SWCNTs i Fe_2O_3 za određivanje dopamina, dok su *Abdel-Haleem i sur.*²¹ modifikacijom s MWCNTs određivali ivabradin. Autori²¹ su pripremili šest različitih senzora te je najbolje karakteristike pokazao senzor s dodatkom 5 % modifikatora (Fe_2O_3 @MWCNTs). Vodikov peroksid određivali su *Hrbac i sur.*²² i *Yuan i sur.*²³ te su obje skupine autora upotrijebile Fe_2O_3 kao samostalni modifikator, pri čemu su zabilježene niske vrijednosti GD.

Kombinacija amornog željezova oksida i nanočestica srebra upotrijebljena je za određivanje nitrata²⁴ te je uočeno da dodatak nanočestica metala ima povoljan učinak na redukciju nitrata.

Iako se u brojnim publikacijama spominje modifikacija senzora nanočesticama željezova oksida u obliku Fe_2O_3 , samo je u nekoliko njih potvrđeno da je zaista riječ o čistoj fazi hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ili maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dok su u nekim publikacijama nanočestice željezovih oksida referirane kao Fe_xO_y , čime nije specificirano o kojoj je fazi riječ. *Prkić i sur.*²⁵ elektrodu su modificirali nanočesticama Fe_xO_y i ZnO, a upotrebljavali su ju za određivanje klorida. Znatno bolja svojstva pokazao je senzor s nanočesticama

Tablica 1 – Pregled literature o uporabi nanočestica Fe_2O_3 u modifikaciji elektrokemijskog senzora

Table 1 – Review of the literature on the use of Fe_2O_3 nanoparticles in the modification of an electrochemical sensor

Analit (metoda)	Sastav elektrode	LDP/mol l ⁻¹	GD/mol l ⁻¹	Ref.
Zn ²⁺ (V)	Bi/Fe ₂ O ₃ /G/GCE	≈ (1,53 · 10 ⁻⁸ – 1,53 · 10 ⁻⁶)	≈ 1,68 · 10 ⁻⁹	15
Cd ²⁺ (V)	Bi/Fe ₂ O ₃ /G/GCE	≈ (8,9 · 10 ⁻⁹ – 8,9 · 10 ⁻⁷)	≈ 7,12 · 10 ⁻¹⁰	15
Pb ²⁺ (V)	Bi/Fe ₂ O ₃ /G/GCE	≈ (4,83 · 10 ⁻⁹ – 4,83 · 10 ⁻⁷)	≈ 3,38 · 10 ⁻¹⁰	15
Askorbinska kiselina (CV)	Fe ₂ O ₃ /G /GCE	5,7 · 10 ⁻⁴ – 3,97 · 10 ⁻³	5,43 · 10 ⁻⁷	16
Nitrit (DPV)	Fe ₂ O ₃ /rGO/GCE	5 · 10 ⁻⁸ – 7,8 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻⁸	17
Rutin (DPV)	Fe ₂ O ₃ /rGO/GCE	1,5 · 10 ⁻⁸ – 1,8 · 10 ⁻⁵	9,8 · 10 ⁻⁹	18
Honokiol (DPV)	Fe ₂ O ₃ -rGO/GCE	1,5 · 10 ⁻⁸ – 3,3 · 10 ⁻⁵	9,64 · 10 ⁻⁹	19
Magnolol (DPV)	Fe ₂ O ₃ -rGO/GCE	7,5 · 10 ⁻⁸ – 2,6 · 10 ⁻⁵	1,05 · 10 ⁻⁸	19
Dopamin (SWV)	EPGE-SWCNT-Fe ₂ O ₃	3,2 · 10 ⁻⁶ – 3,18 · 10 ⁻⁵	3,6 · 10 ⁻⁷	20
Ivabradin (P)	G/NPOE/Fe ₂ O ₃ @MWCNTs/MIP/CPE	9,8 · 10 ⁻⁸ – 1 · 10 ⁻³	9,8 · 10 ⁻⁸	21
H ₂ O ₂ (A)	Amorfni Fe ₂ O ₃ /CPE	0 – 8,5 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁵	22
H ₂ O ₂ (A)	Fe ₂ O ₃ /ITO	1 · 10 ⁻⁶ – 3,6 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁷	23
N-acetil-L-cistein (LSV)	Fe ₂ O ₃ @CoHCF/csMCPE	1,22 · 10 ⁻⁵ – 6,67 · 10 ⁻⁵	2,05 · 10 ⁻⁷	27
N-acetil-L-cistein (A)	Fe ₂ O ₃ @CoHCF/csMCPE	2 · 10 ⁻⁵ – 4,32 · 10 ⁻⁴	2,09 · 10 ⁻⁸	27
L-cistein (A)	Fe ₂ O ₃ /N-GR/CPE	2 · 10 ⁻⁷ – 4,98 · 10 ⁻⁵ i 5 · 10 ⁻⁵ – 4 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁷	28
Amonijak (-)	α-Fe ₂ O ₃ /CNTs	–	–	29
Fe ³⁺ (P)	α-Fe ₂ O ₃ -FePO ₄ -Ag ₂ S/PTFE	1,22 · 10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	1,01 · 10 ⁻⁶	26

Tablica 2 – Pregled literature o uporabi nanočestica Fe₃O₄ u modifikaciji elektrokemijskih senzoraTable 2 – Review of the literature on the use of Fe₂O₃ nanoparticles in the modification of an electrochemical sensor

