



Hg²⁺ 光热传感实验的设计与实践

蒋忠伟, 张小容, 高艺桓, 陈 邹, 王 燚

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 401331)

摘要: 以问题导向学习 (PBL) 设计了基于温度信号的 Hg²⁺ 光热传感综合教学实验。在该教学实验中, 学生首先基于机械化学, 采用湿法研磨策略, 制备了具有高光热转换效率的 CuS 纳米颗粒 (CuS NPs), 而后基于 CuS NPs 与 Hg²⁺ 的沉淀置换反应诱导的 CuS NPs 分散液的光热信号变化实现了环境水样中 Hg²⁺ 的检测。将 Hg²⁺ 光热传感的科研成果融入实验教学环节, 探讨本科化学实验的创新教学设计理念, 实现了以科学研究思维来指导设计大学化学创新实验, 有助于系统全面地培养学生发现问题及解决问题的能力, 同时将有效提升学生的基础知识综合利用与实践创新能力, 促进高校本科实验教学改革。

关键词: PBL 教学法; 实验教学; 光热转换; Hg²⁺; 光热传感

中图分类号: O6-3

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230591

Design and Practice of Experiment on Hg²⁺ Photothermal Sensing

JIANG Zhongwei, ZHANG Xiaorong, GAO Yihuan, CHEN Zou, WANG Yi

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: A Hg²⁺ photothermal sensing comprehensive teaching experiment based on temperature signals is designed using problem-based learning (PBL). In this teaching experiment, the CuS nanoparticles (CuS NPs) with high photothermal conversion efficiency are firstly prepared by mechanochemistry-based wet grinding. Then, a novel Hg²⁺ photothermal sensing method is established based on the photothermal signal changes induced by the precipitation displacement reaction between CuS NPs and Hg²⁺. By integrating the research achievements of "Hg²⁺ photothermal sensing" into the experimental teaching process, the innovative teaching design concept of undergraduate chemistry experiments is explored, achieving the guidance of scientific research thinking in designing innovative university chemistry experiments. It is helpful to systematically and comprehensively train students' ability to discover and solve problems, as well as effectively improve students' comprehensive utilization of basic knowledge and practical innovation ability simultaneously, so as to promote the reform of undergraduate experimental teaching.

Key words: PBL teaching method; experimental teaching; photothermal conversion; Hg²⁺; photothermal sensing

为有效适应当前科技的发展要求, 本科化学实验教学不仅需要巩固学生所学的理论知识, 更重要的是培养大学生的创新意识、创新能力、创新精神, 加强大学生发现问题、解决问题的能力^[1]。化学实验作为学生获取化学知识和技能、训练科学思维、激发学习兴趣和创新能力的重要途径始终贯穿于整个化学教学中^[2]。因此, 实验内容的改革和创新成为实验教学改革的重点^[3]。

化学实验教学以教师为中心, 学生被动学习和机械式实验操作是常态, 导致了实践教学环节薄弱、缺乏创新意识和创新能力等诸多弊端, 是当前化学实验教学中较为突出的问题^[4-5]。针对这

些问题, 有必要对实验教学进行改革, 使设计性、综合性、创新性、研究性贯穿整个实验内容^[6]。因此, 本文基于 PBL 教学法, 向学生发布实验问题, 引导学生自主查阅文献资料, 自主设计并完成实验内容, 使学生在主动探索、主动思考、主动实践中发现问题、解决问题, 培养学生创造能力和科研素养, 使他们逐步建立起本学科基础知识体系, 掌握基础实验操作及基本科学研究方法^[7-8]。

1 实验思路设计

1.1 实验背景

随着我国工业社会和国民经济的快速发展,

收稿日期: 2023-12-09; 修回日期: 2024-03-15

基金项目: 重庆市自然科学基金(CSTB2022NSCQ-MSX1064); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202200558); 重庆师范大学博士启动基金(22XLB004); 重庆市大学生创新创业训练计划项目(S202210637036); 重庆师范大学高等教育教学改革研究项目(202227sz)。

