

用于钾离子高选择性检测的铽配合物荧光传感器

杨依依

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年10月31日; 录用日期: 2025年12月10日; 发布日期: 2025年12月19日

摘要

钾离子(K^+)作为生命体内重要的金属离子, 在维持细胞渗透压、神经传导和肌肉收缩等生理过程中发挥着关键作用。水环境中 K^+ 浓度的监测对环境保护和生物医学研究具有重要意义。本研究成功合成了一种新型三足结构配体4,4',4''-[N-三(2-羟乙基)氨基甲基]三苯甲酸(H_3L), 并以其为基础制备了稳定的稀土铽配合物TbL。实验结果表明, TbL能够作为高效的荧光传感器, 对水环境中的 K^+ 实现快速、灵敏的检测, 其检测限达到 $0.52 \mu M$ 。该传感器还表现出优异的选择性、抗干扰性和可重复使用性。综上所述, TbL被认为是一种具有广阔应用前景的 K^+ 荧光化学传感器, 为环境水样中钾离子的监测提供了新的解决方案。

关键词

铽配合物, 钾离子, 荧光传感器

Fluorescent Sensor Based on Terbium Complex for a Highly Selective Detection of Potassium Ion (K^+)

Yiyi Yang

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

Received: October 31, 2025; accepted: December 10, 2025; published: December 19, 2025

Abstract

Potassium ions (K^+), as important metal ions in living organisms, play a crucial role in regulating key physiological processes, including cellular osmotic pressure, nerve conduction, and muscle contraction. The monitoring of K^+ concentration in aqueous environments is of great significance for

environmental protection and biomedical research. In this study, a novel tripodal ligand, 4,4',4''-[N-tris(2-hydroxyethyl)aminomethyl] tribenzoic acid (H_3L), was successfully synthesized and subsequently used to construct a stable rare earth terbium complex (TbL). Experimental results demonstrate that TbL serves as an efficient fluorescent sensor for the rapid and sensitive detection of K^+ in aqueous media, achieving a low detection limit of $0.52\ \mu M$. The sensor also exhibits excellent selectivity, strong anti-interference capability, and good reusability. In summary, TbL is a highly promising fluorescent chemosensor for K^+ detection, offering a promising new approach for monitoring potassium ions in environmental water samples.

Keywords

Terbium Complex, Potassium Ions, Fluorescence Sensor

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

钾离子(K^+)是细胞内最丰富的阳离子之一,在维持细胞膜电位、神经传导及心血管功能中扮演着核心角色,其胞内外的浓度需被精准调控(通常胞外为 $3.5\sim 5.0\text{ mM}$,胞内为 $100\sim 150\text{ mM}$) [1]。这一稳态一旦失衡,可直接导致心律失常、神经系统功能障碍等多种严重病理状态[2]。因此,发展能够对 K^+ 实现高灵敏度、高选择性检测的分析方法,对于基础生理学研究与临床诊断均具有至关重要的意义。传统检测技术如沉淀法、电化学传感、离子选择性电极法在空间分辨率和实时动态监测方面存在局限,而荧光传感技术因其高灵敏度、无损实时等优势,被视为极具潜力的替代方案[3]-[5]。

在众多荧光传感策略中,基于稀土配合物的探针因其独特的窄带发射、长荧光寿命以及大的斯托克斯位移而备受关注。然而, Tb^{3+} 离子的发光效率极易受到周围配位环境中高能振动基团(尤其是水分子)的猝灭作用影响[6]。为克服这一关键问题,引入三足羧酸类配体被认为是理想的解决方案。三足配体凭借其刚性骨架和三臂对称的多齿配位位点,能够与 Tb^{3+} 形成高度稳定且结构可预测的配合物。一方面,其末端的多个羧酸基团既可作为有效的“天线”发色团,促进从配体到 Tb^{3+} 的高效能量转移,又能通过空间位阻效应有效屏蔽水分子接近发光中心,从而显著提高量子产率与荧光寿命[7]。另一方面,三足骨架还为进一步功能化提供了可能,例如在臂端引入芳香供体或离子识别单元,以实现对特定阳离子的尺寸与配位几何的精准选择性[8]。由此,三足配体不仅增强了 Tb^{3+} 配合物的光物理稳定性,还兼具结构可调控性和多功能化潜力,为设计具有高灵敏度、良好选择性及时间门控检测能力的稀土荧光传感体系提供了重要平台[9]。

