

Ni-Ti 合金电极表面激光预处理 及其电化学性能的研究^{*}

刘 斌^① 孙向英^① 徐金瑞^① 金继业^② 三轮智夫^②

(① 华侨大学应用化学系, 泉州 362011; ② 日本岐阜大学工学部, 岐阜 501-11)

摘要 研究用激光预处理 Ni-Ti 合金电极表面的条件以及对电极电化学性能影响的规律, 并探讨了激光作用的机理. 实验结果表明: 激光处理后的电极应用于色氨酸的测定, 灵敏度提高, 稳定性进一步改善.

关键词 Ni-Ti 电极, 激光, 色氨酸

分类号 O 646. 5: TN 249

Ni-Ti 合金电极作为一种新型电极, 其主要的特性在于对生物组分所具有的生物相容性及特殊的电化学响应, 同时, 在测定中体现出良好的稳定性, 因而, 在国内外已引起关注^[1~3]. 目前, 激光应用于电极表面的改性亦有研究^[4~6], 但应用于 Ni-Ti 合金电极表面的预处理, 则未见报道. 本文在 Ni-Ti 合金电极对氨基酸响应基础上, 利用 Ar⁺ 离子激光器, 在空气介质中对电极表面进行激光预处理, 对激光照射与机械抛光两种处理方式后的电极电化学行为进行了比较. 结果表明: 激光照射的 Ni-Ti 合金电极, 其电化学响应得到改善, 主要体现在电极的测定灵敏度提高, 稳定性增强, 使用寿命延长. 文中同时对激光处理的机理进行了探讨. 因此, 把激光对电极表面的改性应用到 Ni-Ti 合金电极上, 可以充分发挥这种新型电极的电化学优良特性, 以扩大其在生物组分测定的应用范围.

1 实验部分

1.1 仪器

- (1) Lexel 3500型 TEM₀₀模 Ar⁺ 离子激光器(美国, 波长为 5.145×10^{-10} m);
- (2) MP-1型电位溶出仪(山东电讯七厂);
- (3) Ni-Ti 合金电极(日本岐阜大学提供).

1.2 试剂

0.5 mol L⁻¹ NaOH, 1.0 mg mL⁻¹ 色氨酸, 试剂均为 AR 级或为生化试剂, 所用水均为二次重蒸馏水.

1.3 实验方法

1.3.1 表面的激光处理

Ni-Ti 合金电极先用5#, 6# 号金相砂纸进行表面磨光,再分别于1% HNO_3 、无水乙醇和二次水中超声波清洗。清洗后电极表面的激光处理实验装置同文 [4]。

利用TEM₀₀模 Ar^+ 激光器作为处理光源,激光能量为500 mW,斩波频率为40 Hz。激光束经过反射镜,斩波器后,由聚焦透镜聚集到电极表面上,光束面积的大小可根据电极面积的大小加以控制。

1.3.2 电化学性能测试

电化学性能测试是利用MP-1型电位溶出仪,把激光处理后的Ni-Ti合金电极先在 0.1 mol L^{-1} NaOH 溶液中多次循环扫描(+ 0.6 ~ + 0.2 V (Vs, Ag/AgCl, 下略))使其表面形成催化膜,然后加入一定量的色氨酸进行阳极溶出伏安分析,并观察其电化学响应特性。

2 结果与讨论

2.1 激光处理条件的选择

2.1.1 脉冲时间、脉冲能量及光照时间的影响

在波长(λ)为 $5.145 \times 10^{-10} \text{ m}$ 条件下,分别测试脉冲时间($t_{\text{脉}}$),脉冲能量($Q_{\text{脉}}$)及光照时间($t_{\text{光}}$)对激光处理效果的影响(以激光处理前后,电极对色氨酸的电化学响应信号之比 γ 来表征),结果如图1所示。

