



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103674912 B

(45) 授权公告日 2016.01.27

(21) 申请号 201310641474.X

(22) 申请日 2013.12.03

(73) 专利权人 齐齐哈尔大学

地址 161006 黑龙江省齐齐哈尔市建华区文化大街 42 号

(72) 发明人 郭祥峰 贾丽华 黄凤婷

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 牟永林

(51) Int. Cl.

G01N 21/64(2006.01)

(56) 对比文件

EP 1890143 A1, 2008.02.20,

CN 1650165 A, 2005.08.03,

A.V. Sapre et al..Rapid Excitation Quenching by Host Micelles. Observations from Hexadecylpyridinium Chloride and Brij-35 Micellar systems Containing Pyrene

Scintillator. 《J. Phys. Chem.》.1980, 第 84 卷

Xue-Lian Diao et al..

Fluorescence-detecting cationic surfactants using luminescent CdTe quantum dots as probes. 《Anal Bioanal Chem》.2007, 第 388 卷

李新宝 等. 稳态荧光探针法测定三聚季铵盐表面活性剂的胶束聚集数. 《物理化学学报》.2005, 第 21 卷 (第 12 期),

陆州舜 等. 荧光分析法在环境监测中的应用和进展. 《环境科学进展》.1995, 第 3 卷 (第 3 期),

审查员 刘田

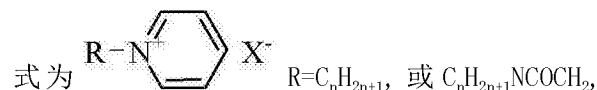
权利要求书1页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测方法及其应用

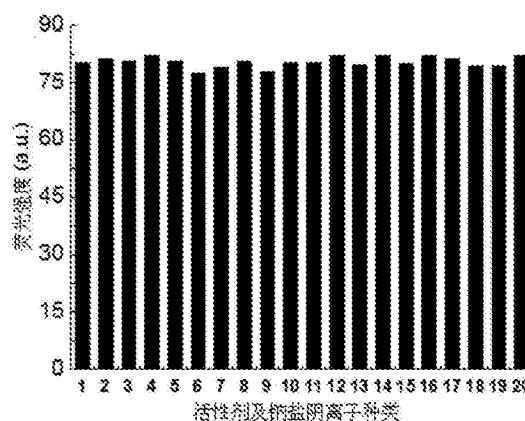
(57) 摘要

吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测方法及其应用。本发明涉及吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测剂及其应用方法。本发明提供了检测线性范围宽、低检出限、低成本以及快速的吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测剂及其应用方法。吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的结构



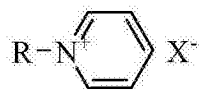
RPB

$n=8-18$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。可应用于实际环境水样品, 例如地表水、湖水以及城市污水等中的吡啶季铵盐阳离子表面活性剂检测。



1. 对吡啶季铵盐阳离子表面活性剂进行荧光检测的方法, 其特征在于所使用的荧光试剂为荧光增白剂 CXT, CXT 与 RPB 形成稳定复合物, 引起 CXT 荧光猝灭;

吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的结构式为

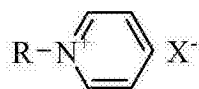


RPB

$R = C_nH_{2n+1}$, 或 $C_nH_{2n+1}NCOCH_2$, $n = 8-18$; $X = Cl, Br, I$ 。

2. 对吡啶季铵盐阳离子表面活性剂进行荧光检测的方法在环境水样品检测中的应用, 其特征在于荧光增白剂 CXT 的荧光选择性地被 RPB 猝灭;

吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的结构式为



RPB

$R = C_nH_{2n+1}$, 或 $C_nH_{2n+1}NCOCH_2$, $n = 8-18$; $X = Cl, Br, I$ 。

吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测方法及其应用

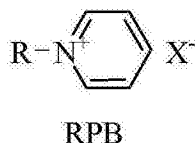
技术领域

[0001] 本发明涉及吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测方法及其应用。

背景技术

[0002] 季铵盐型阳离子表面活性剂是产量高、应用广的阳离子表面活性剂,其中比较典型、最为常见的一类为吡啶季铵盐阳离子表面活性剂,烷基吡啶季铵盐(RPB)的分子结构式如下:

[0003]



[0004] $R = C_nH_{2n+1}$, 或 $C_nH_{2n+1}NCOCH_2$, $n=8-18$; $X = Cl, Br, I$; 因其水溶性好,既耐酸又耐碱且具有较强的杀菌作用,被广泛应用于工业生产和日用产品中,最终将被释放到环境中,引起环境问题。因此,建立新的吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的检测方法,对于生物、化学、环境及医学等都有着特殊意义。

[0005] Diao 等人合成了一种碲化镉胶状体荧光分子探针在水溶液中对一系列阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵和氯化十六烷基吡啶进行检测,其检出限为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,线性范围为 $2.0 \times 10^{-7} \sim 7.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。(Diao, X. L.; Xia, Y. S.; Zhang, T. L. Anal. Bioanal. Chem. 2007, 388, 1191 - 1197)。

[0006] 此外离子选择电极法、高效液相色谱法、流动注射分析法、毛细管电泳法以及色谱-质谱分析法等检测方法也都可以应用于对阳离子表面活性剂的检测。

[0007] 然而现有的方法虽然在水溶液中可以对阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂进行检测,但检测方法缺乏单一选择性、检测线性范围窄、检出限高,以及存在成本高、耗时长、操作繁琐、缺乏再现性和信号稳定性等缺点。因此,需要不断地研究和开发一种方法简便、成本低、灵敏度高、响应时间短以及可以单一选择性识别吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的检测方法。

发明内容

[0008] 本发明提供了检测线性范围宽、低检出限、低成本以及快速的对吡啶季铵盐阳离子表面活性剂进行荧光检测的方法及其应用。

[0009] 吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的荧光检测方法,其特征在于吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的结构式为

[0010]



[0011] $R=C_nH_{2n+1}$, 或 $C_nH_{2n+1}NCOCH_2$, $n=8-18$; $X=Cl, Br, I$ 。

[0012] 本发明还提供了对吡啶季铵盐阳离子表面活性剂进行荧光检测的应用。

[0013] 本发明的方法利用荧光光谱,以荧光染料 CXT (4,4'-双-(4-羟乙胺基-苯胺基-1,3,5-三嗪-2基)氨基-二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠盐)为荧光分子探针,以 Brij35 胶束水溶液为介质,以 Tris-HCl 或者 Hepes 作为缓冲溶液,从常见阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂中单一选择性检测吡啶季铵盐阳离子表面活性剂。

