Supporting Information

Supramolecular Fluorescent Sensor Array for Simultaneously Qualitative and Quantitative Analysis of Quaternary Ammonium Herbicides

Chang Liu, Peng Wang, Xueke Liu, Xiaotong Yi, Zhiqiang Zhou and Donghui Liu*

Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Department of Applied Chemistry, China Agricultural University, Beijing, 100193, P. R. China.

*Corresponding author:

Donghui Liu, Department of Applied Chemistry, China Agricultural University, Beijing, 100193, P. R. China; Tel.: +86 010-62731294; Fax: +86 010-62731294;

E-mail: liudh@cau.edu.cn

Table of Contents

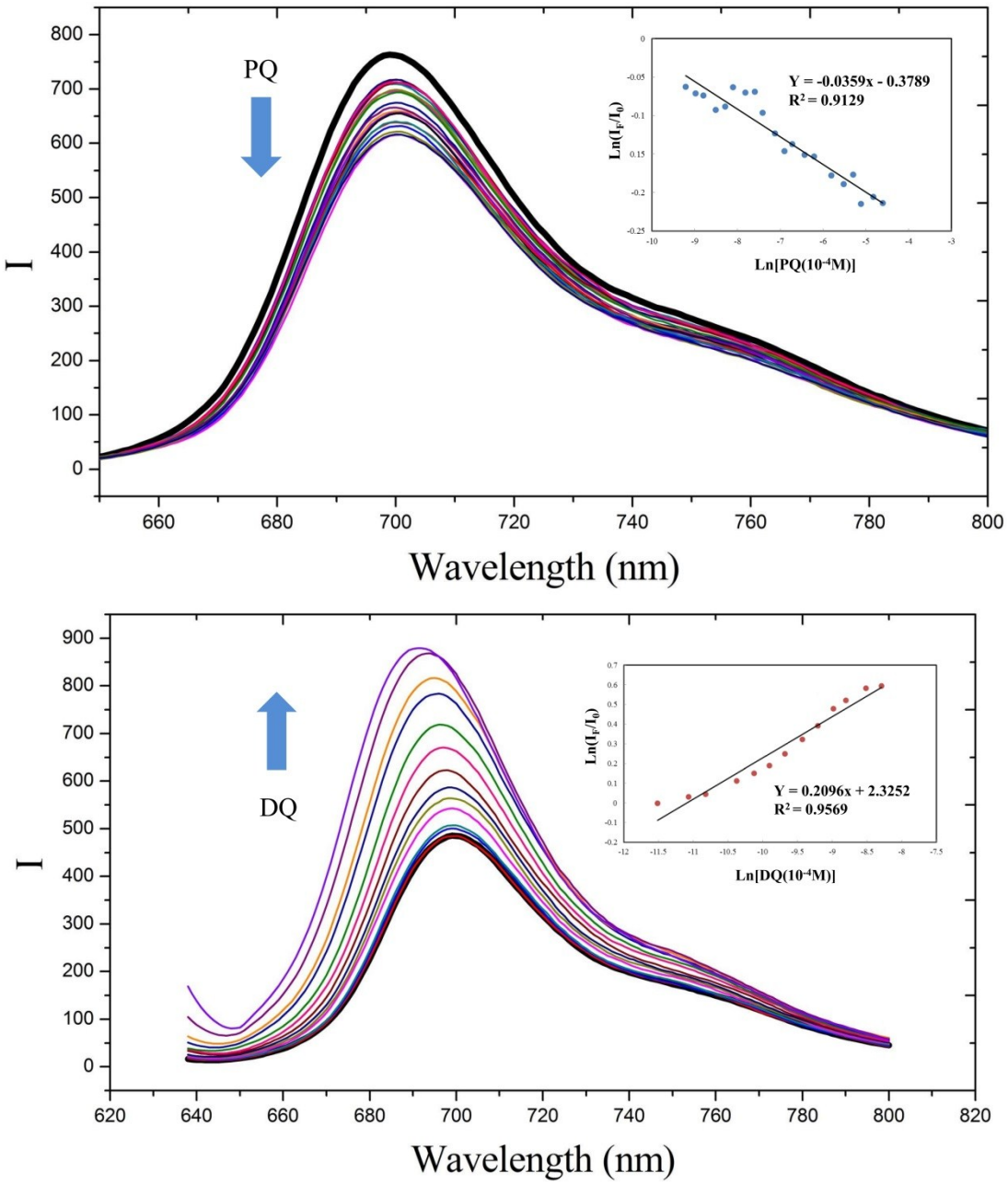

Figure S1 The fluorescence emission spectra of solutions containing probe 2 in the presence of varying amounts of paraquat (up) and diquat (down) in water at pH 12 (the concentration increased in the line of arrow).