Analit (metoda)	Sastav elektrode	LDP/mol l ⁻¹	GD/mol l ⁻¹	Ref.
Nitrit (A)	Ag-Fe ₃ O ₄ -GO/GCE	5 · 10 ⁻⁷ – 7,2 · 10 ⁻⁴ i 7,2 · 10 ⁻⁴ – 8,15 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻⁷	30
Olanzapin (DPV)	Fe ₃ O ₄ @Ag/CPE	3,9 · 10 ⁻⁷ – 1,38 · 10 ⁻⁶ i 1,38 · 10 ⁻⁶ – 3,84 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻⁹	31
L-cistein (DPV)	Pt-Fe ₃ O ₄ /rGO/GCE	1 · 10 ⁻⁴ – 1 · 10 ⁻³	1,01 · 10 ⁻⁵	32
Hidrokinon (A)	AuNPs/Fe ₃ O ₄ -APTES-GO/GCE	3 · 10 ⁻⁶ – 1,37 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁶	33
Katehol (A)	AuNPs/Fe ₃ O ₄ -APTES-GO/GCE	2 · 10 ⁻⁶ – 1,45 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁷	33
As ³⁺ (SWV)	AuNPs/Fe ₃ O ₄ /GCE	≈ (1,33 · 10 ⁻¹⁰ – 1,33 · 10 ⁻⁸)	≈ 1,29 · 10 ⁻¹¹	34
Dopamin (DPV)	Doped PPy/Fe ₃ O ₄ /rGO/GCE	7 · 10 ⁻⁹ – 2 · 10 ⁻⁶	2,33 · 10 ⁻⁹	35
Katehol (A)	Fe ₃ O ₄ -MWCNT/GCE	5 · 10 ⁻⁷ – 5,5 · 10 ⁻⁶	5,38 · 10 ⁻⁸	36
Glukoza (P)	Glukozna oksidaza na Fe ₃ O ₄ /kitozan kompozitu/MGCCS	1 · 10 ⁻⁶ – 3 · 10 ⁻²	–	37
Izoniazid (P)	Fe ₃ O ₄ /CPE	1 · 10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁵	3,09 · 10 ⁻¹³	38
Hidrazin (DPV)	MBCPE/Fe ₃ O ₄ NPs/DPB	1 · 10 ⁻⁷ – 4 · 10 ⁻⁷ i 7 · 10 ⁻⁷ – 1,2 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻⁸	39
Klorheksidin diglukonat (SWV)	GCE/Fe ₃ O ₄ /CS	2,1 · 10 ⁻⁸ – 2,09 · 10 ⁻⁷	5,7 · 10 ⁻⁹	40
Metil paration (SWV)	Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂ /MGCE	7,60 · 10 ⁻⁸ – 9,12 · 10 ⁻⁵	1,52 · 10 ⁻⁸	41
Fe ³⁺ (P)	Fe ₃ O ₄ -FePO ₄ -Ag ₂ S/PTFE	2,44 · 10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	1,85 · 10 ⁻⁶	26

željezova oksida, a metoda koju su primijenili je potencijometrija. Paut i sur.²⁶ prikazali su proces sinteze te detaljne karakterizacije nanočestica hematita i magnetita kao i njihovu uporabu u modifikaciji ionsko-selektivne elektrode za određivanje željezovih(III) kationa. U ispitivanjima su primjenjivali potencijometrijsku metodu iako je ona u takvim istraživanjima vrlo rijetko zastupljena. Predstavljene senzori pokazali su visoku osjetljivost, široko linearno dinamičko područje te nisku granicu detekcije.

Osim nanočestica Fe₂O₃, često se kao modifikator upotrebljavaju i nanočestice magnetita (Fe₃O₄) te je zabilježen sličan trend u kontekstu kombinacije s drugim materijalima (tablica 2). Zahvaljujući njihovoj dobroj električnoj vodljivosti, sposobnosti sprječavanja agregacije nanočestica željezovih oksida te povećanja njihove kemijske stabilnosti, slično kao i kod nanočestica Fe₂O₃ i nanočestice magnetita kombinirane su s nanočesticama srebra te su takvi senzori upotrebljavani za određivanje nitrita³⁰ i olanzapina.³¹ Osim nanočestica srebra, u kombinaciji s magnetitom upotrebljavaju se nanočestice i drugih metala poput zlata i platine³² te su predstavljene senzori upotrebljavani za određivanje katehola i hidrokinona,³³ arsena(III)³⁴ te L-cisteina.³² Nekoliko različitih skupina autora su za modifikaciju elektrode upotrebljavali kombinaciju nanočestica magnetita i rGO. Wang i sur.³⁵ su rGO obložili nanočesticama magnetita koje su potom polimerizirali pirolom koji je dopiran *p*-toluensulfonskom kiselinom da bi predstavljena kompozicija imala bolju električnu vodljivost te je njome modificiran GCE upotrebljavan za određivanje dopamina. Wang i sur.³² su upotrebljavali kompoziciju Pt-Fe₃O₄/rGO za modifikaciju GCE-a te njome određivali L-cistein. Slično kao i kod

Fe₂O₃, i Fe₃O₄ nanočestice se kombiniraju s MWCNTs-om i to za određivanje katehola, što su predstavili Huang i sur.³⁶

Najveći broj radova koji predstavljaju modifikaciju elektrokemijskih senzora nanočesticama magnetita odnosi se na voltametrijske metode. Potencijometrijske metode su najrjeđe zastupljene te su takva istraživanja predstavili Khun i sur.³⁷ i to za određivanje glukoze te Shabani i sur.³⁸ za određivanje izoniazida. Iz predstavljenog pregleda literature očita je raznolika vrsta analita koje je moguće određivati sensorima modificiranim nanočesticama magnetita te činjenica da ih se najčešće upotrebljava u kombinaciji s nekim drugim materijalima.

