

Tb-L对水中Fe³⁺的传感性能研究

赵鹏丽

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年9月16日; 录用日期: 2025年10月9日; 发布日期: 2025年10月20日

摘 要

铁在生命活动和环境具有重要作用, 但过量的Fe³⁺会对生态系统和人类健康造成严重危害。因此, 发展高效、灵敏的Fe³⁺检测方法具有重要意义。本研究成功合成了一种稀土配合物Tb-L, 并系统考察了其在水介质中对Fe³⁺的荧光传感性能。结果表明, Tb-L在298 nm激发下表现出明亮的绿色特征发射, 对多种常见金属离子干扰具有良好的抗性, 而Fe³⁺能够选择性地猝灭其发光, 猝灭效率高达95.88%。滴定实验进一步揭示Tb-L在0~50 μM范围内对Fe³⁺具有良好的线性响应, 检测限为724.8 nM, 且响应时间短于15 s, 并具备良好的可循环使用性。机理分析表明, 能量竞争吸收与内滤效应的协同作用是猝灭的主要原因。本研究为稀土配合物在水环境中Fe³⁺的快速、灵敏检测提供了新的候选材料和研究思路。

关键词

稀土发光, 荧光探针, 阳离子检测

Sensing Performance of Tb-L for Fe³⁺ in Aqueous Media

Pengli Zhao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: September 16, 2025; accepted: October 9, 2025; published: October 20, 2025

Abstract

Iron plays a vital role in both biological systems and the environment; however, excessive Fe³⁺ can pose serious threats to ecosystems and human health. Therefore, the development of efficient and sensitive detection methods for Fe³⁺ is of great significance. In this work, a rare-earth complex, Tb-L, was successfully synthesized, and its fluorescence sensing performance toward Fe³⁺ in aqueous media was systematically investigated. The results demonstrate that Tb-L exhibits bright green characteristic emission under 298 nm excitation and shows excellent resistance to interference

from various common metal ions, while Fe^{3+} selectively quenches its fluorescence with a quenching efficiency of up to 95.88%. Titration experiments further revealed a good linear response of Tb-L to Fe^{3+} in the concentration range of 0~50 μM , with a detection limit of 724.8 nM, a rapid response time of less than 15 s, and favorable recyclability. Mechanistic studies indicate that the synergistic effect of competitive absorption and the inner filter effect is primarily responsible for the fluorescence quenching. This work highlights Tb-L as a promising candidate for the rapid and sensitive detection of Fe^{3+} in aqueous environments and provides new insights for the design of rare-earth-based chemosensors.

Keywords

Lanthanide-Based Luminescence, Luminescent Sensor, Cation Sensing

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



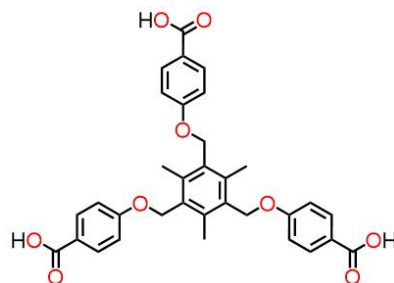
Open Access

1. 引言

铁是生命体必需的微量元素,但过量的 Fe^{3+} 会对环境和健康造成严重危害[1]。长期暴露于高水平 Fe^{3+} 与神经退行性疾病(如阿尔茨海默症和帕金森症)、心血管疾病以及肝脏损伤密切相关[2]。在环境层面,过量的 Fe^{3+} 会破坏水生态系统平衡,降低水体质量,从而威胁饮用水安全和农田灌溉[3]。因此,建立高效、快速且灵敏的 Fe^{3+} 检测方法具有重要的环境和生物学意义。

与传统的仪器分析方法相比,基于荧光响应的传感器具有更高的能效和时间效率,同时在经济上也更具可行性[4]。因此,它们因其无损性和高灵敏度而受到广泛关注。其中,基于发光镧系化合物的传感器尤为突出,尤其是在发射猝灭型响应传感方面[5]。这主要归因于 Ln^{3+} 特有的发射优势,包括激发态寿命长、发射带窄以及较大的 Stokes 位移[6]。

