

# 基于分子模拟辅助制备毒死蜱分子印迹聚合物 及其吸附性能研究

王斌<sup>1</sup>, 谢寄托<sup>2</sup>, 李玉珍<sup>1</sup>, 肖怀秋<sup>1\*</sup>, 王维<sup>1</sup>, 刘畅宇<sup>1</sup>, 沈苗<sup>1</sup>

(1. 湖南化工职业技术学院制药与生物工程学院, 株洲 412000;

2. 湖南汽车工程职业学院车辆运用学院, 株洲 412000)

**摘要:** 目的 制备毒死蜱分子印迹吸附材料, 并对其吸附性能进行研究。方法 基于 Materials Studio (MS) 分子模拟, 采用表面分子印迹技术(surface molecular imprinting technique, SMIT)制备以毒死蜱为模板的磁性表面分子印迹聚合物(magnetic molecularly imprinted polymers, MMIPs), 考察 MMIPs 对毒死蜱及其类似物的吸附性能与特异性识别能力, 并运用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)、透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)对其形貌及结构进行表征以探明其反应机制。结果 MMIPs 的饱和磁化强度为 55.4 emu/g, 其动力学特性符合准二级动力学方程; MMIPs 的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, 在 25、35、45°C 时, MMIPs 的平衡吸附容量分别为 80.911、93.465、101.321 mg/g。MMIPs 对毒死蜱及其类似物均表现出优异的吸附性能。结论 本研究制备的分子印迹材料吸附效果好、制备时间短, 能够为复杂样品中硫代磷酸酯类农药残留检测方法的构建及其他类别农药吸附材料的设计提供借鉴。

**关键词:** 毒死蜱; 分子模拟; 分子印迹技术; 选择性识别; 吸附

## Preparation and adsorption properties of chlorpyrifos molecularly imprinted polymers based on molecular simulation

WANG Bin<sup>1</sup>, XIE Ji-Tuo<sup>2</sup>, LI Yu-Zhen<sup>1</sup>, XIAO Huai-Qiu<sup>1\*</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, LIU Chang-Yu<sup>1</sup>, SHEN Miao<sup>1</sup>

(1. College of Pharmaceutical and Bioengineering, Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000, China; 2. Hunan Automotive Engineering Vocational College, College of Vehicle Applications, Zhuzhou 412000, China)

**ABSTRACT: Objective** To prepare molecularly imprinted adsorbent for chlorpyrifos and investigate its adsorption performance. **Methods** Magnetic molecularly imprinted polymers (MMIPs) were prepared by combining the surface molecular imprinting technique (SMIT) with chlorpyrifos as a template molecule. The molecular simulation was successfully introduced for the rational design of MMIPs. The adsorption properties and specific recognition ability of MMIPs for chlorpyrifos were investigated, and the morphology and structure of MMIPs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), and vibrating sample magnetometer (VSM) to explore the reaction mechanism. **Results** The saturation

基金项目: 湖南省教育厅科学项目(22C0888)

**Fund:** Supported by the Scientific Research Project of Hunan Provincial Education Department (22C0888)

\*通信作者: 肖怀秋, 教授, 主要研究方向为食品安全快速检测。E-mail: xiaohuaiqiu@163.com

**Corresponding author:** XIAO Huai-Qiu, Professor, College of Pharmaceutical and Bioengineering, Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000, China. E-mail: xiaohuaiqiu@163.com

magnetization of MMIPs was 55.4 emu/g, its adsorption behavior accorded with the Langmuir adsorption isotherm model, and the kinetic characteristics conformed to the quasi-second-order kinetic equation. The equilibrium adsorption capacities of MMIPs were 80.911, 93.465, and 101.321 mg/g at 25, 35, and 45°C, respectively. Selectivity recognition experiments indicated that MMIPs exhibited excellent adsorption performance for chlorpyrifos and its analogs. **Conclusion** The molecularly imprinted material prepared in this study has a good adsorption effect and a short preparation time, which can provide a reference for the construction of detection methods of thiophosphate pesticide residues in complex samples and the design of adsorption materials for other categories of pesticides.

**KEY WORDS:** chlorpyrifos; molecular simulation; molecular imprinting technology; selective recognition; adsorption

## 0 引言

有机磷农药是我国使用量最大的一类有机农药, 广泛用于农产品病虫草害防治<sup>[1-2]</sup>。硫代磷酸酯类农药作为一类重要的有机磷农药, 由于残留量低、易受基质干扰, 因此, 对此类农药检测方法及检前处理技术提出了更高要求<sup>[3]</sup>。表面分子印迹技术(surface molecular imprinting, SMI)是一种在载体表面发生聚合反应, 使印迹位点位于聚合物表面的一种新的印迹技术。其制备的聚合物具有热稳定性好、化学性能稳定和机械性能优越等优点, 且制备工艺简单、价格低廉, 广泛应用于萃取分离<sup>[4]</sup>、生化传感器<sup>[5]</sup>、环境检测<sup>[6-7]</sup>、临床诊断<sup>[8-9]</sup>、食品检测<sup>[10]</sup>等领域。TEIXEIRA 等<sup>[11]</sup>以毒死蜱为模板制备磁性介孔分子印迹聚合物, 成功实现矿泉水和葡萄样品中毒死蜱的高效选择性分离。CHEN 等<sup>[12]</sup>制备了中空可见光响应型表面分子印迹聚合物(magnetic molecularly imprinted polymers, MMIPs), 成功用于检测蔬菜和水果中的毒死蜱。SURAPONG 等<sup>[13]</sup>以混价氢氧化铁为磁性材料, 制备了环保型磁性双模板分子印迹聚合物, 并应用于蔬菜水果中有机磷农药检测。目前, 分子印迹材料虽然实现了在农药残留检测上的应用, 但制备过程中功能单体的选择基于传统实验或经验方法时, 通常采取试错法选择不同的功能单体, 探究其对吸附容量的影响, 从而优化功能单体的选择。李菲等<sup>[14]</sup>利用传统试错法, 从间氨基苯硼酸和多巴胺中优选出功能单体, 制备了一种槲皮素磁性分子印迹聚合物, 用于银杏叶提取物中槲皮素的特异性识别, 取得了较好的效果。但传统方法使得制备过程存在耗时长、成本高、吸附量低等不足。因此, 在分子印迹材料制备过程中, 采用简便、高效、快速的方法来筛选功能单体, 以提高印迹材料吸附性能, 缩短制备时间是亟待解决的关键科学问题。目前, 分子模拟计算可实现功能单体的精准优选<sup>[15]</sup>。分子模拟是基于计算机对分子体系及分子间相互作用进行计算、模拟及分析, 用来对实验进行理论指导及预测的一种新的实验技术。近年来, 被广泛应用于药物分析、环境检测等多个科研领域<sup>[16-17]</sup>。本研究拟利用分子模拟筛选出合适功能单体, 制备以毒死蜱(图 1)为模

