Uporaba polielektrolita u razvoju elektrokemijskih senzora metodom nakapavanja / umakanja

Sinković, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:440445

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET

UPORABA POLIELEKTROLITA U RAZVOJU ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA METODOM NAKAPAVANJA/ UMAKANJA

ZAVRŠNI RAD

LUCIJA SINKOVIĆ

Matični broj: 402

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

UPORABA POLIELEKTROLITA U RAZVOJU ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA METODOM NAKAPAVANJA/ UMAKANJA

ZAVRŠNI RAD

LUCIJA SINKOVIĆ

Matični broj: 402

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

POLYELECTROLYTES ASSEMBLY FOR ELECTROCHEMICAL SENSING APPLICATION BY CASTING/ COATING METHODS

BACHELOR THESIS

LUCIJA SINKOVIĆ

Parent number: 402

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

Pomoć pri izradi: /

UPORABA POLIELEKTROLITA U RAZVOJU ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA METODOM NAKAPAVANJA/ UMAKANJA

Lucija Sinković, 402

Sažetak:

Razvoj osjetilnih premaza, važnih elemenata senzora koji ujedinjuju funkcionalnost, jednostavnost, kemijsku i fizičku stabilnost, ima veliku ulogu u napretku elektrokemijskih senzorskih sustava. Zbog svoje raznolikosti i jednostavnosti korištenja polielektroliti su vrlo čest odabir u izradi elektrokemijskih osjetilnih slojeva. Polielektroliti se u strukturama elektrokemijskih senzora najčešće koriste za imobilizaciju raznih materijala u osjetilne slojeve. Ti materijali povećavaju osjetljivost, selektivnost te služe kao medijatori prijenosa elektrona između analita i pretvornika. Analitička izvedba može se značajno poboljšati sinergističkim učinkom materijala prisutnih u senzorskim strukturama. Strukture navedenih senzora mogu se postići primjenom raznih metoda, a jedna od poznatijih je metoda nakapavanja/ umakanja. Ovaj rad se temelji na primjeni metode nakapavanja/ umakanja u razvoju raznih slojeva i ulozi polielektrolita u tim strukturama.

Ključne riječi: polielektroliti, elektrokemijski senzori, nakapavanje/ umakanje

Rad sadrži: 38 stranica, 4 slike, 5 tablica, 28 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Maša Buljac - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević - član
3. Izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk - član-mentor

Datum obrane: 23. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate Study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28
Mentor: Marijo Buzuk – PhD, assistant prof.
Technical assistance: /

POLYELECTROLYTES ASSEMBLY FOR ELECTROCHEMICAL SENSING APPLICATION BY CASTING/ COATING METHODS

Lucija Sinković, 402

Abstract:
Development of sensing coatings, as important sensor elements that integrate functionality, simplicity, chemical and physical stability, has been shown to play a major role in electrochemical sensing system development trends. Simple and versatile assembling procedures and scalability make polyelectrolytes highly convenient for use in electrochemical sensing applications. Polyelectrolytes are mainly used in electrochemical sensor architectures for immobilization various materials into a sensing layer. These materials can often increase sensitivity, selectivity, electronic communication with the electrode substrate and can mediate electron transfer between an analyte and transducer. Analytical performance can be significantly improved by synergistic effect of materials present in these composites. As most reported methods for preparation of polyelectrolyte-based sensing layers are casting/coating methods. This bachelor thesis presents casting/coating methods in development of electrochemical sensors.

Keywords: polyelectrolytes, electrochemical sensor, dip-coating, drop-casting
Thesis contains: 38 pages, 4 figures, 5 tables, 28 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. Maša Buljac- PhD, assistant prof. - chair person
2. Ivana Škugor Rončević - PhD, assistant prof. - member
3. Marijo Buzuk – PhD, associate prof. - supervisor

Defence date: September 23, 2020
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marija Buzuka, u razdoblju od srpnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem svojim roditeljima koji su uvijek tu uz mene i bez čije potpore i podrške ne bih bila tu gdje jesam.
Zahvaljujem se svim profesorima na prenesenom znanju, motivaciji i pomoći.
I na kraju, zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku, na uloženom trudu, vremenu, savjetima i pomoći pri izradi završnog rada.
Hvala za sve!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Upoznavanje s konceptom i podjelom polielektrolita
2. Uvid u kemijska i fizikalna svojstva polielektrolita
3. Uporaba polielektrolita u razvoju modificiranih elektroda metodom nakapavanja/ umakanja
4. Pregled recentne literature o uporabi polielektrolita u metodi nakapavanja/ umakanja kod razvoja elektrokemijskih senzora

SAŽETAK

Razvoj osjetilnih premaza, važnih elemenata senzora koji ujedinjuju funkcionalnost, jednostavnost, kemijsku i fizičku stabilnost, ima veliku ulogu u napretku elektrokemijskih senzorskih sustava. Zbog svoje raznolikosti i jednostavnosti korištenja polielektroliti su vrlo čest odabir u izradi elektrokemijskih osjetilnih slojeva. Polielektroliti se u strukturama elektrokemijskih senzora najčešće koriste za imobilizaciju raznih materijala u osjetilne slojeve. Ti materijali povećavaju osjetljivost, selektivnost te služe kao medijatori prijenosa elektrona između analita i pretvornika. Analitička izvedba može se značajno poboljšati sinergističkim učinkom materijala prisutnih u senzorskim strukturama. Strukture navedenih senzora mogu se postići primjenom raznih metoda, a jedna od poznatijih je metoda nakapavanja/ umakanja. Ovaj rad se temelji na primjeni metode nakapavanja/ umakanja u razvoju raznih slojeva i ulozi polielektrolita u tim strukturama.

Ključne riječi: polielektroliti, elektrokemijski senzori, nakapavanje/ umakanje

SUMMARY

Development of sensing coatings, as important sensor elements that integrate functionality, simplicity, chemical and physical stability, has been shown to play a major role in electrochemical sensing system development trends. Simple and versatile assembling procedures and scalability make polyelectrolytes highly convenient for use in electrochemical sensing applications. Polyelectrolytes are mainly used in electrochemical sensor architectures for immobilization various materials into a sensing layer. These materials can often increase sensitivity, selectivity, electronic communication with the electrode substrate and can mediate electron transfer between an analyte and transducer. Analytical performance can be significantly improved by synergistic effect of materials present in these composites. As most reported methods for preparation of polyelectrolyte-based sensing layers are casting/coating methods. This bachelor thesis presents casting/coating methods in development of electrochemical sensors.

Key words: polyelectrolytes, electrochemical sensor, dip-coating, drop-casting

SADRŽAJ

UVOD……1
1. POLIELEKTROLITI……...2
1.1. Definicija…..……..…….....2
1.2. Svojstva polielektrolita……...…….……..…..2
1.3. Podjela polielektrolita……..……..……..….....2
1.4. Primjena polielektrolita…….…….....5
1.5. Razvoj senzora……....5
2. GRAĐA SENZORA RAZVIJENIH METODOM NAKAPAVANJA/ MOĆENJA...6
2.1. Osjetilni/ medijatorski/ pretvornički element zarobljen u PE…..…….....8
2.2. Osjetilni i medijatorski element i/ ili pretvornički element su zarobljeni u PE.....12
2.2.1. Osjetilni sloj sastavljen od Me ili MeO nanočestica metodom nakapavanja..17
2.2.2. Osjetilni sloj sastavljen od DNA……17
2.2.3. Osjetilni sloj sastavljen od enzima……...17
2.3. Polielektroliti kao supstratna podloga……...19
2.3.1 Medijatori prijenosa elektrona (kompleksi)- kompozit polielektrolita…..…...22
2.3.2. Me ili MeO NP-nanomaterijali na bazi ugljika- kompozit polielektrolita..….22
2.4. PE i PEC kao osjetilni slojevi…..……...23
2.5. Ostale metode uključene u primjenu polielektrolita u građu senzora…….……...27
2.5.1. ″Electrospinning″ i spin- coating polielektrolita na radnu elektrodu…..…….…27
2.5.2. Polielektroliti u izgradnji reporterskih sondi i nanosondi…..……...…….29
3. ZAKLJUČAK…….……30
4. KRATICE……...31
5. LITERATURA……35

UVOD

Zbog svoje strukture i fizikalno-kemijskih svojstava (topljivost u polarnim i nepolarnim otapalima), polielektroliti se koriste u raznim oblastima znanosti, industrije te svakodnevnog života. Polielektroliti mogu adsorpcijom nabiti nenabijenu (ili slabo nabijenu) površinu na koju se dalje može adsorbirati suprotno nabijeni polielektrolit te nastati višesloj ili može adsorbirati nenabijeni polimer tj. polielektroliti modificiraju površinu.

Polielektroliti ispunjavaju potrebne uvjete za ugradnju različitih osjetilnih elemenata. Mnogi prirodni polielektroliti kao što su različite nanočestice, luminiscentni spojevi i anorganski materijali mogu se upotrijebiti kao osjetilni elementi. Polielektroliti stvaraju tanke filmove na raznim podlogama, također imaju ogroman potencijal za korištenje u dizajniranju i proizvodnji različitih tipova senzora.