Pregledom predstavljene literature te analizom podataka o vrijednostima granice detekcije i linearnog dinamičkog područja senzora modificiranih nanočesticama hematita i magnetita uočen je određeni trend. Naime, određivanjem analita voltametrijskim metodama postignute su znatno niže vrijednosti granice detekcije u odnosu na potencijometrijsku metodu. Ipak, potencijometrijsku metodu moguće je primijeniti u širem koncentracijskom području. Među rezultatima prikazanim u tablicama 1 i 2 posebno se ističu vrijednosti GD i LDP senzora sastava Fe₃O₄/CPE³⁸ koji je, unatoč tome što je primijenjena potencijometrijska metoda, pokazao vrijednost GD-a 3,09 · 10⁻¹³ mol l⁻¹ te LDP-a od 10⁻¹⁰ do 10⁻⁵ mol l⁻¹. Iako je kod većine objavljenih istraživanja primijenjena kombinacija nanočestica hematita ili magnetita s nekim drugim materijalima, očita je i mogućnost uspješnog određivanja analita sensorima modificiranim nanočesticama metalnih oksida ako se upotrebljavaju samostalno.

2.2. Elektrode modificirane nanočesticama aluminijeva oksida (Al₂O₃)

Nanočestice aluminijeva oksida (Al₂O₃) su u odnosu na nanočestice željezovih oksida rjeđe zastupljene u modifikaciji elektrokemijskih senzora. Ipak, postoje istraživanja koja se bave ispitivanjem njihova utjecaja na elektrokemijski odziv prema analitu te su rezultati nekih od njih prikazani u tablici 3. *Mekawy i sur.*⁴² u svojem su istraživanju predstavili kombinaciju komercijalno dostupnih nanočestica aluminijeva oksida i grafenova oksida (GO) za određivanje koncentracije NADH-a. Autori su prije samog određivanja NADH-a usporedili elektrokemijski signal elektrode Al₂O₃-GO/CPE s nemodificiranim CPE-om te elektrodom od ugljične paste modificirane nanočesticama srebra, zlata, SWCNTs-om i MWCNTs-om te kompozicijom zlata i GO-a te je upravo elektroda modificirana aluminijevim oksidom pokazala najpovoljnija svojstva. Kombinaciju aluminijeva oksida i rGO-a upotrebljavali su i *Li i sur.*⁴³ Ta skupina autora je rGO funkcionalizirala vodljivim polimerom (polidialildimetilamonijev klorid, PDDA) da bi se izbjegla njegova agregacija, dok je agregacija dodanih nanočestica zlata spriječena dodatkom nanočestica Al₂O₃. Na taj je način izrađen senzor sastava Al₂O₃-Au/PDDA/rGO/GCE uspješno upotrijebljen za određivanje acetaminofena. Nanokompoziciju drugog vodljivog polimera (polianilin, PAn) i γ-Al₂O₃ za modifikaciju elektrode od zlata upotrebljavali su *Parvin i sur.*⁴⁴ za određivanje vitamina E. Osim kombinacije s ugljikovim materijalima te vodljivim polimerima, u procesu modifikacije elektroda Al₂O₃ kombinira se i s nanočesticama metala i metalnih oksida. *Soltani i sur.*⁴⁵ modificirali su CPE nanokompozicijom paladija i Al₂O₃ te ju upotrebljavali za određivanje melatonina, dopamina i acetaminofena.

Pregledom literature ustanovljeno je da se nanočestice Al₂O₃ najčešće upotrebljavaju u kombinaciji s nanočesticama cinkova oksida (ZnO). Tom kombinacijom *Ganjali i sur.*⁴⁶ modificirali su GCE te ju upotrebljavali za određivanje dopamina, dok su druge skupine autora istu kombinaciju upotrebljavale za modifikaciju "screen printed elektroda"

(SPCE) za određivanje metildopa,⁴⁷ hidroklorotiozida,⁴⁷ salicilne⁴⁸ i askorbinske kiseline.⁴⁹ Osim nanočestica hematita i magnetita, *Paut i sur.*²⁶ u svojem su istraživanju ispitali i utjecaj nanočestica aluminijeva oksida u različitim postotcima na odziv prema željezovim(III) kationima. U tablici 3 prikazane su vrijednosti za senzor koji u sastavu uključuje 0,5 % nanočestica Al₂O₃.

Kod modifikacije senzora nanočesticama Al₂O₃ posebno se ističe kombinacija s nanočesticama ZnO te kombinacija s nanočesticama metala, odnosno paladija. Među istraživanjima predstavljenima u tablici 3 ističe se senzor sastava PdNP@Al₂O₃/CPE⁴⁵ koji je uspješno upotrijebljen za određivanje tri različita analita te su postignute niske vrijednosti GD-a i to u iznosu od 2,1 · 10⁻⁸, 3,6 · 10⁻⁹ te 2,1 · 10⁻⁸ mol l⁻¹ redom za melatonin, dopamin i acetaminofen. Kod većine objavljenih istraživanja primijenjena je DPV metoda.

2.3. Elektrode modificirane nanočesticama cinkova oksida

Nanočestice cinkova oksida, u modifikaciji elektroda pojavljuju se u kombinaciji s nanočesticama drugih metalnih oksida, ali i nanočesticama metala te ugljičnim materijalima (tablica 4). Kombinaciju ZnO nanočestica i MWCNTs-a upotrijebili su *Tashkhourian i sur.*⁵⁰ za određivanje naproksena te *Afkhami i sur.*⁵¹ za određivanje levodopa. Obje skupine autora modificirale su CPE, ali *Afkhami i sur.* su ju zbog povećanja selektivnosti dodatno modificirali i s polianilinom. U kombinaciji s ZnO nanočesticama upotrebljavani su i drugi ugljični materijali pa su *Kalambate i sur.*⁵² upotrijebili G-ZnO-CPE elektrodu za određivanje pirazinamida. Zbog povećanja vodljivosti senzora, ZnO nanočestice se u nekim istraživanjima kombiniraju s nanočesticama zlata. Spomenutu kombinaciju upotrijebili su *Ghazizadeh i sur.*⁵³ te *Hou i sur.*⁵⁴ i to za modifikaciju GCE-a, s tim da su Au-ZnO kompoziciju *Ghazizadeh i sur.* obložili silicijevim dioksidom.

