

超分子荧光探针用于环境水样中百草枯的测定

唐青¹, 张静², 宋桂先², 席芸芸², 黄英^{2*}, 陶朱², 周清娣³, 卫钢^{4*}

1. 贵州大学烟草学院, 贵州 贵阳 550025
2. 贵州大学贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵州 贵阳 550025
3. School of Chemistry, the University of Sydney, NSW 2006, Australia
4. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Manufacturing, P. O. Box 218, Lindfield, NSW 2070, Australia

摘要 基于七元瓜环可使中性红的荧光增强从而设计荧光探针, 当在荧光探针中加入百草枯后荧光强度又逐渐降低, 利用此种超分子配合物的荧光“开-关”效应, 从而建立了一种新颖的检测百草枯的荧光方法。当百草枯浓度在 $(1\sim 8)\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 百草枯浓度与探针的荧光强度具有良好的线性关系, 且检出限为 $1.4\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加标回收率为 $104\%\sim 108\%$, 可在河水样品中检测百草枯的含量。

关键词 七元瓜环; 中性红; 荧光探针; 百草枯

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)04-1160-05

引言

百草枯(Paraquat, PQ)是一种快速灭生性除草剂, 在自然环境中的残留对生态环境造成严重影响。百草枯在世界很多国家被限制使用, 如美国环境保护署规定, 在饮用水中最大残留限量为 $0.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [1-2]。目前常用的检测百草枯的分析方法包括: 液质联用(LC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)、毛细管电泳光学免疫法、气质联用(GC-MS)等[3-7]。上述检测方法检测仪器昂贵, 分析成本高, 有机溶剂使用过多。因此发展一种简单、快速、灵敏度高的检测百草枯农药残留的方法是十分必要的。

近年来, 通过超分子识别作用构筑荧光探针, 因其具有快速、灵敏度高及操作简易等特点, 而得到迅速发展。如以 β -环糊精或杯芳烃作为主体分子, 与染料、镧系金属离子等构建荧光探针, 可直接对葡萄糖、蛋白质及金属离子等进行检测[8-10]。

瓜环是一类由苷脲单元通过亚甲基桥联起来的大环主体化合物, 具有特殊的疏水性空腔和亲水性端口结构[11-13]。七元瓜环因其具有良好的水溶性, 可与客体分子形成超分子配合物, 超分子配合物的形成能改变客体分子的光化学及光物

理学性质[14]。利用客体竞争作用组装瓜环超分子荧光探针体系可用于检测目标物质, 如当七元瓜环与异喹啉类生物碱(黄连素、盐酸巴马亭)等荧光物质形成主客体配合物后, 体系的荧光发生增敏, 但当加入青霉素、索他洛尔、雷尼替丁、金刚烷胺等药物或农药分子后, 体系荧光又发生猝灭。利用体系的荧光猝灭可建立灵敏、简便的荧光方法来检测上述药物[15-19]。在农药残留检测方面, 七元瓜环/吡啶橙超分子荧光探针可检测环境水样中的百草枯含量, 其检出限低至 $10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [20]。七元瓜环(Q[7])与中性红(NR)可形成主客体配合物, 且七元瓜环对中性红有着荧光增敏作用[21]。据此构筑了Q[7]-NR超分子荧光探针, 利用百草枯对Q[7]-NR超分子荧光探针荧光猝灭现象, 实现对环境水样中百草枯的快速检测三种除草剂的分子结构如图1所示。

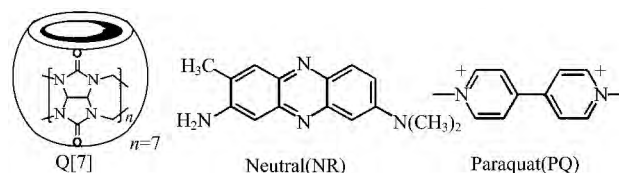


图1 七元瓜环、中性红与百草枯的分子结构式

Fig 1 The molecules structure of cucurbit [7] uril(Q[7]), neutral (NR) and paraquat (PQ)

收稿日期: 2016-09-20, 修订日期: 2017-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC21562015), 贵州省科学技术基金项目(黔科合JZ字[2014]2005号), 教育部春晖计划项目(Z2015004)及贵州省普通高等学校科技拔尖人才支持计划项目(黔教合KY字[2016]059)资助