本文旨在利用 4,4',4''-[N-三(2-羟乙基)氨基甲基]三苯甲酸(H_3L)作为有机配体合成镧系配合物 TbL,并将其应用于水介质中 K^+ 的检测。通过荧光滴定实验证实了该传感器的高灵敏度。实验结果表明, TbL 具备成为水介质中检测 K^+ 的潜力。

2. 实验

2.1. 实验方法

1) 三(2-氯乙基)胺盐酸盐的合成[10]

将三乙醇胺在三氯甲烷中稀释后,缓慢滴加至含有二氯亚砷和三氯甲烷的反应体系中,搅拌反应并

控制温度。反应结束后,通氮气除去副产气体,减压蒸馏去除溶剂和过量试剂,所得粗产物经丙酮重结晶,得到白色片状晶体。

2) 4,4',4''-[N-三(2-羟乙基)氨基甲基]三苯甲酸三甲酯的合成

在氩气保护下,将碳酸钾、三(2-氯乙基)胺盐酸盐和对羟基苯甲酸甲酯加入无水乙腈中,在 80℃ 下回流反应 72 h。反应液过滤除盐,滤液经萃取、干燥及柱层析纯化,得到目标酯类中间体。

3) 4,4',4''-[N-三(2-羟乙基)氨基甲基]三苯甲酸的合成

酯中间体(2.5 g)在 80℃ 下于 5 mol/L 的氢氧化钠水溶液中搅拌下进行水解。反应完成后反应混合物冷却并用 5 mol/L 的 HCl 酸化至 pH 值为 2,使产物沉淀。所得固体通过过滤、用水洗涤并干燥,从而得到目标羧酸。

将 0.01 mmol (5.10 mg)的配体和 0.015 mmol (6.79 mg)的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别加入到 5 mL 水中,并进行超声处理 30 分钟以确保它们充分混合。接着,将混合物置于 105℃ 的回流条件下加热 48 小时,然后让其冷却至室温。最后,使用过滤的方法收集配合物 TbL。

2.2. 测试与表征

将 TbL 样品置于固体样品池上,并使用日本日立公司的 F-7000 荧光分光光度计测量 TbL 在室温下的激发和发射光谱。接着,将 2 mg 的 TbL 样品加入到 4 mL 的水中制备悬浮液,以用于荧光传感实验。

3. 结果与讨论

在室温下对配合物 TbL 进行了发射光谱的研究。如图 1(a)所示,在 276 nm 的激发下,TbL 在 490、545、587、622 nm 处出现四个 Tb^{3+} 离子的特征发射峰,归属于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) 的跃迁。340~470 nm 出现一个强而宽的发射峰,归属于配体的发射,说明配体 H_3L 的能量传递不完全。理想情况下,配体吸收的激发能量应高效转移至 Tb^{3+} ,增强其特征发射,而能量传递不完全意味着部分能量仍以配体发射形式损失,从而降低 Tb^{3+} 发射强度和荧光量子效率。该现象可能略微降低荧光信号强度和检测灵敏度,但在本体系中对 Tb^{3+} 发射的影响仍有限。此外,TbL 在手持紫外灯下表现出明亮的绿色发光。图 1(b)为配合物 TbL 发射光谱对应的 CIE 色度坐标图,计算得到其色坐标为(0.30699, 0.43167),处于绿色区域。这表明配合物具有良好的发光性能,可以作为发光材料。