Tablica 3 – Pregled literature o uporabi nanočestica Al₂O₃ u modifikaciji elektrokemijskog senzora

Table 3 – Review of the literature on the use of Al₂O₃ nanoparticles in the modification of an electrochemical sensor

Analit (metoda)	Sastav elektrode	LDP/mol l ⁻¹	GD/mol l ⁻¹	Ref.
NADH (DPV)	Al ₂ O ₃ -GO/CPE	3 · 10 ⁻⁵ – 3,3 · 10 ⁻⁴	4,5 · 10 ⁻⁶	42
Dopamin (DPV)	ZnO-Al ₂ O ₃ /GCE	5,0 · 10 ⁻⁶ – 7,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻⁶	46
Vitamin E (DPV)	Au/PAn/γ-Al ₂ O ₃	–	6 · 10 ⁻⁸	44
Metildopa (DPV)	ZnO/Al ₂ O ₃ /SPCE	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁷	47
Hidroklorotiazid (DPV)	ZnO/Al ₂ O ₃ /SPCE	1 · 10 ⁻⁷ – 1 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁸	47
Salicilna kiselina (DPV)	ZnO/Al ₂ O ₃ /grafitna SPCE	5 · 10 ⁻⁷ – 8 · 10 ⁻⁵	2,5 · 10 ⁻⁷	48
Acetaminofen (DPV)	Al ₂ O ₃ -Au/PDDA/rGO/GCE	2 · 10 ⁻⁸ – 2 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁹	43
Melatonin (DPV)	PdNP@Al ₂ O ₃ /CPE	6 · 10 ⁻⁸ – 1,4 · 10 ⁻⁴	2,1 · 10 ⁻⁸	45
Dopamin (DPV)	PdNP@Al ₂ O ₃ /CPE	5 · 10 ⁻⁸ – 1,45 · 10 ⁻⁴	3,6 · 10 ⁻⁹	45
Acetaminofen (DPV)	PdNP@Al ₂ O ₃ /CPE	4 · 10 ⁻⁸ – 1,4 · 10 ⁻⁴	2,1 · 10 ⁻⁸	45
Askorbinska kiselina (DPV)	ZnO/Al ₂ O ₃ nanokompozit/grafitna SPCE	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁷	49
Fe ³⁺ (P)	Al ₂ O ₃ /FePO ₄ /Ag ₂ S/PTFE	7,81 · 10 ⁻⁵ – 10 ⁻²	4,87 · 10 ⁻⁵	26

Tablica 4 – Pregled literature o uporabi nanočestica ZnO u modifikaciji elektrokemijskog senzora
Table 4 – Review of the literature on the use of ZnO nanoparticles in the modification of an electrochemical sensor

Analit (metoda)	Sastav elektrode	LDP/mol l ⁻¹	GD/mol l ⁻¹	Ref.
Naproxen (SWV)	ZnO/MWCNT/CPE	$1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	50
L-dopa (DPV)	PG/ZnO/CNTs/CPE	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-8}$	51
Pirazinamid (DPV)	G-ZnO-CPE	$1,5 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-8}$	52
4-nitrofenol (DPV)	Au-ZnO-SiO ₂ /GCE	$1 \cdot 10^{-8} - 1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	53
Askorbinska kiselina (DPV)	ZnO NRs-Au NPs/GCE	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$	$4,699 \cdot 10^{-6}$	54
Mokraćna kiselina (DPV)	ZnONRs-Au NPs/GCE	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$	$2,375 \cdot 10^{-6}$	54

Tablica 5 – Pregled literature o uporabi nanočestica CuO i Cu₂O u modifikaciji elektrokemijskog senzora
Table 5 – Review of the literature on the use of CuO and Cu₂O nanoparticles in the modification of an electrochemical sensor

Analit (metoda)	Sastav elektrode	LDP/preračunato mol l ⁻¹	GD/preračunato mol l ⁻¹	Ref.
Dopamin (DPV)	CuO/GCE	$1 \cdot 10^{-7} - 1,05 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	55
Hidrazin (DPV)	nano-CuO/modificirana GCE	$2,5 \cdot 10^{-5} - 1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	56
Teofilin (DPV)	CuO-GO/CPE	$1 \cdot 10^{-7} - 3,5 \cdot 10^{-6}$	$8,33 \cdot 10^{-9}$	57
Glukoza (A)	CuO/rGO/Cu ₂ O/Cu	$5 \cdot 10^{-7} - 8,266 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	58

Povoljan utjecaj Au u kombinaciji s ZnO te SiO₂ očit je s obzirom na izrazito nisku vrijednost GD,⁵³ čak $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$. Iako je spomenuta vrijednost među svim vrijednostima prikazanim u tablici 4 najniža, i ostale se prikazane elektrode odlikuju vrlo niskim vrijednostima GD-a, dok su vrijednosti LDP-a od jednog do, otprilike, tri reda veličine. Svi senzori predstavljeni u tablici 4 testirani su primjenom voltametriske metode i to je najčešće riječ o DPV metodi.