作者简介: 唐青, 1975年生, 贵州大学烟草学院讲师 e-mail: qingt428@163.com

*通讯联系人 e-mail: yinghung128@163.com; Gang.wei@csiro.au

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Varian Inova-400M 核磁共振仪(Varian, America), Agilent 8453 型紫外-可见分光光度计(Agilent, America), Cary Eclipse 荧光光谱仪, Nano ITC 等温量热滴定仪(TA, 美国)。七元瓜环(Q[7])由本实验室按照文献合成分离得到^[22-23], 中性红, 百草枯, 硫酸胺, 甲醇, 甲酸及乙腈均购自 Sigma-Aldrich 试剂公司, 实验用水为去离子水。

1.2 方法

1.2.1 荧光发射光谱

分别配制 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Q[7]、NR 和 PQ 水溶液备用。固定染料 $c_{\text{NR}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用摩尔比法改变 Q[7] 的浓度, 即 $c_{\text{Q[7]}}/c_{\text{NR}} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.5$, 加入 pH 7 的磷酸铵缓冲液, 分别配制一系列不同物质的量之比的 pH 7 的溶液, 以 $\lambda_{\text{ex}} = 464 \text{ nm}$, 激发及发射狭缝均为 5 nm, 电压 = 600 V, 在室温下测定 Q[7]-NR 作用体系的荧光发射光谱。采用固定探针 Q[7]-NR(1:1) 的浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 PQ 的浓度: (0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2, 4.0) $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 pH 7 的磷酸铵缓冲液, 配制一系列不同物质的量之比的 pH 7 的溶液, 以 $\lambda_{\text{ex}} = 528 \text{ nm}$, 激发及发射狭缝均为 5 nm, 电压 = 600 V, 测定探针加入百草枯后体系的荧光发射光谱。

1.2.2 ^1H NMR

氢核磁共振谱以氘代水为溶剂, 配制 NR, Q[7], Q[7]/NR(1:1), Q[7]/PQ(1:1) 及 Q[7]/NR/PQ(1:1:1) 溶液, 在 25 °C 下测定实验体系的氢核磁共振谱。

1.2.3 ITC 等温量热滴定

分别用水配制浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Q[7], NR 及 PQ 母液, 备用。取 Q[7] 母液, 浓度稀释至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在参比池中加入水, 用 NR 或 PQ 溶液滴定 Q[7]。使用 Nano ITC 测定上述体系的热力学参数。测试条件为: 25 °C, $10 \mu\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$, 间隔时间 250 s, 搅拌速度为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2.4 百草枯的测定

固定荧光探针 Q[7]/NR(1:1) 浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 PQ 的浓度 $(1 \sim 8) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定体系的荧光强度。以 ΔF (ΔF 为 Q[7]/NR 探针荧光强度与 Q[7]/NR-PQ 荧光强度的差值) 为纵坐标, PQ 浓度为横坐标, 绘制得到校正曲线。依照 IUPAC 规定, 计算出检出限, 用加样法对河水中农药的含量进行测定。

在花溪湿地公园采集水样, 离心, 过滤, 水样放入采样瓶中, 在 4 °C 冰箱中保存, 待用。从采样瓶中移取 100 mL 水样至锥形瓶, 分别加入 0.1, 0.2 和 0.4 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 百草枯标准样品, 逐滴加入磷酸铵缓冲液 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7), 调节 pH 7, 得到水样品。用甲醇 (2 mL) 和水 (2 mL) 分别活化和平衡 WCX 固相萃取小柱, 把上述水样品 100 mL 缓慢倒入 WCX 固相萃取小柱上, 先用 1 mL 水淋洗小柱, 再

用 1 mL 甲醇淋洗小柱, 滤液弃去。最后用 5 mL 2% 甲酸乙腈洗脱目标组分, 收集溶液, 水浴锅蒸干, 加入去离子水稀释并定容至 5 mL, 得到待测样品。试验均设置 3 个平行。