[0014] 本发明的方法具有以下优点:

[0015] 1、本发明以荧光染料 CXT 作为检测试剂,可单一选择性检测吡啶季铵盐阳离子表面活性剂。荧光染料 CXT 是一种优良增白剂,来源广泛,价格低廉,能够发射蓝紫色荧光的特殊染料,具有很好的光谱性能、高溶解度和低污染等优点。

[0016] 2、本发明以 Tris-HCl 或者 Hepes 作为缓冲溶液,以 Brij35 胶束水溶液为介质,使得 CXT 与吡啶季铵盐阳离子表面活性剂在水溶液中的溶解性较好,并且在毫摩尔浓度以下的低浓度吡啶季铵盐阳离子表面活性剂与 CXT 就能形成稳定复合物,使 CXT 的荧光猝灭。

[0017] 3、本发明的方法不受其它常见表面活性剂和无机盐,例如十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、对甲基苯磺酸钠 (SPTS)、OP-3 ~ 30、Triton X-100、Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-80、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子的影响,具有高选择性。

[0018] 4、本发明不仅避免了目前吡啶季铵盐阳离子表面活性剂荧光分子探针研究中繁琐的有机合成问题,而且该方法还具有合成探针无法相比的安全性。

[0019] 5、本发明提供了一种操作简便、响应时间迅速 (2min)、高选择性、高灵敏度和低检出限 ($8.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \sim 7.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$) 测试吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的方法。

[0020] 6、本发明可应用于实际环境水样品,例如地表水、湖水以及污水等中的吡啶季铵盐阳离子表面活性剂检测。

附图说明

[0021] 图 1 为试验一(一)中不同表面活性剂对 CXT 荧光强度变化图;

[0022] 图 2 为试验一(二)中荧光强度随 pH 值的变化曲线图;其中 a 为 CXT, b 为 CXT/CPB;

[0023] 图 3 为试验一(三)中响应时间对 CXT 与 CPB 复合物影响的荧光强度变化图;

[0024] 图 4 为试验一(四)中 CPB 浓度对 CXT 荧光强度变化图;

[0025] 图 5 为试验一(五)中其它常见表面活性剂和无机盐与 CPB 竞争时,对 CXT 荧光强度变化图;其中 1 为 CPB、2 为 CPB+CTAB、3 为 CPB+DTAB、4 为 CPB+SDS、5 为 CPB+SDBS、6 为 CPB+SPTS、7 为 CPB+OP-10、8 为 CPB+Triton X-100、9 为 CPB+Tween-20、10 为 CPB+F、11 为 CPB+Cl、12 为 CPB+Br、13 为 CPB+I、14 为 CPB+SCN、15 为 CPB+ PO_4^{3-} 、16 为 CPB+ NO_3^- 、17 为 CPB+ NO_2^- 、18 为 CPB+ $C_2O_4^{2-}$ 、19 为 CPB+ CO_3^{2-} 、20 为 CPB+ SO_4^{2-} ;

[0026] 图 6 为试验一(六)中荧光强度与 CPB 溶液摩尔浓度线性关系曲线图;

[0027] 图 7 为试验二(六)中荧光强度与 N-DAPC 溶液摩尔浓度线性关系曲线图;

[0028] 图 8 为试验三(六)中荧光强度与 HPB 溶液摩尔浓度线性关系曲线图。

具体实施方式

[0029] 具体实施方式一：本实施方式的吡啶季铵盐阳离子表面活性剂(RPB)的荧光检测方法按以下步骤进行：

[0030] 一、配置检测液：将荧光染料 CXT、非离子表面活性剂和缓冲溶液加入到水中，混合均匀后调节 pH 值至 pH 为 5 ~ 12，得到检测液；所述的检测液中 CXT 的摩尔浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ；所述的检测液中非离子表面活性剂为 Brij35，其摩尔浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ；所述的检测液中缓冲溶液为 Tris-HCl 或者 Hepes，其摩尔浓度为 $0.1 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

[0031] 二、RPB 的单一选择性：向步骤一溶液中分别加入各种常见的表面活性剂，表面活性剂浓度为 CXT 浓度的 1 ~ 6 倍时，测定其荧光强度（激发波长为 340nm，最大发射波长为 444nm）。

[0032] 三、响应时间的确定：向步骤一溶液中加入 $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ RPB，测定其荧光（激发波长为 340nm，最大发射波长为 444nm）。

[0033] 四、RPB 浓度的确定：向步骤一溶液中逐渐加入 RPB 的浓度为 CXT 浓度的 0 ~ 12 倍时，测定其荧光光谱。

[0034] 五、干扰物质的影响：向步骤一溶液中分别加入 $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ RPB 和同浓度的其它常见的表面活性剂和无机盐（CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-3 ~ 30、Triton X-100、Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-80、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ），RPB 与其它表面活性剂和无机盐共存，测定其荧光（激发波长为 340nm，最大发射波长为 444nm）。

[0035] 六、检出限的确定：向步骤一溶液中逐渐加入 RPB 的浓度为 CXT 浓度的 0 ~ 12 倍时，测定其在 444nm 处的荧光强度（激发波长为 340nm，最大发射波长为 444nm）。当 RPB 浓度在 $0 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 范围内，溶液的荧光强度与 RPB 浓度呈现良好的线性关系；对空白样进行 20 次平均测定，按 $3\sigma/K$ （ σ 为空白标准偏差，K 为回归方程斜率），计算检出限为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 7.6 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ ，线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。

[0036] 七、待测试样的检测：将待测试样过滤后以离心速度为 12000rpm 进行离心分离后，将上清液加入到步骤一得到检测液中，在波长为 444nm 处测定其荧光强度，利用步骤六得到的线性回归方程计算待测试样中 RPB 的含量，得到回收率范围为 98.9 ~ 102%。

[0037] 本实施方式的方法利用荧光光谱，以荧光染料 CXT（4,4'-双-(4-羟乙胺基-苯胺基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基-二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠盐）为荧光分子探针，以 Brij35 胶束水溶液为介质，以 Tris-HCl 或者 Hepes 作为缓冲溶液，从常见阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂中单一选择性检测吡啶季铵盐阳离子表面活性剂。

