

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E47398



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าแบบใหม่สำหรับการตรวจหาโลหะปริมาณน้อย

นายสมปอง ทองงามดี

กันยายน 2553



สัญญาเลขที่ MRG5180280

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าแบบใหม่สำหรับการตรวจหาโลหะปริมาณน้อย



นายสมปอง ทองงามดี

โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5180280

ชื่อโครงการ : เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าแบบใหม่สำหรับการตรวจหาโลหะปริมาณน้อย

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : นายสมปอง ทองงามดี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

อีเมลล์ : sthongng@npru.ac.th, sthongng@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

บทคัดย่อ

47398

เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้ากำลังจะมีบทบาทมากทางด้านเซนเซอร์ เพราะเทคนิคนี้ นอกจากจะประยุกต์ใช้กับเซนเซอร์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์สารได้โดยตรงในแหล่งสารตัวอย่าง โดยไม่ต้องมีการนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการแล้ว ยังสามารถประยุกต์ใช้ทำให้เซนเซอร์มีขนาดเล็ก กะทัดรัด มีความไวและจำเพาะในการตรวจวัด งานวิจัยนี้ เป็นการแสวงหาขั้วไฟฟ้าใหม่ที่ไม่ใช่ปรอท มาพัฒนาเป็นเซนเซอร์ พบว่าขั้วไฟฟ้าบิสมัทซึ่งเป็นโลหะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เมื่อเคลือบบนเส้นใยคาร์บอน สามารถตรวจวิเคราะห์หาโลหะปริมาณน้อย ๆ ได้ โดยใช้เทคนิคแอดซอร์ฟิฟลทริฟฟิงโวลแทมเมทรีมาประยุกต์ร่วม วิธีการใหม่นี้ทำได้โดยการทำให้เกิดการสะสมของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่ขั้วบิสมัท หลังจากนั้นใช้คลื่นสแควร์เวฟสแกนไปที่ขั้วบิสมัททางด้านศักย์ไฟฟ้าลบ ทำให้โลหะหลุดออกจากขั้วเพื่อตรวจหาปริมาณ ปรากฏว่าการวิเคราะห์ได้ผลดีเทียบเท่ากับการใช้ขั้วไฟฟ้าปรอท ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่เป็นอันตรายและนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมานาน จากการวิเคราะห์หาโลหะเบริลเลียมซึ่งเป็นโลหะที่เป็นพิษ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเบริลเลียมกับอาร์เซนนาโซ-III สามารถทำให้เกิดการสะสมบนขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่เคลือบอยู่บนเส้นใยคาร์บอนได้ ในสถานะสารละลายบัฟเฟอร์ของแอมโมเนียมเข้มข้น 0.05 โมลาร์ พีเอช 9.7 ความเข้มข้นของอาร์เซนนาโซ-III ที่ 10 ไมโครโมลาร์ ศักย์ไฟฟ้าของการสะสม 0.00 โวลต์ เมื่อวัดเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ การตอบสนองการวิเคราะห์เบริลเลียมช่วงที่เป็นเส้นตรงเมื่อมีการสะสมของเบริลเลียมนาน 60 วินาที อยู่ที่ 10-50 ไมโครกรัมต่อลิตร ขอบเขตต่ำสุดของการวิเคราะห์อยู่ที่ 0.25 ไมโครกรัมต่อลิตร ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าโดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าผ่านลงไปนาน 15 วินาที ตรวจสอบความคงทนของขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยตรวจวัดเบริลเลียมที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ซ้ำ 40 ครั้ง ในช่วงเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีความเที่ยงเบนมาตรฐานของการตรวจวัดต่ำมาก อยู่ที่ร้อยละ 3.9 ดังนั้นขั้วไฟฟ้าบิสมัท สามารถใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดโลหะปริมาณน้อย ๆ ทดแทนขั้วไฟฟ้าปรอทได้เป็นอย่างดี การ

