中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 7 期: 1127 ~ 1134
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

论 文

基于Cu_2O纳米立方体转变为CuS纳米笼的光热信号增强选择性检测硫离子

孔海霞†, 谭娟†, 吴世阅, 蒋忠伟, 王燚*

绿色催化材料与技术重庆市重点实验室, 重庆师范大学化学学院, 重庆 401331
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: ywang@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2024-03-24; 接受日期: 2024-05-23; 网络版发表日期: 2024-06-21
重庆市高校创新研究群体(编号: CXQT21015)和重庆市研究生科研创新项目(编号: CYS22557)资助

摘要 光热传感是通过光热转换产生的温度变化作为检测信号对目标物进行定性或定量检测的一种方法, 具有操作简便、成本低、背景信号低、检测仪器便携等优势. 本文开发了一种新颖的光热传感方法用于硫离子(S^{2-})的快速和高选择性测定该方法通过引入S^{2-}促使分析探针氧化亚铜(Cu_2O)纳米立方体向硫化铜(CuS)空心纳米笼转化, 从而显著增强探针的光热效应, 其温度变化与S^{2-}的浓度呈一定的比例关系. 这种基于光热信号增强的策略使得对S^{2-}的检测具有较高的选择性, 且该方法利用便携式红外热像仪来读取信号, 具有快速响应、操作简便和低成本等优点, 可用于环境水样中S^{2-}水平的现场测定.

关键词 光热传感, 表面等离子体共振, 纳米笼, 硫化铜, 氧化亚铜

1 引言

光热传感是利用特定材料的光热效应, 将温度变化作为目标分析物检测的指示信号的一种方法[1,2]. 当光热探针暴露在特定波长的激光下时, 其温度会升高, 因此通过监测由目标分析物引起的光热探针温度变化, 即可对其进行精确的定量[3,4]. 由于光热传感平台提供了操作简便性, 并且不受时间、空间或专业技能的限制, 使其非常适用于目标分析物的现场即时检测[5~8]. 该方法主要依赖于激光源和便携式红外热像仪或温度计, 无需笨重的大型仪器, 大大降低了检测成本[9~11]. 此外, 利用温度作为检测信号可以有效地减小背景噪声, 从而提高信噪比[12,13]. 因此, 光热传感近年来正逐渐应用于爆炸物[14,15]、疾病标志物[16,17]、环境污染物[18,19]以及其他许多目标物的分析. 例如, 王柯敏团队[17]利用碱性磷酸酶(ALP)对聚多巴胺形成的抑制作用, 设计了一种用于ALP检测的便携式光热传感器. 单桂晔团队[20]开发了一种依赖于Cu^{2+}诱导半胱氨酸修饰金纳米棒聚集的光热检测方法, 通过光热信号的降低实现了Cu^{2+}的定量检测. 尽管这些策略已被证明能够有效地实现对目标物的光热检测, 但定量分析通常依赖于监测体系的光热信号降低. 为了获得更高的光热检测灵敏度, 构建基于光热信号增强的传感策略用于目标物的分析至关重要.

引用格式: Kong H, Tan J, Wu S, Jiang ZW, Wang Y. Manipulating the transformation of Cu_2O nanocubes to CuS nanocages for signal-enhanced photothermal detection of sulfur ions. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1127–1134, doi: 10.1360/SSC-2024-0042

© 2024 《中国科学》杂志社

等离激元纳米材料是一类光热转换性能优良的光热剂, 它利用自身的局域表面等离子体共振(LSPR)作为光热转换的驱动力[21~23]. 因此, 基于等离激元纳米材料的光热传感, 通过目标物诱导增强其LSPR信号有利于构建光热信号增强的传感平台. 鉴于形状、尺寸、化学组成、粒子数、粒子间耦合作用以及周围介质的折射率等参数会对等离激元光热剂的LSPR吸收峰的位置和强度产生显著的影响[24~27], 因此通过引入目标分析物来调控这些参数可以增强其LSPR吸收, 从而实现目标分析物的高灵敏检测. 而且, 目标分析物诱导光热纳米探针的化学组成、尺寸大小和形貌结构的转变, 有利于实现对目标物的实时监测, 且无需对检测探针进行预先功能化.

本文提出了一种基于光热信号增强的传感器用于快速便携地检测S^{2-}. 该传感平台利用了在S^{2-}诱导Cu_2O纳米立方体向CuS纳米笼的转化过程中近红外LSPR增强导致的光热信号显著变化(图1). 具体而言, Cu_2O纳米立方体的表面与Na_2S反应生成Cu_2O@CuS核壳结构纳米立方体, 随后可被柠檬酸三钠(Na_3CA)蚀刻, 形成具有优异光热效应的CuS纳米笼. 这种成分和形状的转变显著增强了纳米探针的光热信号. 此外, 由于S^{2-}在该转化过程中具有关键作用, 显著的光热信号变化与S^{2-}水平之间存在直接的定量关系. 因此, 通过监测纳米探针的光热信号变化, 就可以实现定量测定S^{2-}的浓度. 本文所开发的基于光热信号增强的传感策略有效降低了背景噪声, 表现出较高的选择性, 因此有望将其应用于环境水样中S^{2-}含量的现场快速测定.