板的磁性 MMIPs, 并研究 MMIPs 对毒死蜱及其类似物的吸附性能, 以期为复杂样品中硫代磷酸酯类农药残留检测方法的构建, 以及其他类别农药吸附材料的设计提供研究借鉴与参考。

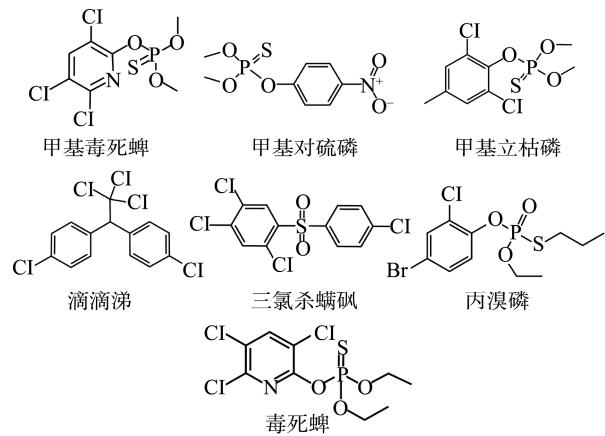


图1 毒死蜱及其类似物、非类似物结构式  
Fig.1 Structural formula of chlorpyrifos and its analogues, non-analogues

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和试剂

乙腈(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 甲醇、溴化十六烷基三甲基铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)、正硅酸四乙酯(silicon tetraacetate, TEOS)、偶氮异丁腈(2,2-azobisisobutyronitrile, AIBN)、二甲基丙烯酸酯(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)、3-丙基甲基丙烯酸酯[3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, MPS]、4-乙烯基苯甲酸、纳米级 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(分析纯)、甲基毒死蜱(色谱纯, 纯度 99%)、甲基对硫磷(色谱纯, 纯度 95%)、甲基立枯磷(色谱纯, 纯度 98%)、丙溴磷(色谱纯, 纯度 95%)、滴滴涕(色谱纯, 纯度 98%)、三氯杀螨砜(色谱纯, 纯度 98%)、毒死蜱标准品(色谱纯, 纯度 99%)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 乙醇、乙酸、丙酮(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

## 1.2 仪器与设备

Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(美国赛默飞世尔科技有限公司); Squid VSM 型振动样品磁强计(美国量子公司); IR-Affinity-1 型 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津公司); 20A 型高效液相色谱仪(日本岛津公司)。

## 1.3 磁性 MMIPs 的模拟优选与制备

### 1.3.1 分子模拟计算精准筛选功能单体

运用 Materials Studio (MS) 软件 Blends 模块计算功能单体与毒死蜱的结合能<sup>[18]</sup>。具体操作如下: 首先, 对毒死蜱、3-乙烯基苯甲醛、4-乙烯基甲酸、乙烯基乙基苯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶等进行几何构型优化。运用 MS 中 Forcite 模块、Amorphous Cell 模块计算溶剂化自由能, 考察功能单体在乙腈中的溶解性大小, 然后, 选择 Mixing 任务进行结合能计算以进一步优化筛选功能单体。

### 1.3.2 磁性 MMIPs 的制备

磁性 MMIPs 制备参考邓慧芸等<sup>[19]</sup>的方法并稍作改进。将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子(100 mg)、CTAB (500 mg)超声分散在 100 mL 去离子水中, 缓慢加入 200 mL NaOH 溶液(1 mmol/L), 缓慢滴入 5.0 mL (1:5, V:V) 的 TEOS 乙醇溶液, 继续搅拌 30 min, 静置 4 h 后用外加磁场分离, 并用去离子水洗涤数次, 50°C 真空干燥 2 h 即得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB/SiO<sub>2</sub>。

将制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB/SiO<sub>2</sub> 置于 100 mL 丙酮中, 在 80°C 恒温下回流 2 h, 然后用去离子水洗涤多次, 并在 50°C 恒温下真空干燥 2 h 即得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mSiO<sub>2</sub>; 取 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mSiO<sub>2</sub> (100 mg) 置于三口烧瓶中, 加入 MPS 溶液(200 μL MPS 溶于 50 mL 10% 的乙酸溶液), 在 60°C 恒温下搅拌 3 h, 磁控收集后用去离子水洗涤数次, 50°C 恒温真空干燥 2 h 得到修饰后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mSiO<sub>2</sub>。

将毒死蜱(0.25 mmol)溶解到 10 mL 无水乙腈中, 加入 4-乙烯基苯甲酸(1 mmol), 冰浴中超声 0.5 h, 作为预组装溶液备用。将 AIBN (40 mg)、TEGDMA (10 mmol) 溶解于 20 mL 无水乙腈中, 将修饰后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mSiO<sub>2</sub> 聚合物(100 mg) 超声分散到上述溶液中, 在氮气保护下缓慢滴入预组装溶液中, 60°C 恒温下搅拌 8 h。反应结束后, 对体系中的固体磁控收集, 并用无水乙腈、乙酸溶液(1:10, V:V)反复洗脱模板分子和未反应的单体, 用去离子水洗涤至中性, 50°C 恒温真空干燥 2 h, 即得 MMIPs。MNIPs 的制备过程除不加模板分子外, 其他条件与上述步骤相同。

## 1.4 MMIPs 的吸附性能研究

### 1.4.1 吸附热力学实验

吸附实验分别于 25、35 和 45°C 下进行的。分别向 5 mL 不同浓度的毒死蜱乙腈溶液(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、2.5、3.0 mg/mL) 中加入 20 mg 的 MMIPs 或 MNIPs 启动吸附实验, 吸附时间 3 h, 随后通过磁控分离去除体系中固体, 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC) 测定溶液中毒死蜱残留浓度。HPLC

条件: 色谱柱 C<sub>18</sub> (250 mm×4.6 mm, 50 μm), 流动相为乙腈: 0.1% 磷酸水溶液(80:20, V:V), 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 230 nm, 柱温为 25°C, 进样量 10 μL。毒死蜱吸附量由公式(1)计算:

$$Q_e = (c - c_0) \times V / m \quad (1)$$

式中,  $Q_e$  为 MMIPs 或 MNIPs 对吸附质的吸附量(mg/g);  $c_0$  和  $c$  分别是吸附质的初始、最终质量浓度(mg/mL);  $V$  为吸附液体积(mL);  $m$  为 MMIPs 或 MNIPs 的质量(g)。

### 1.4.2 吸附动力学实验

往 30 mL 毒死蜱溶液(2.0 mg/mL) 中加入 120 mg 的 MMIPs 或 MNIPs, 45°C 恒温振荡, 在 0~240 min 不同时间点磁控分离取样, HPLC 测定毒死蜱残留浓度。