作者简介: 蒋忠伟(1990-), 男, 博士, 副教授, 主要从事生化分析与传感方面的研究。E-mail: zwjiang@cqnu.edu.cn

生态环境在一定程度上也遭到了破坏, 严重影响了人类的居住环境和身体健康。“绿水青山就是金山银山”的科学论断以及“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念, 都旨在倡导人们重视环境污染问题, 树立绿色理念, 保护生态环境。将绿色化学与环境保护的理念贯穿化学实验教学, 将有助于提高学生的绿色化学认知, 增强其绿色化学研发意识^[9-10]。

汞(Hg)污染因其严重的生态破坏和人类健康风险而受到全球关注^[11]。即使浓度很低, Hg^{2+} 也会在食物链中生物积累并导致各种疾病^[12]。因此, 迫切需要一种快速、灵敏的 Hg^{2+} 检测方法。 Hg^{2+} 的检测方法已经有很多, 包括电化学分析法、化学发光分析法、原子吸收光谱法、紫外可见分光光度法以及电感耦合等离子体质谱法等^[13-14]。这些方法大部分都有很高的灵敏度和选择性, 可以根据实际需求选择某一种方法进行分析测定。然而, 它们都在不同程度上存在操作复杂、费时费力以及高成本等缺点。

基于此, 本文以 Hg^{2+} 的检测方法为问题导向, 引导学生理解绿色化学和环境监控 Hg^{2+} 等重金属离子的重要意义。通过提出科学问题、引导分析问题、解决问题、设计实验方案、讨论结果、反思与评价等环节, 在培养学生创新能力的同时贯彻创新实验培养高素质科研人才的宗旨。

1.2 问题引入

1.1 节方法中 Hg^{2+} 浓度信号的输出通常为电信号和光信号。是否还可以通过其他信号方式(比如温度信号)读取 Hg^{2+} 浓度呢?

在实验教学中, 首先介绍 Hg^{2+} 的相关性质及其对人类和环境的危害, 使学生认识到 Hg^{2+} 检测对于人类日常生活的重要性, 培养学生的兴趣和社会责任感。

1.3 实验课程设计

本实验共计 16 学时, 可作为化学相关专业高年级本科生的综合实验。实验以分组形式进行, 实验前教师可根据实验背景提出科学问题, 让学生调研相关文献并分组讨论, 整理各种检测 Hg^{2+} 的方法, 判断各自优劣并列理由, 让学生认识到目前文献报道 Hg^{2+} 检测方法存在的一些局限和难题。设置 2 学时的实验方案讨论环节, 引导各小组提出科学问题, 讨论问题产生的原因, 提出解决问题的思路并设计实验方案, 然后由指导

老师优化和完善实验方案。实验内容为 14 学时, 其中设置 2 学时为学生讲解实验原理、仪器构造及操作规程, 并录制视频供学生反复观看学习。在实验实施期间, 指导教师主要引导和规范学生的正确操作, 并协助解决学生遇到的问题。学生根据实验方案进行实验、数据处理与讨论以及实验结果展示(以 ppt 汇报和实验报告的形式)。教师通过学生对实验成果的展示, 包括分析思路、技术路线、解决方案、实验过程、结果分析等, 对学生掌握知识的程度、实践运用的能力、分析问题的能力分别进行不同权重评分。同时也可设置教师评价、组内互评、组间互评的占比, 保证评价的客观公正, 实现以评促学, 促进学生知识的积累和能力的进一步提升。

1.4 实验教学目标

实验以提出问题为导向, 训练和考查学生综合运用所学化学相关知识及实验技能的能力, 提高学生利用现代仪器分析方法解决实际问题的能力。本实验通过让学生掌握光热转换材料 CuS NPs 的制备、光热性能测试及其 Hg^{2+} 传感应用的基本流程, 使学生在文献查阅、方案设计、实验操作、数据分析、报告撰写的过程中了解科研内涵, 培养学生自主学习、主动思考、发散思维、作图分析、归纳总结的科研实践能力。