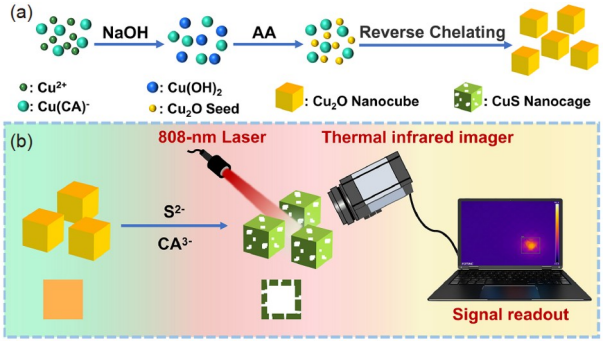


图 1 (a) Cu_2O纳米立方体的合成和(b)基于Cu_2O纳米立方体转变为CuS纳米笼导致的光热信号增强检测S^{2-}的示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration showing (a) the synthesis of Cu_2O nanocubes and (b) S^{2-} detection based on photothermal enhancement induced by the transformation from Cu_2O nanocubes to CuS nanocages (color online).

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

抗坏血酸(≥99.0%)、九水硫化钠(99.99%)、六水三氯化铁(III)(99.0%)、无水氯化钙(96%)、亚硝酸钾(97%)和碘化钾(AR)均购自阿拉丁(上海, 中国). 硫酸铜(≥99.0%)、氢氧化钠(≥98.0%)、六水氯化镁(≥98.0%)、七水硫酸锌(≥99.5%)和铁氰化钾(≥99.5%)购自科隆化工有限公司(成都, 中国). 氯化钡(≥99.5%)、氯化钾(≥99.5%)、硝酸铅(≥99.0%)、六水氯化镍(II)(≥97%)、六水氯化铬(III)(99.0%)、溴化钠(≥99.0%)、无水碳酸钠(≥99.8%)、三水乙酸钠(≥99.5%)和硫代硫酸钠(≥99.0%)购自科龙化学试剂(成都, 中国). 氯化汞(99.5%)和碘酸钾(99.8%)购自西亚试剂(山东, 中国). 二水柠檬酸钠(≥99.0%)、氯化钠(≥99.5%)和氟化钠(≥98.0%)购自川东化工有限公司(重庆, 中国). 实验用水均为超纯水(18.2 MΩ cm).

实验仪器: Gemini300场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国ZEISS公司); Tecnai G2 F30高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 美国FEI公司); XRD-7000型X射线粉末衍射仪(XRD, 日本岛津公司); UV2310 II双光束紫外-可见-近红外光谱仪(UV-vis-NIR, 上海天美公司); FOTRIC 220红外热像仪(上海飞础科公司); 808 nm半导体激光器(北京凯普林公司).

2.2 实验方法

2.2.1 Cu_2O纳米立方体的制备

以$CuSO_4$为铜源, 柠檬酸三钠为稳定剂, 抗坏血酸为还原剂, 通过一步成核方法制备了Cu_2O纳米立方体. 首先将0.0441 g柠檬酸三钠和200 mL去离子水加入500 mL圆底烧瓶中, 在室温下搅拌至完全溶解, 然后加入0.5 mL $CuSO_4$ (1.2 M)溶液并继续搅拌5 min, 溶液呈蓝色. 然后, 加入0.5 mL NaOH (4.8 M)溶液, 溶液的蓝色进一步加深. 再搅拌5 min后快速注入0.5 mL抗坏血酸(AA, 1.2 M)溶液, 并在室温下搅拌30 min. 将得到的黄色分散液在10000 r/min下离心10 min, 然后用去离子水洗涤3次, 在50℃烘箱中干燥后, 收集黄色Cu_2O粉末.

2.2.2 CuS纳米笼的制备

将0.05 g制备好的Cu_2O粉末和20 mL去离子水添

加到250 mL锥形瓶中. 超声10 min后, 将50 mL Na_2S (0.015 M)溶液注入溶液中并搅拌反应20 min. 将产物以10000 r/min离心10 min, 弃去上清液, 用去离子水洗涤产物两次. 然后加入75 mL柠檬酸三钠(Na_3CA, 0.08 M)溶液并搅拌8 h. 将产物以10000 r/min离心10 min, 用去离子水洗涤3次, 50 ℃干燥后收集深绿色CuS粉末.