Metoda nakapavanja/ moćenja jedna je od najučinkovitijih metoda u razvoju elektrokemijskih senzora.

1. POLIELEKTROLITI

1.1. Definicija

Polielektroliti su polimeri čije ponavljajuće jedinice nose ionsku/ ionizabilnu grupu te disocijacijom u vodenim otopinama postaju električki nabijeni. Po IUPAC-ovoj definiciji, polielektroliti su makromolekule u kojima velik udio konstituirajućih jedinica posjeduje ionsku/ ionizabilnu grupu. Polielektrolitne makromolekule sadrže polimerna i elektrolitna svojstva, što omogućuje njihovu raznoliku upotrebu.

1.2. Svojstva polielektrolita

Glavno svojstvo polielektrolita je topljivost u vodi, a njihove funkcionalne skupine disociraju u polarnom otapalu. Topljivost polielektrolita u određenom otapalu ovisi o njegovoj strukturi, funkcionalnim skupinama, prisutnosti suprotno nabijenog iona, pH. Međutim, ionizacija nekih polielektrolita može se primijetiti u polarnim organskim otapalima (npr. dimetilformamidu) [1].

1.3. Podjela polielektrolita

Ovisno o naboju funkcionalne skupine koja je prisutna u polimeru nakon ionizacije, polielektroliti se mogu klasificirati kao kationski ili anionski i amfolitički (amfoterni).

Amfolitički (ponekad nazvan amfoterni) polielektrolit je kopolimer koji sadrži pozitivno i negativno nabijene funkcionalne skupine. Kopolimer se sastoji više od jednog monomera pri čemu barem jedan sadrži pozitivno nabijenu funkcionalnu skupinu, i najmanje jedan sadrži negativno nabijenu funkcionalnu skupinu. Pored prisutnosti monomera sa nabijenim funkcionalnim skupinama, kopolimerni polielektroliti mogu sadržavati monomere koji nemaju ionizirajuće funkcionalne skupine.

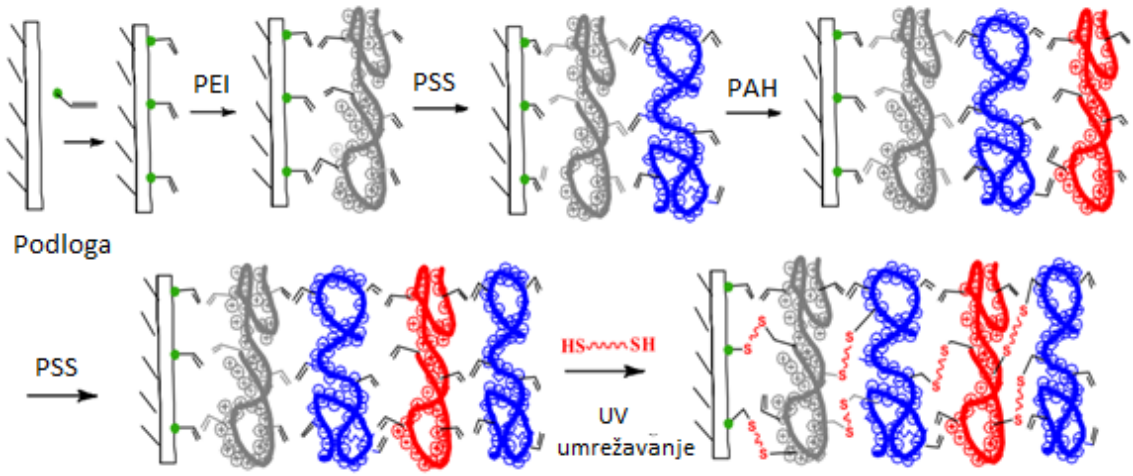
Polielektroliti se dijele na jake i slabe, ovisno o stupnju disocijacije. Stupanj disocijacije (ili pravilnije: prosječni stupanj disocijacije) svojstvo je koje najviše ovisi o kemijskim svojstvima ionizabilnih funkcionalnih skupina. Slabi polielektroliti su oni koji slabo disociraju u otopini te ne posjeduju velik broj nabijenih skupina, stupanj disocijacije

funkcionalne skupine ovisan je o pH. Ti polielektroliti karakterizirani su p*K* vrijednošću. Jaki polielektroliti u potpunosti disociraju u otopinama, sadrže funkcionalnu skupinu koja pokazuje stalan stupanj ionizacije u širokom pH području. Također, p*K* vrijednost može se koristiti kao kriterij za razvrstavanje polielektrolita: oni s p*K* vrijednostima između 0 i 14 mogu se klasificirati kao slabi, dok se oni s p*K* manjom od 0 i većom od 14 mogu smatrati jakim polielektrolitima [2].

Jedno od najvažnijih svojstava polielektrolita je njihova sposobnost da stvaraju veze s vrstama koje su suprotno nabijene. Ako je suprotno nabijena vrsta monomerna kiselina ili baza, dobiva se polisolni proizvod.

Također, elektrostatička djelovanje između dva suprotno nabijena polielektrolita uzrokuje stvaranje polielektrolitnog kompleksa. Na stvaranje polielektrolitnog kompleksa utječu svojstva polielektrolita. Neki od njih su : sterički faktori, duljina i čvrstoća polielektrolitne okosnice, gustoća naboja ionizirajućih funkcionalnih skupina i koncentracija polielektrolita (koji utječu na viskoznost otopine, stupanj ionizacije itd.). Formiranje polielektrolitnog kompleksa ovisi o svojstvima otapala, kao što su pH i temperatura, i o sastavu, tj. prisutnosti različitih soli i drugih polielektrolita [3].

Polielektrolitni kompleksi mogu biti prisutni u različitim oblicima, od filmova do vlakana, kapsula, nanočestica, traka, cijevi i koacervata [4]. Kada su izloženi odgovarajućem otapalu, polielektrolitni kompleksi pokazuju svojstva bubrenja, što utječe na njegovu propusnost i mehanička svojstva, jer molekule otapala djeluju kao omekšivači. Ako je bubrenje nekontrolirano, može doći do otapanja polielektrolitnog kompleksa. Otapanje se može spriječiti umrežavanjem polielektrolita koji stvaraju trodomenzionalne strukture (slika 1.), primjenom odgovarajućih umreživača [5].



Slika 1. Način za poboljšanje stabilnosti polielektrolitnih kompleksa umrežavanjem [5].

Umreženi materijali nazivaju se superapsorbentni polimeri ili hidrogelovi jer teže apsorbiraju otapalo.

Vrsta vezivanja u polielektrolitnim kompleksima najviše ovise o vrsti prisutnih ionizabilnih funkcionalnih skupina u polielektrolitima. Elektrostatska veza, kao što je formiranje ionskih parova, dovodi do visoke stabilnosti polielektrolitnog kompleksa i može se primijeniti za nastajanje polielektrolitnog kompleksa koji se sastoji od polielektrolita koji sadrže amino skupinu, sulfatnu ili sulfatnu skupinu. Značajan doprinos neelektrostatskih sila u energiji vezanja opažen je između sulfatne skupine i primarne amino skupine prisutne u kationskom polielektrolitu [6]. Neutralni polimeri i polielektroliti mogu tvoriti polielektrolitni kompleks stvaranjem vodikovih veza između njih.

Svojstvo polielektrolita da formiraju razne van der Waalove sile koristi se za njihovu adsorpciju na površinu različitih nanočestica (metali ili metalni oksidi, nanočestice na bazi ugljika, silika, hibridni materijali itd.) ili supstrata (ITO, različiti ugljični materijali, metali, Teflon®, staklo, silika, itd.).

1.4. Primjena polielektrolita

Uvidi u svojstva polielektrolita doveli su do njihove šire upotrebe za zaštitu biološki aktivnih spojeva (hormona, peptida, enzima, lijekova) i njihovog kontroliranog oslobađanja u ljudskom organizmu [6]. Najpoznatiji prirodni polielektroliti su nukleinske kiseline.

Također, polielektroliti se koriste proizvodnji materijala. Prilagodbom pH i stupnja ionizacije, ionske snage, temperature, koncentracije možemo poboljšati njihovu strukturu, sastav i debljinu, a to dovodi do poboljšanja njihovih kemijskih, optičkih i električnih svojstva. Prednosti ovih materijala koriste se u razvoju antikorozivnih premaza i antimikrobnih prevlaka, gorivnih ćelija, baterija, elektrokromskih i fotonaponskih uređaja.

Polielektroliti imaju važnu primjenu u proizvodnji različitih tipova senzora.

1.5. Razvoj senzora

Elektrokemijski senzori pretvaraju djelovanje elektrokemijske interakcije analit-elektroda u koristan električni signal.

Elektrokemijski senzor sastoji se od dva dijela, pretvornika i osjetilnog elementa.