[0038] 本实施方式的方法具有以下优点：

[0039] 1、本发明以荧光染料 CXT 作为检测试剂，可单一选择性检测吡啶季铵盐阳离子表面活性剂。荧光染料 CXT 是一种优良增白剂，来源广泛，价格低廉，能够发射蓝紫色荧光的特殊染料，具有很好的光谱性能、高溶解度和低污染等优点。

[0040] 2、本发明以 Tris-HCl 或者 Hepes 作为缓冲溶液，以 Brij35 胶束水溶液为介质，使得 CXT 与吡啶季铵盐阳离子表面活性剂在水溶液中的溶解性较好，并且在毫摩尔浓度以下的低浓度吡啶季铵盐阳离子表面活性剂与 CXT 就能形成稳定复合物，使 CXT 的荧光猝灭。

[0041] 3、本发明的方法不受其它常见表面活性剂和无机盐,例如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、对甲基苯磺酸钠(SPTS)、OP-3~30、Triton X-100、Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-80、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子的影响,具有高选择性。

[0042] 4、本发明不仅避免了目前吡啶季铵盐阳离子表面活性剂荧光分子探针研究中繁琐的有机合成问题,而且该方法还具有合成探针无法相比的安全性。

[0043] 5、本发明提供了一种操作简便、响应时间迅速(2min)、高选择性、高灵敏度和低检出限($8.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \sim 7.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$)测试吡啶季铵盐阳离子表面活性剂的方法。

[0044] 6、本发明可应用于实际环境水样品,例如地表水、湖水以及污水等中的吡啶季铵盐阳离子表面活性剂检测。

[0045] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中混合均匀后用HCl溶液或NaOH溶液调节步骤一得到的检测液的pH值至pH为8。其它与具体实施方式一相同。

[0046] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一至二之一不同的是:步骤一中所述的检测液中CXT的摩尔浓度为 5.0×10^{-6} 。其它与具体实施方式一至二之一相同。

[0047] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤一中所述的检测液中非离子表面活性剂为Brij35,其摩尔浓度为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0048] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤一中所述的检测液中缓冲溶液为Tris-HCl,其摩尔浓度为 0.01 mol/L 。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0049] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:步骤二中表面活性剂浓度为CXT浓度的1倍。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0050] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:步骤二中表面活性剂浓度为CXT浓度的4倍。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0051] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是:步骤二中表面活性剂浓度为CXT浓度的6倍。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0052] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是:步骤三中RPB的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0053] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是:步骤三中RPB的浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至九之一相同。

[0054] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式一至十之一不同的是:步骤三中RPB的浓度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至十之一相同。

[0055] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式一至十一之一不同的是:步骤四中加入RPB的浓度为CXT浓度的0~4倍。其它与具体实施方式一至十一之一相同。

[0056] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式一至十二之一不同的是:步骤四中加入RPB的浓度为CXT浓度的0~10倍。其它与具体实施方式一至十二之一相同。

[0057] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式一至十三之一不同的是:步骤四

中加入 RPB 的浓度为 CXT 浓度的 0 ~ 12 倍。其它与具体实施方式一至十三之一相同。

[0058] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式一至十四之一不同的是：步骤五中其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})。其它与具体实施方式一至十五之一相同。

[0059] 具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式一至十五之一不同的是：步骤六中计算检出限为 $6.3 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ ，线性范围为 $6.3 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至十五之一相同。

[0060] 具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式一至十六之一不同的是：步骤六中计算检出限为 $8.2 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ ，线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至十六之一相同。

[0061] 具体实施方式十八：本实施方式与具体实施方式一至十七之一不同的是：步骤六中计算检出限为 $7.6 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ ，线性范围为 $7.6 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。其它与具体实施方式一至十七之一相同。

[0062] 具体实施方式十九：本实施方式与具体实施方式一至十八之一不同的是：步骤七中得到回收率范围为 98.9 ~ 100.2%。其它与具体实施方式一至十八之一相同。

[0063] 具体实施方式二十：本实施方式与具体实施方式一至十九之一不同的是：步骤七中得到回收率范围为 99.1 ~ 101.2%。其它与具体实施方式一至十九之一相同。

[0064] 具体实施方式二十一：本实施方式与具体实施方式一至二十之一不同的是：步骤七中得到回收率范围为 99.0 ~ 102%。其它与具体实施方式一至二十之一相同。

[0065] 下面结合具体的实施例对本发明方法作进一步的描述，以便本领域的技术人员清楚地理解本发明，但以下实施例不以任何形式限制本发明请求保护的范围。

[0066] 试验一：溴代十六烷基吡啶 (CPB) 阳离子表面活性剂的具体检测方法：

[0067] (一) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液，分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、CPB)，浓度为 CXT 浓度的 4 倍时，测定其荧光（激发波长为 340nm，最大发射波长为 444nm）。仅 CPB 导致溶液荧光发生显著猝灭，而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。表明，本发明的荧光探针可在常见表面活性剂中单一选择性检测 CPB。其中：纵坐标表示最大发射波长处 (444nm) 的荧光强度，横坐标表示表面活性剂种类。

[0068] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ CPB 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35) 溶液，用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值，测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线，可知在 pH 值大于 5 时，CXT 与 CPB 形成了稳定的复合物，导致溶液荧光发生显著猝灭。表明 CXT 能够用于 pH 值大于 5 时 CPB 的检测。其中：纵坐标表示最大发射波长处 (444nm) 的荧光强度，横坐标表示 pH 值。

[0069] (三) 向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 CPB，测定其荧光（激发波长为 340nm，最大发射波长为 444nm）。随着时间的增加，探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低，当响应时间超过 2min 后，探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 CPB 的响应时间迅速。其

中:纵坐标表示最大发射波长处(444nm)的荧光强度,横坐标表示响应时间(t/min)。

[0070] (四)CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液, CPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时,测定其荧光光谱。随着 CPB 的加入,探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。其中:纵坐标表示荧光强度,横坐标表示荧光发射波长 (λ_{em}/nm , 激发波长为 340nm)。

[0071] (五)CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液,分别加入 CPB 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), CPB 与其它表面活性剂和无机盐共存,浓度为 CXT 浓度的 4 倍时,测定其荧光(激发波长为 340nm,最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 CPB 复合物的荧光发射,其荧光强度与溶液中仅存在 CPB 时相似。表明, CXT 对 CPB 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。其中:纵坐标表示最大发射波长处(444nm)的荧光强度,横坐标表示表面活性剂和无机盐种类。