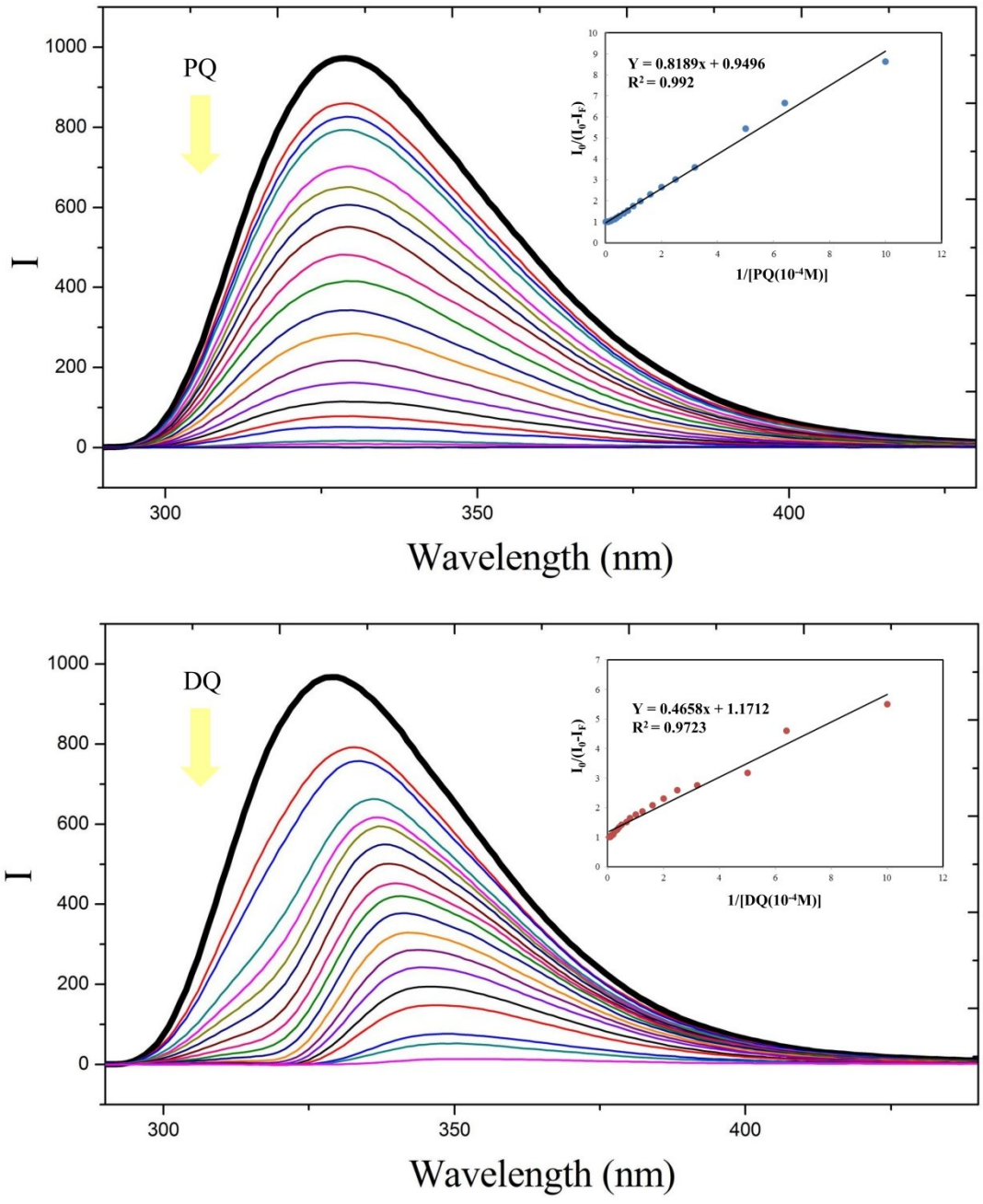

Figure S2 The fluorescence emission spectra of solutions containing probe 3 in the presence of varying amounts of paraquat (left) and diquat (right) in water (the concentration increased in the line of arrow).