### 1.4.3 选择吸附性实验

分别往 5 mL 毒死蜱、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基立枯磷、丙溴磷、滴滴涕、三氯杀螨砜溶液中(2.0 mg/mL) 加入 20 mg MMIPs 进行选择性吸附实验。45°C 恒温振荡 3 h。通过磁控进行固液分离, 用公式(1)计算聚合物的平衡吸附量。印迹因子(imprinting factor, IF) 用于评价聚合物识别特异性, 计算公式如公式(2); 分离因子( $\beta$ ) 用于评价识别的选择性, 计算公式如公式(3):

$$IF = Q_{MMIPs} / Q_{MNIPs} \quad (2)$$

$$\beta = Q_{\text{template}} / Q_{\text{non-template}} \quad (3)$$

式中,  $Q_{MMIPs}$  和  $Q_{MNIPs}$  分别为 MMIPs 及 MNIPs 对毒死蜱的吸附量(mg/g);  $Q_{\text{template}}$  和  $Q_{\text{non-template}}$  分别为 MMIPs 对模板分子及干扰物的吸附量(mg/g)。

## 1.5 数据处理

本研究各部分吸附性能实验均重复实验 3 次, 数据采用 Excel 2010 处理, 采用 Origin 2021 软件绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 功能单体的分子模拟筛选

不同功能单体在乙腈中的溶解自由能大小如表 1 所示。由表 1 可知, 所选功能单体的溶解自由能都为负值, 说明所选的功能单体都能溶解于乙腈, 其中 4-乙烯基苯甲酸在乙腈中的溶解自由能最低, 溶解性最好<sup>[20]</sup>。为进一步筛选功能单体, 计算了模板分子和各功能单体之间在乙腈中的结合能, 由表 1 可看出, 毒死蜱与功能单体 4-乙烯基苯甲酸、3-乙烯基苯甲醛、乙基苯乙烯的相互结合能均较低, 分别为 -9.102、-8.932、-8.673 kcal/mol。相比其他功能单体, 4-乙烯基苯甲酸与毒死蜱结合时结合能最低。结合能越低, 分子间所形成复合物越稳定<sup>[21]</sup>。考虑到在乙腈中溶解性大小, 因此, 选择 4-乙烯基苯甲酸作为功能单体用于制备毒死蜱为模板的分子印迹聚合物。

### 2.2 结构表征结果

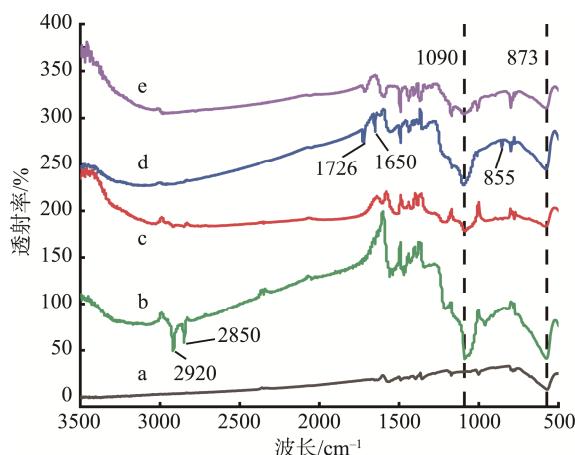
#### 2.2.1 红外光谱分析

如图 2 所示, 所有曲线在 573 cm<sup>-1</sup> 附近均有吸收峰

表1 乙腈中功能单体的溶解自由能及毒死蜱和功能单体之间的结合能

Table 1 Dissolution free energy of functional monomers and binding energy between chlorpyrifos and functional monomers in acetonitrile

功能单体	自由能/(kcal/mol)	结合能/(kcal/mol)
4-乙烯基苯甲酸	-13.461	-9.102
3-乙烯基苯甲醛	-6.945	-8.932
乙基苯乙烯	-7.436	-8.673
2-乙烯基吡啶	-5.68	-7.862
3-乙烯基苯胺	-8.096	-7.823
甲基丙烯酸羟乙酯	-8.153	-7.201
甲基丙烯酸	-3.891	-6.588
丙烯酸	-5.98	-5.743
丙烯酰胺	-8.708	-5.483



注: a为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒; b为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SiO}_2$ ; c为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ ; d为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ (修饰后); e为MMIPs。

图2 MMIPs及制备中间产物的傅里叶红外变换光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectra of MMIPs and the preparation of intermediate products

( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中  $\text{Fe}-\text{O}$  伸缩振动峰)。对比图 2d 与图 2b 发现, 图 2d ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SiO}_2$ ) 比图 2b ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ ) 分别在  $2920 \text{ cm}^{-1}$  和  $2850 \text{ cm}^{-1}$  处多出吸收峰,  $2920 \text{ cm}^{-1}$  和  $2850 \text{ cm}^{-1}$

分别为 CTAB 中  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  的伸缩振动峰<sup>[22]</sup>, 说明结合在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上的 CTAB 被完全洗脱。图 2b、图 2c 和图 2d 在  $1090 \text{ cm}^{-1}$  左右有相同的振动吸收峰, 为包裹在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面  $\text{SiO}_2$  层的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键反对称伸缩振动峰, 此结果与刘利侠<sup>[23]</sup>的报道一致, 表明在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面成功包裹了  $\text{SiO}_2$  层。图 2c 在  $1726 \text{ cm}^{-1}$  处有较为强烈的振动吸收峰, 为三乙二醇二甲基丙烯酸酯中  $-\text{C=O}$  的伸缩振动峰。由图 2d 可看出,  $1650 \text{ cm}^{-1}$  和  $855 \text{ cm}^{-1}$  处存在明显的吸收峰, 分别代表  $-\text{C=C}$  的伸缩振动吸收峰和  $-\text{C-H}$  弯曲振动吸收峰, 表明成功地将双键修饰到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$  的表面。双键能参与功能单体和交联剂的聚合反应, 从而促进聚合物形成三维结构<sup>[24]</sup>。图 2e 中  $1726 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度明显减弱, 归因于功能单体和交联剂的聚合反应<sup>[25]</sup>。综述上述吸收峰的变化, 表明 MMIPs 被成功合成。

### 2.2.2 透射电镜分析

由图 3a 可看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径约为  $300 \text{ nm}$ , 如图 3b 所知, 表面  $\text{SiO}_2$  层尺寸约  $20 \text{ nm}$ , 层内有大量的孔道垂直分布在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的表面, 分布均匀, 孔道形成有利于 MMIPs 对毒死蜱分子的吸附<sup>[26]</sup>; 图 3c 可知, MMIPs 接近于球形, 图 3d 可以看出, MMIPs 为核壳结构, 粒径分布较均匀, 且修饰与印迹层厚度增大, 粒径约为  $400 \text{ nm}$ , 说明聚合物被成功的接枝到  $\text{SiO}_2$  层的表面, MMIPs 被成功合成。