[0072] (六)CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液, CPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时,测定其荧光(激发波长为 340nm,最大发射波长为 444nm)。随着 CPB 的加入,探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 CPB 浓度在 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内,溶液的荧光强度与 CPB 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9956$),其线性回归方程为 $y=-5.5939x+182.58$;对空白样进行 20 次平均测定,按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率),计算检出限为 6.3×10^{-8} mol/L,线性范围为 $6.3 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L。表明,本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 CPB。

[0073] (七)以下是 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象,将地表水和湖水用定性滤纸过滤,然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液,加入 CPB 水溶液,至终浓度分别为 5.00, 10.0, 15.0 和 20.0 μM 。在 340nm 激发下,记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比,得到 CPB 的实际检测浓度,计算回收率,获得了良好的实验结果,回收率在 98.9 ~ 100.2% 之间,如表 1 所示。结果表明,可应用于实际环境水样品中的 CPB 检测。

[0074] 表 1 地表水和湖水水样品中的 CPB 检测数据

[0075]

	加入 CPB 含量 (μM)	实测 CPB 含量 (μM)	回收率 (%)
地表水 1	5.00	5.01	100.2
地表水 2	10.0	9.97	99.7
地表水 3	15.0	14.87	99.1
地表水 4	20.0	19.86	99.3
湖水 1	5.00	4.98	99.7
湖水 2	10.0	9.89	98.9
湖水 3	15.0	15.02	100.1
湖水 4	20.0	20.04	100.2

[0076] 试验二：N-十二烷基乙酰基氯代吡啶 (N-DAPC) 阳离子表面活性剂的具体检测方法：

[0077] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、N-DAPC), 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 N-DAPC 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。表明, 本发明的荧光探针可在常见表面活性剂中单一选择性检测 N-DAPC。

[0078] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ N-DAPC 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 N-DAPC 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。表明 CXT 能够用于 pH 值大于 5 时 N-DAPC 的检测。

[0079] (三) 向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 N-DAPC, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 N-DAPC 的响应时间迅速。

[0080] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DAPC 浓度为 CXT 浓度的 0-4 倍时, 测定其荧光光谱。随着 N-DAPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0081] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 N-DAPC 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), N-DAPC 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 N-DAPC 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 N-DAPC 时相似。表

明, CXT 对 N-DAPC 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0082] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DAPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 N-DAPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 N-DAPC 浓度在 $0 \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 N-DAPC 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9901$), 其线性回归方程为 $y=-23.028x+177.17$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 N-DAPC。

[0083] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 N-DAPC 水溶液, 至终浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 μM 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 N-DAPC 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 99.1 ~ 101.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 N-DAPC 检测。

[0084] 试验三: 碳数不同 (8 ~ 18) 的混合烷基吡啶季铵盐阳离子表面活性剂 (WPB) 的具体检测方法:

[0085] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、WPB), 浓度为 CXT 浓度的 6 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 WPB 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。

[0086] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ TPC 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 WPB 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。

[0087] (三) 向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 WPB, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 WPB 的响应时间迅速。

[0088] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, WPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 12 倍时, 测定其荧光光谱。随着 HPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0089] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 WPB 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), WPB 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 6 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干

扰 WPB 复合物的荧光发射,其荧光强度与溶液中仅存在 WPB 时相似。表明,CXT 对 WPB 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0090] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液,WPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 12 倍时,测定其荧光(激发波长为 340nm,最大发射波长为 444nm)。随着 WPB 的加入,探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 HPB 浓度在 $0 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 范围内,溶液的荧光强度与 WPB 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9978$),其线性回归方程为 $y=-4.3856x+192.82$;对空白样进行 20 次平均测定,按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差,K 为回归方程斜率),计算检出限为 $7.6 \times 10^{-8} \text{mol/L}$,线性范围为 $7.6 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。表明,本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 WPB。

[0091] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象,将地表水和湖水用定性滤纸过滤,然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液,加入 WPB 水溶液,至终浓度分别为 5.00, 15.0, 20.0 和 25.0 μM 。在 340nm 激发下,记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比,得到 WPB 的实际检测浓度,计算回收率,获得了良好的实验结果,回收率在 99.4-101.8% 之间。结果表明,可应用于实际环境水样品中的 WPB 检测。

[0092] 试验四:氯代十四烷基吡啶 (TPC) 阳离子表面活性剂的具体检测方法:

[0093] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液,分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、TPC),浓度为 CXT 浓度的 4 倍时,测定其荧光(激发波长为 340nm,最大发射波长为 444nm)。仅 TPC 导致溶液荧光发生显著猝灭,而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。

[0094] (二)将 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ TPC 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35) 溶液,用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值,测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线,可知在 pH 值大于 5 时,CXT 与 TPC 形成了稳定的复合物,导致溶液荧光发生显著猝灭。

[0095] (三)向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 TPC,测定其荧光(激发波长为 340nm,最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加,探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低,当响应时间超过 2min 后,探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 TPC 的响应时间迅速。

[0096] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液,TPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时,测定其荧光光谱。随着 TPC 的加入,探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0097] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液,分别加入 TPC 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), TPC 与其它表面活性剂和无机盐共存,浓度为 CXT 浓度的 4 倍时,测定其荧光(激发波长为 340nm,最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 TPC 复合物的荧光发射,其荧光强度与溶液中仅存在 TPC 时相似。表明,CXT 对

TPC 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0098] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, TPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 TPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 TPC 浓度在 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 TPC 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9956$), 其线性回归方程为 $y=-5.5939x+182.58$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $6.3 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 TPC。

[0099] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 TPC 水溶液, 至终浓度分别为 5.00, 10.0, 15.0 和 20.0 μM 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 TPC 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 98.9 ~ 100.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 TPC 检测。

[0100] 试验五: 溴代十二烷基吡啶 (DPB) 阳离子表面活性剂的具体检测方法:

[0101] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、DPB), 浓度为 CXT 浓度的 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 DPB 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。

[0102] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ DPB 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 DPB 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。

[0103] (三) 向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 DPB, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 DPB 的响应时间迅速。

[0104] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, DPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时, 测定其荧光光谱。随着 DPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0105] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 DPB 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), DPB 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 DPB 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 DPB 时相似。表明, CXT 对 DPB 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0106] (六) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, DPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 DPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 DPB 浓度在 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 DPB 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9956$), 其线性回归方程为 $y=-5.5939x+182.58$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $6.3 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 DPB。

[0107] (七) 以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Hepes, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 DPB 水溶液, 至终浓度分别为 5.00, 10.0, 15.0 和 20.0 μM 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 DPB 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 98.9 ~ 100.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 DPB 检测。