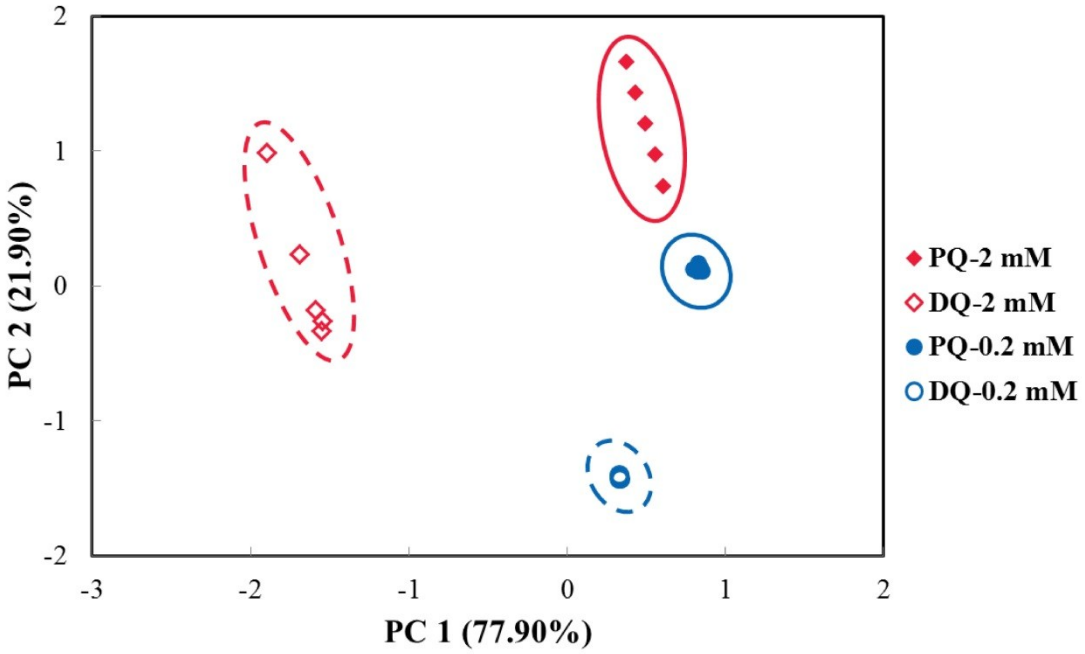

Figure S3 The PCA score plot of paraquat (solid circle) with two different concentration (2 mM and 0.2 mM) and diquat (empty circle) with two different concentration (2 mM and 0.2 mM).

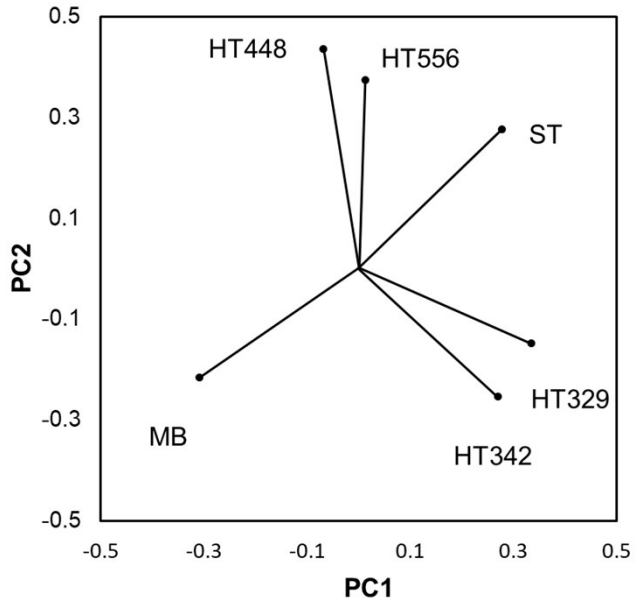

Figure S4 The loading plot of six variables in PCA analysis.