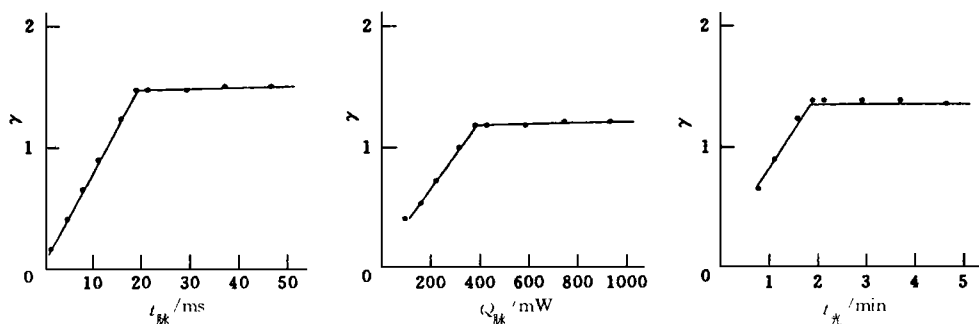


图1 激光条件的影响

以上3条曲线说明,在机械抛光处理的基础上,进一步利用激光照射电极表面,其测定色氨酸的灵敏度得到了提高。随着脉冲时间、脉冲能量及光照时间的增加,灵敏度逐渐提高,最后趋于稳定。综合以上实验结果,在 λ 为 $5.145 \times 10^{-10} \text{ m}$ 时,选择脉冲时间为25 ms,脉冲能量为500 mW及光照时间为2 min,作为Ni-Ti合金电极的激光处理条件较为合适。

2.1.2 不同介质的影响

通过在 0.1 mol L^{-1} 的NaOH, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, HAc-NaAc , HCl和二次水,以及空气等介质中进行激光照射处理电极表面后,测试其电化学性能。结果表明,介质的不同,对激光处理的效果无明显影响。因此,在非现场处理时,采用空气介质较为方便。同时,这也说明了在具体测定中,对于不同的体系与测定对象,均可以利用激光进行现场与非现场处理。在现场处理中,不断地清洗与活化电极的表面,起到了类似于滴汞电极汞滴表面不断更新的效果,使稳定性进一步提高,电极的使用寿命进一步增长。

2.2 电极电化学性能测试

2.2.1 阳极溶出曲线

在上述选定的激光条件下, Ni-Ti 合金电极测定色氨酸的阳极溶出伏安曲线如图2所示.

从上图可以发现, 灵敏度得到了提高, 说明激光对电极表面的照射, 有效地改善了 Ni-Ti 合金电极的电化学测试性能. 这可能是起到了对电极表面的清洗作用, 去除了表面的部分杂质而这部分杂质一方面是机械抛光法所无法去除的(如表面可能吸附的某些有机物等); 另一方面又可能是机械抛光过程中所引入的(如聚四氟乙烯屑等). 本文在机械抛光的基础上, 采用非现场处理方式, 对电极表面进行激光照射时, 能够使电极的有效面积增加, 同时, 在一定程度上, 提高了电极表面的活性.

预计若采用现场处理的方式, 在测定过程中, 每次电压施加之前对电极表面激光处理, 并提高激光能量, 可进一步消除电极表面的含氧基团以及其他杂质. 这就相当于滴汞电极中, 随着汞滴的滴落与生长, 电极表面不断地进行更新, 始终处于一种强电化学活性状态. 激光能量的提高, 还可能使 Ni-Ti 合金电极表面处于一种新的活化状态, 以有利于电极电化学性能的进一步改善. 不过, 能量增加到一定程度, 又可能损伤电极表面, 破坏了电极表面的这种活化状态.

激光处理后的 Ni-Ti 合金电极测定色氨酸时, 背景电流有所减少, 这可能是由于电极表面的某些吸附性基团减少^[7]. 预计激光能量的进一步提高, 电极表面的这些吸附性基团(包括含氧基团等), 也可能进一步减少, 有利于背景电流的大幅度降低.