### 2.2.3 振动样品磁强测定

在磁性分离应用中, 优异的磁性性能是确保分离效率的关键因素<sup>[27]</sup>。图 4 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和 MMIPs 的磁滞回线。由图 4 可知, MMIPs 饱和磁化强度( $55.4 \text{ emu/g}$ )相比  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒( $63.6 \text{ emu/g}$ )略有降低, 说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面合成的聚合物对颗粒整体磁性有一定影响。此外, MMIPs 的两条磁滞回线基本重合, 其剩余磁化强度较低, 说明 MMIPs 磁滞现象微弱, 可能具有超顺磁性<sup>[28]</sup>。为进一步验证 MMIPs 超顺磁性的特性, 将 MMIPs 悬浮于乙腈中, 发现在静置  $3 \text{ h}$  后仍未完全沉降(图 4c), 在外加磁场下,  $10 \text{ s}$  内 MMIPs 快速聚集(图 4d); 当去除磁场后, 轻摇即可快速分散, 说明 MMIPs 基本无磁性残留, 有利于吸附后的快速磁控分离<sup>[29]</sup>。

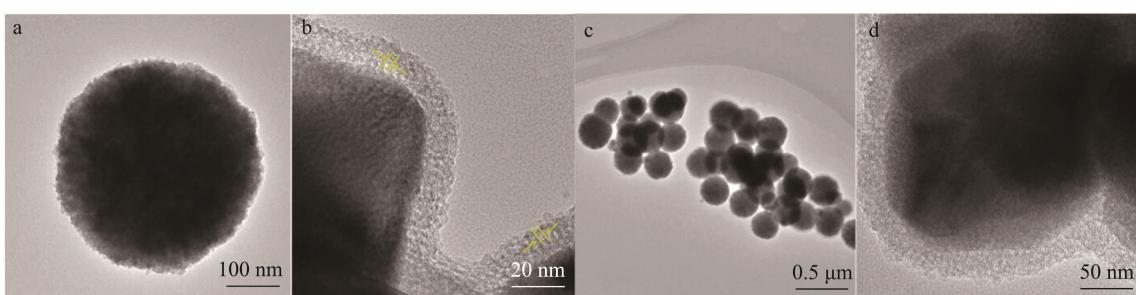
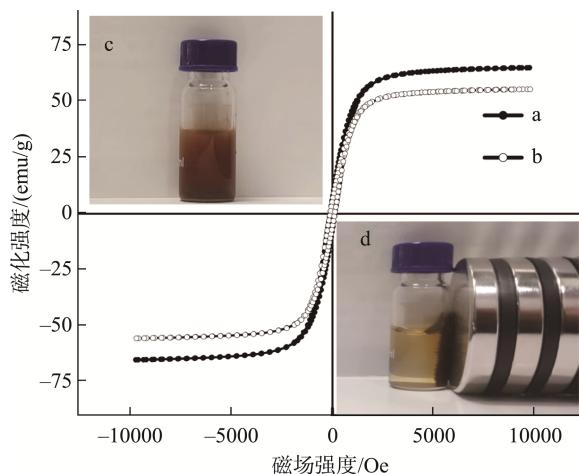


图3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒(a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ (b)和MMIPs(c, d)的透射电镜图

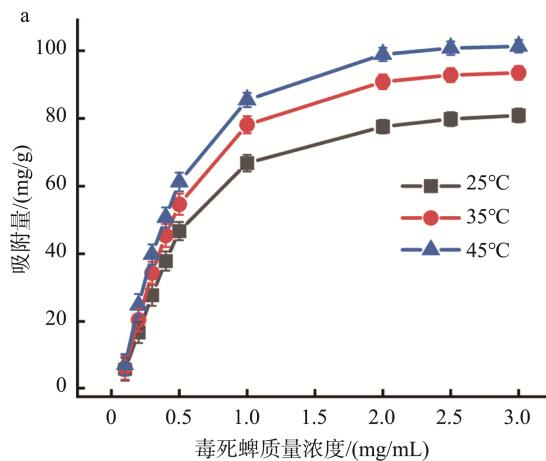
Fig.3 Transmission electron microscopy images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$  (b) and MMIPs (c, d)



注: a为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒; b为MMIPs的磁滞回线图; c为MMIPs在乙腈中的分散图; d为MMIPs磁控分离图。

图4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒和MMIPs的磁滞回线

Fig 4 Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and MMIPs



### 2.3 吸附等温线

图5为MMIPs和MNIPs在25、35、45°C吸附热力学曲线。由图5可看出,当毒死蜱标准溶液的质量浓度在2.0 mg/mL以下时,MMIPs吸附量随着质量浓度增大而急剧上升,主要是因为吸附位点未被模板分子完全占据,处于未饱和状态<sup>[30]</sup>。当质量浓度大于2.0 mg/mL时,由于大部分吸附位点已被吸附质占据,表面孔道呈“堵塞”状态,吸附质难以介入吸附位点。此外,相同吸附浓度下,MMIPs和MNIPs吸附量随温度升高而增加,表明升温可促进MMIPs和MNIPs吸附,可能是因为温度适当提升有助增强吸附质与吸附载体分子碰撞,并增强吸附效率<sup>[31]</sup>。在45°C时,MMIPs的平衡吸附量为101.321 mg/g,MNIPs的平衡吸附量为30.229 mg/g,表明在相同温度下,MMIPs比MNIPs有更大平衡吸附量。MMIPs表现更优异的吸附性能可能是由于其介孔属性,特异性孔穴在聚合物基体表面形成,提高了模板分子的洗脱效率及利用率<sup>[32-35]</sup>,与前面形貌观察结果一致,此外,MMIPs表面大量孔道可为特异性吸附和高容量吸附提供物质基础<sup>[36]</sup>。

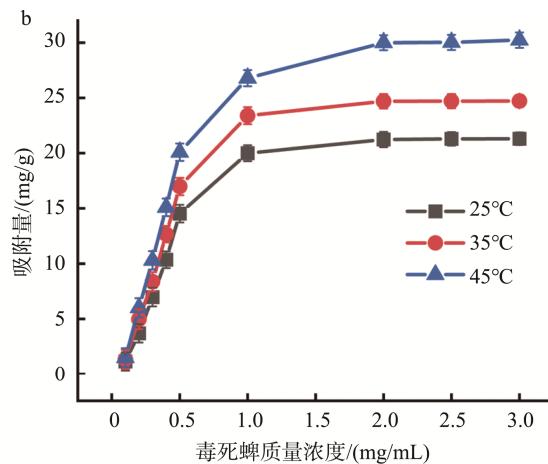


图5 MMIPs (a) 及 MNIPs (b) 的吸附热力学曲线  
Fig.5 Adsorption thermodynamics curves of MMIPs (a) and MNIPs (b)