2.2.3　光热测量

用808 nm固体激光器和红外热像仪来探究Cu_2O纳米立方体和CuS纳米笼的光热效应. 将300 μL样品溶液加入96孔板中, 用808 nm激光(1.0 W cm^{-2})以20 cm垂直距离照射10 min. 通过红外热像仪每间隔20 s监测记录一次溶液的温度.

2.2.4　S^{2-}的定量检测

将一系列不同浓度(0、5、10、20、40、50、80、100、150、200、300、400 μM)的S^{2-}标准溶液加入到1 mL Cu_2O (0.0625 M)溶液中, 定容至1.5 mL. 反应5 min后, 加入500 μL Na_3CA (0.04 M), 室温反应10 min. 再使用808 nm激光辐照该混合液, 并通过红外热像仪记录其温度信号.

2.2.5　实际样品中S^{2-}的检测

雨水和自来水样品首先进行过滤处理. 将处理后的水样和一定量的S^{2-}标准溶液添加到1 mL Cu_2O (0.0625 M)溶液中, 定容至1.5 mL. 反应5 min后, 加入500 μL Na_3CA (0.04 M), 室温下反应10 min. 使用808 nm激光辐照该混合液, 并通过红外热像仪记录其温度信号. 根据标准曲线计算实际样品中S^{2-}的浓度及加标回收率.

3　结果与讨论

3.1　Cu_2O纳米立方体和CuS纳米笼的表征

Cu_2O纳米立方体是通过二价铜盐的化学还原策略合成的(图1a)[28]. 基于Kirkendal效应, 添加Na_2S后, Cu_2O纳米立方体转化为Cu_2O@CuS核壳结构纳米立方体, 然后该中间体经过Na_3CA的蚀刻使Cu_2O溶解, 最终形成内部中空结构的CuS纳米笼(图2a), 形成机理如下[29,30]:

$$2Cu_2O + O_2 + 4H_2O \rightarrow 4Cu^{2+} + 8OH^- \quad (1)$$

$$2Cu^{2+} + 2CA^{3-} \rightarrow [Cu_2(CA)_2]^{2-} \quad (2)$$

$$2Cu_2O + 4S^{2-} + O_2 + 4H_2O \rightarrow 4CuS + 8OH^- \quad (3)$$

通过扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和能谱(EDX)研究了Cu_2O纳米立方体和CuS纳米笼的形貌和结构. 如图2b和图S1a (网络版补充材料)所示, 所制备的Cu_2O具有光滑的表面和清晰的立方体形状, 平均边长约为51 nm. 经过S^{2-}和Na_3CA依次对Cu_2O进行转化和刻蚀后, 所得的CuS呈现出粗糙的表面和中空的笼状形貌(图2c, d), 平均边长约为63.9 nm (图S1b). HRTEM显示晶格间距为1.88 Å, 这归属于CuS的(110)晶面(图2e)[31]. EDX元素图谱结果表明, Cu、S和O在具有中空内部结构的CuS纳米笼的

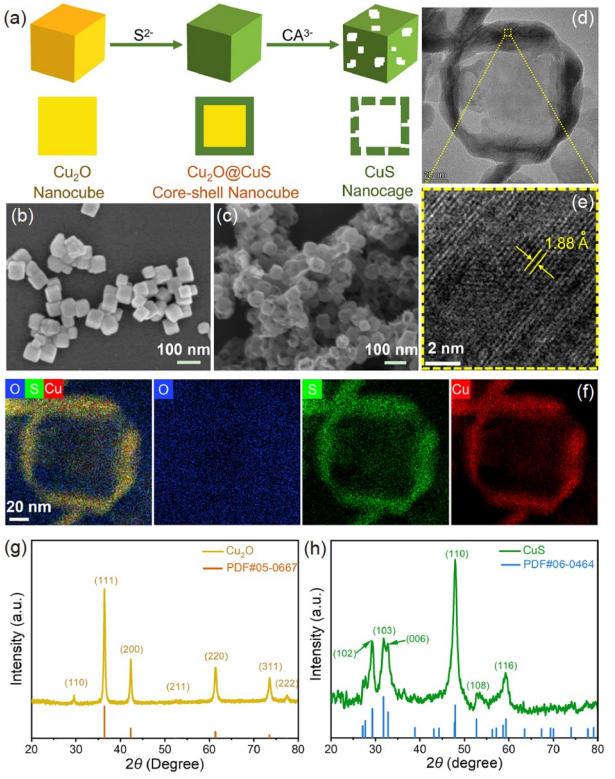


图 2　(a) 从Cu_2O纳米立方体到CuS纳米笼的转化机制示意图; (b) Cu_2O纳米立方体的SEM图像; CuS纳米笼的(c) SEM, (d) TEM和(e) HRTEM图像; (f) CuS纳米笼的EDX元素分布图; (g) Cu_2O纳米立方体和(h) CuS纳米笼的XRD谱图(网络版彩图)