2.4. Elektrode modificirane nanočesticama bakrova oksida

Bakrovi oksidi, CuO i Cu₂O, zahvaljujući tome što pripadaju p-skupini poluvodiča, naišli su na široku primjenu u elektrokemijskim senzorima¹⁰. U tablici 5 prikazan je pregled literature samo nekih elektroda kod kojih su bakrovi oksidi upotrijebljeni kao modifikatori, samostalno^{55,56} ili u kombinaciji s nekim drugim materijalima. Slično kao i kod prethodno prikazanih elektroda, i bakrovi oksidi se često kombiniraju s (reduciranim) grafenovim oksidom.^{57,58}

Kombinacija nanočestica CuO i GO⁵⁷ omogućila je određivanje teofilina metodom DPV te je ostvarena iznimno niska vrijednost GD-a u iznosu od $8,33 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$. S druge strane, senzor sastava CuO/rGO/Cu₂O/Cu ističe se najširim LDP-om i to u rasponu od $5 \cdot 10^{-7}$ do $8,266 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

3. Zaključak

Ovim radom detaljno je prikazana literatura koja sadrži uporabu nanočestica metalnih oksida u modifikaciji elektrokemijskih senzora s prikazom analita, sastava elektrode, linearnog dinamičkog područja, granice detekcije te me-

tode određivanja. Među različitim vrstama, nanočestice željezovih oksida jedne su od najčešće upotrebljivanih u procesu modifikacije elektrokemijskih senzora, posebno hematit, maghemit i magnetit. Ipak, velik broj radova ne specificira o kojoj je točno fazi željezova oksida riječ. Osim oksida željeza, visoko su u elektrokemijskim senzorima zastupljene i nanočestice cinkova oksida. One, osim što se često upotrebljavaju samostalno, u velikom broju istraživanja pojavljuju se u kombinaciji s nanočesticama aluminijeva oksida. Pregledom literature ustanovljena je vrlo česta kombinacija nanočestica metalnih oksida s ugljičnim materijalima, posebno grafenom i (reduciranim) grafenovim oksidom. Razlog je sinergijsko djelovanje tih dviju komponenti, gdje grafen i njegovi oksidi utječu na povećanje električne vodljivosti, a nanočestice sprječavaju njegovu agregaciju.

Najčešće su modificirane CPE i GCE, dok su SPE nešto rjeđe zastupljene. Metode kojima su određene koncentracije različitih analita u najvećem broju radova su voltametriske, dok su potenciometrijske metode primijenjene u svega nekoliko radova.

Iz ovog rada očito je da su nanočestice metalnih oksida perspektivni i sve češće upotrebljavani modifikatori za elektrokemijske senzore te ih je moguće upotrebljavati za određivanje širokog spektra različitih vrsta analita u širokom koncentracijskom području.

ZAHVALA

Ovaj pregledni rad izrađen je u sklopu provedbe projekta UIP-2017-05-6282 pod imenom Razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida koji financira Hrvatska zaklada za znanost.

Popis kratica

List of abbreviations

NP	– nanočestice – nanoparticles	APTES-3	– aminopropil trietoksisilan – aminopropyl triethoxysilane
LDP	– linearno dinamičko područje – linear dynamic range	MBCPE	– magnetna šipka elektrode od ugljične paste – magnetic bar carbon paste electrode
GD	– granica detekcije – detection limit	MGCCS	– modificirana pozlaćena staklena podloga – modified gold coated glass substrate
M	– metoda – method	DPB	– 2-(3,4-dihidroksifenil) benzotiazol – 2-(3,4-dihydroxyphenyl) benzothiazole
V	– voltametrij – voltammetry	CS	– kitozan – chitosan
DPV	– diferencijalna pulsna voltametrij – differential pulse voltammetry	MGCE	– magnetska elektroda od staklastog ugljika – magnetic glassy carbon electrode
CV	– ciklička voltametrij – cyclic voltammetry	PDDA	– poli(dialildimetilamonijev klorid) – poly(diallyldimethylammonium chloride)
LSV	– voltametrij linearne promjene potencijala – linear sweep voltammetry	PAn	– polianilin – polyaniline
SWV	– voltametrij kvadratnih valova – square wave voltammetry	PG	– poliglicin – polyglycine
A	– amperometrija – amperometry	PTFE	– politetrafluoroetilen – polytetrafluoroethylene
P	– potenciometrija – potentiometry	NRs	– nanoštapčići – nanorods
G	– grafen – graphene		
rG	– reducirani grafen – reduced graphene		
rGO	– reducirani grafenov oksid – reduced graphene oxide		
CNTs	– ugljične nanocijevi – carbon nanotubes		
MWCNTs	– višestjenčane ugljikove nanocijevi – multi walled carbon nanotubes		
SWCNT	– jednoslojne ugljične cijevi – single wall carbon nanotubes		
EPGE	– pirolitička grafitna elektroda rubne ravnine – edge-plane pyrolytic graphite electrode		
NPOE	– nitrofeniloktil eter – nitrophenyloctyl ether		
MIP	– molekularno utisnuti polimer – molecularly imprinted polymer		
ITO	– indijev kositar oksid – indium tin oxide		
SPCE	– printane elektrode – screen printed electrode		
CoHCF	– kobaltov heksacijanoferrat – cobalt hexacyanoferrate		
CsMCPE	– modificirana elektroda od ugljične paste – modified carbon paste electrode		
N-GR	– N-dopirani grafen – N-doped graphene		
GO	– grafenov oksid – graphene oxide		
CPE	– elektroda od ugljične paste – carbon paste electrode		

Literatura References

1. *P. Gründler*, Chemical sensors. An introduction for scientists and engineers, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2007., str. 1–13, 137–196.
2. *A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman*, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 1247–1250, doi: <https://doi.org/10.1351/pac199163091247>.
3. *K. H. Lubert, K. Kalcher*, History of electroanalytical methods, *Electroanalysis* **22** (2010) 1937–1946, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201000087>.
4. *Ö. Isildak, O. Özbek*, Application of Potentiometric Sensors in Real Samples, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **51** (2021) 218–231, doi: <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1711013>.
5. *K. Sharifi, S. Pirsra*, Electrochemical sensors; Types and applications in the food industry, **3** (2020) 192–201, doi: <https://doi.org/10.22034/crl.2020.240962.1073>.
6. *I.-H. Cho, D. H. Kim, S. Park*, Electrochemical biosensors: perspective on functional nanomaterials for on-site analysis, **24** (2020) 6, doi: <https://doi.org/10.1186/s40824-019-0181-y>.
7. *E. S. Cross, L. R. Williams, D. K. Lewis, G. R. Magoon, T. B. Onasch, M. L. Kaminsky, D. R. Worsnop, J. T. Jayne*, Use of electrochemical sensors for measurement of air pollution: correcting interference response and validating measurements, *Atmos. Meas. Tech.* **10** (2017) 3575–3588, doi: <https://doi.org/10.5194/amt-10-3575-2017>.
8. *N. Baig, M. Sajid, T. A. Saleh*, Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications, *TrAC – Trends Anal. Chem.* **111** (2019) 47–61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044>.
9. *T. Yin, W. Qin*, Applications of nanomaterials in potentiometric sensors, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **51** (2013) 79–86, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.06.009>.
10. *J. M. George, A. Antony, B. Mathew*, Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review, *Mi-*

