

# 双模板分子印迹聚合物制备及其对有机磷农药选择性识别

王斌<sup>1,2</sup>, 肖怀秋<sup>\*2</sup>, 廖红光<sup>1,2</sup>, 李玉珍<sup>2</sup>, 廖琼<sup>1,2</sup>, 王维<sup>1</sup>

(1. 湖南化工职业技术学院 制药与生物工程学院, 湖南 株洲 412000; 2. 天然产物活性成分研究与利用湖南省高等职业学校应用技术创新中心, 湖南 株洲 412000)

**摘要:** 针对传统双模板分子印迹聚合物中不同模板分子竞争同一识别位点所导致的吸附效率与选择性下降的关键难题, 本研究提出了一种空间隔离识别位点的构建策略。以毒死蜱 (CPF) 和甲基对硫磷 (MP) 为双模板分子, 分别采用聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA) 和  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD) 作为介孔与微孔致孔剂, 通过分步印迹策略成功制备了具有分级孔道结构的双模板分子印迹聚合物 (HpDt-MIPs)。采用透射电子显微镜 (TEM)、比表面积分析 (BET) 及傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等手段对材料的形貌、孔道结构及化学组成进行了系统表征。结果表明, HpDt-MIPs 呈现出 0.7 和 2.1 nm 的双峰孔径分布, 比表面积高达 387.2 m<sup>2</sup>/g。吸附性能测试显示, 在 318 K 条件下, HpDt-MIPs 对 CPF 和 MP 的平衡吸附量分别达到 230.29 和 222.39 mg/g, 对应的印迹因子分别为 12.32 和 10.74, 表现出优异的特异性识别与吸附能力。该研究为复杂基质中多目标污染物的高效富集与分离提供了一种新型材料设计思路。

**关键词:** 毒死蜱; 甲基对硫磷; 双模板分子印迹; 分级孔道; 空间隔离识别位点

中图分类号: O62 文献标识码: A

文章编号: 0258-3283 (2026)

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0084

**Construction of Hierarchical Porous Dual-template Molecularly Imprinted Polymers for Selective Recognition of Chlorpyrifos and Methyl Parathion** WANG Bin<sup>1,2</sup>, XIAO Huai-qiu<sup>\*2</sup>, LIAO Hong-guang<sup>1,2</sup>, LI Yu-zhen<sup>2</sup>, LIAO Qiong<sup>1,2</sup>, WANG Wei<sup>1</sup> (1. College of Pharmaceutical and Bioengineering, Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000, China; 2. Hunan Vocational Applied Tech Innovation Center for Natural Product Active Ingredients Research & Utilization, Zhuzhou 412000, China)

**Abstract:** The simultaneous recognition and adsorption of multiple target pollutants by conventional dual-template molecularly imprinted polymers (MIPs) is often severely compromised by competition between different template molecules for the same recognition sites, yielding reduced adsorption efficiency and poor selectivity. To address this critical issue, this study proposes a novel strategy based on spatially isolated recognition sites. Using chlorpyrifos (CPF) and methyl parathion (MP) as dual templates, along with polystyrene-*b*-polyacrylic acid and  $\beta$ -cyclodextrin as mesoporous and microporous porogens, respectively, a hierarchically porous dual-template molecularly imprinted polymer (HpDt-MIPs) is fabricated via a stepwise imprinting method. The morphology, porous structure, and chemical composition of the resulting polymer are thoroughly characterized via transmission electron microscopy, Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis, and Fourier-transform infrared spectroscopy. The characterization results reveal that the HpDt-MIPs possess a bimodal pore size distribution with distinct peaks at 0.7 and 2.1 nm, and exhibit a high specific surface area of 387.2 m<sup>2</sup>/g. The adsorption performance is systematically evaluated under various conditions. Equilibrium adsorption experiments conducted at 318 K demonstrate that the HpDt-MIPs achieve outstanding adsorption capacities of 230.29 and 222.39 mg/g for CPF and MP, respectively. Moreover, the CPF and MP imprinting factors are as high as 12.32 and 10.74, respectively, indicating exceptional specific recognition ability for both target molecules. This remarkable adsorption selectivity is attributed to the spatially separated imprinting sites, which are derived from the distinct pore-forming agents, and the stepwise imprinting strategy, which effectively eliminates mutual interference between the two templates. These results demonstrate that the proposed hierarchically porous architecture with spatially isolated recognition sites not only resolves the long-standing competition problem for dual-template MIPs but also significantly enhances their binding capacity and selectivity. This study provides a promising material design paradigm for the efficient enrichment and separation of multiple target pollutants in complex environmental and food matrices, which may be widely applied in sample pretreatment and sensing.