[0108] 试验六: 氯代十八烷基吡啶 (OPC) 阳离子表面活性剂的具体检测方法:

[0109] (一) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、OPC), 浓度为 CXT 浓度的 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 OPC 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。

[0110] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ OPC 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 OPC 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。

[0111] (三) 向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 OPC, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 OPC 的响应时间迅速。

[0112] (四) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, OPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时, 测定其荧光光谱。随着 OPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0113] (五) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 OPC 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), OPC 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 OPC 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 OPC 时相似。表明, CXT 对 OPC 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0114] (六) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

L Brij35, pH=8.0) 溶液, OPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 10 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 OPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 OPC 浓度在 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 OPC 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9956$), 其线性回归方程为 $y=-5.5939x+182.58$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $6.3 \times 10^{-8} \text{mol/L}$, 线性范围为 $6.3 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 OPC。

[0115] (七) 以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 OPC 水溶液, 至终浓度分别为 5.00, 15.0, 20.0 和 25.0 μM 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 OPC 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 98.9-100.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 OPC 检测。

[0116] 试验七: N-十四烷基乙酰基氯代吡啶 (N-DTPC) 阳离子表面活性剂的具体检测方法:

[0117] (一) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、N-DTPC), 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 N-DTPC 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。表明, 本发明的荧光探针可在常见表面活性剂中单一选择性检测 N-DTPC。

[0118] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ N-DAPC 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 N-DTPC 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。表明 CXT 能够用于 pH 值大于 5 时 N-DTPC 的检测。

[0119] (三) 向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 N-DTPC, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 N-DTPC 的响应时间迅速。

[0120] (四) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DTPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 4 倍时, 测定其荧光光谱。随着 N-DTPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0121] (五) CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 N-DTPC 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), N-DTPC 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 N-DTPC 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 N-DTPC 时相似。表

明, CXT 对 N-DTPC 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0122] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DTPC 浓度为 CXT 浓度的 0 - 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 N-DTPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 N-DTPC 浓度在 $0 \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 N-DTPC 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9901$), 其线性回归方程为 $y=-23.028x+177.17$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 N-DTPC。

[0123] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 N-DTPC 水溶液, 至终浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0 和 $4.0 \mu\text{M}$ 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 N-DAPC 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 99.1 ~ 101.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 N-DTPC 检测。

[0124] 试验八: N-十六烷基乙酰基溴代吡啶 (N-DCPB) 阳离子表面活性剂的具体检测方法:

[0125] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、N-DCPB), 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 N-DCPB 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。表明, 本发明的荧光探针可在常见表面活性剂中单一选择性检测 N-DCPB。

[0126] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ N-DCPB 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 N-DCPB 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。表明 CXT 能够用于 pH 值大于 5 时 N-DCPB 的检测。

[0127] (三)向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 N-DCPB, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 N-DCPB 的响应时间迅速。

[0128] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DCPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 4 倍时, 测定其荧光光谱。随着 N-DAPC 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0129] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 N-DCPB 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、

$C_2O_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), N-DCPB 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 N-DCPB 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 N-DCPB 时相似。表明, CXT 对 N-DCPB 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0130] (六)CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DCPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 N-DCPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 N-DCPB 浓度在 $0 \sim 5.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内, 溶液的荧光强度与 N-DCPB 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9901$), 其线性回归方程为 $y=-23.028x+177.17$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 8.2×10^{-9} mol/L, 线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ mol/L。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 N-DCPB。

[0131] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 N-DCPB 水溶液, 至终浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 μ M。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 N-DCPB 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 99.1 ~ 101.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 N-DCPB 检测。

[0132] 试验九: N-十八烷基乙酰基碘代吡啶 (N-DOPI) 阳离子表面活性剂的具体检测方法:

[0133] (一)CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、N-DOPI), 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 N-DOPI 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。表明, 本发明的荧光探针可在常见表面活性剂中单一选择性检测 N-DOPI。

[0134] (二) 将 5.0×10^{-6} mol/L 的 CXT 水溶液及含 5.0×10^{-6} mol/L N-DOPI 的 CXT 水 (1.2×10^{-3} mol/L Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 N-DOPI 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。表明 CXT 能够用于 pH 值大于 5 时 N-DOPI 的检测。

[0135] (三)向浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的 CXT 水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 5.0×10^{-6} mol/L 的 N-DOPI, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 N-DOPI 的响应时间迅速。

[0136] (四)CXT 的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L 的水 (1.0×10^{-2} mol/L Tris-HCl, 1.2×10^{-3} mol/L Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DOPI 浓度为 CXT 浓度的 0 - 4 倍时, 测定其荧光光谱。随着 N-DOPI 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0137] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 N-DOPI 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), N-DOPI 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 N-DOPI 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 N-DOPI 时相似。表明, CXT 对 N-DOPI 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0138] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, N-DOPI 浓度为 CXT 浓度的 0-4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 N-DOPI 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 N-DOPI 浓度在 $0 \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 N-DOPI 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9901$), 其线性回归方程为 $y=-23.028x+177.17$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 N-DOPI。

[0139] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 N-DOPI 水溶液, 至终浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0 和 $4.0 \mu\text{M}$ 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 N-DOPI 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 99.1 ~ 101.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 N-DOPI 检测。

[0140] 试验十: 碳数不同 (8 ~ 18) 的混合酰胺吡啶季铵盐阳离子表面活性剂 (NPB) 的具体检测方法:

[0141] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、NPB), 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 NPB 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。表明, 本发明的荧光探针可在常见表面活性剂中单一选择性检测 NPB。

[0142] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ NPB 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 N-DOPI 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。表明 CXT 能够用于 pH 值大于 5 时 NPB 的检测。

[0143] (三)向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 NPB, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 NPB 的响应时间迅速。

[0144] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, NPB 浓度为 CXT 浓度的 0-4 倍时, 测定其荧光光谱。随着 NPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0145] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 NPB 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), NPB 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 1 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 NPB 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 NPB 时相似。表明, CXT 对 NPB 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0146] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, NPB 浓度为 CXT 浓度的 0-4 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 NPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 NPB 浓度在 $0 \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 NPB 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9901$), 其线性回归方程为 $y=-23.028x+177.17$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $8.2 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 NPB。

[0147] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 NPB 水溶液, 至终浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0 和 $4.0 \mu\text{M}$ 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 NPB 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 99.1~101.2% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 NPB 检测。