- crochim. Acta **185** (2018) 358, doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2894-3>.
11. V. H. Grassian, When size really matters: size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 18303–18313, doi: <https://doi.org/10.1021/jp806073t>.
 12. A. S. Agnihotri, A. Varghese, M. Nidhin, Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **4** (2021) 100072, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100072>.
 13. S. Sawan, R. Maalouf, A. Errachid, N. Jaffrezic-Renault, Metal and metal oxide nanoparticles in the voltammetric detection of heavy metals: A review, *TrAC – Trends Anal. Chem.* **131** (2020) 116014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116014>.
 14. W. Q. Lim, Z. Gao, Metal oxide nanoparticles in electroanalysis, *Electroanalysis* **27** (2015) 2074–2090, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201500024>.
 15. S. Lee, J. Oh, D. Kim, Y. Piao, A sensitive electrochemical sensor using an iron oxide/graphene composite for the simultaneous detection of heavy metal ions, *Talanta* **160** (2016) 528–536, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.034>.
 16. Z. Yu, H. Li, J. Lu, X. Zhang, N. Liu, X. Zhang, Hydrothermal synthesis of Fe₂O₃/graphene nanocomposite for selective determination of ascorbic acid in the presence of uric acid, *Electrochim. Acta* **158** (2015) 264–270, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.131>.
 17. S. Radhakrishnan, K. Krishnamoorthy, C. Sekar, J. Wilson, S. J. Kim, A highly sensitive electrochemical sensor for nitrite detection based on Fe₂O₃ nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanosheets, *Appl. Catal. B* **148-149** (2014) 22–28, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.044>.
 18. Y. Wu, C. Hu, M. Huang, N. Song, W. Hu, Highly enhanced electrochemical responses of rutin by nanostructured Fe₂O₃/RGO composites, *Ionics* **21** (2015) 1427–1434, doi: <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1310-1>.
 19. W. Hu, W. Zhang, Y. Wu, W. Qu, Self-assembly and hydrothermal technique synthesized Fe₂O₃-RGO nanocomposite: The enhancement effect of electrochemical simultaneous detection of honokiol and magnolol, *J. Electroceram.* **40** (2018) 1–10, doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-017-0075-0>.
 20. A. S. Adekunle, B. O. Agboola, J. Pillay, K. I. Ozoemena, Electrocatalytic detection of dopamine at single-walled carbon nanotubes–iron (III) oxide nanoparticles platform, *Sensor. Actuat. B – Chem* **148** (2010) 93–102, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.088>.
 21. F. M. Abdel-Haleem, E. Gamal, M. S. Rizk, A. Madbouly, R. M. El Nashar, B. Anis, H. M. Elnabawy, A. S. G. Khalil, A. Barhoum, Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor-Based Fe₂O₃@MWCNTs for Ivabradine Drug Determination in Pharmaceutical Formulation, Serum, and Urine Samples, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **9** (2021) 648704, doi: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.648704>.
 22. J. Hrbac, V. Halouzka, R. Zboril, K. Papadopoulos, T. Triantis, Carbon Electrodes Modified by Nanoscopic Iron(III) Oxides to Assemble Chemical Sensors for the Hydrogen Peroxide Amperometric Detection, *Electroanalysis* **19** (2007) 1850–1854, <https://doi.org/10.1002/elan.200703938>.
 23. M. Yuan, J. Li, Y. Yu, Y. Fu, A. Fong, J. Hu, Fabrication of a Fe₂O₃ Nanoparticles Implantation-modified Electrode and its Applications in Electrochemical Sensing, *Electroanalysis* **28** (2015) 954–961, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201500585>.
 24. M. Bonyani, A. Mirzaei, S. G. Leonardi, A. Bonavita, G. Neri, Electrochemical Properties of Ag@iron Oxide Nanocomposite for Application as Nitrate Sensor, *Electroanalysis* **27** (2015) 2654–2662, <https://doi.org/10.1002/elan.201500240>.
 25. A. Prkić, T. Vukusic, I. Mitar, J. Giljanovic, V. Sokol, P. Boskovic, M. Jakic, A. Sedlar, New sensor based on AgCl containing Iron Oxide or Zinc Oxide Nanoparticles for Chloride Determination, *Int. J. Electrochem. Sc.* **14** (2019) 861–874, doi: <https://doi.org/10.20964/2019.01.71>.
 26. A. Paut, A. Prkić, I. Mitar, L. Guć, M. Marciuš, M. Vrankić, S. Krehula, L. Tomaško, The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe&minus, Based Nanopart. **22** (2022) 297, doi: <https://doi.org/10.3390/s22010297>.
 27. H. Heli, S. Majdi, N. Sattarahmady, Ultrasensitive sensing of N-acetyl-L-cysteine using an electrocatalytic transducer of nanoparticles of iron(III) oxide core–cobalt hexacyanoferrate shell, *Sensor. Actuat. B – Chem.* **145** (2010) 185–193, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.065>.
 28. S. Yang, G. Li, G. Wang, D. Deng, L. Qu, A novel electrochemical sensor based on Fe₂O₃ nanoparticles/N-doped graphene for electrocatalytic oxidation of L-cysteine, *J. Solid State Electrochem.* **19** (2015) 3613–3620, doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2980-y>.
 29. P. Muthukumar, C. Sumathi, J. Wilson, C. Sekar, S. Leonardi, G. Neri, Fe₂O₃/Carbon nanotube-based resistive sensors for the selective ammonia gas sensing, *Sens. Lett.* **12** (2014) 17–23, doi: <https://doi.org/10.1166/sl.2014.3220>.
 30. B.-Q. Li, F. Nie, Q.-L. Sheng, J.-B. Zheng, An electrochemical sensor for sensitive determination of nitrites based on Ag-Fe₃O₄-graphene oxide magnetic nanocomposites, *Chem. Pap.* **69** (2015) 911–920, doi: <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0099>.
 31. M. Arvand, S. Orangpour, N. Ghodsi, Differential pulse stripping voltammetric determination of the antipsychotic medication olanzapine at a magnetic nano-composite with a core/shell structure, *RSC Adv.* **5** (2015) 46095–46103, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA00061K>.
 32. Y. Wang, W. Wang, G. Li, Q. Liu, T. Wei, B. Li, C. Jiang, Y. Sun, Electrochemical detection of L-cysteine using a glassy carbon electrode modified with a two-dimensional composite prepared from platinum and Fe₃O₄ nanoparticles on reduced graphene oxide, *Microchim. Acta* **183** (2016) 3221–3228, doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1974-5>.
 33. S. Erogul, S. Z. Bas, M. Ozmen, S. Yildiz, A new electrochemical sensor based on Fe₃O₄ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, *Electrochim. Acta* **186** (2015) 302–313, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.174>.
 34. H. Cui, W. Yang, X. Li, H. Zhao, Z. Yuan, An electrochemical sensor based on a magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and gold nanoparticles modified electrode for sensitive determination of trace amounts of arsenic(III), *Anal. Methods* **4** (2012) 4176–4181, doi: <https://doi.org/10.1039/C2AY25913C>.
 35. Y. Wang, Y. Zhang, C. Hou, M. Liu, Ultrasensitive electrochemical sensing of dopamine using reduced graphene oxide sheets decorated with p-toluenesulfonate-doped polypyrrole/Fe₃O₄ nanospheres, *Microchim. Acta* **183** (2016) 1145–1152, doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1742-6>.
 36. H. Huang, X. Liu, X. Zhang, W. Liu, X. Su, Z. Zhang, Fabrication of New Magnetic Nanoparticles (Fe₃O₄) Grafted Multi-wall Carbon Nanotubes and Heterocyclic Compound Modified Electrode for Electrochemical Sensor, *Electroanalysis* **22** (2010) 433–438, <https://doi.org/10.1002/elan.200900335>.