称取 26.8 mg 七元瓜环与 5.8 mg 中性红混合, 用去离子水配制成 100 mL 荧光探针溶液; 取 50 μL 水样品与 1 mL 荧光探针放入 10 mL 容量瓶中, 用二次蒸馏水定容至刻度, 摇匀, 室温放置 10~20 min 后, 以 $\lambda_{\text{ex}} = 528 \text{ nm}$, 激发及发射狭缝均为 5 nm, 电压 = 600 V, 对样品的荧光发射光谱强度进行测定。根据荧光强度在标准曲线上查出样品溶液中百草枯的浓度, 实验平行测定 3 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 百草枯对 Q[7]/NR 荧光探针的荧光猝灭研究

中性红是一种细胞染色染料, 在 620 nm 处具有特征的荧光发射峰, 当中性红在 pH 7 的磷酸铵缓冲液 ($2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中加入七元瓜环后, 随着 Q[7] 浓度的增加, 体系的荧光强度不断增强, 同时伴随着最大荧光发射峰从 620 nm 逐渐移到 604 nm, 蓝移了 16 nm。当 Q[7] 浓度达到 $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系的荧光强度不再变化[图 2(a)],

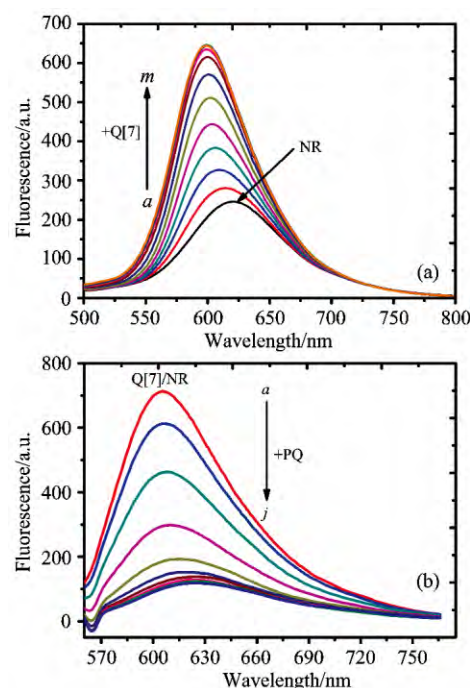


图 2 Q[7](a) 与 NR 及 Q[7]/NR(b) 与 PQ 作用体系的荧光光谱图

Fig 2 Fluorescence spectra of NR ($c_{\text{NR}} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with Q[7] ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) from a to m: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.4 and 3.0 in aqueous solution (a), and the fluorescence spectra of Q[7]/NR (both $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in different concentrations of PQ ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (from a to j: 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2, 4.0) in aqueous solution (b)

其原因是 Q[7] 与 NR 形成包结计量比为 1:1 的主客体配合物, 这与文献[21]报告的结果一致。但当在 Q[7]/NR(1:1) 溶液中逐渐滴加 PQ, 体系的荧光强度降低, 最大荧光发射峰从 604 nm 逐渐移到 620 nm, 红移了 16 nm, 如图 2(b) 所示。从上述分析可知, 七元瓜环与中性红形成主客体复合物(Q[7]/NR)而使超分子体系的荧光增强, 当在 Q[7]/NR 体系中加入百草枯后荧光强度又发生猝灭, 利用此种超分子配合物的荧光“开关”效应, 构筑一种新颖的超分子荧光探针来检测百草枯的含量。

2.2 分析检测参数的确定

2.2.1 溶液酸度, 温度及浓度对荧光探针检测 PQ 的影响

在 pH 2~12 的范围内考察了酸度对 Q[7]/NR 荧光探针检测 PQ 的影响。结果表明, 在 pH 5~8 时, 荧光强度最大且基本不变, 因此选择 pH 7 的磷酸铵缓冲液作为检测介质。同时考察了温度对荧光探针检测性能的影响, 在 15~25 °C 范围内, 荧光强度最大且稳定, 本实验选择 25 °C 作为检测温度。

固定中性红的浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 逐渐增加 Q[7] 的浓度, 测定其荧光光谱变化情况。实验结果发现 Q[7] 的浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时体系的荧光最强。固定 Q[7] 的浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 NR 浓度, 当 NR 浓度达到 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 增加 NR 的量, 荧光强度不再变化。因此 Q[7] 及 NR 的最佳使用浓度均为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.2 线性范围与检出限