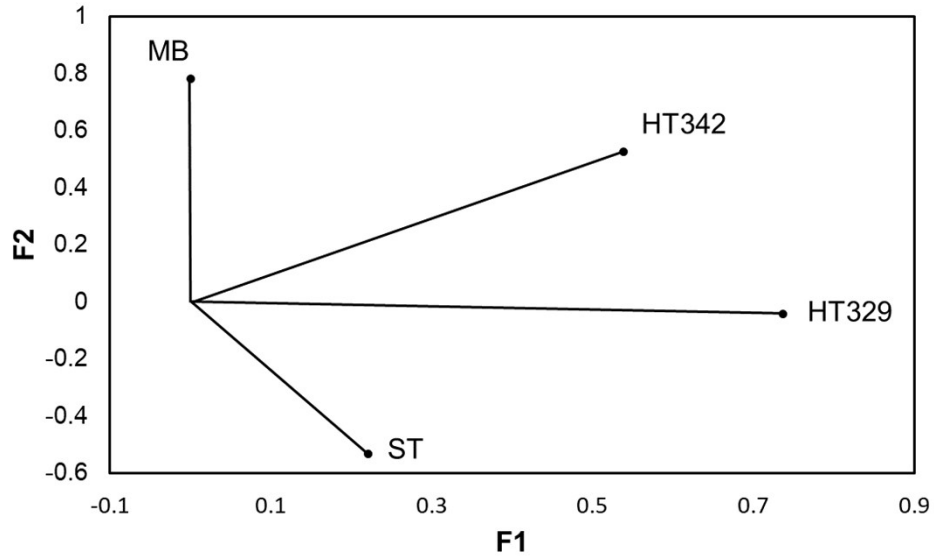

Figure S5 The loading plot of four variables in LDA analysis.

Table S1 The raw data of the qualitative analysis of paraquat, diquat and ten interferences in urea.

Compound	Probe 1 (F/F_0, 354/578nm)	Probe 2 (F/F_0, 638/698nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/329nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/342nm)	Probe 3 (A/A_0, 448nm)	Probe 3 (A/A_0, 556nm)
D-tryptophan	1.01	0.97	1.29	2.20	1.00	0.94
D-tryptophan	1.01	0.98	1.28	2.15	0.97	0.94
D-tryptophan	1.00	0.95	1.31	2.16	1.02	0.94
D-tryptophan	1.00	0.99	1.28	2.18	1.01	0.94
D-tryptophan	1.01	0.97	1.26	2.17	0.99	0.94
D-tryptophan	0.99	0.97	1.27	2.19	0.98	0.94
D-tryptophan	1.00	0.99	1.28	2.18	0.96	0.94
D-tryptophan	1.01	0.99	1.30	2.17	0.95	0.93
D-tryptophan	1.00	0.99	1.26	2.19	0.97	0.94
D-tryptophan	0.99	0.97	1.29	2.18	0.94	0.93
L-tryptophan	0.96	0.93	1.31	2.24	0.97	0.90
L-tryptophan	0.95	0.92	1.32	2.30	0.96	0.90
L-tryptophan	0.96	0.91	1.31	2.30	0.95	0.90
L-tryptophan	0.95	0.92	1.34	2.24	0.92	0.90
L-tryptophan	0.96	0.92	1.33	2.28	0.99	0.90
L-tryptophan	0.95	0.92	1.35	2.32	0.93	0.90
L-tryptophan	0.95	0.91	1.35	2.22	0.92	0.90
L-tryptophan	0.94	0.91	1.37	2.26	0.94	0.90
L-tryptophan	0.95	0.91	1.35	2.28	0.91	0.89
L-tryptophan	0.96	0.92	1.31	2.27	0.98	0.90
D-histidine	1.02	1.00	0.92	0.97	1.55	4.16
D-histidine	1.01	0.94	0.91	1.00	1.57	4.16
D-histidine	1.01	0.98	0.95	0.96	1.56	4.16
D-histidine	1.00	0.99	0.93	0.98	1.59	4.14
D-histidine	1.00	0.97	0.94	0.95	1.59	4.15
D-histidine	1.00	0.94	0.91	0.99	1.58	4.16
D-histidine	1.00	0.96	0.93	0.97	1.55	4.16
D-histidine	1.00	0.97	0.93	0.97	1.61	4.13
D-histidine	1.01	0.97	0.92	0.98	1.60	4.14
D-histidine	0.99	0.95	0.91	0.99	1.57	4.12
L-histidine	0.98	1.00	0.95	1.01	2.06	4.71
L-histidine	0.99	0.96	0.95	1.01	2.05	4.72
L-histidine	0.98	0.99	0.94	0.99	2.00	4.74
L-histidine	0.98	0.95	0.92	0.97	1.99	4.75
L-histidine	0.98	0.97	0.95	1.01	1.97	4.74
L-histidine	0.97	0.98	0.94	1.02	1.98	4.75
L-histidine	0.98	0.97	0.91	0.99	2.03	4.73
L-histidine	0.97	0.97	0.92	0.98	2.02	4.74