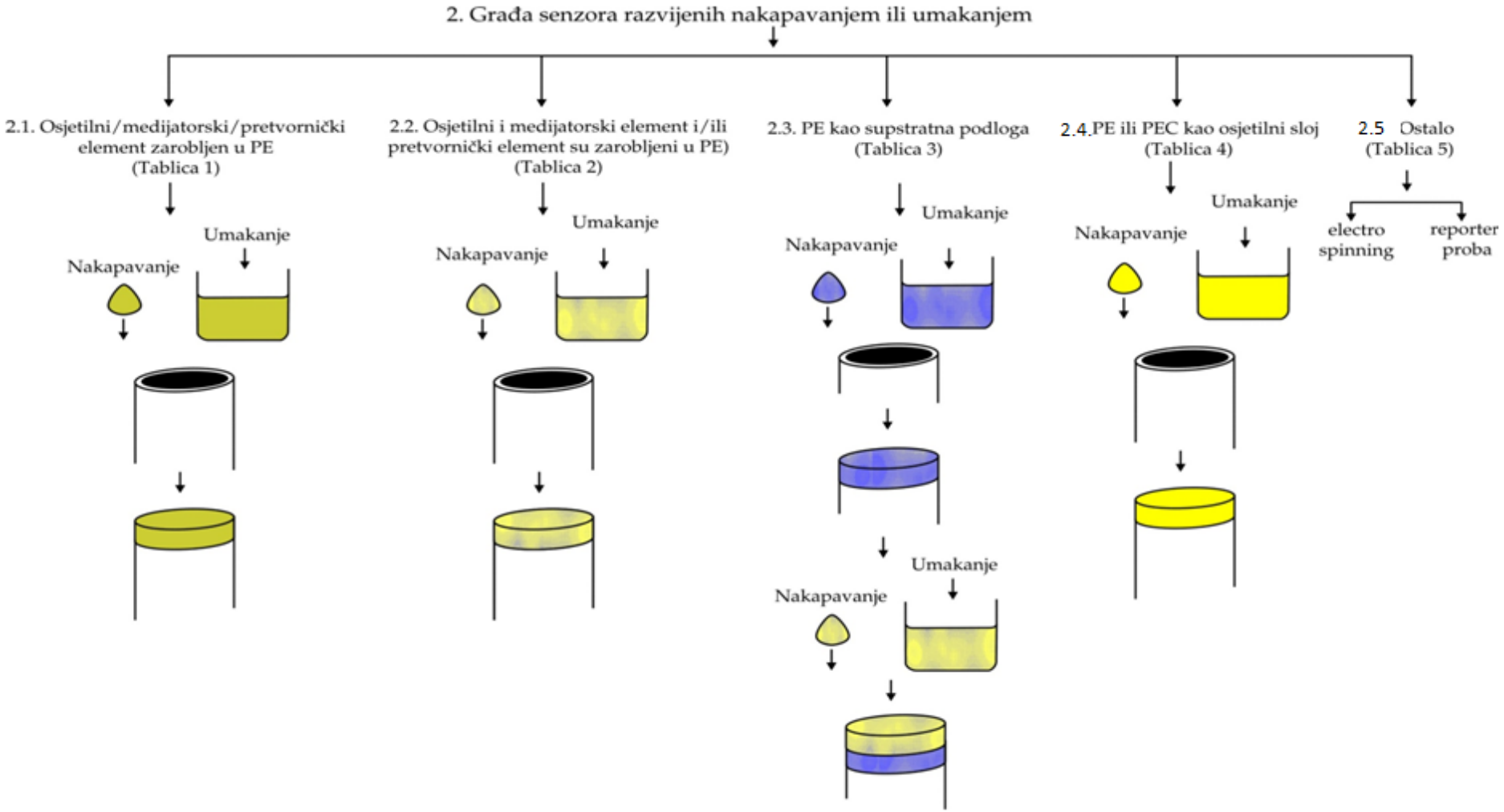
Jedan od glavnih izazova u proizvodnji senzora je integracija osjetilnog elementa i elektrode koja obično djeluje kao pretvornik. Integracija mora biti izvedena na način da zadržava svojstva važna za kvalitetu analitičkog signala.

Polielektroliti ispunjavaju potrebne uvjete za ugradnju različitih osjetilnih elemenata. Mnogi prirodni polielektroliti kao što su različite nanočestice, luminiscentni spojevi i anorganski materijali mogu se upotrijebiti kao osjetilni elementi. Polielektroliti stvaraju tanke filmove na raznim podlogama, također imaju ogroman potencijal za korištenje u dizajniranju i proizvodnji različitih tipova senzora [7]. To uključuje senzore za različite analite kao što su: metaboliti, nukleinske kiseline, plinovi, vlaga, metalni ioni, nusprodukti metabolizma.

2. GRAĐA SENZORA RAZVIJENIH METODOM NAKAPAVANJA/ UMAKANJA

Metoda nakapavanja/ umakanja jedna je od najučinkovitijih metoda u razvoju elektrokemijskih senzora.

Među brojnim tehnikama koje se koriste za taloženje tankog sloja polielektrolita na čvrstu podlogu metoda nakapavanja je privukla veliku pozornost zbog svoje jednostavnosti, malo otpadnog materijala i brze pripreme. Međutim, potrebno je uzeti u obzir neke nedostatke, poput slabe ujednačenosti, slabe kontrole debljine sloja i ograničenja u području pokrivanja jer se to odnosi na elektrokemijsko ponašanje. Da bi se uklonili neki od ovih nedostataka, metoda nakapavanja zajedno sa metodom umakanja postaje zadovoljavajuća metoda jer metoda umakanja omogućuje ujednačenu debljinu sloja.



Slika 2. Klasifikacija građe senzora obzirom na metodu nakapavanja i metodu umakanja u razvoju elektrokemijskih senzora (povezano tablicama koje slijede).

2.1. Osjetilni/ medijatorski/ pretvornički element zarobljen u polielektrolitu (PE)

Polielektroliti mogu prenijeti svoj površinski naboj na neutralne ili suprotno nabijene osjetilne materijale, omogućujući im disperziju. Zato se za modificiranje površine elektroda koristili metoda namakanja/ metoda umakanja. U tablici 1. nalazi se osjetilni sloj izgrađen od određenog polielektrolita dobiven metodom nakapavanja/ umakanja, umetanjem osjetilnog elementa koji djeluje kao medijator prijenosa elektrona, u matricu polielektrolita.

Tablica 1. Osjetilni sloj dobiven metodama nakapavanja ili umakanja- Osjetilni/ medijatorski/ pretvornički element zarobljen u polielektrolitu

Korišteni PE	Osjetilni element	Metoda modifikacije	Elektroda/ podloga	Postupak modifikacije	Građa senzora	Analit	Analitička metoda
PDMDAAC (+)	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	umakanje	ITO	Umakanje u otopinu PDMDAAC(+)@$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	**ITO**/PDMDAAC@$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	Voda u organskom otapalu	IMP
PAH(+); PSS(–); CS(+)	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	nakapavanje	GCE	Nakapavanje suspenzije načinjene od poroznog materijala:$CaCO_3$@PSS(–)@PAH(+)@$Fe(CN)_6^{3-/4-}$ @CS(+)	**GCE**/$CaCO_3$@PSS@PAH@ $Fe(CN)_6^{3-/4-}$@CS	Askorbinska kiselina	AMP
PSS(–); Nafion®(–)	$Fe(C_{10}H_{10}^{+}$	nakapavanje	GCE	ferocenijev ion zapetljan i ekstrahiran sa Nafion® ili PSS(–); zatim nakapavanje $Fe(C_{10}H_{10}^{+})$(+)@Nafion®(–) or $Fe(C_{10}H_{10}^{+})$(+)@PSS(–)	**GCE**/$Fe(C_{10}H_{10}^{+})$@Nafion® or $Fe(C_{10}H_{10}^{+})$@PSS	nitriti	CV
PADA(+)	AgNP	nakapavanje	GCE	Pomiješane otopine PADA(+), TPDT (kao reducirajuće sredstvo) i Ag^{+} da dobijemo PADA(+)@AgNP@TPDT; zatim nakapavanje na GCE	**GCE**/PADA@Ag@TPDT	H_2O_2 and 4-nitroanilin	SWV i LSV

PAA(+) SDS(–)	AgNP	nakapavanje	SPGE	otopina AgNP i SDS (e.g. AgNP@SDS(–)) i PAA(+); zatim nakapavanje na SPGE	**SPGE**/AgNP@SDS@PAA	tiourea	SWV
PADA(+)	PADA@Au50 Ag50NCs	nakapavanje	GCE	Nakapavanje otopine Au/Ag nanoklastera ugrađenih u PDDA(+): PADA(+)@Au50Ag50NCs	**GCE**/PADA@Au50Ag50NCs	NO	AMP
CS(+)	MWCNTs	nakapavanje	Au	Nakapavanje suspenzije MWCNTs@CS(+) na Au	**Au**/MWCNTs@CS	vlaga	otpornost
PEDOT-S(–)	PEDOT-S@ MWCNTs	nakapavanje	GCE	Nakapavanje suspenzije PEDOT-S(–)@MWCNTs na GCE	**GCE**/PEDOT-S@MWCNTs	nitro benzen	DPV; SWV
PHEMA-b-PDMAEMA (PHD(+))	MWCNTs@ PHD	nakapavanje	GCE	Nakapavanje suspenzije MWCNTs@PHD(+) na GCE	**GCE/MWCNTs@PHD**	bisfenol A	AMP