PQ 能使 Q[7]/NR 探针的荧光强度减弱, 当 PQ 在 $(1 \sim 80) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 探针 Q[7]/NR 的荧光强度变化(ΔF)与 PQ 浓度(c)呈现直线关系, 线性方程为: $\Delta F = 4.98 + 0.32c (R = 0.9991)$ 。PQ 的检出限为 $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 干扰实验

为了考察水体中常见金属离子对 Q[7]/NR($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 超分子荧光探针检测 PQ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的干扰情况, 当相对误差为 $\pm 5\%$ 时, 干扰影响较小。结果如表 1 所示。从表 1 数据可知, 40 倍探针浓度的 Ca^{2+} , 50 倍探针浓度的 Fe^{3+} , 60 倍的 NH_4^+ , Cu^{2+} , 100 倍探针浓度的 H_2PO_4^- , K^+ 及 200 倍探针浓度的 Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 均不发生干扰。干扰实验表明 Q[7]/NR 超分子荧光探针具有良好的抗干扰能力。

表 1 离子选择性结果

Table 1 The result of selectivity study

离子种类	干扰产生的倍数*
Ca^{2+}	40
Fe^{3+}	50
NH_4^+ , Cu^{2+}	60
H_2PO_4^- , K^+	100
Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^-	200

* 相对误差 Δ 为 $\pm 5\%$ 时, 干扰离子为待测目标物质的倍数

2.2.4 样品测定

按试验方法分别测定了河水样品中百草枯的含量, 通过

加标样处理后测回收率, 同时利用 HPLC 方法作对比, 结果如表 2 所示。从表 2 样品测试结果可知, 采用荧光探针法检测, 取得较好的结果($\text{RSD} < 5\%$), 且该结果与高效液相色谱法检测结果相符, 表明 Q[7]/NR 超分子荧光探针能较好地用于 PQ 的检测。

表 2 样品分析结果

Table 2 Analytical results of PQ in samples^a

加入量 / $(\times 10^{-6})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	测得量 / $(\times 10^{-6})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	该方法		HPLC	
		回收率 /% ^b	RSD /%	回收率 /% ^b	RSD /%
10	10.3	103	4.61	92.6	3.53
20	21.5	108	3.96	91.5	2.95
40	42.0	105	4.48	92.2	3.18

^a $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Q[7], $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NR, 25.0 °C。

^b 回收率为三次实验的平均结果。

2.3 Q[7]/NR 超分子荧光探针百草枯检测机理探讨

为了确认 Q[7]/NR 超分子荧光探针 PQ 的作用机制, 采用氢核磁共振波谱($^1\text{H NMR}$)及等温量热滴定法(ITC)探讨了 Q[7]/NR 超分子荧光探针百草枯检测机理。图 3 显示了 Q[7]/NR 超分子荧光探针与 PQ 之间的超分子相互作用情况。由图可看出, 向 Q[7] 中加入等浓度的 NR 后, NR 分子甲基上的 Ha 质子共振峰向高场移动 $\sim 0.3 \text{ ppm}$, Hb 质子共振峰向低场移动了 $\sim 0.3 \text{ ppm}$, 而环上的 Hc-g 质子共振峰均向低场移动[图 3(a)和(b)], 表明 NR 的甲基部分进入 Q[7] 空腔而形成主客体配合物。Q[7] 中加入同浓度的 PQ 时, PQ 吡啶环上 Ha 质子共振峰向高场移动 $\sim 0.06 \text{ ppm}$, Hb 质子共振峰向高场移动了 $\sim 1.6 \text{ ppm}$, 甲基上质子共振峰向低场移动了 $\sim 0.2 \text{ ppm}$ [图 3(e)和(d)], 表明 PQ 吡啶环部分包结于 Q[7] 空腔内, Q[7] 与 PQ 形成了主客体包