据我们所知,尽管近年来基于 Ln-MOF 的发光传感器在 Fe^{3+} 检测领域取得了显著进展,但能够实现低于微摩尔检测限的报道仍然十分有限[3] [7] [8]。已有研究表明,通过合理设计有机配体结构、优化能量传递过程以及调控框架孔道环境,可以有效提升探针的灵敏度,从而突破传统微摩尔水平的检测瓶颈[9]。然而,大多数已报道的传感器虽然在检测限方面有所改善,但在响应速度上仍存在明显不足,往往难以满足实际环境中污染物快速监测的迫切需求[10]。尤其是在复杂水体系中,如何兼顾超高灵敏度与快速响应仍是该领域亟待解决的关键科学问题[11]。因此,开发具有低纳摩尔检测限并同时具备超快响应特性的高性能 Ln-MOF 发光探针,已成为近年来稀土基传感材料研究的重要方向和挑战。



Scheme 1. Structure of ligand H_3L

方案 1. 配体 H_3L 的结构式

鉴于此, 本文报道了一种配合物 Tb-L 的合成、发光性能及其机理探讨。该材料是通过采用一种均三甲苯为中心带有三个芳环的三足芳香羧酸配体 H₃L 构筑而成, 其结构式如方案 1 所示。荧光传感性能研究表明, 该配合物具有亮绿色的 Tb 特征发光, 且可在水环境中快速(<15 s)灵敏地检测 Fe³⁺。

2. 实验

2.1. 实验方法

将 0.03 mmol (13.9 mg) 的 4,4',4''-(((2,4,6-三甲基苯-1,3,5-三基)三(亚甲基))三(氧基))三苯甲酸和 0.06 mmol (27.18 mg) 的 Tb(NO₃)₃·6H₂O 溶解于 8 mL 水与 0.5 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶剂中, 经超声处理 30 min 以确保充分混合。随后, 将所得溶液在 120℃ 下回流反应 48 h, 并自然冷却至室温。最终, 所得产物通过过滤分离, 得到配合物 Tb-L, 产率为 59.72%。在 365 nm 激发的手持紫外灯下可明显观察到亮绿色的发光。

2.2. 测试与表征

所有化学品均来自商业来源, 无需进一步纯化即可使用。将 Tb₄O₇ 溶解在浓硝酸和双氧水中, 蒸发结晶制备了 Tb(NO₃)₃·6H₂O。取 1 mg Tb-L 配合物加入 2 mL 水中制备悬浮液, 并使用日本日立公司 F-7000 荧光分光光度计对其发射光谱进行测试, 以开展荧光传感实验。

3. 结果与讨论

3.1. Tb-L 的荧光性能研究

对稀土配合物 Tb-L 的固态荧光性质进行了系统研究。如图 1 所示, 在 298 nm 激发下, 样品清晰展现出 Tb³⁺ 的特征发射峰, 表明三足芳香羧酸配体能够有效发挥“天线效应”, 促进 Tb³⁺ 的发光。进一步观察发现, 在 365 nm 紫外光照射下, Tb-L 发出明亮的绿色荧光, 其 CIE 坐标为(0.2794, 0.5815)。这些结果充分证明了 Tb-L 卓越的稀土发光性能, 显示其在荧光传感领域的应用潜力。

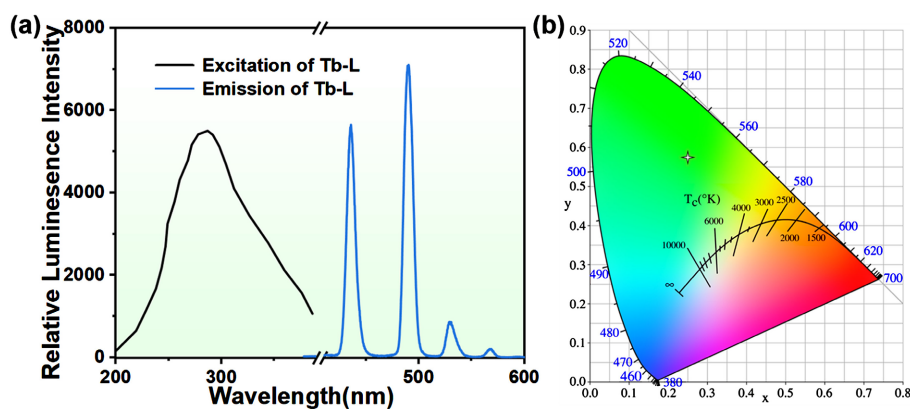


Figure 1. (a) Solid-state excitation and emission spectra of Tb-L at room temperature; (b) CIE chromaticity diagram of Tb-L