L-histidine	0.98	0.98	0.92	0.97	2.04	4.73
L-histidine	0.98	0.94	0.92	1.00	2.01	4.70
lysine	0.99	0.97	0.51	0.54	4.79	2.16
lysine	1.00	0.95	0.50	0.49	4.79	2.13
lysine	1.00	0.95	0.53	0.50	4.79	2.34
lysine	1.00	0.96	0.51	0.54	4.79	2.24
lysine	0.99	0.95	0.51	0.51	4.79	2.21
lysine	0.99	0.93	0.51	0.52	4.79	2.18
lysine	0.99	0.95	0.51	0.51	4.78	2.10
lysine	0.99	0.95	0.50	0.53	4.78	2.07
lysine	0.99	0.92	0.50	0.55	4.79	2.28
lysine	0.98	0.95	0.51	0.53	4.79	2.31
serine	0.98	0.98	1.00	1.05	0.92	0.95
serine	0.97	0.99	0.97	1.06	0.99	0.95
serine	0.99	0.98	1.00	1.02	0.91	0.95
serine	0.98	0.96	0.99	1.03	0.90	0.95
serine	0.97	0.95	0.97	1.06	0.97	0.95
serine	0.98	0.95	0.97	1.03	0.93	0.95
serine	0.97	0.96	1.00	1.01	0.95	0.95
serine	0.97	0.96	0.98	1.06	0.96	0.95
serine	0.97	0.96	0.95	1.04	0.94	0.95
serine	0.96	1.00	0.98	1.03	0.92	0.95
glycine	1.00	0.93	0.99	1.04	0.90	0.92
glycine	1.01	0.92	0.98	1.05	0.91	0.92
glycine	1.00	0.93	0.98	1.06	0.93	0.92
glycine	1.00	0.92	0.99	1.03	0.94	0.92
glycine	1.00	0.94	0.97	1.05	0.91	0.92
glycine	1.00	0.92	1.00	1.05	0.98	0.92
glycine	1.01	0.94	0.98	1.04	0.92	0.92
glycine	1.00	0.92	0.97	1.04	0.95	0.92
glycine	0.99	0.92	0.98	1.05	0.97	0.92
glycine	0.98	0.92	1.00	1.05	0.96	0.92
urea	0.97	0.93	0.98	1.03	1.01	0.96
urea	0.99	0.93	0.99	1.02	0.98	0.95
urea	0.97	0.94	1.01	1.05	0.97	0.95
urea	0.97	0.94	0.97	1.05	1.02	0.96
urea	0.97	0.98	0.98	1.03	1.03	0.96
urea	0.98	0.92	0.96	1.08	0.96	0.95
urea	0.96	0.95	1.00	1.04	0.95	0.95
urea	0.97	0.96	0.98	1.04	1.00	0.96
urea	0.97	0.98	0.96	1.07	1.02	0.96
urea	0.96	0.95	0.99	1.08	0.99	0.96
Na^+	0.99	0.93	0.97	1.04	0.98	0.86

Na^+	0.99	0.93	0.99	1.05	0.94	0.86
Na^+	0.99	0.97	0.99	1.06	0.93	0.86
Na^+	1.00	0.91	0.99	1.03	0.95	0.86
Na^+	0.99	0.94	0.98	1.09	1.00	0.86
Na^+	1.00	0.98	0.98	1.04	0.99	0.86
Na^+	1.00	0.95	0.99	1.04	0.97	0.86
Na^+	0.99	0.93	1.00	1.08	0.96	0.86
Na^+	0.99	0.94	1.00	1.05	0.92	0.86
Na^+	0.99	0.95	1.00	1.06	0.92	0.86
K^+	0.97	0.96	1.02	1.10	1.12	1.08
K^+	0.97	0.97	0.99	1.05	1.11	1.06
K^+	0.98	0.95	0.99	1.06	1.09	1.05
K^+	0.98	0.96	0.99	1.08	1.14	1.06
K^+	0.97	0.95	1.01	1.10	1.08	1.05
K^+	0.97	0.95	1.01	1.08	1.18	1.07
K^+	0.98	0.97	0.99	1.06	1.17	1.07
K^+	0.97	0.98	0.99	1.09	1.10	1.06
K^+	0.97	0.96	0.99	1.10	1.16	1.07
K^+	0.97	0.94	0.98	1.07	1.15	1.07
paraquat	0.98	0.99	0.43	0.44	1.04	0.88
paraquat	0.98	0.99	0.44	0.44	1.03	0.88
paraquat	0.98	1.00	0.43	0.42	0.99	0.87
paraquat	0.98	1.01	0.43	0.42	0.98	0.86
paraquat	0.99	0.96	0.44	0.42	1.02	0.87
paraquat	0.99	0.97	0.43	0.42	1.00	0.87
paraquat	0.98	1.00	0.44	0.42	0.99	0.87
paraquat	0.98	1.01	0.44	0.43	1.01	0.88
paraquat	0.99	1.01	0.43	0.43	1.06	0.88
paraquat	0.99	1.01	0.44	0.43	1.05	0.88
diquat	0.82	1.50	0.31	0.55	0.97	0.88
diquat	0.82	1.50	0.31	0.56	0.95	0.87
diquat	0.83	1.53	0.30	0.56	0.94	0.87
diquat	0.83	1.53	0.31	0.56	0.98	0.88
diquat	0.83	1.51	0.31	0.56	1.02	0.88
diquat	0.82	1.50	0.31	0.55	0.99	0.88
diquat	0.84	1.52	0.32	0.56	0.99	0.88
diquat	0.84	1.52	0.32	0.56	0.96	0.87
diquat	0.83	1.50	0.31	0.56	1.01	0.88
diquat	0.83	1.53	0.31	0.56	1.00	0.88