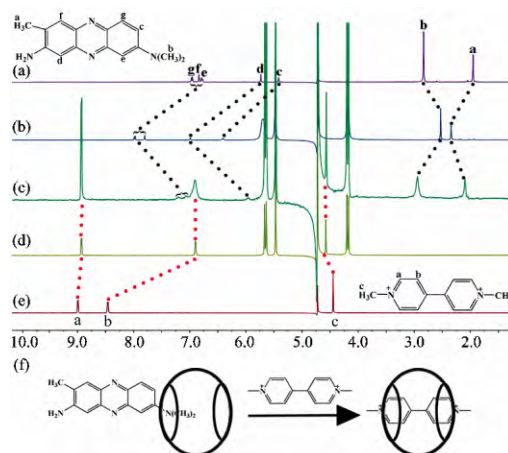


图 3 NR 与 Q[7] 及 PQ 作用的 $^1\text{H NMR}$ 谱图 (400 MHz)

(a): NR; (b): Q[7]/NR(1:1); (c): Q[7]/NR/PQ(1:1:1); (d): Q[7]/PQ(1:1); (e): PQ; (f): NR 与 Q[7] 及 PQ 可能的作用模式图

Fig 3 $^1\text{H NMR}$ spectra (400 MHz) of PQ, NR in the absence and presence of 1 equivalent of Q[7]

合物。当 PQ 加入到探针 Q[7]/NR 中时, NR 甲基上的 H_b, H_a 质子共振峰向低场移动, 化学位移向游离客体靠近, 而 PQ 的 H_b 质子共振峰仍处于高场[图 3(c)], 表明当 PQ 加

入 Q[7]/NR 体中后, 原有在 Q[7]空腔中的 NR 分子被 PQ 挤出, 从而形成了 Q[7]/PQ 超分子复合物, 其可能作用模式如图 3(f)所示。

表 3 Q[7]/NR 及 Q[7]/PQ 主客体配合物相关参数

Table 3 Thermodynamic binding data for Q[7]/NR and Q[7]/PQ complexes

样品	$K_a/(L \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$T\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1})$	n
Q[7]/NR	$(1.08 \pm 0.28) \times 10^5$	-9.02 ± 0.99	19.70	1.03 ± 0.12
Q[7]/PQ	$(7.70 \pm 0.41) \times 10^6$	-25.70 ± 0.51	13.61	1.01 ± 0.01

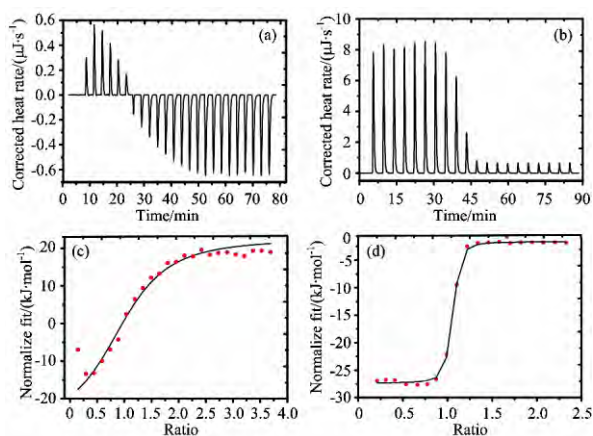


图 4 25 °C 时 Q[7]与 NR(a, c)和 Q[7]与 PQ(b, d) 在水溶液中等温热量滴定

Fig 4 Isothermal titration calorimetry profiles for the complexation of Q[7]/NR (a, c) and Q[7]/PQ (b, d) in aqueous solution at 25 °C

ITC 给出了 Q[7]/NR 及 Q[7]/PQ 体系的热力学参数 (表 3, 图 4)。Q[7]与 NR 及 Q[7]与 PQ 的作用比均约为 1, 表明 Q[7]与 NR, Q[7]与 PQ 均形成 1:1 的主客体配合物。 $K^{Q[7]/PQ} > K^{Q[7]/NR}$, 表明 Q[7]与 PQ 的作用强于 Q[7]与 NR 的作用, 即 PQ 可把 Q[7]中的 NR 挤出空腔而形成 Q[7]/PQ 主客体配合物, 该结果与 ¹H NMR 测试结果相符。

3 结 论

基于超分子识别作用构筑了七元瓜环/中性红荧光探针, 研究了百草枯对七元瓜环/中性红荧光探针的荧光猝灭作用, 荧光探针具有检测线性良好, 检出限低, 快速、灵敏的优点, 实现了对除草剂百草枯的实际样品检测。氢核磁共振波谱及等温微量量热法证实了七元瓜环/中性红荧光探针百草枯荧光响应机理。