37. K. Khun, Z. H. Ibupoto, J. Lu, M. S. Alsalhi, M. Atif, A. A. Ansari, M. Willander, Potentiometric glucose sensor based on the glucose oxidase immobilized iron ferrite magnetic particle/chitosan composite modified gold coated glass electrode, *Sens. Actuat. B - Chem.* **173** (2012) 698–703, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.074>.
38. R. Shabani, Z. Lakhay Rizi, R. Moosavi, Selective Potentiometric Sensor for Isoniazid Ultra-Trace Determination Based on Fe₃O₄ Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode (Fe₃O₄/CPE), *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** (2018) 241–249.
39. A. Benvidi, S. Jahanbani, B.-F. Mirjalili, R. Zare, Electrocatalytic oxidation of hydrazine on magnetic bar carbon paste electrode modified with benzothiazole and iron oxide nanoparticles: Simultaneous determination of hydrazine and phenol, *Chin. J. Catal.* **37** (2016) 549–560, [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(15\)61046-4](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(15)61046-4).
40. C. P. Sousa, R. C. de Oliveira, T. M. Freire, P. B. A. Fechine, M. A. Salvador, P. Homem-de-Mello, S. Morais, P. de Lima-Neto, A. N. Correia, Chlorhexidine digluconate on chitosan-magnetic iron oxide nanoparticles modified electrode: Electroanalysis and mechanistic insights by computational simulations, *Sens. Actuat. B* **240** (2017) 417–425, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.181>.
41. N.-N. Li, T.-F. Kang, J.-J. Zhang, L.-P. Lu, S.-Y. Cheng, Fe₃O₄@ZrO₂ magnetic nanoparticles as a new electrode material for sensitive determination of organophosphorus agents, *Anal. Methods* **7** (2015) 5053–5059, <https://doi.org/10.1039/C5AY00314H>.
42. M. M. Mekawy, R. Y. A. Hassan, P. Ramnani, X. J. Yu, A. Mulchandani, Electrochemical detection of dihydronicotinamide adenine dinucleotide using Al₂O₃-GO nanocomposite modified electrode, *Arab. J. Chem.* **11** (2018) 942–949, <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.03.017>.
43. J. B. Li, W. Y. Sun, X. J. Wang, H. M. Duan, Y. H. Wang, Y. L. Sun, C. F. Ding, C. N. Luo, Ultra-sensitive film sensor based on Al₂O₃-Au nanoparticles supported on PDDA-functionalized graphene for the determination of acetaminophen, *Anal. Bioanal. Chem.* **408** (2016) 5567–5576, <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9654-1>.
44. M. H. Parvin, J. Arjomandi, J. Y. Lee, γ -Al₂O₃ nanoparticle catalyst mediated polyaniline gold electrode biosensor for vitamin E, *Catal. Commun.* **110** (2018) 59–63, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.03.009>.
45. N. Soltani, N. Tavakkoli, F. Shahdost-fard, H. Salavati, F. Abdoli, A carbon paste electrode modified with Al₂O₃-supported palladium nanoparticles for simultaneous voltammetric determination of melatonin, dopamine, and acetaminophen, *Microchim. Acta* **186** (2019) 540, <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3541-3>.
46. M. Reza Ganjali, Voltammetric Determination of Dopamine Using Glassy Carbon Electrode Modified with ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018) 2519–2529, <https://doi.org/10.20964/2018.03.11>.
47. R. Zaimbashi, H. Beitollahi, M. Torkzadeh-Mahani, Simultaneous Electrochemical Sensing of Methylodopa and Hydrochlorothiazide using a Novel ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite Modified Screen Printed Electrode, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **9** (2017) 1008–1020.
48. M. Reza Ganjali, Determination of Salicylic Acid by Differential Pulse Voltammetry Using ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite Modified Graphite Screen Printed Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* **12** (2017) 9972–9982, <https://doi.org/10.20964/2017.11.49>.
49. M. Reza Ganjali, Highly Sensitive Voltammetric Sensor for Determination of Ascorbic Acid Using Graphite Screen Printed Electrode Modified with ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite, *Int. J. Electrochem. Sci.* **12** (2017) 3231–3240, <https://doi.org/10.20964/2017.04.07>.
50. J. Tashkhourian, B. Hemmateenejad, H. Beigzadeh, M. Hosseini-Sarvari, Z. Razmi, ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes modified carbon paste electrode for determination of naproxen using electrochemical techniques, *J. Electroanal. Chem.* **714-715** (2014) 103–108, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.12.026>.
51. A. Afkhami, F. Kafrashi, T. Madrakian, Electrochemical determination of levodopa in the presence of ascorbic acid by polyglycine/ZnO nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes-modified carbon paste electrode, *Ionics* **21** (2015) 2937–2947, <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1486-z>.
52. P. K. Kalambate, C. R. Rawool, A. K. Srivastava, Voltammetric determination of pyrazinamide at graphene-zinc oxide nanocomposite modified carbon paste electrode employing differential pulse voltammetry, *Sens. Actuat. B: Chem.* **237** (2016) 196–205, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.019>.
53. A. J. Ghazizadeh, A. Afkhami, H. Bagheri, Voltammetric determination of 4-nitrophenol using a glassy carbon electrode modified with a gold-ZnO-SiO₂ nanostructure, **185** (2018) 296, <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2840-4>.
54. C. Hou, H. Liu, D. Zhang, C. Yang, M. Zhang, Synthesis of ZnO nanorods-Au nanoparticles hybrids via in-situ plasma sputtering-assisted method for simultaneous electrochemical sensing of ascorbic acid and uric acid, *J. Alloys Compd.* **666** (2016) 178–184, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.092>.
55. S. Sundar, G. Venkatachalam, S. Kwon, Biosynthesis of Copper Oxide (CuO) Nanowires and Their Use for the Electrochemical Sensing of Dopamine, *Nanomaterials* **8** (2018) 823, <https://doi.org/10.3390/nano8100823>.
56. J. B. Raof, R. Ojani, F. Jamali, S. R. Hosseini, Electrochemical detection of hydrazine using a copper oxide nanoparticle modified glassy carbon electrode, *Caspian J. Chem.* **1** (2012) 73–85.
57. V. B. Patil, S. J. Malode, S. N. Mangasuli, S. M. Tuwar, K. Mondal, N. P. Shetti, An Electrochemical Electrode to Detect Theophylline Based on Copper Oxide Nanoparticles Compositied with Graphene Oxide, *Micromachines* **13** (2022) 1166, <https://doi.org/10.3390/mi13081166>.
58. C. Zhao, X. Wu, P. Li, C. Zhao, X. Qian, Hydrothermal deposition of CuO/rGO/Cu₂O nanocomposite on copper foil for sensitive nonenzymatic voltammetric determination of glucose and hydrogen peroxide, *Microchim. Acta* **184** (2017) 2341–2348, <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2229-9>.