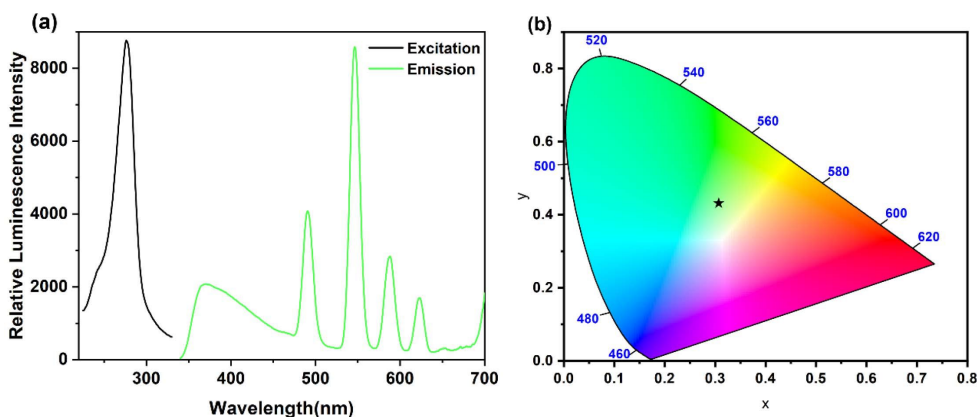


Figure 1. (a) Solid-state excitation and emission spectra of TbL; (b) CIE chromaticity diagram of TbL
图 1. (a) TbL 的固态激发和发射光谱; (b) TbL 的 CIE 色度坐标图

基于开发高效、快速离子检测技术的需求,探究了配合物在水介质中对 K^+ 的传感性能。配制 0.01

mol/L 的阳离子水溶液, 包括镉离子(Cd^{2+})、钴离子(Co^{2+})、亚铁离子(Fe^{2+})、钾离子(K^+)、镁离子(Mg^{2+})、镍离子(Ni^{2+})、铅离子(Pb^{2+})在内的 7 种常见阳离子。取 2 mL 配制好的 TbL 悬浮液于 10 mL 石英比色皿中, 然后依次加入 10 μL 阳离子水溶液记录荧光光谱的变化。图 2(a) 的实验结果表明, 当向铽配合物的水悬浮液中分别加入上述离子时, Pd^{2+} 和 Ni^{2+} 对 TbL 在 545 nm 处的荧光强度影响较弱, 其他 4 种检测物质对荧光强度基本上没有影响。然而, 在加入 K^+ 后, TbL 的荧光强度明显下降, 初步证实 TbL 对 K^+ 具有选择性。可以通过计算猝灭效率来评估 K^+ 的影响。猝灭效率通过以下公式计算: $(1 - I/I_0) \times 100\%$, 其中 I_0 为加入检测物前的荧光强度, I 为加入检测物后的荧光强度。计算得到, 加入 K^+ 后 TbL 的猝灭效率为 51%。由此可见, 尽管配体能量传递不完全, 但 TbL 的荧光信号仍足够清晰, 能够有效用于 K^+ 的荧光检测。以上结果表明, 得到的 TbL 可以作为水介质中 K^+ 的荧光传感器。

在传感器应用中, 抗干扰能力是决定其性能优劣的关键因素之一, 直接关系到数据采集的准确性以及整个传感系统的长期稳定运行。为了评估 TbL 传感器在复杂离子环境下的选择性识别能力, 开展了在 K^+ 与其他多种干扰阳离子共存条件下的竞争性传感实验。实验中, 所有待测阳离子的总浓度均统一控制为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以模拟实际样品中可能存在的多离子干扰背景。

竞争实验的结果显示于图 2(b) 中。在分别引入不同的干扰阳离子时, 传感器材料 TbL 在特征发射波长 545 nm 处的荧光强度并未发生显著波动, 基本保持稳定; 然而, 当体系中加入 K^+ 时, 该处的发射强度则出现了明显的猝灭现象。这一对比结果表明, TbL 传感器对 K^+ 具有高度优先的识别能力, 不易受到其他共存阳离子的干扰。这种优异的抗干扰特性, 不仅验证了传感器在实际应用环境中对目标物的良好选择性, 也显著提升了其检测结果的可靠性与实用价值, 为其在复杂基质中钾离子的准确监测提供了有力保障。