47398

ประยุกต์ใช้ตรวจวัดโลหะในแหล่งน้ำธรรมชาติได้ผลดีเช่นกัน ผลการวิจัยนี้ ชี้ให้เห็นถึงแนวทางที่จะเคลือบ
ขั้วไฟฟ้าบิสมัทบนแผ่นสกรีนพริ้นต์ เพื่อทำเป็นเซนเซอร์ในโอกาสต่อไป

คำหลัก : เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า, สทริพพิง โวลแทมเมตรี, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางบิสมัท, เบริลเลียม

Abstract

Project Code : MRG5180280

Project Title : Novel Electrochemical Sensors for Ultratrace Metal Detection

Investigator : Mr. Sompong Thongngamdee Nakhon Pathom Rajabhat University

E-mail Address : sthongng@npru.ac.th, sthongng@yahoo.com

Project Period : 2 years

E 47398

Electrochemical sensing devices have a major impact upon the monitoring of pollutants by allowing the instrument to be taken to the sample rather than bringing the sample to the laboratory. The advancement in miniaturization technology has led to the development of sensitive and selective electrochemical devices for field based and in situ monitoring. Efforts have been focused on the development of bismuth coated carbon electrode for the sensitive adsorptive stripping voltammetric determination of trace metals. A submersible electrode assembly for the real time monitoring of the metals in natural waters has been developed. The new protocol is based on the accumulation of the metal-ligand complex at a preplated bismuth film electrode, followed by a negatively sweeping square wave voltammetric waveform. The resulting performance is examined and compares well with mercury film electrodes. The favorable performance obtained at bismuth electrodes coupled with the negligible toxicity of bismuth makes them extremely attractive for developing the bismuth based submersible sensors for continuous in-situ environmental and industrial monitoring of trace metals. A sensitive adsorptive stripping voltammetric protocol for measuring trace beryllium, for example, in which the preconcentration is achieved by adsorption of the beryllium–arsenazo-III complex at a preplated bismuth-coated carbon fiber electrode, is described. Optimal conditions were found to be a 0.05 M ammonium buffer (pH 9.7) containing 10 μM arsenazo-III, an accumulation potential of 0.0 V (versus Ag/AgCl). The new procedure obviates the need for toxic mercury film electrodes used in early stripping protocols for beryllium. A linear response is observed over the 10–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ concentration range (60 s accumulation), along with a detection limit of 0.25 $\mu\text{g l}^{-1}$ beryllium. A 15-s electrochemical cleaning enables the same bismuth film to be used for a prolonged operation. High stability is thus indicated from the reproducible response of a 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ beryllium solution ($n = 40$; RSD = 3.9%) over a 2-h operation. Applicability to a ground water

E 47398

sample is illustrated. The attractive behavior of the new sensor holds great promise for on-site environmental and industrial monitoring of beryllium. Preliminary data in this direction using bismuth-coated screen-printed electrodes are encouraging.

Keywords : electrochemical sensors, stripping voltammetry, bismuth film electrodes, beryllium

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support from the Thailand Research Fund (TRF), the Research and Development Institute (RDI) of Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU) and other funding agencies is gratefully acknowledged.

I wish to thank Assistant Professor Dr. Duangjai Nacapricha, my research advisor, at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, for her encouragement and guidance in exploring interesting and challenging projects. She has been helpful in providing timely advice and willing to share her knowledge through great discussions and suggestions. Useful discussions with Professor Dr. Joseph Wang at the Center for Bioelectronics and Biosensors, the Biodesign Institute, Arizona State University, Arizona, USA, are gratefully acknowledged.

The help and support of colleagues and friends from Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University will always be remembered.

Sompong Thongngamdee

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support from the Thailand Research Fund (TRF), the Research and Development Institute (RDI) of Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU) and other funding agencies is gratefully acknowledged.

I wish to thank Assistant Professor Dr. Duangjai Nacapricha, my research advisor, at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, for her encouragement and guidance in exploring interesting and challenging projects. She has been helpful in providing timely advice and willing to share her knowledge through great discussions and suggestions. Useful discussions with Professor Dr. Joseph Wang at the Center for Bioelectronics and Biosensors, the Biodesign Institute, Arizona State University, Arizona, USA, are gratefully acknowledged.