SUMMARY

Electrochemical Sensors Modification with Metal Oxide Nanoparticles

Andrea Paut,^a Ante Prkić,^{a} Ivana Mitar,^b and Lucija Guć^b*

Due to their simplicity of manufacture and use, electrochemical sensors have been continuously developed for more than a century, and have achieved numerous improvements, particularly related to increasing sensitivity and selectivity, extending the linear dynamic range, and lowering the limit of detection. The mentioned improvements are the result of innovations in electrochemical sensor design, as well as the more frequent use of different nanomaterials as modifiers. Among the modifiers most frequently used are metal oxide nanoparticles, which are founding sensors alone or in combination with other materials. The combination of metal oxide nanoparticles and graphene or (reduced) graphene oxide is particularly noteworthy. These two materials positively influence each other, as the graphene layers are responsible for better electrical conductivity and the metal oxide nanoparticles for preventing their aggregation. Combinations with multi-walled or single-walled carbon nanotubes and metal nanoparticles are commonly described too. There are publications giving the description of combined different types of metal oxide nanoparticles, which is particularly evident in the combination of Al_2O_3 and ZnO . In addition to aluminium and zinc oxide, this article reviews the literature on iron and copper oxide nanoparticles used in the modification of electrochemical sensors, the analyte, the method of determination, the linear dynamic range of the sensor, and the limit of detection. The types of analytes that can be determined with these sensors are as varied as the methods used. However, among the methods, the voltammetric method is the most represented, while the potentiometric method has been used in only a few references.

Keywords

Electrochemical sensors, nanoparticles of metal oxides, nanoparticles of iron oxides, nanoparticles of aluminium oxide, nanoparticles of zinc oxide, nanoparticles of copper oxides

^a *University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split, Croatia*

^b *University of Split, Faculty of Science, Ruđera Boškovića 33, 21 000 Split, Croatia*

Review
Received October 11, 2022
Accepted November 15, 2022