图 1. (a) 固态 Tb-L 在室温下的激发与发射光谱; (b) Tb-L 的 CIE 色坐标图

3.2. Tb-L 的传感性能研究

我们研究了 Tb-L 在水介质中对金属阳离子的传感性能。配制了浓度为 1×10^{-2} M 的 X(NO₃)_n 水溶液 (其中 X = Mg²⁺、Ag⁺、K⁺、Na⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Al³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 和 Fe³⁺)。随后,

将 2 mL Tb-L 水悬浮液加入石英比色皿中，并依次加入 9 μ L 各阳离子水溶液，同时记录荧光光谱。荧光实验结果如图 2(a)所示：大多数金属阳离子对 Tb-L 的荧光发射几乎没有影响，而 Fe^{3+} 则显著猝灭了 Tb-L 水悬浮液的发光。这一结果清晰地表明，Tb-L 能够选择性地识别金属阳离子中的 Fe^{3+} 。依据公式(1)计算， Fe^{3+} 对 Tb-L 发光的猝灭效率达 95.88%，进一步证明 Tb-L 可作为在水介质中检测 Fe^{3+} 的高灵敏荧光传感器。

公式(1): $(1 - I/I_0) \times 100\%$ (I_0 和 I 分别为加入 Fe^{3+} 前后 545 nm 处的发射强度)

如图 2(b)所示，在 365 nm 紫外灯照射下，Tb-L 的明亮绿色发光仅被 Fe^{3+} 完全猝灭，表明 Tb-LMOF 具有作为 Fe^{3+} 可视化传感平台的潜力。当向 Tb-L 水悬浮液中加入 Fe^{3+} 及其他干扰金属离子时，其可见颜色也发生了变化。此外，这种选择性猝灭响应不会受到包括 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Hg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等其他金属离子的影响(图 2(c))。

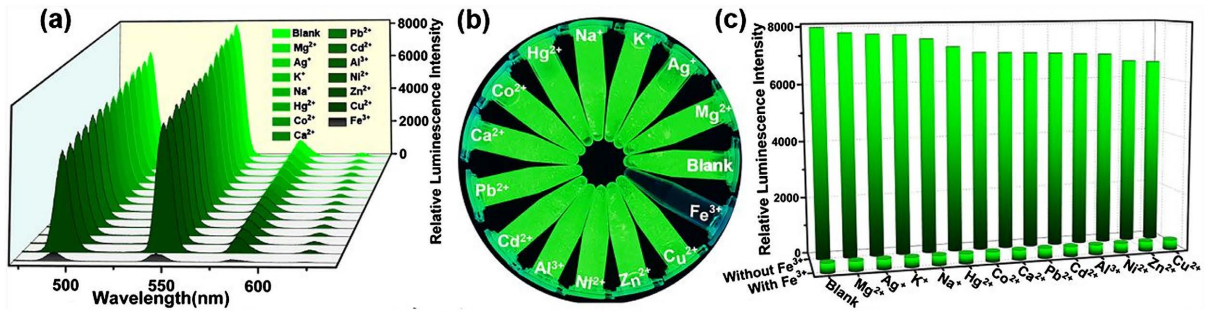


Figure 2. Emission spectra excited at 298 nm (a) and visual response images under excitation from a 365 nm handheld UV light (b) of Tb-L water suspension upon addition of various metal cations (c) quenching efficiency of the Tb-L suspension towards Fe^{3+} in the presence of various cation interferences

图 2. (a) 在 298 nm 激发下 Tb-L 水悬浮液的发射光谱; (b) 在 365 nm 手持紫外光照射下，Tb-L 水悬浮液加入不同金属阳离子后的可视响应图像; (c) 在存在多种干扰阳离子的条件下，Tb-L 悬浮液对 Fe^{3+} 的猝灭效率