Figure 2　(a) Schematic illustration of the transformation mechanism from Cu_2O nanocubes to CuS nanocages. (b) SEM image of Cu_2O nanocubes. (c) SEM, (d) TEM, and (e) HRTEM images of CuS nanocages. (f) EDX elemental mapping of CuS nanocages. XRD patterns of (g) Cu_2O nanocubes and (h) CuS nanocages (color online).

外壳上均匀分布，其中残留O的存在进一步证实了从Cu_2O到CuS的转变(图2f). 此外，通过X射线粉末衍射(XRD)分析了Cu_2O纳米立方体和CuS纳米笼的组成和相纯度. 从图2g可以看出，所得到的Cu_2O纳米立方体的所有衍射峰可以完美地与立方对称的赤铜矿Cu_2O(PDF No.05-0667)相匹配. 同样地，所制备的CuS纳米笼的所有衍射峰与CuS的标准卡片(PDF No.06-0464)吻合，而与Cu_2O相对应的峰在反应后完全消失(图2h). 所有这些结果表明，将S^{2-}和Na_3CA引入Cu_2O纳米立方体后，确实发生了从Cu_2O纳米立方体到CuS纳米笼的转变.

3.2 Cu_2O纳米立方体和CuS纳米笼的光热性能研究

Cu_2O纳米立方体和CuS纳米笼的水分散液分别呈现黄色和深绿色(图S2的插图). 紫外-可见-近红外(UV-vis-NIR)吸收光谱显示，Cu_2O纳米立方体的吸收主要位于可见光区域，而在形成CuS纳米笼后在近红外区表现出较强的LSPR吸收，展现出了作为光热转换剂的巨大潜力(图S2). 进一步研究了在CuS纳米笼生成过程中由于成分和结构变化导致Cu_2O纳米立方体的LSPR吸收及光热效应的变化. 如图3a所示，单纯的Na_2S、Na_3CA或它们的组合在UV-vis-NIR吸收光谱中没有表现出可辨识的吸收信号. 有趣的是，当Cu_2O纳米立方体与Na_2S和Na_3CA共存时，与其他对照组相比，在近红外区域的吸收信号显著增强，为建立探针光热信号变化与S^{2-}浓度之间的定量关系奠定了基础. 由于光捕获能力对于评估材料的光热性能至关重要，具有优异光热特性的材料通常需要在外部光源的照射波长下具有较强的光吸收[32,33]. 因此，在功率密度为1.0 W cm^{-2}的808 nm激光辐照下，评估了添加Na_2S和Na_3CA前后Cu_2O纳米立方体的温度信号变化. 单纯的Cu_2O纳米立方体、Na_2S和Na_3CA等对照组均没有表现出明显的温度变化，而与Na_2S和Na_3CA共存的Cu_2O纳米立方体在照射10 min内温度超过45℃ (图3b). 类似地，在激光辐照10 min后实验组Cu_2O+Na_2S+Na_3CA捕获的热像图的颜色呈现出明亮的橙黄色，而对照组的热像图的颜色几乎为几乎没有差别的紫色(图3c). 这些结果说明，S^{2-}的引入显著增强了探针在近红外区的LSPR吸收，从而提升了探针的近红外光热响应信号，为进一步构建信号增强的高选择性S^{2-}光热检测传感平台提供了可能.

研究表明，Na_3CA通过蚀刻效应可以使Cu_2O溶解并促进中空内部结构CuS纳米笼的生成[29]. 为了探讨Na_3CA对探针转化及其光热信号的影响，将添加Na_3CA之前获得的中间产物Cu_2O@CuS纳米立方体的LSPR吸收和光热性能与CuS纳米笼进行了比较. UV-vis-NIR吸收光谱显示，与Cu_2O@CuS纳米立方体相比，CuS纳米笼在800~1100 nm范围内具有更强的LSPR吸收(图S3a). 激光照射10 min后，CuS纳米笼的温度升高