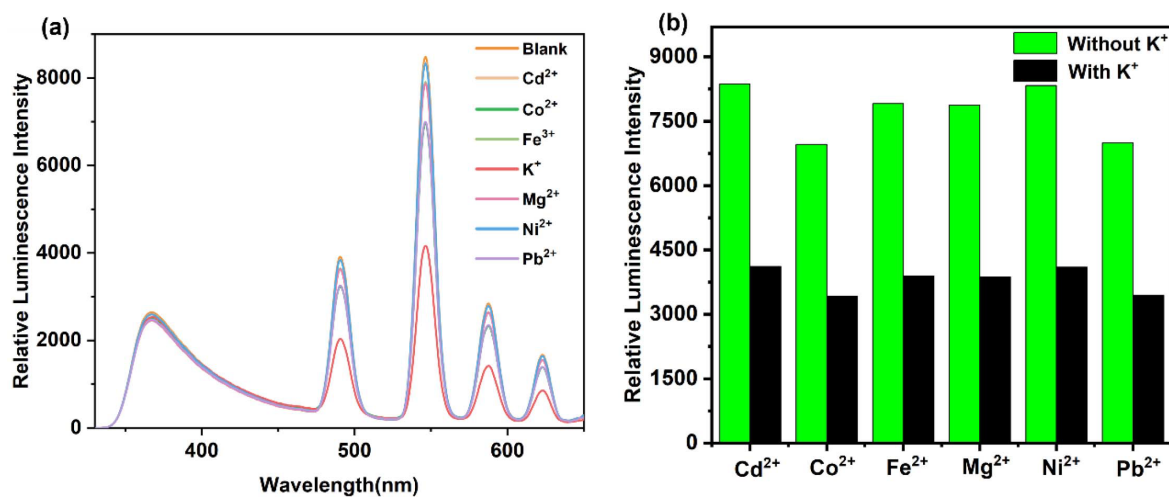


Figure 2. (a) Emission spectra of TbL upon addition of various cations; (b) Competitive experiment for the detection of K^+ by TbL in the presence of different cations

图 2. (a) 加入不同阳离子后 TbL 的发射光谱; (b) TbL 在不同阳离子存在下检测 K^+ 的竞争实验

为深入探究铽配合物 TbL 对 K^+ 的检测灵敏度, 我们系统地进行了荧光滴定实验。通过控制 K^+ 的加入量, 并实时监测 TbL 荧光信号的响应变化, 以定量评估其检测性能。实验结果如图 3(a) 所示, 可以观察到, 随着 K^+ 浓度从 0 μM 逐步增加至 227 μM , TbL 在其特征发射波长(545 nm)处的荧光强度呈现连续且明显的下降趋势。当 K^+ 浓度超过 227 μM 后, 荧光强度的下降趋势趋于平缓, 最终达到一个稳定的平台期, 这表明 TbL 对 K^+ 的荧光响应已接近饱和状态。

为定量表征传感器的灵敏度,我们采用 Stern-Volmer (SV)方程($I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$)对滴定数据进行分析。其中, I_0 和 I 分别代表加入 K^+ 前后 TbL 在 545 nm 处的发光强度, $[Q]$ 为淬灭剂 K^+ 的浓度, K_{SV} 为 Stern-Volmer 淬灭常数。如图 3(b)所示, 在较低的 K^+ 浓度区间(0~50 μM), Stern-Volmer 曲线表现出良好的线性关系, 其线性拟合相关系数(R^2)高达 0.9880。基于该线性区间计算得到的 K_{SV} 值为 $1.819 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 。此外, 根据检测限的计算公式 $\text{LOD} = 3\sigma/K_{SV}$ (其中 σ 为空白测定的标准偏差), 得出 TbL 对 K^+ 的检测限为 0.52 μM 。