为进一步阐明吸附机制,运用公式(4)、(5)的Langmuir方程和Freundlich方程对不同浓度的毒死蜱乙腈溶液的静态吸附数据进行拟合:

$$\text{Langmuir 吸附方程: } \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L c_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 吸附方程: } Q_e = K_f \cdot c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中,  $Q_e$ 、 $Q_m$  分别为毒死蜱的平衡吸附量、饱和吸附量 (mg/g);  $K_L$  是 Langmuir 等温方程参数;  $c_e$  为吸附平衡时毒死蜱质量浓度 (mg/mL);  $K_f$  是 Freundlich 吸附平衡常数;  $n$  为 Freundlich 特征吸附参数。

表2为Langmuir和Freundlich方程拟合的参数。由表2可看出,Langmuir吸附等温方程与Freundlich方程相

比,相关系数更高( $R^2 > 0.970$ ),说明吸附过程更符合Langmuir吸附模型,即吸附过程属单分子层吸附<sup>[37]</sup>。从表2还可看出,在相同的温度下,MMIPs最大吸附容量约为MNIPs的4倍,可能是因为MMIPs表现出两种吸附机制,即特异性吸附和非特异性吸附。对于特异性吸附,MMIPs表面形成了与毒死蜱分子现状、大小及官能团相匹配的立体孔穴,能够准确地识别毒死蜱。对于非特异性吸附,尽管对毒死蜱没有表现出特异性,但在吸附初期对毒死蜱也具有一定的吸附能力。相比之下,MNIPs表面并没有形成特异性印迹孔穴,因此,在对毒死蜱的吸附过程中,只能表现出非特异性吸附<sup>[38]</sup>,因此,吸附容量和吸附效率相比特异性吸附来说,效果都要差些。

表2 Langmuir方程和Freundlich方程的参数  
Table 2 Parameters of Langmuir equation and Freundlich equation

T/°C	材料名称	Langmuir模型			Freundlich模型		
		$Q_m/(\text{mg/g})$	$R^2$	$K_L$	$n$	$R^2$	$K_f$
25	MMIPs	104.792	0.972	1.363	2.168	0.900	53.510
	MNIPs	27.934	0.920	1.490	2.240	0.819	14.729
35	MMIPs	120.346	0.971	1.439	2.218	0.895	62.843
	MNIPs	32.025	0.923	1.589	2.309	0.816	17.334
45	MMIPs	128.310	0.972	1.570	2.307	0.891	69.423
	MNIPs	39.113	0.940	1.509	2.253	0.845	20.755

## 2.4 吸附动力学

图6为MMIPs在45°C下的吸附动力学曲线。由图6可以看出, 在初始阶段( $\leq 50$  min), MMIPs对毒死蜱的吸附量随时间呈线性上升, 这是由于在吸附初期, 毒死蜱分子在MMIPs及溶剂间存在较高浓度差, 以及MMIPs表面存在大量特异性吸附活性位点, 使得毒死蜱分子快速扩散至MMIPs表面<sup>[39]</sup>, 主要是源于MMIPs聚合层中4-乙烯基苯甲酸结构中的-COOH能与毒死蜱结构中-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>形成较强的氢键作用<sup>[40]</sup>; 随着吸附位点渐趋“饱和”, 特异性吸附位点数慢慢减少, 吸附速度明显减缓。结果表明, 在150 min左右时, 吸附量保持在约105.830 mg/g, 达到吸附平衡; MNIPs吸附趋势与MMIPs相似, 在吸附初始阶段( $\leq 35$  min), 吸附量随时间也呈线性上升趋势, 但由于其吸附过机制为非特异性物理吸附, 无特异性吸附位点, 模板分子与其结合能力较弱, 吸附量远远小于MMIPs, 且吸附在35 min左右就达到平衡, 随后增幅较少, 由此可以进一步说明MMIPs对毒死蜱具有更加优异的特异性吸附性和吸附容量。

为进一步探究其吸附机制, 对MMIPs和MNIPs吸附数据进行准一级、准二级动力学拟合, 拟合结果如表3所示。从表3可知, 与实验得到的吸附值106.230 mg/g相比, 模型计算得到的MMIPs理论吸附容量为112.338 mg/g, 且其与准二级动力学方程模型具有更高相关系数( $R^2=0.995$ ), 说明MMIPs对毒死蜱的吸附行为更符合准二级动力学方程, 该结果证明MMIPs的吸附行主要是化学吸附, 化学吸附过程为整个吸附过程的速率控制步骤<sup>[41]</sup>。

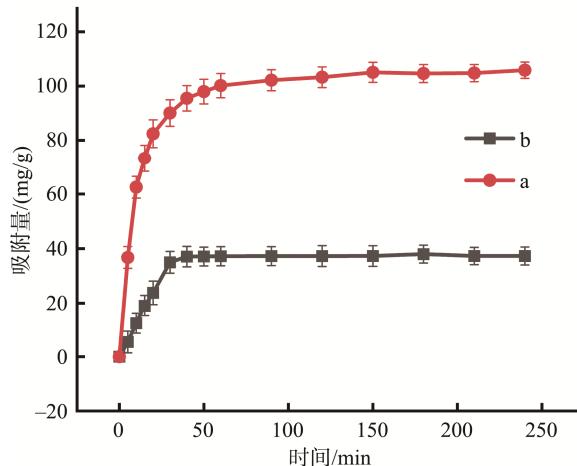


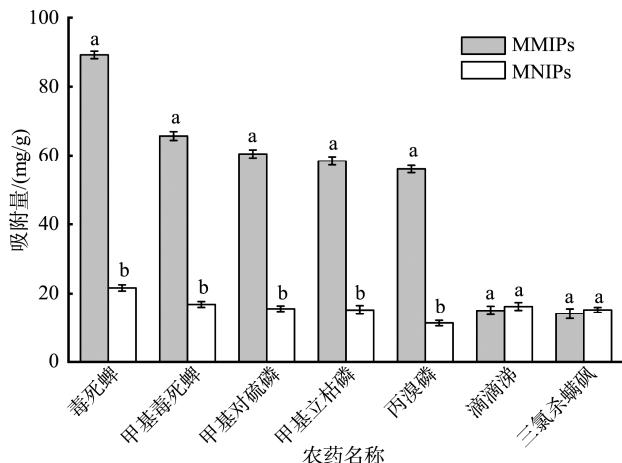
图6 MMIPs (a)及MNIPs (b)在45°C时的吸附动力学曲线  
Fig 6 Kinetic adsorption curves of MMIPs (a) and MNIPs (b) at 45°C