The help and support of colleagues and friends from Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University will always be remembered.

Sompong Thongngamdee

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

A major thrust of the green chemistry research activity is the development of new analytical methodologies. New analytical tools are needed for real-time industrial process monitoring and for preventing the formation of hazardous materials. The development of 'greener' analytical protocols and devices, with negligible waste generation or non-toxic materials is another major goal of green analytical chemistry. The unique features of electrochemical monitoring systems make them particularly attractive for addressing industrial and environmental problems and the challenges of green chemistry. In particular, the new generation of miniaturized electrochemical analyzers offers tremendous potential for obtaining the analytical information in a faster, simpler, and cheaper manner compared to traditional laboratory-based instruments. Also the traditional lab-based atomic absorption spectroscopic techniques are not amenable for on-site metal testing. Among the various trace metal techniques, electrochemical stripping analysis is the most likely candidate to meet the requirements of decentralized metal analysis. The technique combines the advantages of remarkable sensitivity, portability/miniaturization, multi-element capability, low cost, and minimal power requirements. The remarkable sensitivity of stripping analysis is attributed to the combination of an effective preconcentration step with advanced measurement procedures that generates an extremely favorable signal-to-background ratio. Four to six trace metals can thus be measured simultaneously in diverse environmental matrices. Such characteristics have prompted the adaptation of stripping voltammetry for decentralized metal testing.

Proper choice of the working electrode is crucial for the success of the stripping operation. Two basic electrode systems, the mercury film electrode (MFE) and hanging mercury electrode (HMDE), have gained wide acceptance in the development of anodic stripping voltammetry (ASV). In most cases, a glassy carbon electrode, iridium microdisks, or a carbon fiber one are used to support the mercury film. While these small-volume mercury electrodes offer an attractive stripping performance, new alternative electrode materials are urgently desired for addressing growing concerns regarding the toxicity, handling, and disposal of mercury. Future regulations and occupational health considerations may severely limit (or ban) the use of mercury as an electrode material. New alternative electrode materials with a similar performance are highly desired, particularly for meeting the growing demands for on-site environmental analysis. Different bare carbon, gold, or iridium electrodes have been used as possible alternatives to mercury. While offering useful signals for several metals, the overall performance of these non-mercury electrodes has not

approached that of mercury ones, due to a low cathodic potential limit, multiple and/or distorted peaks, or large background contributions. A wide range of ligand- or ion-exchanger modified (preconcentrating) electrodes have also been developed, but their overall sensitivity and reproducibility has not been satisfactory for routine measurements of trace metals. Despite of these intensive efforts, a truly competitive alternative stripping electrode has not emerged, and no major breakthroughs have been reported. A major challenge for deploying electrochemical devices for routine water analysis will thus be the development of effective non-mercury working electrodes for high performance stripping analysis.

This research seeks the development and characterization of new electrochemical sensors for on-site monitoring priority inorganic contaminants (particularly lead and cadmium) in drinking and natural waters. Unfortunately, the technique has traditionally relied on the use of toxic mercury electrodes. Despite of intensive research efforts and growing concerns on the use of mercury, a ‘non-mercury’ stripping electrode, truly competitive to mercury ones, has not emerged. The proposed research aims at gaining such insights into the behavior of the new non-mercury stripping electrodes, and for using the new knowledge for optimizing the preparation and operation the non-mercury based metal-sensing devices. We will thus critically assess the analytical ‘figures of merit’ of the ‘mercury-free’ stripping sensors. We will also develop an easy-to-use hand-held analyzer, compatible with the new disposable non-mercury electrodes, and will extensively test the integrated microsystem with relevant water samples. The effort would thus lead to the emergence of reliable alternative (‘non-mercury’) sensing electrodes that would have a major impact upon the monitoring of inorganic contaminants in drinking and natural waters and upon the management of water supplies, in general.