为深入探究 TbL 对 K^+ 的发光猝灭机理, 我们采用同时考虑动态与静态猝灭的扩展 Stern-Volmer 模型对滴定数据进行了分析。该模型的表达式如下:

$$I_0/I = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q]) \quad (1)$$

其中, K_D 和 K_S 分别代表动态猝灭常数和静态猝灭常数。如图 3(b)所示, 在 0 至 50 μM 的浓度范围内, I_0/I 与 $[K^+]$ 的关系呈现出良好的线性。采用线性模型拟合得到的 Stern-Volmer 常数 K_{SV} 值为 $1.819 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ($R^2 = 0.9880$)。然而, 图 3(c)所示扩展模型的拟合结果虽然 $R^2 = 0.9961$, 却显示静态猝灭常数 K_S 为负值。这在物理化学上不可解释, 表明该模型对本体系并不适用, 其稍高的 R^2 值可能源于对数据微小波动的过度拟合。

结合 Stern-Volmer 图在整个浓度区间内无明显向上弯曲的特征, 可以合理地认为, K^+ 对 TbL 的发光猝灭主要由动态碰撞过程主导。因此, 基于线性 Stern-Volmer 模型计算得到的 K_{SV} 值及检测限能够可靠地表征该传感器的性能。

上述的滴定实验数据有力证明, 所研制的 TbL 传感器对水介质中的 K^+ 不仅具备高效的响应能力, 而且与文献中报道的传感器相比(见表 1), TbL 拥有较低检测限, 是一种性能突出、潜力巨大的 K^+ 传感材料。

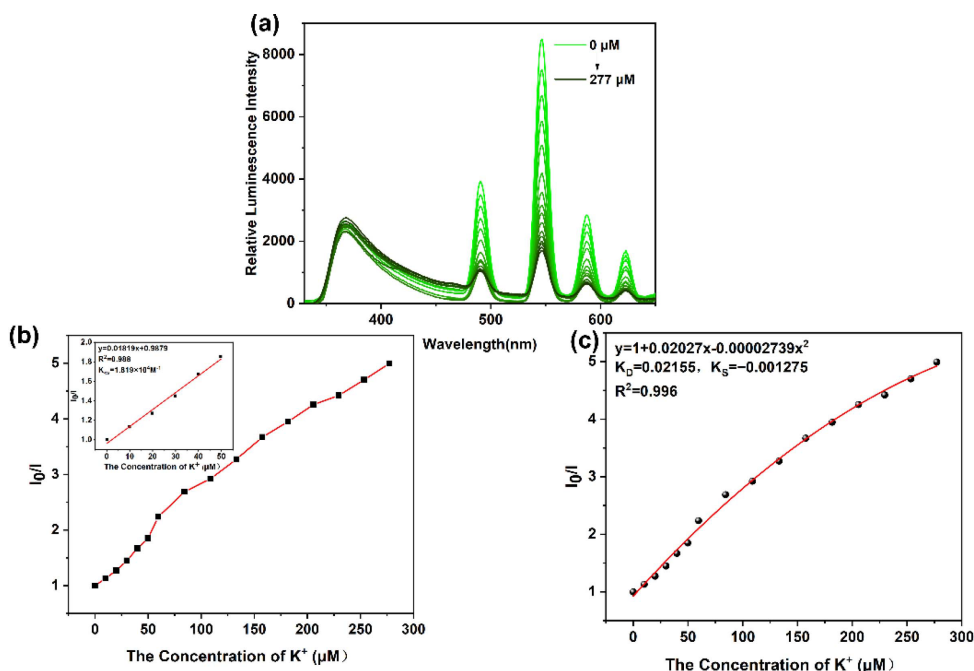


Figure 3. (a) Fluorescence titration diagram of sensors response to K^+ (0~277 μM); (b) Relationship between the Stern-Volmer of sensors and the increase in K^+ concentration; (c) Stern-Volmer analysis and extended model fitting of the luminescence response of TbL toward K^+