## 2.5 选择性识别特性

样品测定中, 由于基质组分的复杂性及吸附环境中的其他成分干扰, MMIPs吸附选择性极为重要。选择甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基立枯磷、丙溴磷作为毒死蜱结构类似物, 选择滴滴涕、三氯杀螨砜作为非结构类似物, 研究了MMIPs和MNIPs对它们的选择性吸附情况, 结果如图7所示。由图7可看出, MMIPs对毒死蜱表现出优异的选择性吸附, 吸附量达89.210 mg/g; 对甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基立枯磷、丙溴磷等结构类似物的吸附量分别为65.700、60.479、58.381、55.922 mg/g。值得注意的是, MMIPs对滴滴涕、三氯杀螨砜的吸附性能相比毒死蜱、

表3 MMIPs和MNIPs的准一级、准二级动力学方程常数(45°C)

名称	$Q_{\text{e}}(\text{exp})/(\text{mg/g})$	准一级动力学			准二级动力学		
		$R^2$	$K_1/\text{min}^{-1}$	$Q_{\text{e}}/(\text{mg/g})$	$R^2$	$K_2/[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	$Q_{\text{e}}/(\text{mg/g})$
MMIPs	106.230	0.989	0.082	103.520	0.995	0.001	112.338
MNIPs	39.382	0.972	0.049	40.393	0.923	0.001	45.352



注: 不同小写字母表示MMIPs和MNIPs对同一吸附质的吸附量存在显著差异,  $P<0.05$ 。

图7 MMIPs和MNIPs选择性识别性能

Fig 7 Competitive adsorption plots of MMIPs and MNIPs

对甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基立枯磷、丙溴磷吸附量有显著降低( $P<0.05$ ), 分别为 15.085 mg/g、14.128 mg/g。组内均数差异多重比较结果表明, MMIPs 对毒死蜱及其类似物的吸附与 MNIPs 均有显著性差异( $P<0.05$ ), 而对滴滴涕和三氯杀螨砜等非结构类似物的吸附无显著差异( $P>0.05$ )。这归因于毒死蜱作为模板分子, 在其洗脱后在 MMIPs 表面形成了与毒死蜱分子相匹配的特异性吸附位点, 而毒死蜱类似物相比滴滴涕、三氯杀螨砜, 与毒死蜱

结构更为相似, 更容易与吸附位点结合, 因此 MMIPs 对毒死蜱类似物的吸附量远高于滴滴涕和三氯杀螨砜等非结构性类似物<sup>[42]</sup>。研究还发现, MNIPs 对各物质的吸附量无明显差别, 主要归因于 MNIPs 的非特异性吸附。

为进一步验证其选择吸附性, 本研究计算了相同毒死蜱质量浓度下 MMIPs 的 IF 及毒死蜱对类似物的分离因子。结果表明, 当毒死蜱初始质量浓度为 0.5 mg/mL 时, MMIPs 印迹因子  $IF=4.12$ , 分离因子  $\beta_{\text{毒死蜱}/\text{甲基毒死蜱}}=1.36$ ,  $\beta_{\text{毒死蜱}/\text{甲基对硫磷}}=1.48$ ,  $\beta_{\text{毒死蜱}/\text{甲基立枯磷}}=1.53$ ,  $\beta_{\text{毒死蜱}/\text{丙溴磷}}=1.60$ ,  $\beta_{\text{毒死蜱}/\text{滴滴涕}}=5.91$ ,  $\beta_{\text{毒死蜱}/\text{三氯杀螨砜}}=6.31$ , 说明 MMIPs 对毒死蜱具有较高的选择性吸附能力, 同时对毒死蜱结构类似物也表现出优异的吸附性能, 有望实现复杂样品中毒死蜱及其结构类似物的同步快速分析。

### 3 讨论与结论

通过分子模拟技术, 快速筛选出能与模板分子毒死蜱产生较强相互作用的 4-乙烯基苯甲酸作为功能单体, 成功制备了毒死蜱磁性 MMIPs。与霍佳楠等<sup>[43]</sup>、ANIRUDHAN 等<sup>[44]</sup>、CHEN 等<sup>[45]</sup>聚合物制备方法相比(表 4), 本研究制备的 MMIPs 的印迹位点位于载体表面印迹层, 更易于模板分子洗脱, 有效地减少了模板泄露, 一定程度上缩短了制备洗脱时间; 其印迹层介孔所具备的较大比表面积使其吸附速率更快, 吸附容量更高。此外, 分子模拟技术的引入较好地避免了合成过程中传统试错法带来的困境, 制备时间短, 所用成本低。

表 4 本研究方法与其他研究方法的对比

Table 4 Comparison of the proposed method with other methods used in the literatures

序号	吸附质	功能单体	交联剂	溶剂	吸附容量	引用文献
1	毒死蜱	甲基丙烯酸	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	乙腈	10.760 mg/g	[43]
2	毒死蜱	甲基丙烯酸	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	乙腈-甲苯	38.140 mg/g	[44]
3	毒死蜱	4-[(2,6-二氯-4-(甲基丙烯酰氧基) 苯基)二氮烯基]-3,5-二氯苯甲酸	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	二甲基亚砜-水	12.120 mg/g	[45]
4	毒死蜱	4-乙烯基苯甲酸	二甲基丙烯酸酯	乙腈	101.321 mg/g	本研究

该聚合物具有清晰层次、结合牢固和超顺磁性的特点, 其吸附过程更符合 Langmuir 吸附模型, 属于单分子层吸附。动力学实验表明该聚合物对毒死蜱的吸附过程更符合准二级动力学方程, 且以化学吸附为主。在 45°C 时, MMIPs 对毒死蜱的饱和吸附量达 101.321 mg/g, 远高于 MNIPs。选择性吸附实验表明, MMIPs 除对毒死蜱表现出较高的特异性吸附能力外, 对甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基立枯磷、丙溴磷等毒死蜱结构类似物同样表现出优异的吸附性能, 且饱和吸附量显著高于非结构类似物的吸附量。以上研究结果说明计算机分子模拟能较好地辅助设计分子印迹聚合物的制备, 这也为该材料有望应用于复杂样品中硫代磷酸酯类农药的同步快速分析提供了一定的参考价值。在