PDDA(+)	CNO	nakapavanje	GCE	Nakapavanje suspenzije CNO@PDDA(+) na GCE	**GCE/CNO@PDDA**	dopamin	DPV; SWV
Nafion® (–)	MWCNTs@ Nafion®	nakapavanje	GCE	Nakapavanje MWCNTs(–)@ Nafion®(–) na GCE	**GCE/MWCNTs@Nafion®**	Pb, Cd	DPASV
PDDA(+)	rGO@PDDA	nakapavanje	GCE	Nakapavanje suspenzije rGO@PDDA(+) na GCE	**GCE/MWCNTs@PDDA**	4-nitrophenol	LSV
PDDA(+); PSS(–)	GO@PDDA or rGO@PSS	umakanje	Au	umakanje rGO@PDDA(+) ili rGO@PSS(–) ns Au	**Au/rGO@PDDA ili rGO@PSS**	vlaga	IMP
Celuloza sulfat (–); natrijev alginat (–); poli (metilen-ko- gvanidin (+)	Stanica u membrani PEC	pričvršćenje	Kisikova elektroda	Suspenzija biomase u otopini PEC; dobiveni gel je stavljen na kisikovu elektrodu	**Kisikova elektroda**	Biotransfor-macija temeljena na Baeyer-Villigerovoj oksidaciji-CBCH	AMP

2.2. Osjetilni i medijatorski element i/ ili pretvornički element su zarobljeni u polielektrolitu (PE)

Osjetilni sloj senzora napravljen je ugrađivanjem osjetilnog elementa uključujući još neke sastojke. Ostali sastojci su obično ugljikovi materijali i metalne nanočestice jer mogu poboljšati aktivnu površine i povećati prijenos elektrona prema površini elektrode. U Tablici 2 prikazani su razni osjetilni slojevi na bazi polielektrolita, koji su sastavljeni od više sastojaka.

Tablica 2. Senzori čiji je osjetilni i medijatorski element i/ ili pretvornički element su zarobljen u polielektrolitu

Korišteni PE	Osjetilni element	Metode modifikacije	Electrode	Postupak modifikacije	Građa senzora	Analit	Analitička metoda
PDDA(+)	rGO@PDDA@ PtNPs	nakapavanje	GCE	nakapavanje rGO*@PDDA(+)@PtNPs na GCE *rGO – grafenov list	**GCE**/Gr@PDDA@Pt	Galina kiselina	DPV
PSS(–)	rGO@PSS@ PdNP	nakapavanje	GCE	Nakapavanje suspenzije grafena rGO*@PSS(–)@PdNP *rGO – grafen	**GCE**/Gr@PSS@PdNP	amaran	DPV
PEI(+)	MWCNTs PEI@AuNP	nakapavanje	Au	Nakapavanje MWCNTs(–)@PEI(+)@AuNP	**Au**/MWCNTs@PEI@AuNP	dopamin	DPV
PDDA(+)	rGO@PDDA@ AuNP	nakapavanje	GCE	redukcija GO s PDDA(+); zatim dodatak Au(III) u rGO otopinu i redukcija of Au(III) s PDDA(+); zatim nakapavanje suspenzije rGO@PDDA(+)@AuNP na GCE	**GCE**/rGO@PDDA@AuNP	Izomeri aminofenola	DPV

PDDMAC (+); Nafion®	Carbon ink@ Nafion®@AuNPs	Nakapavanje	GCE	elektrodepozicija AuNPs iz $AuCl_4^-$ i PDDMAC(+); nakapavanje ugljikove tinte @Nafion®(–)@AuNPs	**GCE**/ ugljikova tinta@ Nafion®@AuNPs	dopamin	CV
PAA(+); PSS(–)	DNA	Elektropolimerizacija/ nakapavanje	GCE	elektropolimerizacija NR ili PANI u GCE; zatim nakapavanje TC@PAA(+) ili PSS(–)@DNA(–)	**GCE**/NR i PANI/ TC@PAA or PSS@DNA	doksorubicin	IMP
PAA(+); PEI(+); PAM(–)	GOx	nakapavanje	GCE	zarobljavanje ferocena (Fc) s PE; zatim priprema hibridnog kompozita GO@MWCNTs@PE@Fc@GOx; zatim nakapavanje GO@MWCNTs@PE@Fc@GOx	**GCE**/ GO@MWCNTs@PE@Fc@GOx	glukoza	AMP
CS(+);	GOx	nakapavanje	Au	Gox kapsuliran u PEC, zatim se pomiješa s AuNP-ima da se dobiju AuNP-i @ PEC @ GOx; zatim nakapavanje AuNP-a @ PEC @ GOx na Au	**GCE/Au/AuNPs@PEC@GOx**	glukoza	SWV
fPDDA(+)	microperoxidase-11 (MP-11)	nakapavanje	GCE	grafen@PDDA(+) pomiješan s AuNPs@DMPG; dodaje se DMPG za dobivanje grafen @PDDA(+)@AuNPs@DMPG; pomiješano sa MP-11; zatim nakapavanje na GCE	**GCE/graphen@PDDA/ AuNPs@DMPG@MP-11**	H2O2	CV

PAH(+)	GOx	nakapavanje	IDE	nanočestice su presvučene slojem PAH; slijedi disperzija PAH (+) @ NP u GOx; nakapavanje NP-a @ PAH (+) @ GOx na IDE-ove; zatim umrežavanje u parama GTH	**IDE/NPs@PAH@GOx**	glukoza	Konduktom etrija
SPAnNa(–)	HRP	nakapavanje	Au	SPAnNa@ZnO pomiješan s HRP; zatim nakapavanje Au	**Au/SPAnNa@ZnO@HRP**	H_2O_2	AMP
conjugated PEs: P3TOPS(–); aPPE(–);	GOx	nakapavanje	GCE	Priprema kompleksa SWCNTs, GOx and P3TOPS (–) i PPE(–); zatim nakapavanje na GCE	**GCE/SWCNTs@PE@GOx**	glukoza	AMP
PDDA(+)	AChE	nakapavanje	SPCE	GO i AuCl4– reducirane s NaBH4 u prissutnosti PDDA(+); AuNPs@PDDA@rGO pomiješan s AChE; zatim nakapavanje na SPCE	**SPCE/ AuNPs@PDDA@rGO@AChE**	paraokson	AMP
PAH(+)	GOx	nakapavanje	ITO	SiO2NFs presvučen s PAH(+); uronjenje u AuCl4–, redukcija NaBH4; miješanje sa GOx, L-cistein and GTH; zatim nakapavanje na ITO	**ITO/SiO2@PAH@AuNPs@ L-cistein@GOx**	glukoza	CV

PHEMA-b-PDMAEMA (PHD(+))	hemoglobine	nakapavanje	GCE	nakapavanje Hb@PHD(+)@MWCNTs na GCE	**GCE/Hb@PHD@MWCNTs**	H_2O_2	AMP

2.2.1. Osjetilni sloj sastavljen od Me ili MeO nanočestica metodom nakapavanja

Senzori čiji su osjetilni slojevi sastavljeni od Me ili MeO se najčešće koriste za voltametrijska određivanja raznih spojeva.

Kompozit koji je korišten za modifikaciju staklene ugljikove elektrode u svrhu određivanja galne kiseline sastoji se od ugljičnog materijala, metalnih nanočestica i polielektrolita, a može se dobiti jednostavnom pripremom nanočestica platine u prisutnosti poli(dialildimetilamonijeva klorida) i grafenovog oksida [8].

Slično tome, za razvoj senzor osjetljiv na azo- bojila (organska sintetska bojila koja sadrže najmanje jednu azo-skupinu vezanu na aromatsku jezgru, te jednu auksokromnu skupinu) dobiven je kompozit koji se sastoji od poli(stiren sulfata), nanočestica paladija i grafena. Vodena disperzija pripremljenog kompozita taložena je na staklenu ugljikovu elektrodu [9].

Također, razvoj voltametričnog senzor za dopamin temeljio se na kompozitu nanočestica zlata, poli(etileniminu) i nanocijevčicama ugljika. Pripremljeni kompozit se dispergira i njime se modificira Au elektroda.

2.2.2. Osjetilni sloj sastavljen od DNA

Osjetilni sloj sastavljen od DNA koristi se za impedimetrijska mjerenja. Na primjer, pri određivanju deoksirubicina korišten je kompozit DNK i poli(stiren sulfonata) sa arenom. Ovaj kompozit nanesen je na staklenu ugljikovu elektrodu prethodno obloženu medijatorom elektrona.