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 To explore the non-mercury sensors for ultratrace metal detection
- 2.2 To optimize the preparation and operation of the mercury-free based devices

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 Exploration of the non-mercury sensing elements

The selection of non-mercury sensing elements for ultratrace metals detection is critical to obtain the reliable monitoring of metal contaminant. Therefore, various sensing elements such as bare carbon (in various form of glassy carbon, carbon fiber, carbon paste, carbon graphite rod, boron doped diamond), gold, Iridium, silver and bismuth, will be examined and compared for their voltammetric signal, background current and overall signal-to-background characteristics.

3.2 Electrochemical characterization of the non-mercury sensors

Various voltammetric waveforms can be used to produce the current-potential voltammetric profiles. These differ mainly in the excitation waveform and, hence, yield different signal-to-noise characteristics. The responses of the non-mercury based sensors using linear sweep stripping voltammetry, differential pulse stripping voltammetry and square-wave stripping voltammetry will be compared. The most favorable performance characteristics with the lowest detection limits will be chosen.

3.3 Optimization of the sensor preparation and operation

The parameters for various voltammetric waveforms, such as potential window, initial potential, final potential, step potential, frequency, amplitude etc., will be optimized for new non-mercury based sensors. The best performance characteristics will be used for preparation and operation of the sensors.

3.4 Evaluation of the overall analytical performance of sensors

Analytical 'Figures of Merit'. Following the optimization of the preparation conditions and analytical protocol, we will assess the overall analytical performance. Performance characteristics, including reproducibility, dynamic range, signal/ background characteristics (i.e., detection limits), short-term stability and useful lifetime, renewability will be carefully examined, and the analytical 'figures of merit' will be established.

3.5 Development of a dedicated hand-held analyzer

The operation of the non-mercury sensors will be combined with a miniaturized (pocket-size), user-friendly, battery-operated metal analyzer. We will develop the dedicated hardware and software for such compact unit. The meter will thus consist of a proper potential control, waveform generator, a single computer board, and a display. A new software will be developed for controlling the entire sequence of events (of the deposition/stripping/cleaning cycle), and for a 'smart' data processing (including noise filtration, data smoothing, peak location and integration, and one-point calibration in connection to the 'built-in' non-mercury internal standard). Such signal processing will ensure a high-quality response.

3.6 Extensive testing and validation

The new hand-held meter will undergo extensive testing with a wide range of simulated and real drinking and natural water samples. We will critically assess the precision and accuracy at different levels of metals, will calculate the %recovery and compare the data with those of centralized atomic absorption spectroscopy. Relevant reference materials will also be employed. Appropriate replicates, spikes, standards, calibrations, and recoveries will be employed. Matrix effects will be assessed by comparing the results of simulated and real water samples.

Validation is an important step in the development and acceptance of new analytical devices. The new stripping sensor will be carefully validated. The accuracy of the results will be verified and critically validated by extensive correlation to established EPA reference protocols for the individual metal contaminants, and in connection to relevant reference materials. Proper quality control (QC) and assurance (QA) will be carried out. All measurements will be made so that the results are representative of the water matrix (in connection to a proper sampling and storage). Assessment of the measurement data will rely upon established statistical protocols. Methods used for collecting and assessing the data will be clearly documented. Proper attention will be given also the disposal of used reagents, and to all related safety issues.

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Novel Electrochemical Sensing Elements for Voltammetric Stripping Measurements of Ultratrace Metal

ชื่อวารสารที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Analytica Chimica Acta (impact factor = 2.894)

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Novel Electrochemical Sensors for Ultratrace Metal Detection

ชื่อวารสารที่สำคัญที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Analyst (impact factor = 3.198)

6. งบประมาณโครงการ (ตามระยะเวลาโครงการที่ได้เสนอรับทุน โดยงบประมาณไม่เกิน 240,000 บาท/ปี)