图 3. (a) 传感器对 K^+ (0~277 μM) 的荧光滴定图; (b) 传感器的 Stern-Volmer 与 K^+ 浓度增加的关系; (c) TbL 对 K^+ 发光响应的 Stern-Volmer 分析及扩展模型拟合

Table 1. Comparison of sensors for K⁺ detection
表 1. 检测 K⁺的传感器比较

Sensing materials	LOD	Ref.
BR-G-quadruplex	1000 μ M	[11]
Zn-DIGP/c-Myc	0.8 μ M	[12]
Hemin-PS2.M DNAzyme	1.66 μ M	[13]
Zinc phthalocyanine	10 μ M	[14]
TbL	0.52 μ M	This work

为评估 TbL 传感器的可回收性能，设计并进行循环利用实验。实验过程中，将完成 K⁺检测后的 TbL 水悬浮液经过滤回收，并采用去离子水洗涤三次后干燥，再将回收样品重新分散于水溶液中进行 K⁺检测。如图 4 所示，回收后的 TbL 荧光强度与初始状态基本一致，且对 K⁺的荧光猝灭效应保持稳定。进一步循环测试表明，TbL 在至少五个回收周期后仍能保持优异的检测性能。这一结果表明，TbL 不仅具备良好的可回收性，还能在多次循环使用后维持稳定的检测能力，充分体现其在长期监测中的经济效益和环境友好性，使其特别适用于高频次、持续性监测应用。

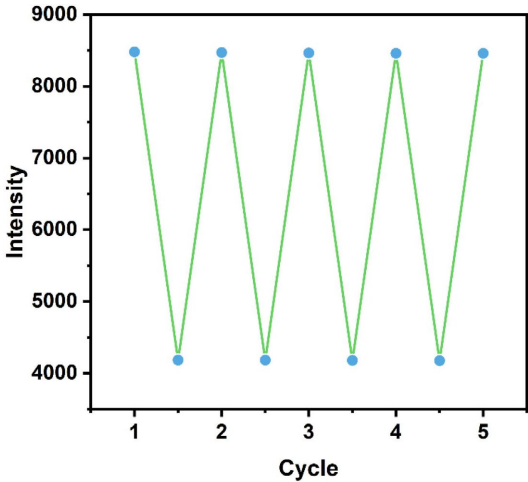


Figure 4. Change plot of fluorescence intensity at 545 nm in the emission spectra of TbL during the recycling experiments for K⁺ detection
图 4. 检测 K⁺的循环实验中 TbL 发射光谱 545 nm 处荧光强度变化图

4. 结论

在本研究中，我们成功合成了一种三足结构配体 4,4',4''-[N-三(2-羟乙基)氨基甲基]三苯甲酸(H₃L)，并以其为基础制备了相应的稀土铽配合物 TbL。实验结果表明，TbL 在水环境中对 K⁺表现出优异的检测性能，不仅具备高灵敏度与良好的抗干扰能力，还显示出可重复使用的潜力。进一步定量分析显示，该传感器对 K⁺的检测限可达 0.52 μ M，验证了其在低浓度范围内的有效检测能力。结合实验表征与理论计算，本研究证实 TbL 作为一种具有应用前景的 K⁺荧光传感器，能够实现对水环境中 K⁺的高效、可靠检测，在环境监测与离子传感领域具备潜在价值。

参考文献

[1] Zhang, T., Liu, J., Zhang, L., Irfan, M. and Su, X. (2023) Recent Advances in Aptamer-Based Biosensors for Potassium Detection. *The Analyst*, **148**, 5340-5354. <https://doi.org/10.1039/d3an01053h>