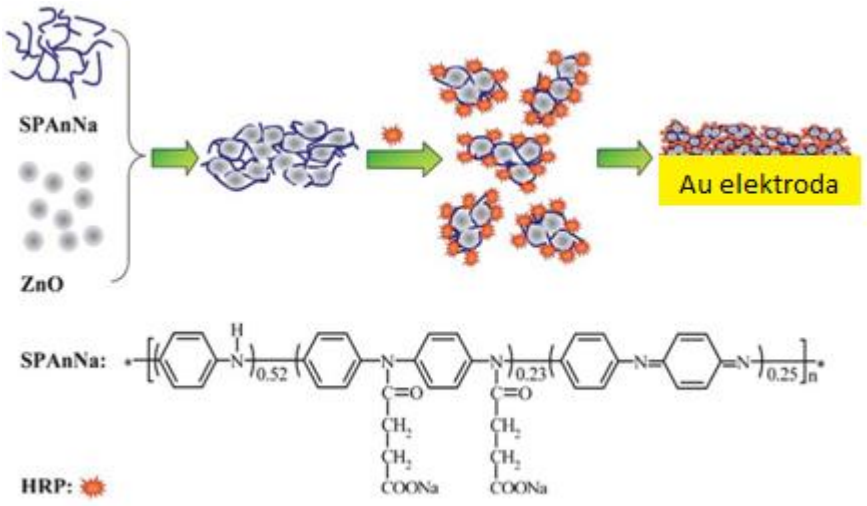
2.2.3. Osjetilni sloj sastavljen od enzima

Glukoza oksidaza dispergirana u grafen oksidu, imobilizirana je ferocenom modificiranim polielektrolitom (toplinski stabilna narančasta kristalna tvar s talištem na temp. 174 °C. Sastoji se od dvaju ciklopentadienilnih prstenova između kojih je smješten atom željeza, aromatskog je karaktera, služi kao katalizator). Kako bi se dobio senzorni kompozit za modifikaciju površine staklene ugljikove elektrode. Taj kompozit

se sastoji od grafen oksida, nanocijevčicama ugljika, polielektrolita i enzima. Dobiveni elektrokemijski senzor je selektivan i osjetljiv na glukozu [10].

Slično tome, može se pripremiti senzor za elektrokemijsko određivanje vodikovog peroksida oslobođenog iz živih stanica. Biokompatibilni kompozit na bazi reduciranog grafenovog oksida, pripremljen elektrostatičkim privlačenjem reduciranog grafenovog oksida s poli(dialildimetilamonijeva klorida), korišten je kao matična matrica za mikroperoksidazu-11 (MP11) [11]. Enzimska elektroda proizvedena je nakapavanjem suspenzije na staklenu ugljikovu elektrodu.

Polielektrolitička svojstva vodljivog polimera poli[anilin-ko-natrijum N- (l-on-butiricacidni) anilin] bila su korisna u pripremi nanokompozita sa cinkovim oksidom (ZnO) i peroksidaze hrena (HRP) jednostavnim miješanjem vodenih otopina odgovarajućih spojeva. Zlatna elektroda modificirana je dobivenom smjesom (slika 3). Razvijeni senzor korišten je za amperometrijsko određivanje vodikovog peroksida [12].



Slika 3. Shematski prikaz HRP-SPAnNa- ZnO/ Au elektrode [12].

Za amperometrijsko određivanje glukoze, u pripremi kompozita korišteni su konjugirani polimeri ili polielektroliti, sa nabijenim bočnim skupinama koji se sastoje od SWCNT i GOx [13].

Ultrazvučno određivanje paraksona, tvari koja stimulira parasimpatički živčani sustav, provedeno je na ugljikovoj elektrodi tiskanog zaslona modificiranom kompozitom koji

se sastoji od reduciranog grafenovog oksida (rGO), nanočestica zlata (AuNP) i acetilkolinsteraze (AChE) [14].

2.3. Polielektroliti kao supstratna podloga

Svojstva polielektrolita mogu se koristiti za imobilizaciju različitih materijala, uključujući medijatore prijenosa elektrona (npr. nanomaterijali na bazi ugljika). Polielektrolit, kao i polielektrolitski kompleksi mogu ispuniti ove zahtjeve. U tablici 3 prikazana je arhitektura senzora na bazi polielektrolita koji sadrži razne vrste.

Tablica 3. Senzori kod kojih je polielektrolit kao supstratna podloga

Korišteni PE	Osjetilni element	Metoda modifikacije	Elektroda	Postupak modifikacije	Građa senzora	Analit	Analitička metoda
PAA(+); DS(–)	PB	Nakapavanje/ elektrodepozicija	grafitna; ITO	Nakapavanje PAA(+)@DS(–) na electrodu; depozicija PB	**graphite or ITO**/PAA@DS/PB	H_2O_2	AMP
(PAO(+)); SDS (–)	GOx	nakapavanje	grafitna	Priprava PAO(+) and SDS(–); Njihova otopina PAO(+)@SDS(–) u DMF pa na G electrodu; nakapavanje GOx	**graphite**/PAO@SDS/GOx	glukoza	CV
SiPy(+) Cl(–)	HRP	nakapavanje	GCE	nakapavanje AuNPs koji je stabiliziran sa SiPy(+) na GCE; dodatak TLA, imobilizacija HRP pomoću EDC/NHS	**GCE**/AuNPs@SiPy/TLA/HRP	katehol	DPV
Nafion®(–)	MWCNTs @ M(II)Ph; M=Zn, Co, Ni	umakanje	GCE	nakapavanje Nafion®(–) na GCE; zatim na Nafion®(–)@MWCNTs; pa u suspenziju M(II)Ph(+)@Nafion®(–)	**GCE**/Nafion®@MWCNTs/ M(II)Ph@Nafion®	H_2O_2	AMP

PDDA(+); PEI(+)	GOx i LOD	nakapavanje	dupla GCE	nakapavanje Pt@PDDA(+) CMM na GCE; i na GOx i LOD@PEI(+); umrežavanje sa GTH	**GCE**/Pt@PDDA@CMM/ GOx ili LOD@PEI	Glukoza i L-laktat	AMP
PDDA (+)	aptamer	nakapavanje	GCE	Nakapavanje rGO@PDDA(+)@AgNP	**GCE**/rGO@PDDA@AgNP	kloramfenikol	LSV
PDDA(+)	HRP	nakapavanje	GCE	Modifikacija grafena sa PDDA(+); thkoji reagira sa $PtCl_6^{2-}$; i reducira $PtCl_6^{2-}$; nakapavanje kompozita rGO@PDDA@PtNPs na GCE i HRP	**GCE**/ rGO@PDDA@PtNPs/HRP	H_2O_2	CV
PDDA(+)	rGO@PDDA(+)@PtNP	drop-casting	SiO_2/Ti or Au film	nakapavanje rGO@PDDA(+) na podlogu; uronjenje u $PtCl_6^-$ te redukcija Pt(IV)	**SiO_2/Ti or Au sloj**/ rGO@PDDA@PtNP	Askorbinska kiselina dopamine urična kiselina	AMP
CS(+)	Ab1	nakapavanje	GCE	Nakapavanje grafenovog@CS(+) na GCE; uranjanjeje elektrode u $AuCl_4^{-I}$ i redukcija; nakapavanje Ab1 (anti-tijela)	**GCE**/ grafen@CS@AuNPs/Ab1	prolaktin	DPV

2.3.1. Medijatori prijenosa elektrona (kompleksi) – kompozit polielektrolita

Kako bi se dobila elektroda modificirana berlinskim modrilom (PB) koja može djelovati kao senzor za detekciju vodikovog peroksida izvedena je elektrosinteza berlinskog modrila (PB) na grafitnim i ITO (spoj sastavljen od indija, kositra i kisika u različitim omjerma) površinama elektroda modificiranim slojem poli(akrilne kiseline) i natrijeva dodecil sulfata (PAA-SDS). Poli(akrilna kiseline) (PAA) djeluje kao sloj za ugradnju berlinskog modrila (PB), dok površinski aktivne tvari zadržavaju tendenciju sastavljanja polielektrolita u slojevite strukture [15].

Za modifikaciju grafitnih ili zlatnih elektroda korišten je osmij-modificiran poli(akrilnom kiselinom) (PAA), čime se dobiva stabilan sloj medijatora prijenosa elektrona primjenjiv za adsorpciju grafenovog oksida [16]. Kompleks polipiridil osmija kovalentno je vezan na poli(akrilnu kiselinu) (PAA) i djeluje kao medijator prijenosa elektrona.

2.3.2. Me ili MeO NP-nanomaterijali na bazi ugljika- kompozit polielektrolita

Biosenzor s dva enzima napravljen za kontinuirano i istodobno određivanje glukoze i L-laktata napravljen je od dvostruke staklene ugljkove elektrode koja je prvo modificirana s ugljikovim- mezoporoznim materijalom. Ugljikov- mezoporozni materijal modificiran je poli(dialildimetilamonijevim kloridom) (PDDA) i nanočesticama platine metodom nakapavanja. Za dodatnu stabilizaciju enzimskih slojeva izvedeno je umrežavanje glutaraldehidom [17].