通过滴定实验(图 3(a))评估了 Tb-L 对 Fe^{3+} 的灵敏度，以探究其痕量检测能力。在 Fe^{3+} 浓度范围为 0~50 μM 时，观察到线性猝灭响应，线性相关系数为 $R^2 = 0.9840$ 。因此，计算得到 K_{SV} 值为 $4.401 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，检测限(LOD)为 0.725 Mm (3σ 法， $\sigma = 0.01$) (图 3(b)) [7]，其中 σ 为空白样品在 1 小时内测量十次发光强度的标准偏差。该检测性能在已报道的所有 MOFs 中属于中等水平(表 1)，但远低于美国环境保护署发布的饮用水中 Fe^{3+} 允许限(5.35 mM)。

Table 1. Comparative analysis of reported luminescent Ln-MOFs for Fe^{3+} detection

表 1. 已报道的用于 Fe^{3+} 检测的发光 Ln-MOFs 的对比分析

材料	$K_{\text{SV}}/\text{M}^{-1}$	LOD/ μM	检测媒介	响应时间	Ref.
NIIC-1-Tb	3.83×10^5	0.0086	Water	45 s	[1]
Tb-L	4.401×10^4	0.725	Water	15 s	本工作
$\text{Eu}_2(\text{L}_2)_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.23×10^3	1.000	Water	—	[12]
$\text{Eu}_2(\text{L}_1)_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{DMF}$	9.69×10^4	1.000		—	
CUST-623	2.44×10^4	1.170	Water	—	[13]
CUST-624	2.44×10^4	1.310		9 s	
$[\text{Eu}(\text{BCB})(\text{DMF})] \cdot (\text{DMF})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.35×10^4	1.780	Water	—	[14]
$\{[\text{Na}@\text{Eu}_9(\text{EDTA})_6(\text{H}_2\text{O})_{27}] \cdot (\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$	3.23×10^3	2.310	EtOH	—	[15]

续表

[Eu(ADBA)(HCOO)(DMF)]	1.75×10^3	3.130	Water	30 s	[16]
Eu(btc) MOFs	2.90×10^3	3.130	Water	—	[17]
[Tb-(C ₁₄ H ₈ O ₆)(C ₇ O ₃ H ₄)·2H ₂ O]·4(H ₂ O)	7.10×10^3	36.00	Water	—	[18]
Eu-MOF@TOCNF	7.93×10^3	—	Water	—	[19]

值得注意的是, Tb-L 对 Fe^{3+} 的响应很快, 在加入 Fe^{3+} 后在 15 s 内观察到最大猝灭(图 3(c))。此外, Tb-L 可通过离心和去离子水洗涤多次循环轻松回收(图 3(d))。