该实验教学设计涉及较多较新的知识点, 如局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应、光热转换、机械研磨法、相关仪器设备的操作以及数据处理等。通过本实验可将新知识、新理论、新方法 with 化学实验教学高度融合, 可有效提升学生的基础知识综合利用与实践创新能力。本实验的具体教学设计如图 1 所示。

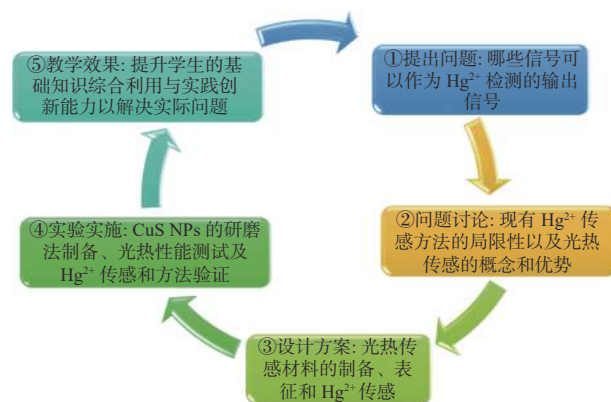


图 1 实验教学设计示意图

2 实验示例

2.1 实验原理

温度是一个可以量化的函数, 得益于温度测量方法的多样性和精准度的提升, 利用温度的变化构建分析方法是可行的。有些物质具有良好的光热转化能力, 也就是在激光的照射下, 有些物质可以吸收光的能量转化为热量并释放到周围介质中。实验证明, 在一定条件下这些物质的光热转换效率是相对恒定的。当其形态、结构或组成发生变化时, 其光热转换效率也会受到影响。基于此, 可以利用光热转换能力良好的物质在光照射下的温度变化来测量致其形态、结构或组成发生变化的物质的浓度。

CuS NPs 基于其较强的 LSPR 效应^[15-16], 在近红外光照射下, CuS NPs 可以将吸收的光能转化为热量并使介质温度改变, 具有良好的光热转化能力。而汞的硫化物(HgS)是一种难溶的盐, 它的溶度积常数($K_{sp}=4\times 10^{-53}$)小于光热材料 CuS 的溶度积常数($K_{sp}=6\times 10^{-36}$), 即 Hg^{2+} 可与 CuS 发生沉淀转换反应, 从而降低 CuS 的光热转换能力, 周围介质的温度也会发生相应的降低。因此, 可通过测量 Hg^{2+} 浓度与介质温度变化的关系来测定样品中 Hg^{2+} 的含量。实验时, 实验组与对照组的 CuS NPs 的浓度保持一致, 若实验组中存在 Hg^{2+} , 则会发生置换反应, 并在 CuS NPs 表面原位生成 HgS, 因而 CuS NPs 的光热转换效率降低, 进而导致光热转化过程能放出的热量变化, 如图 2 所示。因此, 实验组与对照组的温度变化将会不同。通过实验建立温度变化(ΔT)与 Hg^{2+} 浓度(c)之间的相关性(一般指校准曲线), 即可实现未知样品中 Hg^{2+} 浓度的测定。