Poli(dialildimetilamonijevi klorid) (PDDA) korišten je u pripremi reduciranog grafenovog oksida (rGO) modificiranog s nanočesticama srebra (AgNP) [18] . Suspenzija pripremljenog kompozita upotrijebljena je za modifikaciju staklene ugljikove elektrode. Na tako pripremljenu površinu stavljena je otopina aptamera. Razvijeni senzor korišten je za određivanje antiobiotika, kloramfenikola, voltametrijom.

Osim što ima ulogu disperziva, poli(dialildimetilamonijev klorid) (PDDA) , kao polielektrolit sa pozitivnim nabojem, može djelovati kao "ljepilo" između nanočestica platine (PtNP) koji se sintetizira na površini reduciranog grafenovog oksida (rGO) [19]. Mehanizam je zasnovan na zamjeni kloridnih iona u poli(dialildimetilamonijevom kloridu) (PDDA) s kompleksom heksakloroplatinat(VI) ($PtCl6^{-}$). To rezultira

stvaranjem molekularnih reaktora. Zagrijavanje uz pomoć mikrovalne peći provodi se kako bi se smanjila količina Pt(VI). Ova metoda redukcije omogućila dobivanje hibrida s kontroliranom gustoćom, ujednačenom raspodjelom i malim dimenzijama. Na ovaj sloj mogu se nanijeti razni senzorski slojevi kao npr. peroksidaza hrena (HRP) i dobije se senzor za određivanje vodikovog peroksida.

Kako bi pripremili elektrodu primjenjenu u amperometrijskom određivanju askorbinske kiseline i dopamina, korišten je sličan princip. Površina SiO2 / Ti i Au elektrode s kompozitom od PDDA i rGO, nakon čega je izvršena kemijska redukcija adsorbiranog $PtCl_6^-$ askorbinskom kiselinom.

Suspenzija hitosan- grafena stavljena je na staklene ugljične elektrode kao sloj skela za adsorpciju $AuCl_4^-$, nakon čega je uslijedila elektrokemijska redukcija Au(III) voltametrijom. Na tako pripremljenom sloju antitijelo se imobilizira, selektivno za prolaktin, kako bi se dobio senzorni sloj primjenjiv u voltametrijskom određivanju prolaktina [20].

2.4. Polielektroliti i polielektrolitni kompleksi (PE i PEC) kao osjetilni slojevi

Polielektroliti u osjetilnom sloju imaju funkciju matrice ili supstrata za imobilizaciju, ali osim te „pomoćne“ funkcije polielektroliti mogu imati ulogu senzorskih elemenata. Također poboljšavaju predkoncentraciju analita i povećavaju selektivnost i osjetljivost elektrode. Sloj polielektrolita osigurava visoko elektroaktivno područje i može učinkovito povećati akumulaciju analita u blizini površine elektrode, uslijed elektrostatičkih interakcija između analita i polielektrolita. To može poboljšati predkoncentraciju analita i osjetljivost elektrode. Uz to, polielektroliti mogu smanjiti ili čak eliminirati utjecaj istog naboja jednostavnim elektrostatičkim odbijanjem i na taj način poboljšati selektivnost. Primjena polielektrolita ili polielektrolitnih kompleksa kao osjetilnih slojeva, u raznim arhitekturama elektroda, prikazana je u tablici 4.

Tablica 4. Elektrokemijski senzori kod koji su polielektroliti ili polielektrolini kompleksi osjetilni slojevi

Korišteni PE	Osjetilni element	Metoda modifikacije	elektroda	Postupak modifikacije	Građa senzozra	Analit	Analitička metoda
CS(+); (PC)	CS@PC	nakapavanje	GCE	Disperzija PEC (CS(+)@PC(–))	**GCE**/CS@PC	metronidazol i metribuzin	DPV
CS(+); CS(–) (SCS)	CD	nakapavanje	GCE	homogenizacija CS(+)@SCS(–)@CD na GCE	**GCE**/CS@SCS and **GCE**/CS@SCS@CD	atenolol	DPV
PDADMAC (+); CS	PDMDAAC@ CS	Sekvencijalno nakapavanje	GCE	Sekvencijalno nakapavanje PDADMAC(+) i CS(–) na GCE	**GCE**/PDADMAC@CS	nitriti	DPV
PAA(+); SDS (–)	SDS@PAA	nakapavanje	SPCE	Nakapavanje suspenzija o PAA(+) i SDS(–)	**SPCE**/SDS@PAA	ksantat	IMP

PAH(+)	PAH	nakapavanje	SPCE	drop-casting of PAH(+) on oxidized SPCE	**SPCE**/PAH	NADH	DPV
PDDA(+)	PDDA	nakapavanje	GCE	Nakapavanje PDDA(+)	**GCE** prekrivena s PDDA	urična i askorbinska kiselina	DPV
PAA(+); HPA (+)	HPA	nakapavanje	SPCE	nakapavanje PAA(+) ili HPA(+) na SPCE	**SPCE**/PAA ili HPA	aldehidi	CV
PBI-BA(–)	poly[N-(1-one-butyric acid) benzimidazole] (PBI-BA)	nakapavanje	Au	nakapavanje PBI-BA(–) ili PBI-BA(–) (PBI-BA(–)@ graphene) na Au	**Au**/PBI-BA ili grafen@PBI-BA	H_2O_2	AMP
PAH(+)	ssDNA	nakapavanje	pSi-SiO_2	nakapavanje PAH(+) i imobilizacija ssDNA(–)	**chip**/PAH/ssDNA	cDNA	IMP

Prirodni polielektroliti, hitozan i pektin korišteni su u pripremi polielektrolitnih kompleksa. Pripremljena vodena disperzija PEC primijenjena je na staklenoj ugljikovoj elektrodi GCE metodom nakapavanja i korištena je za određivanje antibiotskog lijeka i herbicida, metronidazola i metribuzina. Pojačana elektrokatalitička aktivnost, u odnosu na ne prekrivenu staklenu ugljičnu elektrodu GCE, pripisana je stehiometrijskoj kombinaciji polielektrolita koja može dovesti do pojačane elektrokatatalitičke aktivnosti; elektrostatička interakcija nitro, iminskih i karboksilnih skupina prisutnih u analima i protonirane amino skupine u hitozanu; vezanje vodika između PEC i analita; velika površina i bubrenje svojstva su koja mogu izazvati apsorpciju analita [21]. .

Također, hitozan se može koristiti za prepoznavanje enantioselektivnog lijeka zbog kiralnih svojstava njegove površine. No, njegova nestabilnost i topljivost u vodi ne dopušta da se koristi kao osjetilni element. Za poboljšanje fizičkih svojstava osjetilnog sloja, hitozan se može složiti s različitim vrstama. Tako se za pripremu polielektrolitnog kompleksa hitozana koristi sulfonirani hitozan i ciklodekstrin. Pripremljena elektroda primijenjena je za voltametrijsko određivanje enantiomera atenolola. Atenolol je najvažniji i najpropisivaniji beta blokator, sinonim cijele skupine. Bio je specifično razvijen radi dobivanja posebnog beta blokatora, koristi se u liječenju kardiovaskularnih bolesti [22].

Za poboljšanje analitičkog signala u voltametrijskom određivanju nitrita korištena je staklena ugljkova elektroda (GCE) prekrivena slojem poli(dialildimetilamonijeva klorida) (PDMDAAC). Sloj koji sadrži poli(dialildimetilamonijev klorid) (PDMDAAC), dobiven drop- casting metodom, poboljšao je predkoncentriranje analita i povećao selektivnost. Osjetljivost poli(dialildimetilamonijeva klorida) poboljšana je stvaranjem celuloznog sulfata koji sadrži polielektrolitni kompleks (PEC) [23].

Za impedimetrijsko određivanje etil- ksantat korištene su tiskane elektrode, modificirane ulijevanjem polimera na bazi poli(akrilamida) (PAA) i površinski aktivnog sredstva (SDS) [24]. Metoda se temelji na mjerenju otpora prijenosa naboja. Primjena anodnog potencijala prije mjerenja impedancije pokrenula je oksidaciju ksantana do diksantogena, sprečavajući izmjenu elektrona redoks sonde (sustav fero/ feri cijanida) na radnoj elektrodi, što rezultira povećanjem otpora prijenosa naboja. Elektrostatička interakcija između poli(alilamin hidroklorida) (PAH) i nikotinamid adenin dinukleotida (NADH) korištena je za akumulaciju NADH na površini

modificirane elektrode, nakon čega je oksidacija NADH izvedena diferencijalnom pulsnom voltametrijom. Kao radna elektroda korištena je elektroda tiskanog zaslona (SPCE) [25].