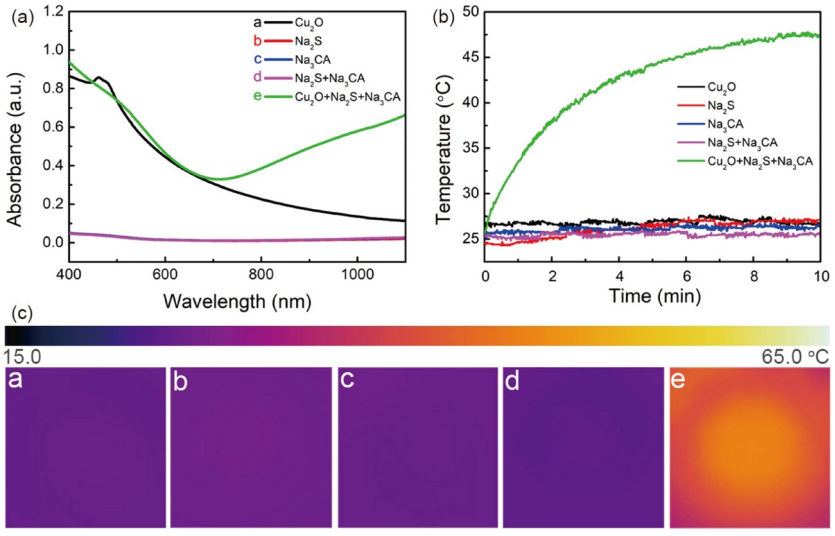


图 3 (a) 不同反应体系的UV-vis-NIR吸收光谱; (b) 808 nm激光照射10 min (功率密度为1 W cm^{-2}), 不同反应体系的光热转换性能及(c)相应的热成像图(网络版彩图)

Figure 3 (a) UV-vis-NIR spectra of the different reaction systems; (b) under 808 nm laser irradiation (1 W cm^{-2}) for 10 min, photothermal conversion performance of the different reaction systems and (c) the corresponding photothermal images (color online).

明显超过Cu_2O@CuS纳米立方体(图S3b). 这种差异可能源于具有粗糙表面和中空结构的CuS纳米笼能够有效地实现光在其内部的多重折射和散射, 从而增强其光捕获能力和光热转换性能[34,35]. 结果表明, Na_3CA的添加增强了光热信号, 并可能有利于提高检测S^{2-}的灵敏度. 探针的光热稳定性对于后续的检测至关重要. 如图S4所示, 在经历了5次升温/冷却循环后, 其温度升高幅度基本保持不变, 这表明该探针具有良好的光热稳定性.

3.3 S^{2-}浓度的光热检测

为了确定S^{2-}检测的最佳辐照时间, 记录了随着S^{2-}浓度变化而变化的时间依赖性温度变化. 如图4a所示, 在不同浓度(0~300 μM) S^{2-}存在下该体系的温度随辐照时间(0~10 min)增加而不断增加. 温度在大约10 min内达到稳定. 类似地, 在辐照期间以2 min间隔拍摄的热像图也显示了在不同浓度S^{2-}存在下, 反应体系之间存在明显的温度变化差异(图4b). 实验组和空白组的温差($\Delta T-\Delta T_c = (T-T_0)-(T_c-T_{c0})$, 其中$T$、$T_c$和$T_0$、$T_{c0}$分别代表存在、不存在$S^{2-}$时反应体系照射后和照射前的温度)与照射时间为2、4、6、8和10 min时的S^{2-}浓度分别成正比. 值得注意的是, 在辐照时间为8 min时, $\Delta T-\Delta T_c$与S^{2-}浓度的线性校准曲线表现出比其他辐照时间下更好的线性关系和更高的斜率(图4c). 因此, 选择8 min为最佳辐照时间. 除此之外, 对加入Na_3CA后的反应时间、Na_3CA的浓度和激光辐照的功率密度一系列反应条件进行了优化(图S5, S6).

在最佳反应条件下, 成功建立了一种基于温度信号变化的便携式S^{2-}测定方法. 具体来说, 将0~400 μM不同浓度的S^{2-}分别添加到含有浓度为31.25 mM的Cu_2O纳米立方体的传感体系中. 随后, 加入浓度为10 mM的Na_3CA, 在室温下反应10 min后, 用808 nm激光辐照该混合液8 min. 如图S7所示, 体系的温度随着S^{2-}浓度的升高而逐渐增加. 此外, $\Delta T-\Delta T_c$和S^{2-}浓度在20~300 μM范围内呈良好的线性关系(R^2 = 0.9899), 检测限为5.023 μM ($3\sigma/S$) (图S7插图). 与大多数先前报道的S^{2-}测定方法(表S1, 网络版补充材料)相比, 本文所提出的方法表现出较宽的浓度检测范围、更简便的操作和快速响应等优点.