Table S2 The raw data of the semi-quantitative analysis of paraquat and diquat.

Compound	Concentration (μM)	Probe 1 (F/F_0, 354/578nm)	Probe 2 (F/F_0, 638/698nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/329nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/342nm)
Paraquat-1	10	0.96	0.94	0.88	0.74
Paraquat-1	10	0.96	0.93	0.88	0.74
Paraquat-1	10	0.99	0.94	0.89	0.74
Paraquat-1	10	0.99	0.95	0.89	0.73
Paraquat-1	10	0.99	0.94	0.89	0.73
Paraquat-1	10	0.98	0.94	0.89	0.73
Paraquat-1	10	0.99	0.95	0.90	0.73
Paraquat-1	10	0.99	0.97	0.89	0.73
Paraquat-1	10	0.98	0.95	0.88	0.73
Paraquat-1	10	0.98	0.95	0.89	0.73
Paraquat-2	50	0.98	0.99	0.62	0.54
Paraquat-2	50	0.98	0.99	0.63	0.52
Paraquat-2	50	0.98	1.00	0.62	0.52
Paraquat-2	50	0.98	1.01	0.63	0.52
Paraquat-2	50	0.99	0.96	0.63	0.53
Paraquat-2	50	0.99	0.97	0.63	0.53
Paraquat-2	50	0.98	1.00	0.62	0.52
Paraquat-2	50	0.98	1.01	0.62	0.53
Paraquat-2	50	0.99	1.01	0.63	0.53
Paraquat-2	50	0.99	1.01	0.63	0.53
Paraquat-3	100	0.96	0.96	0.43	0.36
Paraquat-3	100	0.96	0.96	0.43	0.37
Paraquat-3	100	0.97	0.92	0.43	0.37
Paraquat-3	100	0.97	0.93	0.43	0.36
Paraquat-3	100	0.98	0.96	0.43	0.37
Paraquat-3	100	0.98	0.95	0.43	0.35
Paraquat-3	100	0.97	0.92	0.43	0.35
Paraquat-3	100	0.97	0.93	0.43	0.35
Paraquat-3	100	0.98	0.95	0.43	0.36
Paraquat-3	100	0.98	0.95	0.43	0.36
Paraquat-4	125	0.97	0.93	0.36	0.30
Paraquat-4	125	0.98	0.93	0.36	0.30
Paraquat-4	125	0.97	0.93	0.35	0.29
Paraquat-4	125	0.98	0.93	0.35	0.29
Paraquat-4	125	0.98	0.94	0.35	0.29
Paraquat-4	125	0.97	0.94	0.35	0.29
Paraquat-4	125	0.97	0.94	0.35	0.28
Paraquat-4	125	0.97	0.92	0.35	0.28
Paraquat-4	125	0.97	0.94	0.35	0.28