Također, prisutnost polielektrolita u otopini uzorka, tijekom elektrokemijskog određivanja, može osigurati povećanje koncentracije analita u blizini površine elektrode putem elektrostatičkih privlačenja. Ovaj princip korišten je pri utvrđivanju mokraćne i askorbinske kiselina pomoću staklene ugljikove elektrode (GCE). Plinski senzor za formaldehid modificiran je hidrazinijevim poliakrilatom (HPA). HPA se sa svojim akumulacijskim mogućnostima i mogućnošću derivatizacije, na temelju reakcije uključene u hidrazin, može primijeniti u voltametrijskom određivanju formaldehida [26].

Sintetiziran je karboksilirani poli[N- (l-on-maslačna kiselina) benzimidazol] (PBI-BA) kako bi se razvili senzori za određivanje vodikovog peroksida. Ovaj princip osjetilnog sloja vodikovog peroksida bez enzima zasnovan je na oksidaciji imina (prisutnih u kralježnici polielektrolita) perkarboksilnom kiselinom. Analitički signal proizlazi iz elektrokemijske redukcije produkata oksidacije imina. Korišten je kompozit izrađen od reduciranog grafenovog oksida (rGO) da bi se osigurala vrhunska vodljivost i povećana površina i polielektrolit za modifikaciju zlatne elektrode [27].

2.5. Ostale metode uključene u primjenu polielektrolita u građu senzora

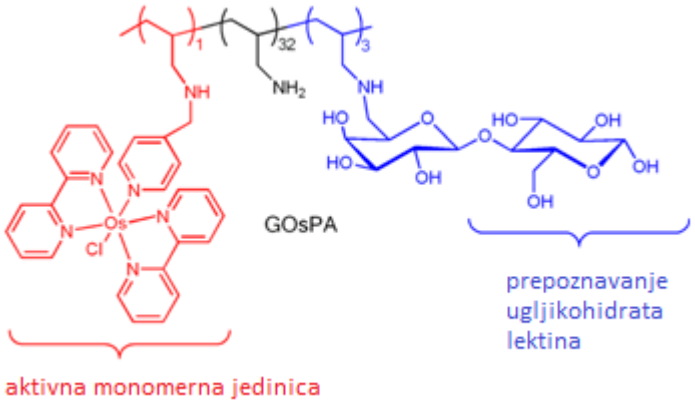
2.5.1. ″Electrospinning″ i spin- coating polielektrolita na radnu elektrodu

PE se također mogu nanijeti na površinu elektrode ″electrospinningom″ (elektro-centrifugiranjem) kako bi se dobio sloj odgovarajuće debljine za imobilizaciju različitih senzorskih materijala. Također, dobivena polielektrolitna vlakna mogu poboljšati selektivnost senzora, jer njihova struktura djeluje kao membrana koja je selektivna za odgovarajuću veličinu. Ovaj pristup za razvoj elektrokemijskog senzornog sustava prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. Ostale metode uključene u primjenu polielektrolita u građu senzora- ″electrospinning″ i spin- coating polielektrolita na radnu elektrodu

Korišteni PE	Osjetilni element	Metoda modifikacije	elektroda	Postupak modifikacije	Građa senzora	analit	anal. metoda
Umreženi i kvarterizirani QC-P4VP(+)	AgNPs	electro spining/ umakanje	Au	"Electrospinning" P4PVP; Umrežavanje i kvartelizacija DBB da se dobije QC-P4VP(+); umakanje u Ag^+ koji se reducira pomoću UV zraka	**Au**/QC-P4VP@AgNPs	vlaga	IMP
PAH(+)	PA6@PAH(+) @MWCNTs	umakanje	ITO	"electrospinning" PA6 i PAH(+) na ITO;	**ITO**/PA6@PAH@MWCNTs	dopamin	DPV
PAA(+) SDS(–)	HRP	"spin-coating"	Si prekriven sa Pd, Ti, Au	"spin-coated" $Os(bpy)_2$ (GOsPA) pomiješan sa SDS(–) na elektrodi; zatim stvaranje proteina Con A, Os-Con A; i imobilizacija HRP	**Au**/GOsPA-SDS/ Con A or Os-Con A/HRP	H_2O_2	CV; AMP

Kompozit od umreženih i kvaterniziranih kationskih polielektrolitnih nanovlakana poli(4-vinil piridin) obloženih nanočesticama srebra služi za izradu impedimetrijskih senzora osjetljivih na vlagu i plin [28]. Poli (4-vinil piridin) (P4VP) je stavljen na zlatnu elektrodu ″electrospinningom″, nakon čega je izvršena kvartilizacija. Otkriveno je da ″electrospinning″ uvelike utječe na morfologiju i osjetilna svojstva nano vlakana. Pripremljena nano-vlakna su prekrivena nanočesticama srebra (AgNP-om), kako bi se smanjila impedancija i utjecaj hidrofilnosti pripremljenog kompozita.



Slika 4. Redoks- aktivni glikopolielektrolit (GOsPA) [28]

2.5.2. Polielektroliti u izgradnji reporterskih sondi i nanosondi

Budući da polielektroliti imaju sposobnost stabilizacije u pripremi raznih vrsta nanočestica oni mogu mijenjati naboj pripremljenih nanočestica. Tj. često se koriste u pripremi i funkcionalizaciji nanočestica. Ovi funkcionalizirani nanomaterijali mogu se upotrijebiti kao markeri pojačanja u određenim vrstama elektrokemijskih senzora (npr. Reporterskih sondi, nanosondi itd.). U Tablici 5 prikazana je primjena polielektrolita u ovom kontekstu.

.

3. ZAKLJUČAK

Polielektroliti se često koriste u metodama nakapavanja i umakanja za modificiranje površina elektroda zahvaljujući njihovoj sposobnosti da zahvaćaju različite vrste sa osjetljivim/ posredničkim/ pretvaračkim svojstvima. Učinci ovih materijala mogu značajno poboljšati analitička svojstva senzora što dovodi do razvoja različitih osjetilnih kompozitnih materijala. Uz to, polielektroliti i polielektrolitni komplesi mogu se koristiti kao osjetilni slojevi.

Ostala specifična svojstva polielektrolita odnose se na pojačavanje prijenosa elektrona ili vodljivog mosta između osjetilnog sloja i podloge elektrode zbog prisutnosti aromatskih prstenova u polielektrolitima. Poboljšavaju svojstva prianjanja između nanočestica i elektrode te stabiliziraju enzime i nukleinske kiseline zajedno s velikim opterećenjem i poboljšanom aktivnošću. Njihova uloga kao ljepila između posredničkih materijala (npr. medijatora prijenosa elektrona) i pretvarača (npr. ugljični nanomaterijali) dovodi do uvođenja nekih kemijski reaktivnih skupina na površinu elektrode s potencijalom za daljnje kovalentno ili elektrostatičko povezivanje. Imaju redukcijska svojstva u pripremi metalnih nanočestica, uklanjanju smetnji (istog naboja) elektrostatičkim odbijanjem i povećanje nakupljanja analita u blizini ili na površini elektrode zbog elektrostatičkih interakcija. Svi navodi dovode do poboljšanja osjetljivosti senzora.

4. KRATICE

PE polielektroliti:

MP karboksimetilpululan;

CNCC karboksilirana nanokristalna celuloza;

CS hitozan;

HA humska kiselina;

PAA(+) poli(akrilamid);

PAA poli(akrilna kiselina);

PADA poli[akrilamid- co- (dialildimetilamonijev klorid)];

PAH poli(alilamin hidroklorid);

PAM poliakrilamid;

PAMAM poli(amidoamin) dendrimer;

PAS natrijev poli(anetol sulfonat);

PC pektin;

PDADMAC poli(dialildimetilamonijev klorid);

PDDA poli(dialildimetilamonijev klorid);

PEI poli(etilimin)

PHD poli (hidroksietil metakrilat- poli[2- (dimetilamino)etil metakrilat)];

PVP poli(vinil pirolidon);

PVS poli(vinil sulfat);

SCS sulfonirani hitozan;

SiPyCl 3-n-propilpiridin klorid silseskvioksan

Nanomaterijali ugljika:

CNS ugljikova nanosfera;

CNO ugljikovi nano- lučice;

ErGO elektrokemijski reduciran grafenov oksid;

GO grafenov oksid;

MWCNTs višezidne ugljikove nanocjevčice;

rGO reducirani grafenov oksid;

SWCNTs jednozidne ugljikove nanocjevčice.

DNA:

cDNA komplementarna DNA;

ssDNA jednolančana DNA

Enzimi:

AChE acetilkolin esteraza;

ChOx kolin esteraza;

HRP peroksidaza hrena;

GOx glukoza oksidaza;

LOx laktat oksidaza;

SOD sarkozin oksidaza.