为了进一步研究该方法对S^{2-}测定的选择性, 将常见阳离子和阴离子存在下的传感信号强度与S^{2-}存在下的信号强度进行了比较. 如图5a所示, 添加浓度为200 μM的其他离子后, ΔT值没有表现出显著变化(约2 ℃以内), 而在该检测系统中存在相同浓度的S^{2-}时,

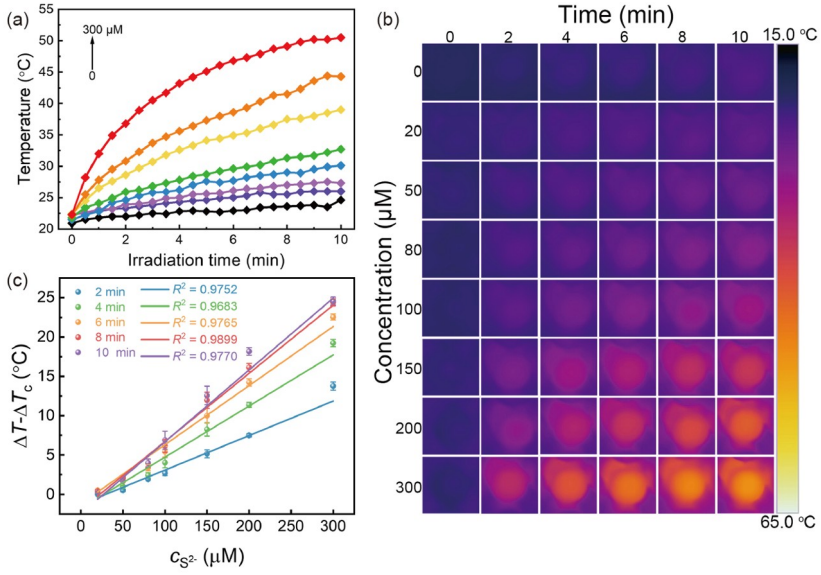


图 4　(a) 不同浓度S^{2-}存在下反应体系在808 nm (1 W cm^{-2}, 10 min)激光辐照下的温度变化曲线和(b) 相应热像图; (c) 不同辐照时间下$\Delta T-\Delta T_c$对S^{2-}浓度(20~300 μM)的线性校准曲线图; 误差棒表示n = 3 (网络版彩图)

Figure 4　(a) Temperature variation curves of the probe with varying concentrations of S^{2-} under irradiation with an 808 nm laser (1 W cm^{-2}, 10 min) and (b) corresponding photothermal images; (c) linear calibration plots of ΔT-ΔT_c *versus* S^{2-} concentration (20–300 μM) for different durations of irradiation; error bars represent n = 3 (color online).

ΔT增加了约10 ℃. 同样地, 仅添加S^{2-}时该传感系统的热像图颜色会发生明显的变化, 说明该方法对S^{2-}测定表现出优异的选择性(图5a插图). 此外, 通过将这些潜在的干扰物质以10倍浓度与S^{2-}混合以研究该传感系统的抗干扰能力. 当S^{2-}和其他潜在干扰物质共存时, 与仅存在S^{2-}的对照组相比, ΔT值的波动均未超过±15% (图5b). 这些结果表明, 潜在的干扰物质对实际样品中S^{2-}检测的影响很小.

为了证明本文提出的S^{2-}测定方法的可靠性和潜在应用, 采用标准加入法对实际样品中S^{2-}进行了回收实验. 如表1所示, 在全国4个不同城市收集的雨水获得了89.4%~110.8%的加标回收率, 在本实验室收集的自

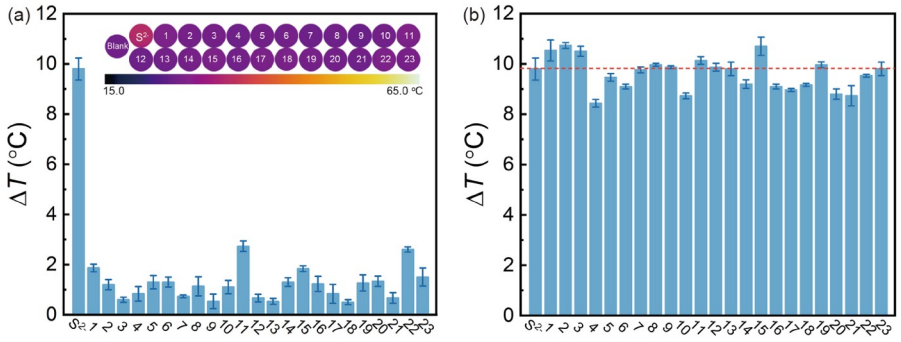


图 5 该方法对S^{2-}检测的选择性和抗干扰性能研究: (a) 添加其他潜在干扰物质(200 μM)代替S^{2-} (200 μM)并辐照8 min后的温度变化; 插图显示了辐照8 min后相应的热像图. (b)其他潜在干扰物质(2 mM)与S^{2-} (200 μM)共存时辐照8 min后的温度变化; 编号为1~23的物质分别为: Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ba^{2+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Pb^{2+}、Ni^{3+}、Hg^{2+}、Cr^{3+}、Cl^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、Br^-、I^-、CO_3^{2-}、CH_3COO^-、$S_2O_3^{2-}$、SCN^-、F^-和IO_3^-; 误差棒表示n = 3 (网络版彩图)