-
- [2] Hutter, T., Collings, T.S., Kostova, G. and Karet Frankl, F.E. (2022) Point-of-Care and Self-Testing for Potassium: Recent Advances. *Sensors & Diagnostics*, **1**, 614-626. <https://doi.org/10.1039/d2sd00062h>
- [3] Chen, P., Liu, Y., Chen, X., Zhang, F., Liang, F., Liu, Y., *et al.* (2025) Pulse Voltage-Driven Flexible Microsystem Based on Floating Gate OECT for Fast Detection of Sodium and Potassium Ions. *Chemical Engineering Journal*, **506**, Article ID: 160253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160253>
- [4] Wang, Q., Cheng, Y., Gao, Y., Sun, N., Li, S., Ding, L., *et al.* (2026) UV Radiation-Activated Fluorescence Emission Wavelength Migration for Carbon Dots and Fluorescent Sensing of Potassium Ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **447**, Article ID: 138778. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.138778>
- [5] Chen, W., Ma, X., Chen, H., Hua Liu, S. and Yin, J. (2021) Fluorescent Probes for pH and Alkali Metal Ions. *Coordination Chemistry Reviews*, **427**, Article ID: 213584. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213584>
- [6] Zhang, A., Wang, Y., Dou, W., Dong, M., Zhang, Y., Tang, Y., *et al.* (2011) Synthesis, Crystal Structures, Luminescent and Magnetic Properties of Homodinuclear Lanthanide Complexes with a Flexible Tripodal Carboxylate Ligand. *Dalton Transactions*, **40**, Article No. 2844. <https://doi.org/10.1039/c0dt01514h>
- [7] Wang, Y.-W., Liu, S.-B., Yang, Y.-L., Wang, P.-Z., Zhang, A.-J. and Peng, Y. (2015) A Terbium(III)-Complex-Based On-Off Fluorescent Chemosensor for Phosphate Anions in Aqueous Solution and Its Application in Molecular Logic Gates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 4415-4422. <https://doi.org/10.1021/am5089346>
- [8] Thibon, A. and Pierre, V.C. (2008) A Highly Selective Luminescent Sensor for the Time-Gated Detection of Potassium. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 434-435. <https://doi.org/10.1021/ja8077889>
- [9] Hamacek, J. and Vuillamy, A. (2017) Controlling the Structures of Lanthanide Complexes in Self-Assemblies with Tripodal Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 1155-1166. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701075>
- [10] Ward, K. (1935) The Chlorinated Ethylamines—A New Type of Vesicant. *Journal of the American Chemical Society*, **57**, 914-916. <https://doi.org/10.1021/ja01308a041>
- [11] Sprenger, T., Schwarze, T., Müller, H., Sperlich, E., Kelling, A., Holdt, H., *et al.* (2022) Bodipy-Equipped Benzo-Crown-ethers as Fluorescent Sensors for pH Independent Detection of Sodium and Potassium Ions. *ChemPhotoChem*, **7**, e202200270. <https://doi.org/10.1002/cptc.202200270>
- [12] Qin, H., Ren, J., Wang, J., Luedtke, N.W. and Wang, E. (2010) G-Quadruplex-Modulated Fluorescence Detection of Potassium in the Presence of a 3500-Fold Excess of Sodium Ions. *Analytical Chemistry*, **82**, 8356-8360. <https://doi.org/10.1021/ac101894b>
- [13] Wang, H., Wang, D.M., Gao, M.X., Wang, J. and Huang, C.Z. (2014) Potassium-Induced G-Quadruplex DNzyme as a Chemiluminescent Sensing Platform for Highly Selective Detection of K⁺. *Analytical Methods*, **6**, 7415-7419. <https://doi.org/10.1039/c4ay01411a>
- [14] Kul, S.M., Chailapakul, O., Sagdic, O. and Ozer, T. (2024) A Smartphone-Based Sensor for Detection of Iron and Potassium in Food and Beverage Samples. *Food Chemistry*, **456**, Article ID: 139971. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139971>