Elektrode:

FET tranzistor s efektom polja;

FTO kositrov oksid s fluorom;

GCE staklena ugljikova elektroda;

IDE planarno isprepletena elektroda;

ITO indij-kositrov oksid;

SPAu elektroda tiskanog zaslona;

SPCE ugljikova elektroda tiskanog zaslona;

Ostalo:

APTES 3- aminopropil-trietoksisilan;

BSA albumin goveđeg seruma;

CD ciklodekstrin;

GTH glutaraldehid;

MB metilen plava;

MG metilen zelena;

MPA merkaptopropanska kiselina;

PANI polianilin;

PB berlinsko modrilo;

PEDOT poli(3,4-etilendioksitiofen);

PSA polistiren- co-akrilna kiselina;

SDS natrijev dodecil sulfat;

S-PEDOT sulfonirani poli(3,4-etilendioksitiofen);

TEOS tetraetil ortosilikat

Elektroanalitičke metode:

AMP amperometrija;

CV kružna voltametrija;

DPASV diferencijalna pulsna voltametrija anodnog otapanja;

DPVdiferencijalna pulsna voltametrija

EIS elektrokemijska impedancijska spektroskopija;

IMP impedancija;

LSV linearna zamašna voltametrija;

POT potenciometrija;

SWV valna voltametrija

5. LITERATURA

[1] Scheuing, D. Size exclusion chromatography of polyelectrolytes in dimethylformamide. *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 29, 2819-2828. DOI: 10.1002/app.1984.070290912

[2] Cohen Stuart, M.; de Vries R.; Lykema, H. Polyelectrolytes. In *Fundamentals of Interface and Colloid Science,* 1st ed; Lyklema, J; Academic Press: Camridge, Massachusetts, USA, Volume 5, pp-2.1-2.84

[3] Chatterjee, S.; Yadav, D.; Ghosh, S.; Khan, A. Study of interaction between two oppositely charged polyelectrolytes and formation of polyelectrolyte complexes. *J. Polym. Sci.* Part A: Polymer Chemistry 1989, 27, 3855-3863. DOI: 10.1002/pola.1989.080271125

[4] Fares, H.; Wang, Q.; Yang, M.; Schlenoff, J. Swelling and Inflation in Polyelectrolyte Complexes. *Macromolecules* **2018,** 52, 610-619. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01838

[5] Nguyen, T.; Belbekhouche, S.; Dubot, P.; Carbonnier, B.; Grande, D. From the functionalization of polyelectrolytes to the development of a versatile approach to the synthesis of polyelectrolyte multilayer films with enhanced stability. *J. Mater.Chem.A* **2017**, 5, 24472-24483. DOI: 10.1039/C7TA06855G

[6] Izumrudov, V.; Mussabayeva, B.; Murzagulova, K. Polyelectrolyte multilayers: preparation and applications. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, 87, 192-200. 10.1070/RCR4767

[7] Jeong, J.; Woo, S.; Le, V.; Choi, H.; Woo, H. Combination of conjugated polyelectrolytes and biomolecules: A new optical platform for highly sensitive and selective chemo- and biosensors. *Macromol. Res.* **2014**, 22, 461-473. DOI: 10.1007/s13233-014-2080-3

[8] Gao, Y.; Wang, L.; Zhang, Y.; Zou, L.; Li, G.; Ye, B. Highly sensitive determination of gallic acid based on a Pt nanoparticle decorated polyelectrolyte-functionalized graphene modified electrode. *Anal. Methods* **2016**, 8, 8474-8482. DOI: 10.1039/C6AY02583H

[9] Gao, Y.; Wang, L.; Zhang, Y.; Zou, L.; Li, G.; Ye, B. Electrochemical behavior of amaranth and its sensitive determination based on Pd-doped polyelectrolyte functionalized graphene modified electrode. *Talanta* **2017**, 168, 146-151. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.03.035

[10] Jiang, Z.; Shangguan, Y.; Zheng, Q. Ferrocene-Modified Polyelectrolyte Film-Coated Electrode and Its Application in Glucose Detection. *Polymers* **2019**, 11, 551. DOI: 10.3390/polym11030551

[11] Wang, T.; Liu, J.; Ren, J.; Wang, J.; Wang, E. Mimetic biomembrane–AuNPs–graphene hybrid as matrix for enzyme immobilization and bioelectrocatalysis study. *Talanta* **2015**, 143, 438-441. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.05.022

[12] Chen, H.; Hua, M.; Liu, Y.; Yang, H.; Tsai, R. Preparation of water-dispersible poly[aniline-co-sodium N-(1-one-butyric acid) aniline]–zinc oxide nanocomposite for utilization in an electrochemical sensor. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13252-13259. DOI: 10.1039/c2jm30775h

[13] Pang, X.; Imin, P.; Zhitomirsky, I.; Adronov, A. Conjugated polyelectrolyte complexes with single-walled carbon nanotubes for amperometric detection of glucose with inherent anti-interference properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9147-9154. DOI: 10.1039/c2jm16750f

[14] Wang, Y.; Zhang, S.; Du, D.; Shao, Y.; Li, Z.; Wang, J.; et al. Self-assembly of acetylcholinesterase on a gold nanoparticles–graphene nanosheet hybrid for organophosphate pesticide detection using polyelectrolyte as a linker. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5319-5325. DOI: 10.1039/c0jm03441j

[15] Gaviglio, C.; Battaglini, F. Hydrogen peroxide detection under physiological conditions by Prussian blue stabilized using a polyelectrolyte–surfactant complex matrix. *Sens. Actuators, B* **2013**, 182, 53-57. DOI: 10.1016/j.snb.2013.02.081

[16] Cortez, M.; González, G.; Battaglini, F. An Electroactive Versatile Matrix for the Construction of Sensors. *Electroanalysis* **2010,** 23, 156-160. DOI: 10.1002/elan.201000451

[17] Yu, Y.; Yang, Y.; Gu, H.; Zhou, T. Shi, G. Size-tunable Pt nanoparticles assembled on functionalized ordered mesoporous carbon for the simultaneous and on-line detection of glucose and L-lactate in brain microdialysate. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 41, 511-518. DOI: 10.1016/j.bios.2012.09.055

[18] Liu, S.; Lai, G.; Zhang, H.; Yu, A. Amperometric aptasensing of chloramphenicol at a glassy carbon electrode modified with a nanocomposite consisting of graphene and silver nanoparticles. *Microchim. Acta* **2017**, 184, 1445-1451. DOI: 10.1007/s00604-017-2138-y

[19] Wang, Z.; Xia, J.; Guo, X., Xia, Y.; Yao, S.; Zhang, F.; et al. Platinum/graphene functionalized by PDDA as a novel enzyme carrier for hydrogen peroxide biosensor. *Anal. Methods* **2013**, 5, 483-488. DOI: 10.1039/c2ay25930c

[20] Sun, H.; Jiang, Z.; Wang, H.; Zhao, H. Highly sensitive detection of peptide hormone prolactin using gold nanoparticles-graphene nanocomposite modified electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 9714-9724.

[21] Ranganathan, P.; Mutharani, B.; Chen, S.; Sireesha, P. Biocompatible chitosan-pectin polyelectrolyte complex for simultaneous electrochemical determination of metronidazole and metribuzin. *Carbohydr. Polym.* **2019**, 214, 317-327. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.053

[22] Zilberg, R.; Maistrenko, V.; Kabirova, L.; Dubrovsky, D. Selective voltammetric sensors based on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with

cyclodextrins for the recognition and determination of atenolol enantiomers. *Anal. Methods* **2018**, 10, 1886-1894. DOI: 10.1039/C8AY00403J

[23] Ning, J., Luo, X., Wang, M.; Li, J., Liu, D.; Rong, H.; et al. Ultrasensitive Electrochemical Sensor Based on Polyelectrolyte Composite Film Decorated Glassy Carbon Electrode for Detection of Nitrite in Curing Food at Sub-Micromolar Level. *Molecules* **2018**, 23, 2580. DOI: 10.3390/molecules23102580

[24] Pedre, I.; Battaglini, F.; González, G. Disposable Electrochemical Sensor for Rapid Determination of Ethyl Xanthate in the Mining Industry. *Electroanalysis* **2018**, 30, 2589-2596. DOI: 10.1002/elan.201800419

[25] Rotariu, L.; Istrate, O.; Bala, C. Poly(allylamine hydrochloride) modified screen-printed carbon electrode for sensitive and selective detection of NADH. *Sens. Actuators, B* **2014**, 191, 491-497. DOI: 10.1016/j.snb.2013.09.077

[26] Prakash, S.; Chakrabarty, T.; Michael Rajesh, A.; Shahi, V. Investigation of polyelectrolyte for electrochemical detection of uric acid in presence of ascorbic acid. *Measurement* **2012**, 45, 500-506. DOI: 10.1016/j.measurement.2011.10.022

[27] Hua, M.; Chen, H.; Tsai, R.; Leu, Y.; Liu, Y.; Lai J. Synthesis and characterization of carboxylated polybenzimidazole and its use as a highly sensitive and selective enzyme-free H_2O_2 sensor. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7254-7262. DOI: 10.1039/c0jm04119j

[28] Li, Y.; Jiao, M.; Zhao, H.; Yang, M. Humidity sensing properties of the composite of electrospun crosslinked polyelectrolyte nanofibers decorated with Ag nanoparticles. *Sens. Actuators, B* **2018**, 273, 133-142. DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.009