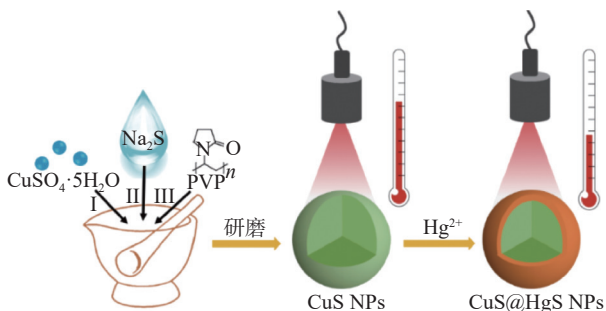


图 2 CuS NPs 的制备及光热检测 Hg^{2+} 的示意图

2.2 实验试剂和仪器

主要试剂: 五水合硫酸铜($CuSO_4\cdot 5H_2O$)、氯化汞($HgCl_2$)、九水合硫化钠($Na_2S\cdot 9H_2O$)、无水乙醇(CH_3CH_2OH)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 8000), 以上试剂均为分析纯。

主要仪器: 分析天平(XJ220A-SCS, 上海天美天平仪器有限公司); 超声波清洗仪(KQ3200, 昆山市超声仪器有限公司); 离心机(TGL-23, 四川蜀科仪器有限公司); 紫外可见分光光度计(UV-2550, 日本岛津公司); 808 nm 激光(DS3-51512-K808DAHRN, 北京凯普林光电科技有限公司); 热像仪(FOTRIC 220 s, 苏州诺方科精密设备有限公司)。

2.3 实验步骤

1) 研磨法制备 CuS NPs

以研磨法制备空心 CuS 纳米颗粒(CuS NPs), 其制备过程如下: 准确称取 100.0 mg $CuSO_4\cdot 5H_2O$ (0.4 mmol)于研钵中充分研磨成粉, 另称取 48.0 mg $Na_2S\cdot 9H_2O$ (0.2 mmol)溶于 3 mL 无水乙醇中; 逐次向研钵中加入 1 mL Na_2S 乙醇溶液, 并研磨 1 min, 重复 3 次; 为使合成的 CuS NPs 具有良好的水分散性, 需向研钵中加入 25.0 mg PVP 继续研磨 5 min; 随后离心分离, 并用蒸馏水洗涤以去除未反应的 $CuSO_4\cdot 5H_2O$; 最后, 用蒸馏水超声分散并离心洗涤 3 次后即可获得 CuS NPs。

2) CuS NPs 的光热转换效率测试

将所获得的 CuS NPs 配成 40 $\mu g/mL$ 的水分散液, 用紫外可见分光光度计记录所制备的 CuS NPs 吸收光谱, 以验证其在近红外区段的吸收性能。另外, 使用 808 nm 激光和热成像仪测量了 CuS NPs 的光热曲线。具体过程如下: 在 48 孔板中加入 0.80 mL CuS NPs 分散液和 0.80 mL 蒸馏水, 在 2.0 W/cm^2 激光下垂直距离 12 cm 处照射 10 min, 随后关闭激光并用热成像仪持续监控降温曲线。在整个测量过程中, 使用热成像仪监测溶液温度, 每 10 s 间隔记录一次数据, 同时绘制 $T-t$ 曲线。可得光热转换效率为^[15]:

$$\eta = \frac{hA(\Delta T_{max} - \Delta T_{H_2O})}{I(1 - 10^{-A_\lambda})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为光热转换效率, h 为传热系数, A 为容器表面积, ΔT_{max} 为光热剂存在下相对于室温的最高稳态温度, ΔT_{H_2O} 为水介质相对于室温的最高稳态温度, I 为激光功率密度, A_λ 为光热剂在相应

激光波长处的吸光度。 hA 可以通过以下公式计算:

$$hA = \frac{mC_p}{\tau} \quad (2)$$

式中: τ 为冷却时间(t)和 $-\ln(q)$ 线性方程式的斜率, m 为水的质量, C_p 为水的比热容。

3) Hg^{2+} 的光热检测

首先配置不同浓度的 Hg^{2+} 溶液, 如 4.0、3.0、2.0、1.5、1.0、0.5、0.1 $\mu\text{mol/L}$ 。用 1.00 mL 移液管分别吸取 0.10 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=4.0$)、0.70 mL CuS NPs 分散液 (40 $\mu\text{g/mL}$) 于 48 孔板中, 另加 0.80 mL 蒸馏水, 在 2.0 W/cm^2 激光下照射 8 min, 并使用热成像仪或温度传感器监测溶液温度变化曲线, 以此为空白对照组。然后吸取 0.80 mL 不同浓度的 Hg^{2+} 溶液代替蒸馏水作为实验组, 使用热成像仪或温度传感器分别监测不同 Hg^{2+} 浓度下的溶液温度变化曲线。根据不同 Hg^{2+} 浓度下的溶液温度变化差值与 Hg^{2+} 浓度建立线性关系, 并作出标准曲线图。

另外, 拟通过标准加入法验证该实验的可靠性。样本为重庆师范大学三春湖水, 实验过程与上述实验采取相同的步骤: 用 1.00 mL 移液管分别吸取 0.10 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=4.0$)、0.70 mL CuS NPs 分散液 (40 $\mu\text{g/mL}$) 于 48 孔板中, 另取 3 份 0.40 mL 三春湖水样代替不同浓度的 Hg^{2+} 溶液, 其中一份不加入标准 Hg^{2+} 溶液, 另外两份分别加入 1.0 $\mu\text{mol/L}$ 和 2.0 $\mu\text{mol/L}$ 的标准 Hg^{2+} 溶液各 0.40 mL, 在相同的实验条件下进行测定并记录溶液的温度变化曲线。根据所得的温度变化差值与标准曲线相比, 计算回收率。

关于热成像仪的操作如下: 首先将热像仪 (FOTRIC 220s) 与电脑的 AnalyzIR 软件连接, 打开 FOTRIC 220s 工作区域, 保证软件界面可以记录数据。然后, 调整热成像仪的镜头, 使其与样品垂直对齐, 确保可以采集到样品图像。打开 808 nm 近红外激光器 (2.0 W/cm^2), 光源与样品垂直距离为 12 cm, 同时用 AnalyzIR 软件开始记录数据。然后使用 AnalyzIR 软件热像工作区进行数据处理, 具体方法如下: 选择样品溶液成像区域, 通过软件自动生成平均温度数据与时间变化的曲线。温度传感器的使用只需将温度传感器的探头放进孔板中即可在传感器中读出反应体系的温度, 随后绘制温度变化曲线。

3 结果与讨论

3.1 CuS NPs 的光热性能研究

为测试 CuS NPs 的光热转换效率, 首先需要测试一定浓度下 CuS NPs 的紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 吸收光谱, 以获得一定浓度下 CuS NPs 在 808 nm 处的吸光度。如图 3(a) 所示, CuS NPs (40 $\mu\text{g/mL}$) 的 UV-Vis-NIR 吸收光谱在近红外区表现出强烈的 LSPR 吸收^[17], 表明其具有较强的近红外光吸收能力。与此同时, CuS NPs 分散液具有明显的丁达尔效应, 表明其以胶体形式存在且具有良好的水分散性, 如图 3(b) 所示。此外, 通过 CuS NPs 的升温与冷却曲线与冷却过程中 $t-\ln(q)$ 的线性拟合图, 如图 4 所示, 可以计算出 CuS NPs 的光热转换效率为 32.3%。