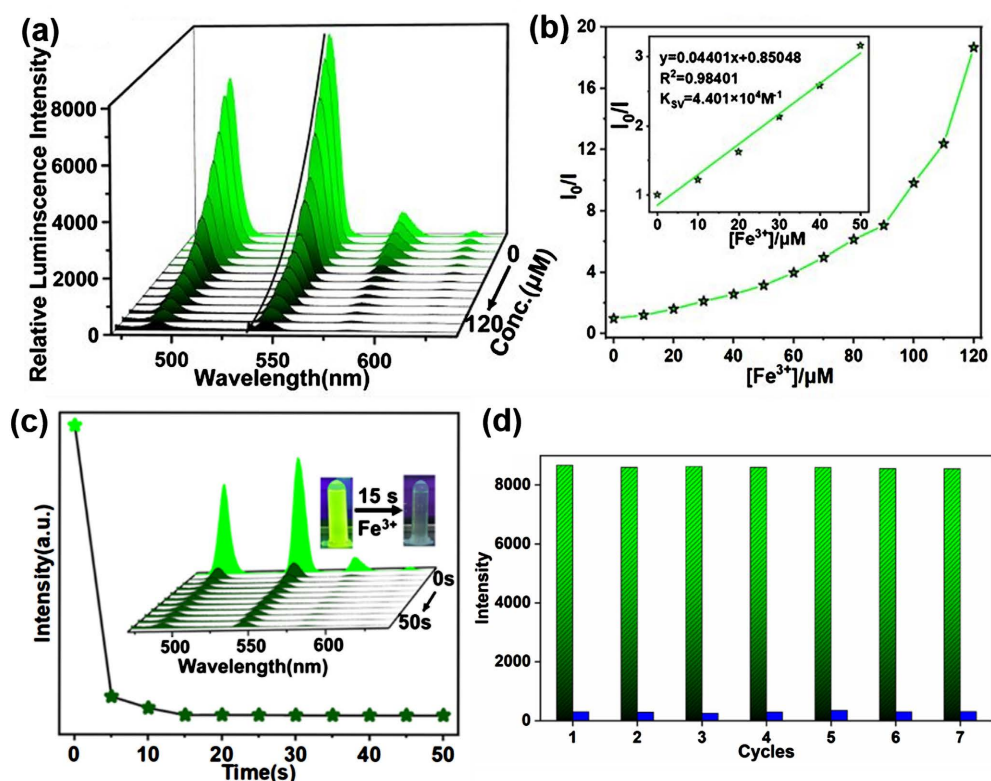


Figure 3. (a) Emission spectra of the Tb-L aqueous suspension upon the addition of Fe^{3+} (0~120 μM); (b) relationship between the ratio of initial to final emission intensity (I_0/I) of Tb-L and the concentration of Fe^{3+} ; (c) the time dependent emission spectrum of Tb-L aqueous suspension containing 120 μM Fe^{3+} ; (d) quenching and recovery tests of Tb-L for Fe^{3+}

图 3. (a) Tb-L 水悬浮液在加入 Fe^{3+} (0~120 μM) 后的发射光谱; (b) Tb-L 初始发射强度与最终发射强度之比(I_0/I)与 Fe^{3+} 浓度的关系; (c) 含 120 μM Fe^{3+} 的 Tb-L 水悬浮液的时间依赖性发射光谱; (d) Tb-L 对 Fe^{3+} 的猝灭及可循环测试

3.3. 机理探讨

为研究 Fe^{3+} 、MG、DCN 和 4-NP 对 Tb-L 发光的猝灭作用, 进行了相关实验和 DFT 计算。发光猝灭的常见机制包括: (i) 结构破坏或塌陷(DC); (ii) 竞争吸收机制(CAM): 源于传感体与分析物吸收光谱的重叠; (iii) 内滤效应(IFE): 由于传感体发射光谱与分析物吸收光谱重叠, 导致发射信号被转化为吸收信号, 是一种静态现象; (iv) Förster 共振能量转移(FRET): 在供体与受体距离小于 10 nm 且偶极取向合适的条件下, 实现激发态供体向受体的非辐射能量转移, 从而引起荧光猝灭。

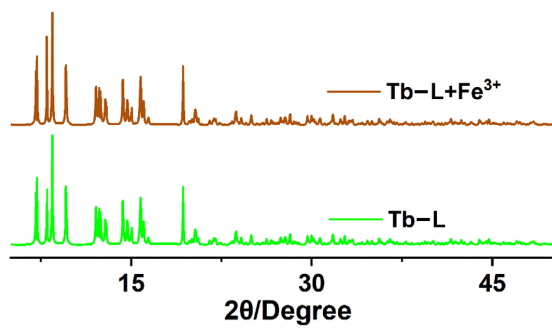


Figure 4. Powder X-ray diffraction (PXRD) analysis of Tb-L before and after the addition of Fe^{3+}

图 4. Tb-L 加入 Fe^{3+} 前后粉末 X 射线衍射(PXRD)分析

首先, 对用于检测 Fe^{3+} 的 Tb-L 样品进行了过滤、水洗及干燥处理, 随后进行了 PXRD 测试。如图 4 所示, Fe^{3+} 处理后的 Tb-L 样品的 PXRD 谱图峰位与原始样品基本一致, 表明荧光猝灭并非由 Tb-L 配位聚合物结构的塌陷引起。

图 5 展示了在上述传感实验中, 各金属阳离子水溶液的紫外吸收光谱, 以及 Tb-L 水悬浮液的激发光谱和紫外吸收光谱。可以明显看出, Tb-L 的吸收光谱与 Fe^{3+} 水溶液的吸收光谱高度重叠, 而与其他金属阳离子的吸收光谱几乎没有重叠; 同时, Tb-L 的激发光谱也与 Fe^{3+} 水溶液的吸收光谱显著重叠。这表明, 能量竞争吸收与内滤效应的协同作用是导致 Tb-L 荧光被 Fe^{3+} 猝灭的主要原因。