รายการ	งวดที่ 1 (บาท)	งวดที่ 2 (บาท)	รวม (บาท)
1. หมวดค่าตอบแทน			
ค่าตอบแทนผู้รับทุนวิจัย เดือนละ 10,000 บาท	120,000	120,000	240,000
2. หมวดค่าวัสดุ	89,000	80,000	169,000
2.1 ขั้วไฟฟ้า เช่น glassy carbon (GC), carbon fiber (CF), carbon paste (CP), boron doped diamond (BDD), platinum wire, Ag/AgCl, etc.	40,000	30,000	70,000
2.2 สารเคมี เช่น สารละลายมาตรฐานปรอท, บิทมัส, ตะกั่ว, แคดเมียม, etc.	20,000	20,000	40,000
2.3 สายไฟฟ้า และอุปกรณ์ในการสร้างเซนเซอร์	20,000	20,000	40,000
2.4 ค่าเพิ่มเอกสาร อุปกรณ์สำนักงาน	2,000	3,000	5,000
2.5 ค่าแผ่น CD และอุปกรณ์บันทึกข้อมูล	1,000	1,000	2,000
2.6 ค่าหมึกพิมพ์สำหรับเครื่องเลเซอร์	4,000	4,000	8,000
2.7 กระดาษ A4	2,000	2,000	4,000
3. หมวดค่าใช้สอย	16,000	25,000	41,000
3.1 ค่าถ่ายเอกสาร	4,000	4,500	8,500
3.2 ค่าเช่าเล่มรายงาน	2,000	2,000	4,000
3.3 ค่าจัดส่งไปรษณีย์	1,000	1,500	2,500

3.4 คำนำเสนอผลงานวิจัยและประชุมวิชาการใน ระดับประเทศ	-	7,000	7,000
3.5 คำน้ำมันเชื้อเพลิง	9,000	10,000	19,000
4. ค่าจ้าง	15,000	15,000	30,000
4.1 ค่าจ้างผู้ช่วยนักวิจัย	15,000	15,000	30,000
รวมทั้งสิ้น	240,000	240,000	480,000

เอกสารแนบหมายเลข 2

รายละเอียดโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าแบบใหม่สำหรับการตรวจหาโลหะปริมาณ
เล็กน้อย

(ภาษาอังกฤษ): Novel Electrochemical Sensors for Ultratrace Metal Detection

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย): นายสมปอง ทองงามดี

(ภาษาอังกฤษ): Mr. Sompong Thongngamdee

(ตำแหน่งวิชาการ): -

ระยะเวลาดำเนินการ : 2 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 20 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏ
นครปฐม 85 ถ. มาลัยแมน อ. เมือง จ. นครปฐม 73000

โทรศัพท์ 034-261065

085-2175799 (mobile)

โทรสาร 034-261065

e-mail sthongng@yahoo.com

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย) : นางดวงใจ นาคะปรีชา

(ภาษาอังกฤษ) : Mrs. Duangjai Nacapricha

(ตำแหน่งวิชาการ) : ผู้ช่วยศาสตราจารย์

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพฯ 10400

โทรศัพท์ 02-201-5120

081-830-3771 (mobile)

โทรสาร 02-354-7151

e-mail dnacapricha@gmail.com

ชื่ออธิการบดี

นายนิวัต กลิ่นงาม

เอกสารแนบหมายเลข 3

การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชีโครงการ:	MRG51-สมปอง ทองงามดี	
เลขที่บัญชี:	701-0-47148-7	
ธนาคาร :	ธนาคารกรุงไทย	
สาขา:	นครปฐม	
ผู้มีอำนาจสั่งจ่าย:	1. นายสมปอง ทองงามดี	(หัวหน้าโครงการ)
	2. นางสาวรุ่งทิwa ชิดทอง	(อาจารย์ในภาควิชา)
	3. นางธัญนันท์ ศรีพันลม	(อาจารย์ในภาควิชา)