后续研究中, 可以基于计算机分子模拟, 对 MMIPs 的稳定性、重复利用性及应用过程中其他共存物质的影响情况开展进一步研究, 以期更好的实现批量化生产。

### 参考文献

- [1] 孙新琪, 安芳, 鹿倩, 等. 我国中药材禁用农药残留现状、毒性及分析方法研究进展[J]. 中国中药杂志, 2022, 47: 611–627.  
SUN XQ, AN F, LU Q, et al. Residual status, toxicity, and analytical method of banned pesticides in traditional Chinese medicines [J]. Chin J Chin Mater Med, 2022, 47: 611–627.
- [2] 穆希琼, 姚阳阳, 彭桐, 等. 根类药材有机磷农药残留现状及快速检测方法研究进展[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(22): 5736–5743.  
MU XQ, YAO YY, PENG T, et al. Current status of organophosphorus

- pesticide residues in root and rhizome medicinal materials and research progress of rapid detection methods [J]. Chin J Chin Mater Med, 2021, 46: 5736–5743.
- [3] BASAK S, VENKATRAM R, SINGHAL RS. Recent advances in the application of molecularly imprinted polymers (MIPs) in food analysis [J]. Food Control, 2022, 139: 109074.
- [4] 李栋梁, 欧阳萍, 寇康, 等. 食品中农药多残留快速检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(13): 4077–4083.
- LI DL, OUYANG P, KOU K, et al. Research progress on rapid detection methods of pesticide residues in food [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(13): 4077–4083.
- [5] ZHANG L, GAO J, LUO K, et al. Protein synergistic action-based development and application of a molecularly imprinted chiral sensor for highly stereoselective recognition of S-fluoxetine [J]. Biosens Bioelectron, 2023, 223: 115027.
- [6] LI X, LIANG K, YANG B, et al. Preparation and application of a targeted magnetically separated catalyst for sulfonamides degradation based on molecular dynamics selection and mechanism analysis [J]. Chem Eng J, 2022, 432: 134365.
- [7] LI X, WAN J, WANG Y, et al. Improvement of selective catalytic oxidation capacity of phthalates from surface molecular-imprinted catalysis materials: Design, mechanism, and application [J]. Chem Eng J, 2021, 413: 127406.
- [8] ZHANG X, AN D, ZHANG R, et al. Preparation of carbon nanotubes and polyhedral oligomeric-reinforced molecularly imprinted polymer composites for drug delivery of gallic acid [J]. Int J Pharmaceut, 2022, 615: 121476.
- [9] TAN L, ZHOU LD, JIANG ZF, et al. Selective separation and inexpensive purification of paclitaxel based on molecularly imprinted polymers modified with ternary deep eutectic solvents [J]. J Pharmaceut Biomed, 2021, 192: 113661.
- [10] 刘江花, 吴岷, 韩皓宇, 等. 新兴纳米材料在食品安全检测样品前处理中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 5795–5811.
- LIU JH, WU D, HAN HY, et al. Application of emerging nanomaterials in food safety testing sample pretreatment [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(17): 5795–5811.
- [11] TEIXEIRA RA, LAISE AFD, OLIVEIRA HLD, et al. Efficient and selective extraction of azamethiphos and chlorpyrifos residues from mineral water and grape samples using magnetic mesoporous molecularly imprinted polymer [J]. Food Chem, 2021, 361(1): 130116.
- [12] CHEN MJ, YANG HL, SI YM, et al. A hollow visible-light-responsive surface molecularly imprinted polymer for the detection of chlorpyrifos in vegetables and fruits [J]. Food Chem, 2021, 355: 129656.
- [13] SURAPONG N, PONGPINYO P, SANTALADCHAIYAKIT Y, et al. A biobased magnetic dual-dummy-template molecularly imprinted polymer using a deep eutectic solvent as a porogen for highly selective enrichment of organophosphates [J]. Food Chem, 2023, 418: 136045.
- [14] 李菲, 李小轩, 李一峻, 等. 表面定向磁性印迹聚合物的制备及对槲皮素的选择性识别[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42 (12): 3606–3614.
- LI F, LI XX, LI YJ, et al. Preparation of surface oriented magnetically imprinted polymers and the selective recognition of quercetin [J]. Chem J Chin Univ, 2021, 42 (12): 3606–3614.
- [15] 刘娇, 孟范平. 甲基对硫磷分子印迹聚合物制备中溶剂和功能单体的影响[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23: 967–972.
- LIU J, MENG FP. Influence of solvents and functional monomers on preparation of methyl parathion molecularly imprinted polymers [J]. J Chem Eng Chin Univ, 2009, 23: 967–972.
- [16] ZHOU P, LI XZ, ZHOU J, et al. A molecular imprinting polymer based on computer-aided design: Selective enrichment and purification of synephrine from the extract waste liquid of *Citrus aurantium* L [J]. React Funct Polym, 2023, 190: 105647.
- [17] YI JX, WAN JQ, YE G, et al. Targeted degradation of refractory organic pollutants in wastewater based on molecularly imprinted catalytic materials: Adsorption process and degradation mechanism [J]. Sep Purif Technol, 2023, 311: 123244.
- [18] 曾海南. 分子模拟辅助设计制备亲水性大环内酯类抗生素分子印迹聚合物[D]. 上海: 华东理工大学, 2022.
- ZENG HN. Design and synthesis of hydrophilic macrolide antibiotics molecularly imprinted polymers assisted with molecular simulation [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2022.
- [19] 邓慧芸, 王斌, 吴茂, 等. 没食子酸磁性表面分子印迹聚合物的制备与选择性识别性能[J]. 应用化学, 2018, 35(5): 600–608.
- DENG HY, WANG B, WU M, et al. Preparation and selective recognition property of magnetic surface molecularly imprinted polymers with gallic acid as template [J]. Chin J Appl Chem, 2018, 35 (5): 600–608.
- [20] LIN Q, ZHAN Q, LI R, et al. Solvent effect on xylose-to-furfural reaction in biphasic systems: Combined experiments with theoretical calculations [J]. Green Chem, 2021, 23(21): 8510–8518.
- [21] 张燚, 王炳锋, 田兴国, 等. 分子模拟法研究聚多巴胺与色氨酸的分子印迹手性识别机理[J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(6): 118–123.
- ZHANG Y, WANG BF, TIAN XG, et al. The chiral recognition mechanism of polydopamine and tryptophan in molecular imprinting via molecular simulation [J]. J South Chin Agric Univ, 2019, 40(6): 118–123.
- [22] 汤睿, 张寒冰, 施华珍, 等. CTAB 改性磁性膨润土对刚果红和酸性大红的吸附[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(3): 748–757.
- TANG R, ZHANG HB, SHI HZ, et al. Adsorption of congo red and acidic red by magnetic bentonite modified with CTAB [J]. J Chem Eng Chin Univ, 2019, 33(3): 748–757.
- [23] 刘利侠. 有机磷磁性双模板分子印迹聚合物制备、评价及富集选择性研究[D]. 沈阳: 中国医科大学, 2020.
- LIU LX. Preparation and evaluation and enrichment of magnetic dual-template imprinted polymers for organophosphate pesticides [D]. Shenyang: China Medical University, 2020.
- [24] 张进, 牛延慧, 王超英. 壬基酚表面印迹聚合物微球的合成及分子识别特性[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 1519–1524.
- ZHANG J, NIU YH, WANG CY. Synthesis of nonylphenol surface imprinted polymer microspheres and their molecule recognition characteristics [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(12): 1519–1524.
- [25] WANG X, KANG Q, SHEN D, et al. Novel monodisperse molecularly imprinted shell for estradiol based on surface imprinted hollow vinyl-SiO<sub>2</sub> particles [J]. Talanta, 2014, 124: 7–13.
- [26] 张忠. 新型表面印迹聚合物的制备及其在样品前处理和传感中的应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- ZHANG Z. Preparation of novel surface imprinted polymers and their applications in sample pretreatment and sensors [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [27] THANKACHAN S, XAVIER S, JACOB B, et al. A comparative study of