Paraquat-4	125	0.97	0.94	0.35	0.28
Paraquat-5	250	0.97	0.92	0.17	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.91	0.17	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.91	0.17	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.91	0.16	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.91	0.16	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.92	0.16	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.92	0.16	0.14
Paraquat-5	250	0.97	0.92	0.16	0.13
Paraquat-5	250	0.97	0.92	0.16	0.13
Paraquat-5	250	0.97	0.91	0.16	0.13
Diquat-1	10	1.00	1.05	0.85	0.91
Diquat-1	10	1.00	1.03	0.87	0.91
Diquat-1	10	1.00	1.05	0.86	0.91
Diquat-1	10	1.00	1.04	0.87	0.91
Diquat-1	10	1.01	1.04	0.85	0.91
Diquat-1	10	1.01	1.04	0.85	0.92
Diquat-1	10	0.99	1.03	0.86	0.92
Diquat-1	10	1.00	1.02	0.85	0.92
Diquat-1	10	0.99	1.06	0.84	0.91
Diquat-1	10	1.00	1.05	0.85	0.92
Diquat-2	50	0.95	1.27	0.52	0.72
Diquat-2	50	0.95	1.27	0.53	0.72
Diquat-2	50	0.97	1.27	0.51	0.72
Diquat-2	50	0.97	1.28	0.51	0.72
Diquat-2	50	0.97	1.29	0.51	0.71
Diquat-2	50	0.96	1.30	0.51	0.70
Diquat-2	50	0.96	1.28	0.51	0.72
Diquat-2	50	0.96	1.27	0.51	0.72
Diquat-2	50	0.94	1.29	0.51	0.71
Diquat-2	50	0.94	1.29	0.52	0.71
Diquat-3	100	0.82	1.50	0.31	0.55
Diquat-3	100	0.82	1.50	0.31	0.56
Diquat-3	100	0.83	1.53	0.30	0.56
Diquat-3	100	0.83	1.53	0.31	0.56
Diquat-3	100	0.83	1.51	0.31	0.56
Diquat-3	100	0.82	1.50	0.31	0.55
Diquat-3	100	0.84	1.52	0.32	0.56
Diquat-3	100	0.84	1.52	0.32	0.56
Diquat-3	100	0.83	1.50	0.31	0.56
Diquat-3	100	0.83	1.53	0.31	0.56
Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.39
Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.39

Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.39
Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.39
Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.39
Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.39
Diquat-4	125	0.64	1.61	0.19	0.38
Diquat-4	125	0.63	1.61	0.19	0.38
Diquat-4	125	0.63	1.61	0.19	0.38
Diquat-4	125	0.63	1.61	0.18	0.38
Diquat-5	250	0.38	1.81	0.07	0.25
Diquat-5	250	0.38	1.81	0.07	0.25
Diquat-5	250	0.38	1.81	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.38	1.81	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.37	1.80	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.37	1.80	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.37	1.80	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.37	1.80	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.37	1.80	0.07	0.24
Diquat-5	250	0.37	1.79	0.07	0.24

Table S3 The train data set of the quantitative assay for paraquat and diquat mixture.

Paraquat/diquat	Probe 1 (F/F_0, 354/578nm)	Probe 2 (F/F_0, 638/698nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/329nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/342nm)
8μM/5μM	1.02	0.98	0.84	0.88
8μM/5μM	1.02	0.99	0.86	0.91
8μM/5μM	1.02	1.01	0.85	0.89
8μM/5μM	1.01	1.01	0.84	0.88
8μM/5μM	1.01	1.01	0.86	0.88
8μM/5μM	1.00	1.01	0.85	0.86
8μM/5μM	0.99	0.99	0.86	0.90
8μM/5μM	1.00	1.00	0.86	0.88
8μM/5μM	0.99	1.00	0.84	0.87
8μM/5μM	1.00	1.02	0.85	0.87
8μM/5μM	1.01	1.02	0.85	0.89
8μM/5μM	1.00	1.02	0.85	0.87
8μM/5μM	1.01	1.00	0.85	0.87
8μM/5μM	1.01	1.02	0.85	0.87
8μM/5μM	1.00	1.00	0.84	0.90
62.5μM/50μM	0.96	1.24	0.31	0.44
62.5μM/50μM	0.96	1.22	0.32	0.44
62.5μM/50μM	0.96	1.22	0.31	0.43
62.5μM/50μM	0.95	1.21	0.31	0.43
62.5μM/50μM	0.96	1.22	0.32	0.44
62.5μM/50μM	0.96	1.25	0.32	0.46