[0148] 试验十一: 碳数不同 (8~18) 的混合烷基和酰胺吡啶季铵盐阳离子表面活性剂 (HPB) 的具体检测方法:

[0149] (一)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入各种常见的表面活性剂 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、HPB), 浓度为 CXT 浓度的 6 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。仅 HPB 导致溶液荧光发生显著猝灭, 而其它表面活性剂对溶液荧光光谱影响不明显。

[0150] (二) 将 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水溶液及含 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ TPC 的 CXT 水 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35) 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 测定溶液荧光强度随 pH 值的变化。比较两条荧光强度随 pH 值变化的曲线, 可知在 pH 值大于 5 时, CXT 与 HPB 形成了稳定的复合物, 导致溶液荧光发生显著猝灭。

[0151] (三)向浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 CXT 水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液中加入 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 HPB, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着时间的增加, 探针分子在 444nm 处的荧光强度明显降低, 当响应时间超过 2min 后, 探针分子的荧光强度趋于稳定。表明 CXT 对 HPB 的响应时间迅速。

[0152] (四)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, HPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 12 倍时, 测定其荧光光谱。随着 HPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。

[0153] (五)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 分别加入 HPB 与其它常见的表面活性剂和无机盐 (CTAB、DTAB、SDS、SDBS、SPTS、OP-10、Triton X-100、Tween-20、F、Cl、Br、I、SCN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}), HPB 与其它表面活性剂和无机盐共存, 浓度为 CXT 浓度的 6 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。其它常见的表面活性剂和无机盐均不明显干扰 HPB 复合物的荧光发射, 其荧光强度与溶液中仅存在 HPB 时相似。表明, CXT 对 HPB 的荧光检测不受其它常见表面活性剂和无机盐的影响。

[0154] (六)CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, HPB 浓度为 CXT 浓度的 0 - 12 倍时, 测定其荧光 (激发波长为 340nm, 最大发射波长为 444nm)。随着 HPB 的加入, 探针分子在 444nm 处的荧光峰强度逐渐降低。当 HPB 浓度在 $0 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内, 溶液的荧光强度与 HPB 浓度呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9978$), 其线性回归方程为 $y=-4.3856x+192.82$; 对空白样进行 20 次平均测定, 按 $3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为回归方程斜率), 计算检出限为 $7.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 线性范围为 $7.6 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。表明, 本发明的荧光试剂可以高灵敏检测 HPB。

[0155] (七)以下是荧光探针 CXT 在实际环境水样品研究中的应用。以地表水和湖水为研究对象, 将地表水和湖水用定性滤纸过滤, 然后用离心分离机以 12000rpm 分离。CXT 的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的水 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Tris-HCl, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Brij35, pH=8.0) 溶液, 加入 HPB 水溶液, 至终浓度分别为 5.00, 15.0, 20.0 和 25.0 μM 。在 340nm 激发下, 记录 444nm 荧光发射强度。通过与定量标准曲线对比, 得到 HPB 的实际检测浓度, 计算回收率, 获得了良好的实验结果, 回收率在 99.4-101.8% 之间。结果表明, 可应用于实际环境水样品中的 HPB 检测。