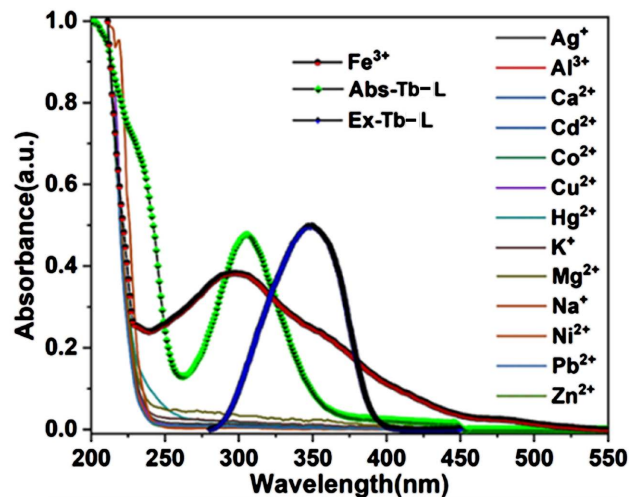


Figure 5. UV-vis absorption spectra of 1 mM aqueous metal ion solution and excitation spectra and UV-vis absorption spectra of Tb-L

图 5. UV-vis 吸收光谱: 1 mM 金属离子水溶液, 以及 Tb-L 的激发光谱和 UV-vis 吸收光谱

4. 结论

通过上述研究, 我们成功制备了稀土配合物 Tb-L, 并系统评估了其在水介质中对 Fe^{3+} 的检测性能。结果表明, Tb-L 对 Fe^{3+} 具有优异的灵敏度、良好的选择性及可重复使用性。结合实验观察与理论计算, Tb-L 的检测限达到 724.8 nM, 其发光猝灭机理主要源于能量竞争吸收。整体来看, Tb-L 展现出作为水环境中 Fe^{3+} 荧光传感器的潜在应用价值。本研究不仅为 Fe^{3+} 的高效检测提供了新的方法, 也为稀土配合物在化学传感器领域的进一步开发和应用提供了有益参考。