62.5μM/50μM	0.96	1.24	0.32	0.45
62.5μM/50μM	0.95	1.25	0.31	0.45
62.5μM/50μM	0.96	1.26	0.32	0.47
62.5μM/50μM	0.95	1.23	0.33	0.45
62.5μM/50μM	0.96	1.29	0.32	0.44
62.5μM/50μM	0.96	1.26	0.33	0.44
62.5μM/50μM	0.98	1.24	0.32	0.46
62.5μM/50μM	0.98	1.25	0.32	0.46
62.5μM/50μM	0.96	1.27	0.31	0.43
100μM/80μM	0.94	1.38	0.18	0.28
100μM/80μM	0.94	1.40	0.18	0.28
100μM/80μM	0.95	1.40	0.18	0.29
100μM/80μM	0.95	1.41	0.17	0.29
100μM/80μM	0.95	1.41	0.17	0.28
100μM/80μM	0.94	1.47	0.18	0.28
100μM/80μM	0.95	1.50	0.17	0.27
100μM/80μM	0.95	1.46	0.17	0.27
100μM/80μM	0.95	1.49	0.18	0.28
100μM/80μM	0.95	1.48	0.17	0.27
100μM/80μM	0.94	1.56	0.18	0.28
100μM/80μM	0.94	1.55	0.17	0.29
100μM/80μM	0.93	1.49	0.18	0.28
100μM/80μM	0.96	1.53	0.18	0.29
100μM/80μM	0.95	1.57	0.17	0.27
200μM/150μM	0.88	1.62	0.06	0.14
200μM/150μM	0.87	1.67	0.06	0.12
200μM/150μM	0.86	1.66	0.06	0.14
200μM/150μM	0.86	1.64	0.06	0.14
200μM/150μM	0.85	1.66	0.05	0.12
200μM/150μM	0.86	1.64	0.05	0.13
200μM/150μM	0.86	1.65	0.06	0.13
200μM/150μM	0.87	1.66	0.06	0.13
200μM/150μM	0.86	1.65	0.05	0.14
200μM/150μM	0.86	1.65	0.06	0.13
200μM/150μM	0.86	1.70	0.06	0.13
200μM/150μM	0.86	1.66	0.05	0.13
200μM/150μM	0.87	1.65	0.06	0.14
200μM/150μM	0.87	1.62	0.06	0.13
200μM/150μM	0.86	1.66	0.05	0.12
300μM/200μM	0.72	1.55	0.02	0.09
300μM/200μM	0.73	1.58	0.03	0.09
300μM/200μM	0.72	1.60	0.02	0.09
300μM/200μM	0.72	1.59	0.02	0.09

300μM/200μM	0.72	1.58	0.02	0.09
300μM/200μM	0.72	1.56	0.03	0.09
300μM/200μM	0.71	1.55	0.02	0.09
300μM/200μM	0.71	1.56	0.03	0.09
300μM/200μM	0.70	1.57	0.03	0.09
300μM/200μM	0.71	1.58	0.03	0.10
300μM/200μM	0.73	1.59	0.02	0.09
300μM/200μM	0.73	1.53	0.02	0.09
300μM/200μM	0.74	1.58	0.02	0.08
300μM/200μM	0.73	1.59	0.03	0.08
300μM/200μM	0.73	1.54	0.03	0.09

Table S4 The prediction data set of the quantitative assay for paraquat and diquat mixture.

Paraquat/diquat	Probe 1 (F/F_0, 354/578nm)	Probe 2 (F/F_0, 638/698nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/329nm)	Probe 3 (F/F_0, 232/342nm)
31.25μM/20μM	0.97	1.11	0.56	0.67
31.25μM/20μM	0.99	1.09	0.56	0.63
31.25μM/20μM	0.98	1.10	0.56	0.64
31.25μM/20μM	0.98	1.09	0.54	0.65
31.25μM/20μM	0.97	1.07	0.56	0.64
31.25μM/20μM	0.98	1.07	0.57	0.64
31.25μM/20μM	0.99	1.08	0.55	0.65
31.25μM/20μM	0.98	1.05	0.55	0.64
31.25μM/20μM	0.99	1.06	0.56	0.65
31.25μM/20μM	0.98	1.06	0.55	0.64
31.25μM/20μM	0.99	1.06	0.54	0.65
31.25μM/20μM	0.99	1.08	0.56	0.63
31.25μM/20μM	0.98	1.13	0.56	0.65
31.25μM/20μM	0.97	1.10	0.55	0.63
31.25μM/20μM	0.98	1.13	0.56	0.63
125μM/100μM	0.91	1.43	0.13	0.27
125μM/100μM	0.90	1.43	0.14	0.27
125μM/100μM	0.90	1.40	0.14	0.27
125μM/100μM	0.89	1.43	0.13	0.25
125μM/100μM	0.89	1.40	0.13	0.26
125μM/100μM	0.93	1.39	0.14	0.27
125μM/100μM	0.92	1.43	0.13	0.27
125μM/100μM	0.92	1.41	0.14	0.25
125μM/100μM	0.92	1.44	0.14	0.27
125μM/100μM	0.92	1.43	0.14	0.26
125μM/100μM	0.92	1.42	0.14	0.27
125μM/100μM	0.92	1.44	0.13	0.26

125μM/100μM	0.92	1.36	0.13	0.27
125μM/100μM	0.92	1.44	0.14	0.26
125μM/100μM	0.92	1.42	0.14	0.26