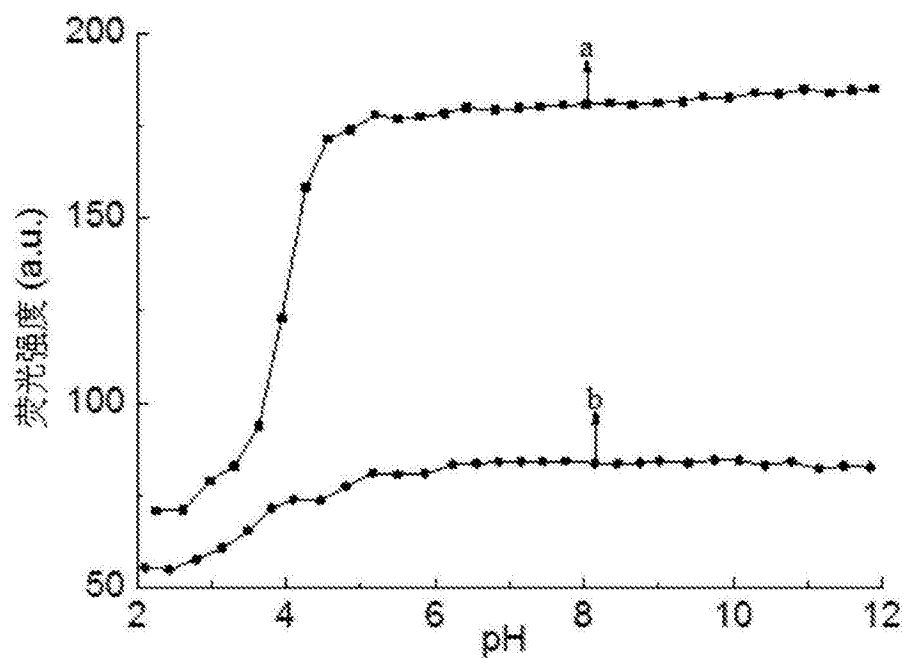


图 1

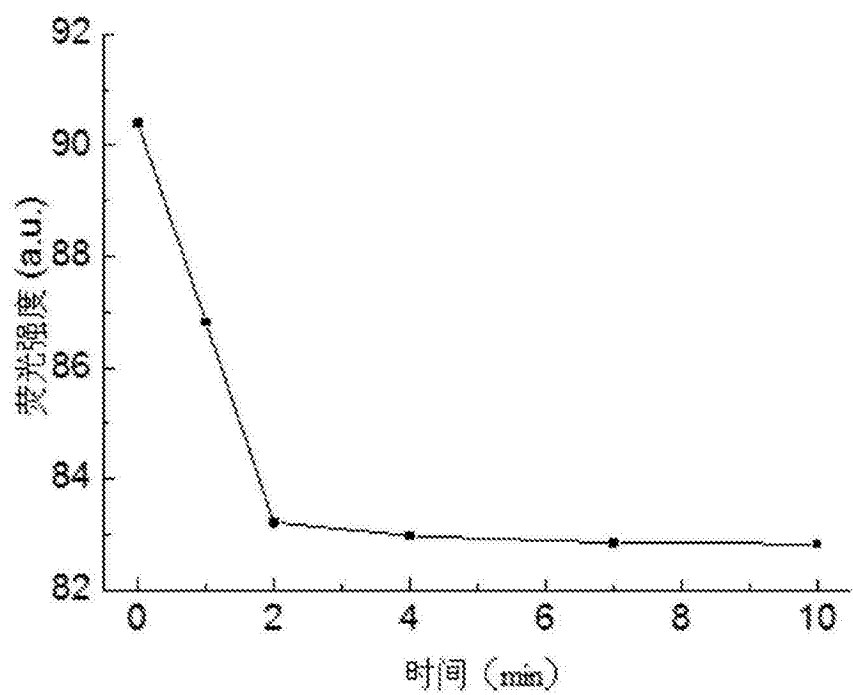


图 2

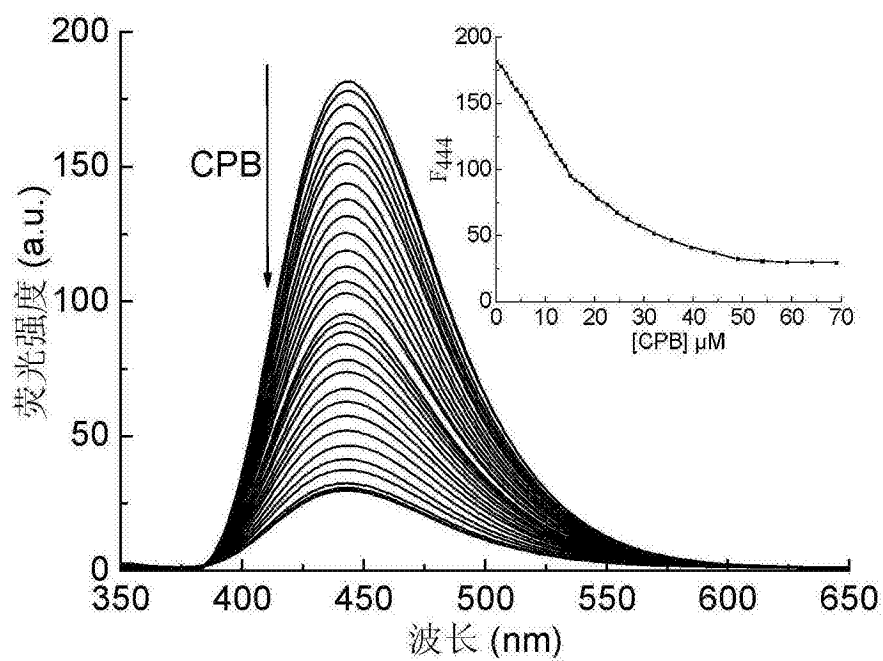


图 3

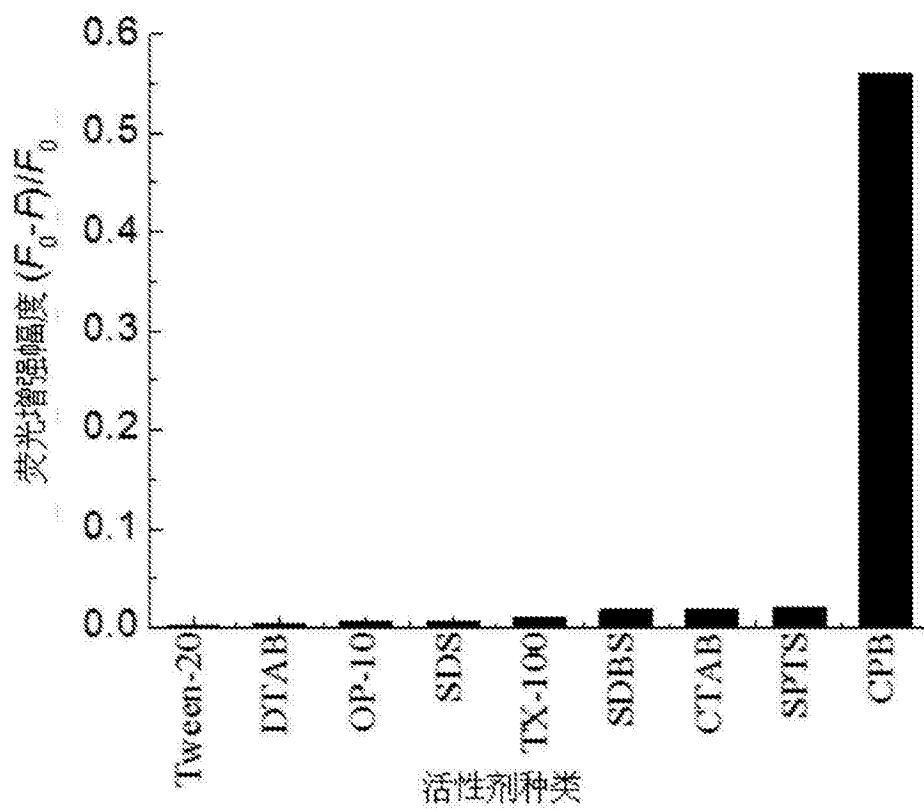


图 4