上图也表明, 阳极溶出峰(氧化峰)的电位向负方向偏移了 0.08 V, 体现了生物分子的电子转移速率的提高.

2.2.2 循环伏安曲线

机械抛光与激光处理后的 Ni-Ti 合金电极分别进行循环伏安实验, 结果如图3所示.

这表明激光处理 Ni-Ti 合金电极, 电极所显示的优良效果在对色氨酸进行测定前, 由于先在 NaOH 溶液中多次循环伏安扫描, 使其表面形成 $\text{NiO}(\text{OH})_2$ 催化膜, 以利于对生物组分的测定. 那么激光对电极表面的预处理, 很可能对 $\text{NiO}(\text{OH})_2$ 催化膜的形起到了促进作用, 因而与机械抛光处理相比较, 提高了溶出峰电流.

2.2.3 重现性实验

在相同的电化学测试条件下, 激光处理后的 Ni-Ti 合金电极对色氨酸进行连续测定 7 次, 相对标准偏差比机械处理的相对标准偏差减小 40%. 说明激光照射使电极的稳定性提高, 这是

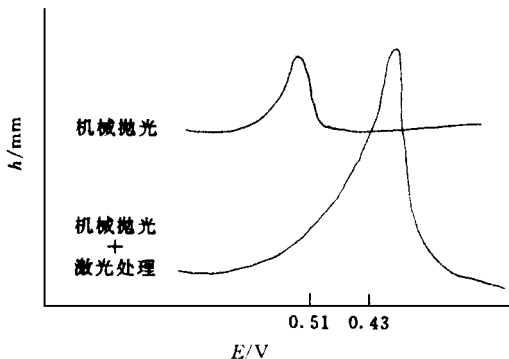


图2 阳极溶出伏安曲线

$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 8.0 \mu\text{g L}^{-1}$ 色氨酸

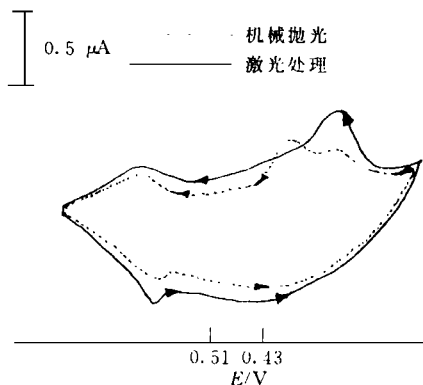


图3 循环伏安曲线

由于对其表面进行了清洗以及在某种程度上增强了活性所致.

2.2.4 检测限

Ni-Ti 合金电极在机械抛光后, 测定色氨酸的检测限为 $0.8 \mu\text{g mL}^{-1}$; 而利用激光对 Ni-Ti 合金电极表面照射处理后, 在相同的电化学实验条件下, 可测至 $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$, 这也说明激光处理后 Ni-Ti 合金电极测定色氨酸灵敏度提高, 检测限降低, 可以扩大对色氨酸的线性响应范围, 有利于对色氨酸的定量分析.

2.2.5 干扰实验

利用机械抛光处理后的 Ni-Ti 合金电极对色氨酸的电化学特性进行研究时, 部分氨基酸 (如半胱氨酸、脯氨酸等) 对其有不同程度的干扰. 但是, 经过激光表面处理, 电极的分辨率提高, 其他氨基酸的干扰程度降低.

2.2.6 电极寿命

Ni-Ti 合金电极在机械抛光后, 测定色氨酸, 电极的寿命在 16 h 左右; 而进一步激光表面照射处理, 电极的使用寿命可延至 30 h 左右, 明显长于单纯机械抛光的处理方式. 对于非现场处理, 仍会象机械抛光那样, 在测定过程中有“中毒”现象, 电极表面存在诸如电极副反应的产物或其他的吸附性杂质, 影响了电极表面的有效面积及活性. 不过, 激光对其电极表面的处理已显露出对延长电极寿命的良好效果.