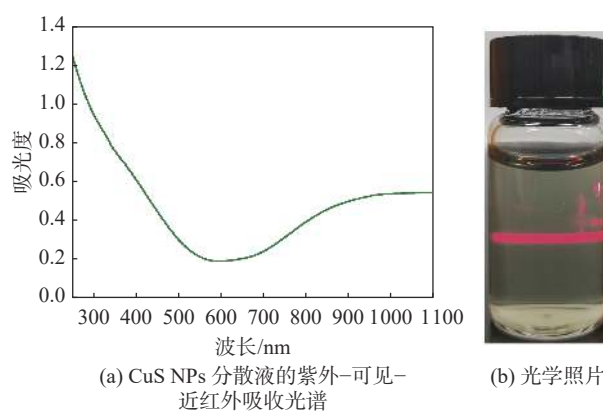


图 3 CuS NPs 分散液的紫外-可见-近红外吸收光谱及其光学照片

3.2 光热检测 Hg^{2+} 的标准曲线

为了检测 Hg^{2+} 对 CuS NPs 光热性能的影响并绘制标准曲线, 需要绘制体系中存在不同浓度的 Hg^{2+} 时的光热变化曲线。如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 当反应体系中存在 Hg^{2+} 时, 可明显地发现随着 Hg^{2+} 的增加, 反应体系的温度逐渐降低, 说明 Hg^{2+} 会抑制 CuS NPs 的光热转换。并以此建立了 CuS NPs 光热检测 Hg^{2+} 的标准曲线, 如图 5(c) 所示, 在 0.05~1.00 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 反应体系温度变化值 (ΔT) 与 Hg^{2+} 浓度 (c) 呈良好的线性关系 ($R^2=0.999$), 检出限为 0.04 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.3 选择性研究

为研究该光热传感体系是否对 Hg^{2+} 具有选择性响应, 以环境中常见金属离子为例, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} , 研究