参考文献

- [1] Panda, S.K., Mishra, S. and Singh, A.K. (2021) Recent Progress in the Development of MOF-Based Optical Sensors for Fe^{3+} . *Dalton Transactions*, **50**, 7139-7155. <https://doi.org/10.1039/d1dt00353d>
- [2] Li, J., Jin, Y., Yang, Y. and Song, X. (2024) A Multifunctional Ca^{II} - Eu^{III} Heterometallic Organic Framework with Sensing and Selective Adsorption in Water. *Inorganic Chemistry*, **63**, 6871-6882. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00320>
- [3] Yu, X., Ryadun, A.A., Pavlov, D.I., Guselnikova, T.Y., Potapov, A.S. and Fedin, V.P. (2023) Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-Counterfeiting Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202306680. <https://doi.org/10.1002/anie.202306680>
- [4] Gao, Y., He, J., Li, X., Li, J., Wu, H., Wen, T., *et al.* (2024) Fluorescent Chemosensors Facilitate the Visualization of Plant Health and Their Living Environment in Sustainable Agriculture. *Chemical Society Reviews*, **53**, 6992-7090. <https://doi.org/10.1039/d3cs00504f>
- [5] Song, J., Jin, Y., Guo, Y. and Song, X. (2025) An Economical Luminescent Film Sensor for Rapid Detection of Permanganate in Water and Diquat in Wheat, Apple and Chinese Cabbage. *Food Chemistry*, **468**, Article ID: 142525. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.142525>
- [6] Zhao, Y. and Li, D. (2020) Lanthanide-Functionalized Metal-Organic Frameworks as Ratiometric Luminescent Sensors. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 12739-12754. <https://doi.org/10.1039/d0tc03430d>
- [7] Tang, S., Wang, J., Xie, H., Qi, Z., Qiu, B., Yu, H., *et al.* (2024) Four Three-Dimensional Rare Earth Metal-Organic Framework Fluorescent Sensor for Efficient Detection of Gentamicin Sulfate and Fe^{3+} . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **322**, Article ID: 124765. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124765>
- [8] Zhou, Z., Shang, M., Yao, Z. and Zhang, J. (2022) Eu-MOF Fluorescent Fiber Detector Based on Polyacrylonitrile: A Highly Selective and Sensitive Luminescence Sensor for Trace Amounts of Fe^{3+} . *Dyes and Pigments*, **198**, Article ID: 110016. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110016>
- [9] Xia, Y., Yuan, H., Qiao, C., Li, W., Wang, R., Chen, P., *et al.* (2024) Multifunctional Eu^{3+} -MOF for Simultaneous Quantification of Malachite Green and Leuco-Malachite Green and Efficient Adsorption of Malachite Green. *Journal of Hazardous Materials*, **465**, Article ID: 133386. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133386>
- [10] Han, L., Kong, Y., Hou, G., Chen, H., Zhang, X. and Zheng, H. (2020) A Europium-Based MOF Fluorescent Probe for Efficiently Detecting Malachite Green and Uric Acid. *Inorganic Chemistry*, **59**, 7181-7187. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00620>
- [11] Wang, X., Wei, W., Zhang, K. and Du, S. (2020) A Stable LnmoF as a Highly Efficient and Selective Luminescent Sensor for Detecting Malachite Green in Water and Real Samples. *RSC Advances*, **10**, 6129-6134. <https://doi.org/10.1039/c9ra10870j>
- [12] Gu, Y., Lu, J., Liu, H., Zhao, B., Zhou, X., Zhao, Y., *et al.* (2022) Two Eu^{3+} Based Complexes Containing Uncoordinated Lewis Basic Pyridyl Sites and Chemical Sensing of 4-Nitrophenol and Fe^{3+} Ions. *Crystal Growth & Design*, **22**, 4874-4884. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00347>
- [13] Wang, S., Sun, B., Su, Z., Hong, G., Li, X., Liu, Y., *et al.* (2022) Lanthanide-MOFs as multifunctional luminescent sensors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **9**, 3259-3266. <https://doi.org/10.1039/d2qi00682k>
- [14] Zhang, M., Yi, F., Liu, L., Yan, G., Liu, H. and Guo, J. (2021) An Europium(III) Metal-Organic Framework as a Multi-Responsive Luminescent Sensor for Highly Sensitive and Selective Detection of 4-Nitrophenol and I^- and Fe^{3+} Ions in Water. *Dalton Transactions*, **50**, 15593-15601. <https://doi.org/10.1039/d1dt02312h>
- [15] Lu, T., Wang, X., Cheng, L., Chen, C., Shi, H., Zheng, J., *et al.* (2021) Soft Metal-Organic Frameworks Based on $\{\text{Ln}@\text{Ln}_6\}$ as a Secondary Building Unit Featuring a Magnetocaloric Effect and Fluorescent Sensing for Cyclohexane and Fe^{3+} . *Crystal Growth & Design*, **21**, 7065-7074. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00978>
- [16] Wang, S., Guo, W., Liu, Y., Ma, X., Zhang, L., Hao, H., *et al.* (2023) Dual-Functional Ln-Ofs for Efficient Luminescence Sensing and Photoreduction of $\text{Cr}(\text{vi})$ without Additional Photosensitizers and Cocatalysts. *Crystal Growth & Design*, **23**, 4115-4129. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01534>
- [17] Peng, J., Zhou, W., Ding, H., Du, H. and Li, S.J. (2021) Surface-Effect on Detection Ability of Fluorescent $\text{Eu}(\text{btc})$ Metal-Organic Frameworks to Metal Ions. *Journal of Rare Earths*, **39**, 446-452. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.09.001>
- [18] Manna, K., Sutter, J. and Natarajan, S. (2022) Blue-Emitting Ligand-Mediated Assembly of Rare-Earth MOFs toward White-Light Emission, Sensing, Magnetic, and Catalytic Studies. *Inorganic Chemistry*, **61**, 16770-16785. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02611>
- [19] Wang, W., Cao, H., Fan, R., Zhu, M., Zhang, R. and Liu, P. (2024) *In-Situ* Growing Eu-MOF on Tempo-Oxidized Cellulose Nanofibers to Form Fluorescent Films for Fe^{3+} Detection. *Industrial Crops and Products*, **222**, Article ID: 119484. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119484>