3 Ni-Ti 合金材料与 GC 电极的比较

从 Ni-Ti 合金材料与 GC 材料电极的激光处理条件表明^[6], 不同的材料, 激光对电极表面进行预处理的条件也是不同的. 这说明激光处理效果不单是表面的去杂质过程, 而且与电极材料有关, 不同的电极材料, 对某一波长激光的吸收能力也是不同的. 对于 Ni-Ti 合金材料, 由于是经高温特殊加工而成的, 激光的照射在一定程度上会影响到它对生物组分的相容性, 朝着有利于电极反应过程的方向发展. 有关其作用机理, 将有待于进一步深入探讨研究.

进一步把 Ni-Ti 合金与 GC 电极在抛光后, 进行电化学测试 (测试 GC 对 Pb 的响应特性, Ni-Ti 对色氨酸的响应特性). 然后再重新抛光, 在马弗炉中于 200 °C 温度下加热 10 min, 测试其电化学响应特性. 结果表明: GC 电极测定 Pb^{2+} 及 Ni-Ti 合金电极测定色氨酸的灵敏度比热处理前均有提高, 但提高的程度则有较大的差别. 这也间接说明了激光照射电极表面可能有一定的热效应, 影响着测定的灵敏度, 不同材料热效应的影响程度是不同的.

4 结束语

激光处理后的 Ni-Ti 合金电极, 由于其表面达到了电化学性能的较佳状态, 降低了生物的氧化电位, 这对于生物电化学的机理研究是很有意义的. Ni-Ti 电极本身对生物组分的相容性, 电极表面又经 NaOH 条件下的电氧化处理形成了 $\text{NiO}(\text{OH})_2$ 催化膜, Ti 的存在又提高电极测定生物组分的稳定性. 那么, 进一步结合脉冲激光表面预处理, 这无疑使 Ni-Ti 合金电极在生物组分以及活体分析中, 灵敏度的进一步提高, 稳定性的改善, 并扩大其在电分析化学中的应用.

参 考 文 献

- 1 刘 斌, 孙向英, 徐金瑞. Ni-Ti 合金电极阴极溶出伏安法测定半胱氨酸的研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(1): 27 ~ 30
- 2 施国跃, 张 松, 金利通. Ni-Ti 合金电极电化学检测谷胱甘肽的研究. 青岛化工学院学报, 1996, 17(增刊): 80 ~ 81
- 3 Peifang F L, Theodore K W. Nickel-titanium alloy electrode as a sensitive and stable LCEC detector for carbohydrates. Anal. Chem., 1994, 66: 2 775 ~ 2 782
- 4 刘 斌, 徐金瑞, 黄妙良等. 激光应用于玻碳电极表面的预处理. 华侨大学学报(自然科学版), 1996, 17(4): 362 ~ 364
- 5 张汉昌, 左孝兵, 罗售余等. 玻碳电极的激光改性处理. 应用激光, 1995, 15(6): 261 ~ 263
- 6 Strein T G, Ewing A G. Laser activation of microdisk electrode examined by fast-scan rate voltammetry and digital simulation. Anal. Chem., 1994, 66: 3 864 ~ 3 872
- 7 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

Surface Pretreatment of Nickel-Titanium Electrode by Laser and Its Electrochemical Performance

Liu Bin^① Sun Xiangying^① Xu Jinrui^①

Jin Jiye^② Tomoo Miwa^②

(^① Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou ; ^② Fac. of Eng., Gifu Univ., Gifu 501-11, Japan)

Abstract In relation to the surface pretreatment of nickel-titanium electrode by laser, a study is made on its conditions and its effect on the electrochemical performance of the electrode. In applying to the tryptophan determination, the electrode pretreated by laser shows a higher sensitivity and a better stability. The mechanism of laser is discussed concurrently.

Keywords laser, nickel-titanium electrode, tryptophan