了所开发方法的选择性。如图 6 所示，这些常见的金属离子并不会显著改变传感体系的温度，说

明所建立的光热传感体系对 Hg^{2+} 具有很高的特异性。

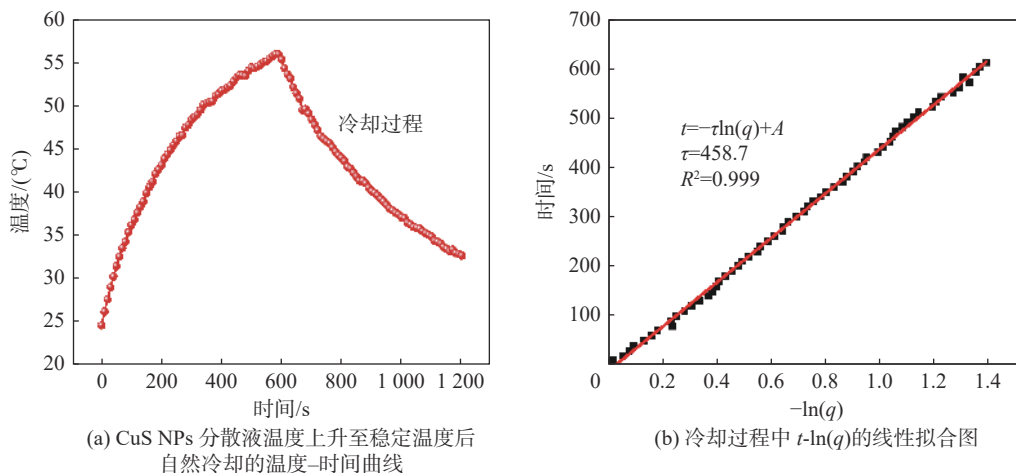


图 4 CuS NPs 的光热转换效率

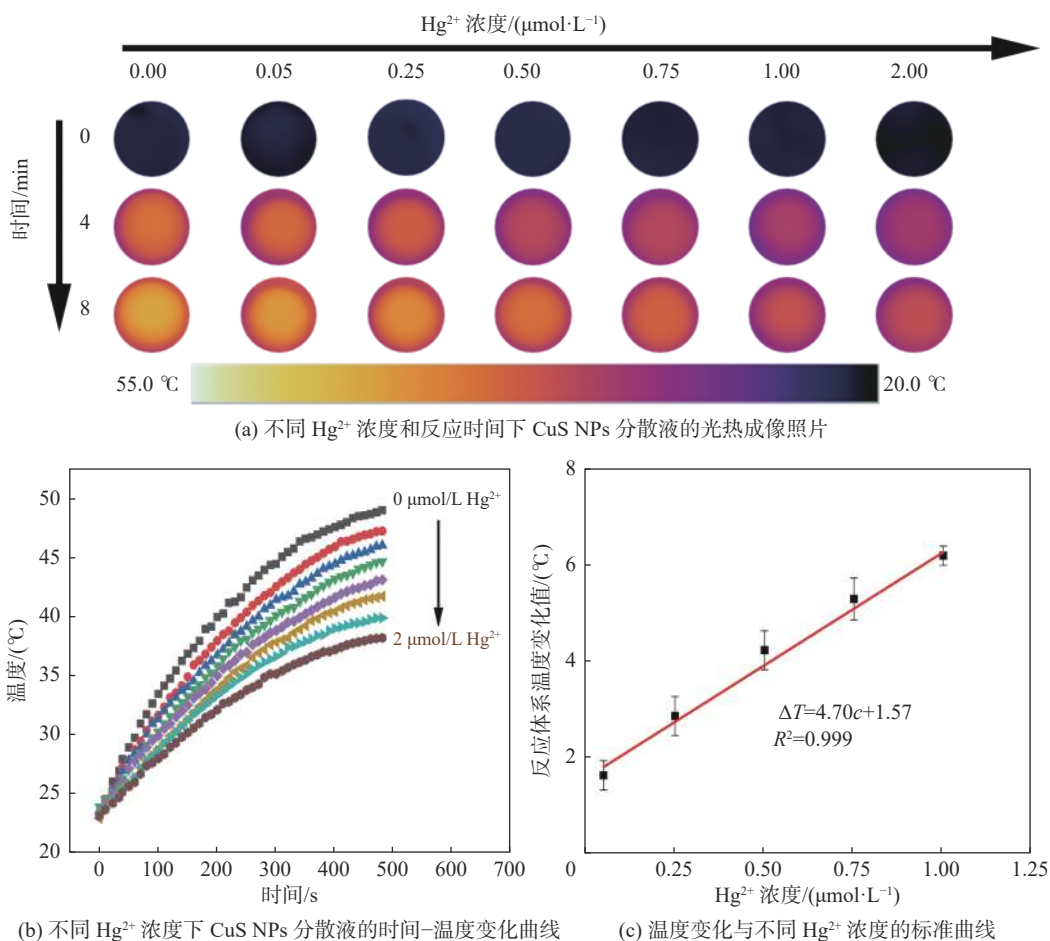


图 5 CuS NPs 光热检测 Hg^{2+}

3.4 光热检测 Hg^{2+} 的方法验证

为了验证光热检测 Hg^{2+} 的可靠性，采用标准加入法，以重庆师范大学三春湖水样进行了实

际应用检验。实验结果显示未在重庆师范大学三春湖水样中检测到 Hg^{2+} ，且根据加标回收实验的结果计算出回收率在 96.0%~106.0% 之间，如

表1所示, 证明该方法可用于实际水样中 Hg^{2+} 的检测。

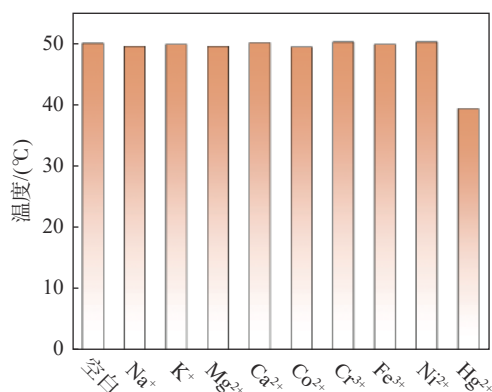


图6 光热传感 Hg^{2+} 的选择性研究

表1 三春湖水样中 Hg^{2+} 的加标回收实验结果

样品	加标浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
水样	0	0	—
水样+ Hg^{2+} -1	0.25	0.24	96.0
水样+ Hg^{2+} -2	0.50	0.53	106.0

