

# 激光应用于玻碳电极表面的预处理\*

刘 斌<sup>①</sup> 徐金瑞<sup>①</sup> 黄妙良<sup>②</sup> 林建明<sup>②</sup>

(<sup>①</sup> 华侨大学应用化学系, 泉州 362011; <sup>②</sup> 华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

**摘要** 研究玻碳电极表面的激光预处理条件, 以及处理后电极的电化学性能。结果表明, 电极稳定性好, 并提高了测定的灵敏度。

**关键词** 电极处理, 激光, 玻碳电极

**分类号** O 646.5; TN 249

在电分析化学中, 固体电极预处理效果的好坏, 直接影响了电极的电化学测试性能。例如, 目前应用较多的机械抛光方法在处理玻碳圆盘电极时, 容易粘附聚四氟乙烯屑和其他杂质而影响测定的灵敏度; 其他的化学、物理等处理方法, 也同样存在一定缺陷。近年来, 利用激光对电极表面进行处理, 国外已有报道<sup>[1,2]</sup>, 而国内则开展较少<sup>[3]</sup>。激光对电极表面的照射, 产生了清洗的效果, 也导致电极的电化学测试性能的进一步改善。本文采用激光对玻碳电极表面进行预处理, 研究激光预处理的条件, 以及处理后的玻碳电极测定 Pb(Ⅰ) 的阳极溶出伏安曲线和循环伏安特性。电极的稳定性得到改善、测定 Pb(Ⅰ) 的灵敏度也有提高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Lexel 3500 型 Ar<sup>+</sup> 离子激光器( $\lambda=514.5\text{ nm}$ , 美国); MP-1 型电位溶出仪(山东电讯七厂); Pb(Ⅰ) 贮备液( $4.84\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。所用水均为二次重蒸馏水。

### 1.2 实验方法

先用 5#, 6# 金相砂纸把玻碳电极磨成镜面, 再分别于 1:1 HNO<sub>3</sub>、无水乙醇和二次水中超声波清洗, 然后按图 1 所示进行激光处理。其中, 激光光束直径(或激光功率密度)可根据玻碳电极面积大小, 通过聚焦透镜(或通过调整玻碳电极与聚焦透镜的距离)来控制。激光照射后, 再利用电位溶出仪测其电化学性能。

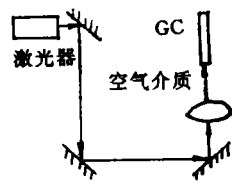


图1 激光照射示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光条件对玻碳电极表面处理的影响

2.1.1 脉冲时间的选择 在  $\lambda=514.5\text{ nm}$  及固定脉冲能量、光照时间的条件下, 改变脉冲时

\* 本文 1996-04-04 收到

图(2),可以观察到不同脉冲时间的激光对玻碳电极的处理效果具有很大的影响(图2)。图中 $r$ 为激光处理后的阳极溶出峰电流与机械抛光后的阳极同峰电流的比值,记为信号比; $Pb(II)$ 的浓度为 $1.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;支持电解质 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;富集电位,  $-0.95 \text{ V}$ (Vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 下略);富集时间,  $1 \text{ min}$ ;清洗电位,  $-0.05 \text{ V}$ ;扫描速率,  $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。脉冲时间增加,对表面处理是有利的。电极测定 $Pb(II)$ 的阳极溶出峰电流也有较大提高,但到一定程度后其灵敏度不再提高而趋于稳定。因此,

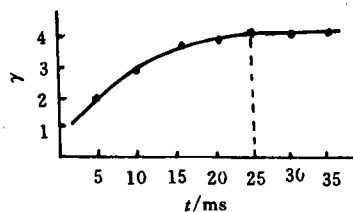
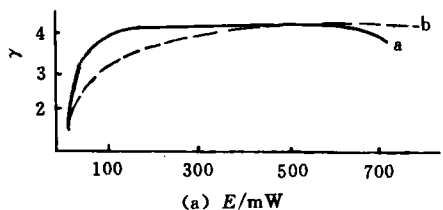


图2 脉冲时间的影响

选择脉冲时间为 $25 \text{ ms}$ 。激光对玻碳电极表面的照射,除去电极表面吸附的杂质(包括含氧基团),使电极表面起到了很好的清洗效果,表面的活性基团也更多地暴露出来<sup>(4)</sup>。随着脉冲时间的增加,电极活性点增多, $Pb(II)$ 的阳极溶出峰电流也进一步提高。

2.1.2 脉冲能量与光照时间的影响 (1)在 $\lambda=514.5 \text{ nm}$ 及从上述实验中选择脉冲时间为 $25 \text{ ms}$ 。固定光照时间的激光条件下,进行玻碳电极表面处理,观察信号比 $r$ 与脉冲能量 $E$ 的关系(图3a)。可见,脉冲激光能量的增大,使处理后的

(a)  $E/\text{mW}$ 

玻碳电极测定 $Pb(II)$ 的氧化电流迅速提高,在 $100 \text{ mW}$ 时,开始趋于平台,但是当 $E > 700 \text{ mW}$ 时,峰电流有所下降。因此,激光处理时,选择的能量为 $200 \text{ mW}$ 。(2)在 $\lambda=514.5 \text{ nm}$ ,  $E=200 \text{ mW}$ 及脉冲时间为 $25 \text{ ms}$ 的激光处理条件下,改变光照时间( $t'$ ),观察对信号比 $r$ 的影响。结果如图3(b)。图中说明光照时间较短时,随着光照时间的增长,信号比增大,在 $t' \approx 100 \text{ s}$ 处开始出现平台,