Figure 5 Selectivity and anti-interference investigations of this method for S^{2-} detection: (a) ΔT when other potential interfering substances (200 μM) were added instead of S^{2-} (200 μM) after irradiation 8 min; inset exhibits the corresponding photothermal images after irradiation 8 min. (b) ΔT when other potential interfering substances (2 mM) were added together with S^{2-} (200 μM) after irradiation 8 min; the substances numbered as 1–23 were: Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ba^{2+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Pb^{2+}、Ni^{3+}、Hg^{2+}、Cr^{3+}、Cl^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、Br^-、I^-、CO_3^{2-}、CH_3COO^-、$S_2O_3^{2-}$、SCN^-、F^- and IO_3^-; error bars represent n = 3 (color online).

表 1 实际样中S^{2-}加标回收检测结果

Table 1 Results of the spiked S^{2-} detection in real samples

实际样品	加标量 (μM)	测得量 (μM)	回收率 (%, n=3)	RSD (%, n=3)
雨水1[a)]	150.0	148.5	99.0	5.7
	200.0	207.2	103.6	7.9
	250.0	244.4	97.8	6.5
雨水2[b)]	150.0	148.9	99.3	2.2
	200.0	188.6	94.3	7.3
	250.0	234.4	93.7	7.1
雨水3[c)]	150.0	166.3	110.8	7.4
	200.0	207.2	103.6	10.7
	250.0	257.9	103.2	2.5
雨水4[d)]	150.0	134.1	89.4	4.2
	200.0	212.1	106.1	4.1
	250.0	261.7	104.7	7.3
自来水[e)]	150.0	136.6	91.1	5.8
	200.0	198.5	99.3	3.2
	250.0	228.3	91.3	10.0

a) 收集于北京市海淀区; b) 收集于深圳市宝安区; c) 收集于福州市仓山区; d) 收集于重庆市高新区; e) 收集于重庆师范大学实验室

来水中获得了91.1%~99.3%的加标回收率. 这些数据表明该方法在环境水样中S^{2-}的检测方面具有巨大潜力, 并为环境污染物的现场快速监测提供了新的思路.