References

- [1] US Environmental Protection Agency, Drinking Water Health Advisory: Pesticides, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1989.
- [2] Code of Federal Regulations, US Government Printing Office, Rev., 2001.
- [3] Chen Y, Luo J, Yuan B, et al. Environ. Chem., 2012, 31: 748.
- [4] Qiu K, Wu H, Zhang Z, et al. Chin. Pharm. J., 2009, 44: 1259.
- [5] Zhang T, Tan J Y, Qi B K, et al. Chin. J. Nat. Med., 2009, 24: 161.
- [6] Mallat E, Barzen C, Abuknesha R, et al. Anal. Chim. Acta, 2001, 427: 165.
- [7] Raul G F, Pablo S J, Francisco S B, et al. Food Control, 2014, 41: 193.
- [8] LIU Qi, JI Wen-bo, WANG Ai-jun(刘奇, 姬文博, 王爱军). PTCA (Part B; Chem. Anal.)(理化检验:化学分册), 2014, 50: 594.
- [9] Zhang N, Chen Y, Yu M, et al. Chem. Asian J., 2009, 4: 1697.
- [10] GAO Jian-hua, ZHAI Hai-yun, CHEN Bin(高建华, 翟海云, 陈彬). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2002, 30(3): 295.
- [11] Freeman W A, Mock W L, Shih N Y, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103: 7367.
- [12] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 540.
- [13] Kim K, Selvapalam N, Ko Y H, et al. Chem. Soc. Rev., 2007, 36: 267.
- [14] Koner A L, Nau W M. Supramol. Chem., 2007, 19(1-2), 55.
- [15] YANG Ji-yuan, SHEN Ai-zhuo, DU Li-ming, et al(杨吉元, 申爱卓, 杜黎明, 等). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2010, 38(12): 1813.
- [16] Wu W Y, Yang J Y, Du L M, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 79: 418.
- [17] Li C F, Du L M, Wu H, et al. Chin. Chem. Lett., 2011, 22: 851.
- [18] Zhang H M, Yang J Y, Du L M, et al. Anal. Methods., 2011, 3: 1156.
- [19] Xing X Q, Zhou Y Y, Sun J Y, et al. Anal. Lett., 2013, 46: 694.

- [20] Yao F, Liu H L, Wang G Q, et al. *J. Environ. Sci.*, 2013, 25(6): 1245.
[21] Mohanty J, Bhasikuttan A C, Nau W M, et al. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110: 5132.
[22] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 540.
[23] Day A I, Blanch R J, Arnold A P, et al. *Angew. Chem.* 2002, 114: 285.

A Fluorescent Probe Based Host-Guest Complexation Between Cucurbit[7]uril and Neutral Red for the Detection of Paraquat Herbicide in Water Sample

TANG Qing¹, ZHANG Jing², SONG Gui-xian², XI Yun-yun², HUANG Ying^{2*}, TAO Zhu², ZHOU Qing-di³, WEI Gang^{1*}

1. College of Tobacco Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China

2. Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025, China

3. School of Chemistry, the University of Sydney, NSW 2006, Australia

4. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Manufacturing, P. O. Box 218, Lindfield, NSW 2070, Australia

Abstract We have now shown that a host-guest complex between cucurbit[7]uril (Q[7]) and neutral red (NR) can be used as a fluorescent probe for detecting the herbicide paraquat. The Q[7]/NR complex can be used to detect paraquat with high selectivity using fluorescence spectrometry. A linear correlation ($\Delta F = 4.98 + 0.32c$, $r = 0.9991$) was observed between the fluorescence intensity and the concentration of PQ over the concentration range $(1 \sim 8) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit for PQ was $1.40 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Recoveries obtained with the proposed method in river water examples were 104%~108%. Such method provides a rapid, selective and sensitive strategy for herbicide detection in real samples.

Keywords Cucurbit[7]uril; Neutral red; Fluorescent probe; Paraquat

(Received Sep. 20, 2016; accepted Jan. 30, 2017)

* Corresponding authors