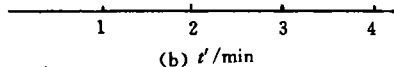
(b)  $t'/\text{min}$ 

图3 脉冲能量和光照时间的影响

所以光照时间以 $2 \text{ min}$ 为宜。从 $E$ 和 $t'$ 的变化曲线看,电极表面的激光照射的总能量密度增加,在电极表面产生了热效应,使其组织结构和性能改变。体现在电极表面结构变细,玻碳材料表面具有活性的直立面增加,以致有利于电子的转移;电极的有效面积增大,表面的杂质被去除,使测定的灵敏度提高。但是 $E$ 增加到一定值时( $700 \text{ mW}$ ),灵敏度反而下降,这可能是电极表面受到一定程度的损伤所造成的。

## 2.2 激光处理后玻碳电极测定 $Pb(II)$ 的伏安曲线

在上述所选的激光条件下,对 $Pb(II)$ 进行阳极溶出伏安分析(图4)。图中曲线1为机械抛光,曲线2为机械抛光+激光照射, $Pb(II)$ 的浓度为 $1.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,图4表明,经过激光再处理后,电极测定的灵敏度得到提高。这是由于激光的热效应,使电极的表面积增大以及表面活性点增多的缘故。此外,处理后电极表面含氧基团的减少使基线较处理前平稳,这反映出背景电流减小;氧化峰电位向负方向移动约 $0.05 \text{ V}$ ,这说明在电极反应过程中电子转移速率的提高。同时,利用激光处理后的玻碳电极测定 $\text{Cu}(II)$ ,其灵敏度也有明显的提高。

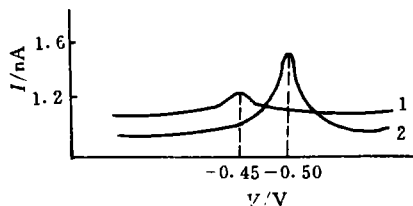


图4 阳极溶出伏安曲线

## 2.3 循环伏安特性

在激光对电极表面处理的前后,分别试验对 $Pb(II)$ 的循环伏安曲线(图5)。图中上面为

氧化过程,下面为还原过程;图中曲线 1 为机械处理+激光照射,曲线 2 为机械抛光,Pb(Ⅰ)的浓度为  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,支持电解质  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,常规扫描速率为  $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 循环伏安曲线表明,激光处理后的氧化峰电位为  $-0.50 \text{ V}$ ,比未处理的向负方向约偏移了  $0.05 \text{ V}$ ;而激光处理后的还原峰电位为  $-0.61 \text{ V}$ ,比未处理的向正方向移动了  $0.04 \text{ V}$ . 这说明玻碳电极利用激光表面改性后,Pb(Ⅰ)在电极上的反应可逆性得到提高. 通过比较激光处理前后的峰电流,氧化峰电流在激光照射之后有提高,但还原峰电流提高不明显.

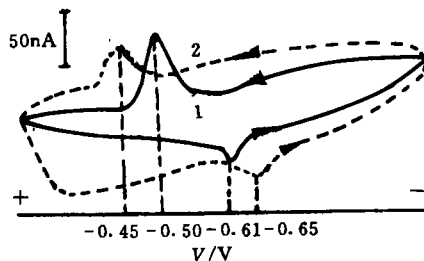


图 5 循环伏安曲线

## 2.4 重现性实验

激光改性后的玻碳电极重复 7 次阳极溶出测定 Pb(Ⅰ),其相对标准偏差比单纯机械处理的下降许多. 激光表面处理后,电极的电化学性能达到最佳状态——灵敏度提高,基线平稳,电极的稳定性也得到改善. 激光处理后,电极的电化学性能可以保持 24 h 以上.

## 3 结束语

利用激光对玻碳电极表面的预处理,以上论述已经显示出它有利于提高灵敏度和改善稳定性. 另外,经试验激光用于 Ni-Ti 合金电极表面处理后测定氨基酸,其灵敏度也同样获得提高. 研究结果还表明,电极材料不同,激光处理条件也不同. 所有这些,对于激光在电分析化学的应用都具有一定现实意义. 但是,有关机理方面的研究仍有待于进一步深入.

## 参 考 文 献

- 1 Strein T G, Ewing A G. Laser activation of microdisk electrodes examined by fast-scan rate voltammetry and digital simulation. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 3 864~3 872
- 2 Strein T G, Ewing A G. In situ laser activation of carbon fiber microdisk electrodes. *Anal. Chem.*, 1991, 63: 194~198
- 3 张汉昌,左孝兵,罗售宗等. 玻璃碳电极的激光改性处理. *应用激光*, 1995, 15: 261~262
- 4 陈卫民,陈德芳,陈洪渊. 激光在电极处理中的应用. *分析化学*, 1993, 21(5): 605~609

## Application of Laser to the Pretreatment of Glass Carbon Electrode

Liu Bin<sup>①</sup> Xu Jinrui<sup>①</sup> Huang Miaoliang<sup>②</sup> Lin Jianming<sup>②</sup>

(<sup>①</sup>Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., <sup>②</sup>Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** With respect to the surface pretreatment of glass carbon electrode by laser, a study is made on its conditions and electrochemical performance after treatment. The electrode shows a good stability and a greatly promoted sensitivity in measurement.

**Keywords** electrode treatment, laser, glass carbon electrode