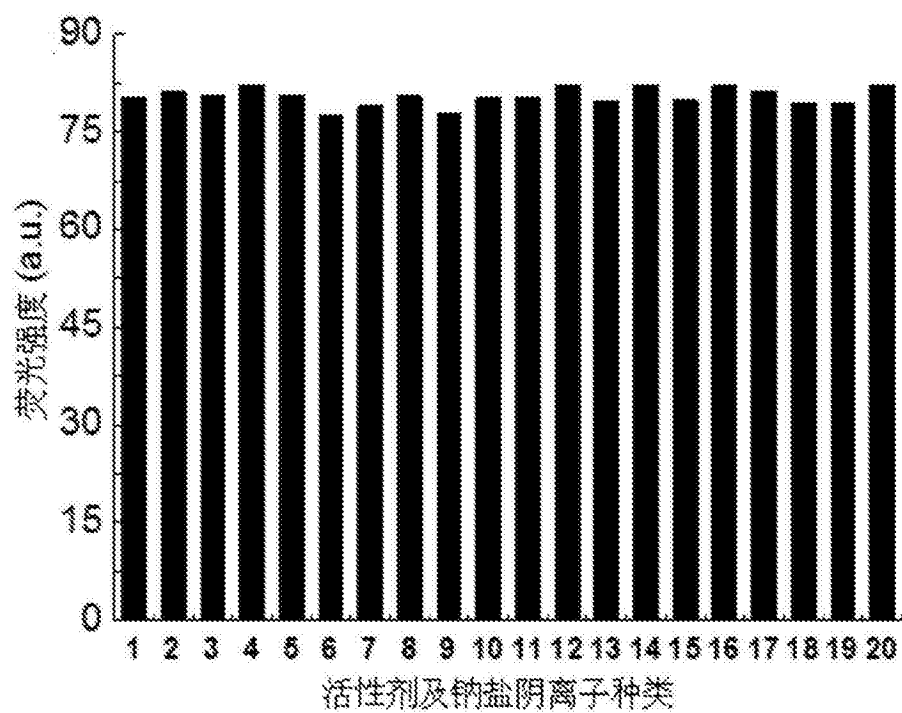


图 5

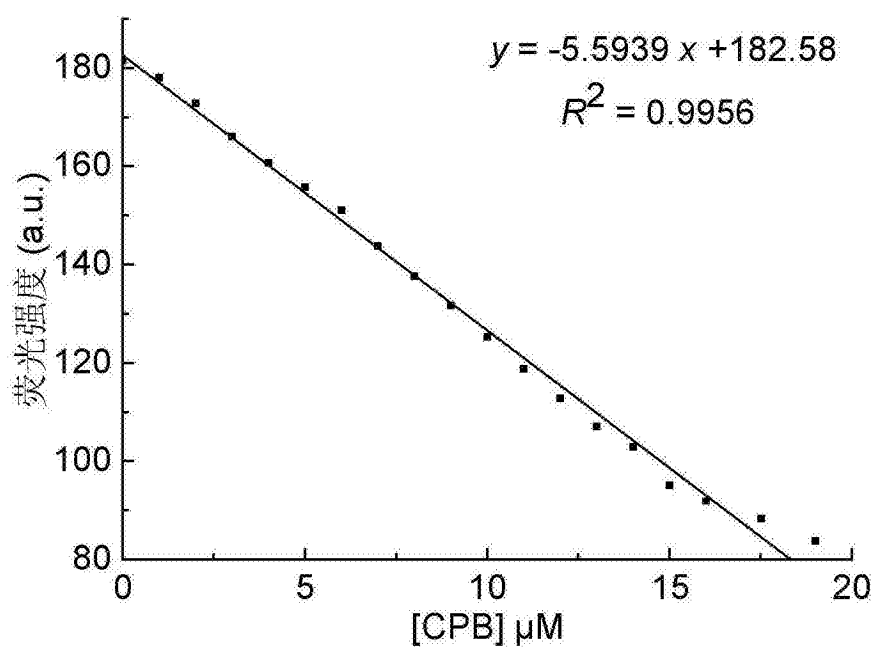


图 6

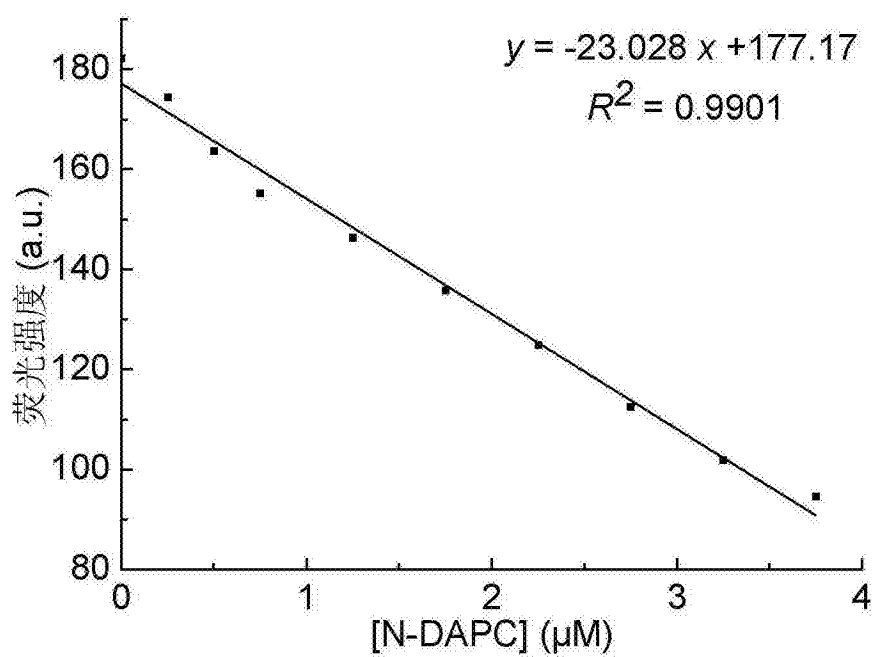


图 7

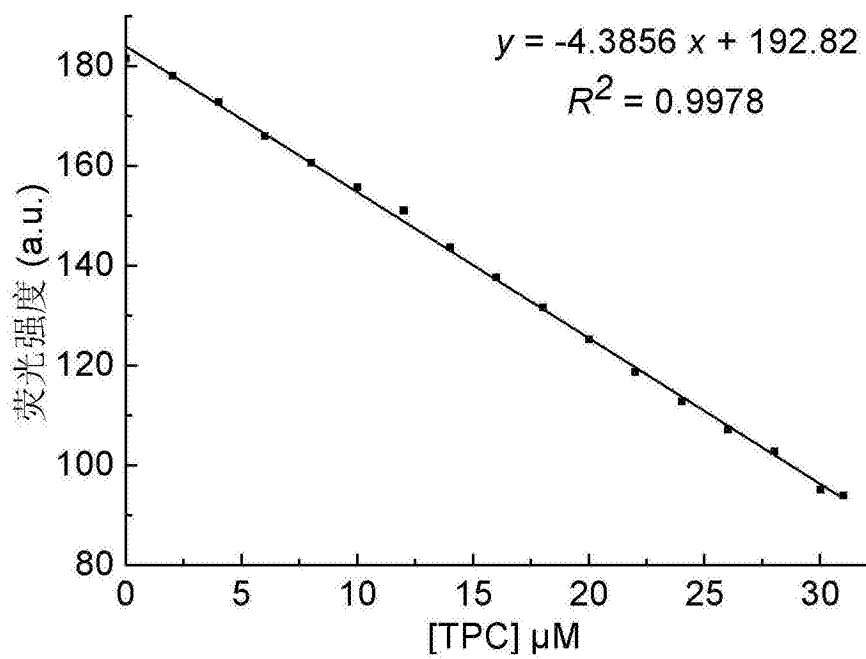


图 8