- structural, electrical and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles synthesised by sol-gel and co-precipitation techniques [J]. *J Exp Nanosci*, 2013, 8(3): 347–357.
- [28] 隋文波, 张昕, 杨德政. 振动样品磁强计的磁性表征测量[J]. 实验科学与技术, 2018, 16(1): 22–25.
- SUI WB, ZHANG X, YANG DZ. How to measure the magnetic characteristics with vibrating sample magnetometer [J]. *Exp Sci Technol*, 2018, 16(1): 22–25.
- [29] 杜鹏飞, 许晓曦, 金茂俊, 等. 羧基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米微球的制备及表征[J]. 材料导报, 2014, 28(4): 42–45, 53.
- DU PF, XU XX, JIN MJ, et al. Preparation and characterization of carboxyl functioned  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles [J]. *Mater Rep*, 2014, 28(4): 42–45, 53.
- [30] 刘雪婷, 霍凯旋, 杨洪志, 等. 吡虫啉介孔表面分子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究[J]. 分析试验室, 2023, 42(4): 455–460.
- LIU XT, HUO KX, YANG HZ, et al. Study of preparation and adsorption properties of imidacloprid mesoporous surface molecularly imprinted polymer [J]. *Chin J Anal Lab*, 2023, 42(4): 455–460.
- [31] 杨文明. 表面分子印迹聚合物的制备与性能研究及计算机辅助设计[D]. 镇江: 江苏大学, 2013.
- YANG WM. Preparation and properties research of surface molecularly imprinted polymers and computer-assisted design [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, China, 2013.
- [32] 王胜利, 任云, 于虹, 等. 毒死蜱磁性分子印迹聚合物的制备、表征及其应用[J]. 食品科技, 2020, 45(7): 344–350.
- WANG SL, REN Y, YU H, et al. Preparation, characterization and application of magnetic molecularly imprinted polymers for chlorpyrifos [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(7): 344–350.
- [33] MAHDavi V, TAGHADOSI F, DASHTESTANI F, et al. Aminoguanidine modified magnetic graphene oxide as a robust nanoabsorbent for efficient removal and extraction of chlorpyrifos residue from water [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(5): 106117.
- [34] 张璐, 邱瑾, 程燕, 等. 两种毒死蜱分子印迹聚合物的制备及其识别性能研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 61–70.
- ZHANG L, QIU Q, CHEN Y, et al. Study on the preparation of two kinds of chlorpyrifos imprinted polymers and its recognition properties [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(1): 61–70.
- [35] 何红芳, 李延斌, 余佳照, 等. 表面印迹聚合物的制备及其在药物分离分析中的应用[J]. 功能材料, 2019, 3(50): 3064–3070.
- HE HF, LI YB, YU JZ, et al. Preparation of surface imprinted polymers and its application in drug separation analysis [J]. *J Funct Mater*, 2019, 3(50): 3064–3070.
- [36] 顾小丽, 何宏亮, 史丽英, 等. 新型介孔分子筛黄芩苷表面分子印迹聚合物的制备及评价[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(9): 1718–1720.
- GU XL, HE HL, SHI LY, et al. Preparation and evaluation of novel mesoporous molecular sieve of baicalin surface molecularly imprinted polymers [J]. *Chin J Chin Mater Med*, 2015, 40(9): 1718–1720.
- [37] BABU CM, VINODH R, SUNDARAVEL B, et al. Characterization of reduced graphene oxide supported mesoporous  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles and adsorption of As(III) and As(V) from potable water [J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2016, 62: 199–208.
- [38] 周梦春. 基于分子印迹技术的四种中药材生产中毒死蜱残留动态研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- ZHOU MC. Study of dynamic residues of the chlorpyrifos from the production of four medicinal plant based on molecularly imprinted technology [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, China, 2015.
- [39] 王斌. 介孔碳材料制备及其对抗生素/重金属复合污染物的吸附特性[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- WANG B. Preparation of mesoporous carbon and its adsorption properties of combined pollutions of antibiotics and heavy metals [D]. Chongqing: Chongqing University, China, 2020.
- [40] 白文. 分子印迹技术在有机磷农药毒死蜱检测中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- BAI W. Research on molecular imprinting technology in the detection of organophosphorus pesticide chlorpyrifos [D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [41] RAKHSHAEI R, KHOSRAVI M, GANJI MT. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living Azolla filiculoides [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 134(1-3): 120–129.
- [42] SUO D, WANG R, WANG P, et al. Pseudo template molecularly imprinted polymer for determination of 14 kind of beta-agonists in animal urine by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1526: 23–30.
- [43] 霍佳楠, 刘欣雨, 焦逊, 等. 有机磷分子印迹聚合物的制备及其吸附性能评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 933–940.
- HUO JN, LIU XY, JIAO X, et al. Preparation of organophosphorus molecularly imprinted polymers and evaluation of its adsorption performance [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(3): 933–940.
- [44] ANIRUDHAN TS, ALEXANDER S. Synthesis and characterization of vinyl-functionalized multiwalled carbon nanotubes based molecular imprinted polymer for the separation of chlorpyrifos from aqueous solutions [J]. 2013, 88: 1847–1858.
- [45] CHEN MJ, YANG HL, SI YM, et al. A hollow visible-light-responsive surface molecularly imprinted polymer for the detection of chlorpyrifos in vegetables and fruits [J]. *Food Chem*, 2021, 355: 129656.

(责任编辑: 郑丽 韩晓红)

## 作者简介



王斌, 讲师, 主要研究方向为食品中农药残留检测。

E-mail: m15673149675@163.com



肖怀秋, 教授, 主要研究方向为食品安全快速检测。

E-mail: xiaohuaiqiu@163.com