LIST OF CONTENTS

	page
Abstract (in Thai)	ii
Abstract	iv
Acknowledgements	vi
Executive Summary	vii
Project Detail	xiv
Project Bank Account	xv
List of Contents	xvi
List of Tables	xviii
List of Figures	xviii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Environmental Monitoring	1
1.2 Monitoring of Heavy Metals	1
1.3 Electrochemical Sensor	2
1.4 Electroanalytical Methods	5
1.4.1 Electrode Reaction	5
1.4.2 Voltammetry	6
1.4.2.1 Cyclic Voltammetry (CV)	7
1.4.2.2 Stripping Voltammetry (SV)	10
1.4.2.2.1 Anodic Stripping Voltammetry	11
1.4.2.2.2 Cathodic Stripping Voltammetry	11
1.4.2.2.3 Adsorptive Stripping Voltammetry	12
1.4.2.2.4 Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry	15
1.5 Research Objectives	18
Chapter 2 Sensor Design	19
2.1 Design Criteria	19
2.2 Remote Carbon Fiber Based Electrochemical Sensor	20
2.2.1 Sensor Design	20
2.2.2 Reference Electrode	22
2.2.3 Counter/auxiliary Electrode	22
2.2.4 Working Electrode	22

2.3 NPRU Sensor Design	23
2.4 Bismuth Film Electrodes	25
2.4.1 Preparation of Bismuth Film Electrode	26
2.4.2 Performance of Bismuth Film Electrode	28
2.4.2.1 Potential Window	28
2.4.2.2 Stripping Modes	29
2.4.2.3 Applications of Bismuth Film Electrodes	29
2.4.2.4 Interferences on Bismuth Film Electrodes	30
Chapter 3 Sensor Optimization and Performance Characteristic	31
3.1 Sensor Optimization	31
3.1.1 Electrode Materials Optimization	31
3.1.2 Voltammetric Waveform Optimization	31
3.2 Performance Characteristics and Detection Limits	33
3.3 Stability and Carry Over	36
3.4 NPRU Sensor Performance	38
3.5 Concluding Remarks	39
Chapter 4 Sensor Testing and Validation	40
4.1 Introduction	40
4.2 Bismuth Film Sensor for Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements	41
4.2.1 Introduction	41
4.2.2 Materials and Methods	42
4.2.3 Results and Discussion	44
4.2.4 Conclusions	48
4.2.5 Acknowledgements	49
References	50
Research Output and Outcome	52
Appendix	56

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1	Criteria for the design and development of electrochemical sensors for environmental monitoring
	20

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1	Important aspects for choosing electrochemical sensors for environmental monitoring
	4
1.2	A typical potential-time excitation signal in CV
	7
1.3	A typical cyclic voltammogram showing reversible redox process
	8
1.4	A pathway for a typical electrode reaction related to an adsorption reaction
	14
1.5	Cyclic voltammograms of the Fe-BHA complex
	17
1.6	Effect of hydrogen peroxide on the Fe-BHA complex adsorptive voltammetry
	17
2.1	Schematic diagram of the remote <i>in-situ</i> carbon-fiber based probe
	21
2.2	The picture and schematic diagram of the <i>in-situ</i> carbon-fiber based submersible probe
	24
3.1	Response of the remote <i>in-situ</i> carbon-fiber probe
	32
3.2	Response of the remote <i>in-situ</i> carbon-fiber probe to the solution
	33
3.3	Voltammetric response of the remote carbon-fiber submersible probe for 5, 10, 15 ppm metal solution
	34
3.4	Voltammetric response of the remote carbon-fiber submersible probe for 5, 25, 50 ppm metal solution
	35
3.5	Voltammetric response of the remote carbon-fiber submersible probe comparing oxygenated and deoxygenated
	35
3.6	Calibration plot
	36
3.7	Response of the remote carbon-fiber submersible probe to the 15 repetitive measurements
	37
3.8	Square-wave voltammograms for background with the increasing levels of metal in 20 ppb steps
	38
3.9	Stability of 30 repetitive measurements for 3 ppm of metal solution
	39
4.1	Comparison of different stripping modes
	44

4.2	Effect of the pH	45
4.3	Adsorptive stripping square wave voltammograms for increasing levels of beryllium	47
4.4	Adsorptive stripping square-wave voltammograms for a seawater sample	48