4 结论

总之, 本文基于Na_2S存在下Cu_2O纳米立方体到中空结构CuS纳米笼的转化, 实现了目标分析物诱导的分析探针近红外LSPR吸收及光热转换性能的显著增强, 由此建立了一种信号增强的S^{2-}光热检测新方法. 由于S^{2-}在诱导分析探针转化过程中发挥了不可替代的关键作用, 因此该方法对S^{2-}的检测表现出较高的选择性. 此外, 该方法仅需要便携式热像仪或数字温度计即可快速捕获分析信号, 因此具有仪器小型化、操作简便、响应快速等优点. 这项工作将精准调控纳米分析探针的光热效应创新性地引入了新型光热传感策略的设计, 未来有望在环境污染物监测、水质监控、食品质量控制等领域得到广泛应用.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1 Lu L, Zeng R, Lin Q, Huang X, Tang D. *Anal Chem*, 2023, 95: 16335–16342
2 Yu Z, Qiu C, Huang L, Gao Y, Tang D. *Anal Chem*, 2023, 95: 4212–4219
3 Yu Z, Gong H, Li M, Tang D. *Biosens Bioelectron*, 2022, 218: 114751
4 Yu Z, Gong H, Xu J, Li Y, Xue F, Zeng Y, Liu X, Tang D. *Anal Chem*, 2022, 94: 7408–7416
5 An P, Rao H, Gao M, Xue X, Liu X, Lu X, Xue Z. *Chem Commun*, 2020, 56: 9799–9802
6 Huang L, Chen J, Yu Z, Tang D. *Anal Chem*, 2020, 92: 2809–2814
7 Zhang B, Jia Y, Wang J, Chang H, Zhao Z, Cheng Y. *Process Biochem*, 2019, 87: 66–72
8 Cai G, Yu Z, Tong P, Tang D. *Nanoscale*, 2019, 11: 15659–15667
9 Han X, Lin S, Li Y, Cheng C, Han X. *Anal Chim Acta*, 2020, 1098: 117–124
10 Fang D, Li J, Huang D, Dai H, Lin Y. *Talanta*, 2020, 211: 120660
11 Wei Y, Wang D, Zhang Y, Sui J, Xu Z. *Biosens Bioelectron*, 2019, 140: 111345
12 Luo M, Xue X, Rao H, Wang H, Liu X, Zhou X, Xue Z, Lu X. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 309: 127707
13 Rao H, Huang H, Zhang X, Xue X, Luo M, Liu H, Xue Z. *New J Chem*, 2020, 44: 17753–17760
14 Bai X, Xu S, Hu G, Wang L. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 237: 224–229
15 Huang S, He Q, Xu S, Wang L. *Anal Chem*, 2015, 87: 5451–5456
16 Dai T, Wan Y, Tian R, Wang S, Han T, Wang G. *ACS Appl Bio Mater*, 2020, 3: 3260–3267
17 Liu X, Zou L, Yang X, Wang Q, Zheng Y, Geng X, Liao G, Nie W, Wang K. *Anal Chem*, 2019, 91: 7943–7949
18 He S, Hai J, Sun S, Lu S, Wang B. *Anal Chem*, 2019, 91: 10823–10829
19 Xue X, Gao M, Rao H, Luo M, Wang H, An P, Feng T, Lu X, Xue Z, Liu X. *Anal Chim Acta*, 2020, 1105: 197–207
20 Xu S, Wang Y, Sun Y, Shan G, Chen Y, Liu Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 248: 761–768
21 Wang H, Cui J, Arshad A, Xu S, Wang L. *Sci China Chem*, 2018, 61: 368–374
22 Yan G, Ni H, Li X, Qi X, Yang X, Zou H. *Nanomaterials*, 2023, 13: 1787
23 Guo G, Zhao T, Sun R, Song M, Liu H, Wang S, Li J, Zeng J. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 109198
24 Xu G, Du X, Wang W, Qu Y, Liu X, Zhao M, Li W, Li Y. *Small*, 2022, 18: 2204131
25 Wang Y, Zhang P, Mao X, Fu W, Liu C. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 231: 95–101
26 Wang Y, Zhang P, Fu W, Zhao Y. *Biosens Bioelectron*, 2018, 122: 183–188
27 Sepúlveda B, Angelomé PC, Lechuga LM, Liz-Marzán LM. *Nano Today*, 2009, 4: 244–251
28 Chang IC, Chen PC, Tsai MC, Chen TT, Yang MH, Chiu HT, Lee CY. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2363–2366
29 Cai L, Sun Y, Li W, Zhang W, Liu X, Ding D, Xu N. *RSC Adv*, 2015, 5: 98136–98143

30 Sun S, Yang Z. *Chem Commun*, 2014, 50: 7403–7415
31 Lian Z, Wu F, Zi J, Li G, Wang W, Li H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 15482–15487
32 Paściak A, Marin R, Abiven L, Pilch-Wróbel A, Misiak M, Xu W, Prorok K, Bezkrovnyi O, Marciniak Ł, Chanéac C, Gazeau F, Bazzi R, Roux S, Viana B, Lehto VP, Jaque D, Bednarkiewicz A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 33555–33566
33 Cui X, Ruan Q, Zhuo X, Xia X, Hu J, Fu R, Li Y, Wang J, Xu H. *Chem Rev*, 2023, 123: 6891–6952
34 Tanveer M, Cao C, Ali Z, Aslam I, Idrees F, Khan WS, But FK, Tahir M, Mahmood N. *CrystEngComm*, 2014, 16: 5290–5300
35 Xiao M, Wang Z, Lyu M, Luo B, Wang S, Liu G, Cheng HM, Wang L. *Adv Mater*, 2019, 31: 1801369

Manipulating the transformation of Cu_2O nanocubes to CuS nanocages for signal-enhanced photothermal detection of sulfur ions

Haixia Kong[†], Juan Tan[†], Shiyue Wu, Zhong Wei Jiang, Yi Wang[*]

Chongqing Key Laboratory of Green Catalysis Materials and Technology, College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China
†These authors contributed equally to this work.
**Corresponding author (email: ywang@cqnu.edu.cn)*

Abstract: A novel photothermal approach has been developed for the detection of sulfide ions (S^{2-}). This sensor capitalizes on the introduction of S^{2-} to expedite the transformation of cuprous oxide (Cu_2O) into copper sulfide (CuS), thereby augmenting the photothermal effect of the probe. This enhancement enables the quantitative analysis of S^{2-} with remarkable selectivity, achieved through a distinctive "turn-on" photothermal signal. Furthermore, the method incorporates the utilization of a portable infrared camera for signal reading, offering advantages such as cost-effectiveness, rapid detection, and straightforward operation. These features collectively position this approach as a promising solution for on-site monitoring of S^{2-} levels in environmental water samples.

Keywords: photothermal sensing, surface plasmon resonance, nanocages, copper sulfide, cuprous oxide

doi: 10.1360/SSC-2024-0042