4 结束语

本实验设计以问题为导向, 围绕检测环境中 Hg^{2+} 含量的问题出发, 采用基于机械化学的湿法研磨制备具有光热转换性能的 CuS NPs, 并以此设计 Hg^{2+} 光热传感体系为实验教学, 实践了 PBL 教学法在实验教学中的应用。通过实验方案设计、实验操作以及数据处理和结果分析等一系列完整的科学研究环节, 将有效提高学生自主学习、团队学习、探究式学习以及创新实践能力, 培养科研兴趣及科研素养, 提升科研实践能力, 为学生后续的学术和科研工作奠定良好基础, 促进创新型实验教学方式的发展和改革。该实验曾以“基于温度信号的 Hg^{2+} 光热传感设计”为题参加了第三届全国大学生化学实验创新设计大赛, 其综合性、创新性得到专家评委的一致认可, 荣获了“微瑞杯”西南赛区三等奖。

参考文献

[1] 吴晗清, 李世玉, 何维祥. 化学探究性实验提升学生问题解决能力的实证研究[J]. 化学教育(中英文), 2020, 41(3): 78-82.

[2] 覃昊洁, 阎波, 林水生, 等. 本科生科研实践课程的改革

与实践[J]. 实验科学与技术, 2023, 21(6): 99-105.

[3] 霍佳雨, 高博. 基于通信类创新人才培养的光纤传感实验教学改革[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(4): 92-95.

[4] 朱玉平, 张学军, 高翔, 等. 工程实践创新能力融合培养研究[J]. 实验科学与技术, 2022, 20(3): 44-48.

[5] 童程霞, 屈学俭, 闫瑾, 等. 大学生化学竞赛对实验教学改革与创新人才培养的促进作用[J]. 化学教育(中英文), 2022, 43(14): 134-138.

[6] 杨晓霞. 高校化学仪器分析实验教学改革与学生能力培养研究[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(10): 136-138.

[7] 徐家瑶, 樊明珠. 基于 PBL 教学模式的无机化学实验教学改革与实践[J]. 天津化工, 2024, 38(1): 159-161.

[8] 田东亮, 钱建刚, 翟锦, 等. 创新能力培养为导向的大学本科化学实验教学改革[J]. 实验室研究与探索, 2022, 41(2): 219-223.

[9] 张琴芳. 绿色合成 N-Boc-3-氨基-1-丙醇[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(6): 127-131.

[10] 孙琦, 李猛, 王刚, 等. 创新绿色理念融入有机化学综合设计实验的实施路径[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(11): 177-180.

[11] ZHENG Y, LI G L, XING Y, et al. Adsorption removal of mercury from flue gas by metal selenide: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 148: 420-436.

[12] 何青洲, 蒋忠伟, 王焱. 晶体结构对 FeOOH 类过氧化物酶活性的影响及其在 Hg^{2+} 检测中的应用[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(5): 874-882.

[13] WANG X, JIANG Z W, YANG C P, et al. Facile synthesis of binary two-dimensional lanthanide metal-organic framework nanosheets for ratiometric fluorescence detection of mercury ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 126978.

[14] PAVITHRA K G, SUNDARRAJAN P, KUMAR P S, et al. Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137314.

[15] WU S Y, ZHANG P, JIANG Z W, et al. Enhanced peroxidase-like activity of CuS hollow nanocages by plasmon-induced hot carriers and photothermal effect for the dual-mode detection of tannic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(35): 40191-40199.

[16] BAI Q, LIANG M M, WU W L, et al. Plasmonic nanzyme of graphdiyne nanowalls wrapped hollow copper sulfide nanocubes for rapid bacteria-killing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(20): 2112683.

[17] ZHENG Z Y, YU P, CAO H L, et al. Starch capped atomically thin CuS nanocrystals for efficient photothermal therapy[J]. *Small*, 2021, 17(47): 2103461.