**Key words:** chlorpyrifos; methyl parathion; dual-template molecular imprinting; hierarchical pores; site spatial isolation

被广泛应用于农业生产中的有机磷农药因具有神经毒性和致畸致癌风险, 对食品安全与人体健康产生严重威胁<sup>[1]</sup>。毒死蜱 (Chlorpyrifos, CPF) 和甲基对硫磷 (Methyl Parathion, MP) 是我国使用量最大的两种硫代磷酸酯类有机磷农药, 在复杂食品基质中残留量低、基质干扰强, 需经过高效样品前处理才能实现精准检测<sup>[2]</sup>, 为此, 开发针对有机磷农药

残留具有同步富集能力的前处理材料是当前食品安全检测领域的研究热点。

分子印迹技术 (Molecular Imprinting Technology, MIT) 是一种通过模拟抗原-抗体特异性识别, 制备对目标分子具有高选择性、高吸附容量的高分子聚合物材料的技术, 在样品前处理、环境监测、药物分离等领域应用广泛<sup>[3-5]</sup>。双模板分子印迹技术 (Dual-template Molecularly Imprinting

收稿日期: 2026-04-03; 修回日期: 2026-04-25; 接受日期: 2026-05-11

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2024JJ8079); 湖南省教育厅科学研究优秀青年项目 (24B0994); 国家自然科学基金项目 (42407062)。

作者简介: 王斌 (1992-), 男, 湖南邵阳人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为天然产物研究与利用。

通讯作者: 肖怀秋, E-mail: [xiaohuaiqiu@163.com](mailto:xiaohuaiqiu@163.com)。

Technology, DtMIT)是在单一聚合物材料中构建两种目标分子的特异性识别位点, 能实现复杂样品中多目标物的同步富集, 显著提高检测效率<sup>[6]</sup>。但传统DtMIT常将两种模板分子与功能单体共同组装于均一聚合物网络中, 导致模板间对应的印迹空穴相互交织、识别位点在空间上高度重叠, 产生显著的模板间竞争效应, 严重制约了其对双目标物的同步吸附及高效选择性。

近年来, 分级设计策略为解决该问题提供了全新思路, 通过引入不同尺度造孔剂可在聚合物网络中构建与模板分子尺寸一一对应、空间相对独立的分级孔道系统, 引导不同尺寸的模板分子在聚合过程中定位于匹配尺度的微区域, 形成空间完全隔离的特异性识别位点, 从根源上避免模板间的位点竞争, 且“微孔-介孔”分级孔道可显著提升吸附材料的传质效率与识别位点可及性<sup>[7,8]</sup>。研究表明, 聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (Polystyrene-*b*-Poly(acrylic acid), PS-*b*-PAA) 粒径均一、易于去除, 可作为优良的介孔造孔剂, 在聚合物中形成 2~5 nm 尺寸的介孔<sup>[9]</sup>;  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -Cyclodextrin,  $\beta$ -CD) 作为绿色微孔造孔剂, 可在聚合物基体中形成 0.6~0.8 nm 的微孔<sup>[10]</sup>。基于上述造孔剂孔径互补特性, 本研究以 CPF 和 MP 为双模板, 引入 PS-*b*-PAA 与  $\beta$ -CD 作为分级造孔剂, 通过分步聚合法构建“微孔-介孔”分级孔道结构, 实现两种模板识别位点的空间隔离, 从而制备具有空间隔离识别位点的分级孔道双模板分子印迹聚合物 (Hierarchically Porous Dual-template Molecularly Imprinted Polymers, HpDt-MIPs)。本文通过系统的空间结构与化学组分表征, 以及吸附实验, 对材料结构、组分、吸附性能与选择性等进行了系统研究, 以期阐明分级孔道的位点空间隔离与传质增强机制, 为复杂食品基质中多种有机磷农药残留的同步富集与检测提供新的预处理基质材料的制备新方法与新思路。我们假设, 这种与模板分子尺寸一一对应的分级孔道, 能够在空间上引导不同模板的预组装复合物定位聚合, 从而形成物理隔离的识别位点。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜 (美国赛默飞世尔科技公司); IRSpirit-X 型傅里叶红外分光光度计、Prominence Plus LC-20A 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); ASAP 2460 型比表面积与孔隙度分析仪 (美国麦克仪器公司)。

CPF 标准品、MP 标准品、纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、4-乙烯基苯甲酸 (4-VBA)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)、3-(三甲氧基硅基)丙基甲基丙烯酸酯 (KH570)、偶氮二异丁腈 (AIBN) (色谱纯或分析纯)、聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA)、 $\beta$ -环糊精 (分析纯) (上海阿拉丁生化科技股份有限公

司); 甲基毒死蜱、丙溴磷、滴滴涕 (标准品) (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 四氢呋喃、甲醇、乙酸等溶剂为色谱纯 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 实验用水为超纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 分级孔道双模板 HpDt-MIPs 的制备

在氮气保护下, 将 2.5 mL (10.00 mg/mL) PS-*b*-PAA 的四氢呋喃溶液与 100 mg 双键修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  超声混合, 并分散于 7.5 mL 四氢呋喃中。另取 5.0 mL (0.45 mg/mL) 功能单体 4-VBA 的四氢呋喃溶液与 10.0 mL (0.13 mg/mL) 毒死蜱四氢呋喃溶液混合, 于 4 °C 下静置 12 h 得到预组装溶液 I。将预组装溶液 I、0.076 mmol EGDMA 和 10 mg AIBN 依次加入上述分散液中, 氮气保护下于 60 °C 聚合反应 24 h。所得聚合物依次用  $V$  (甲苯) :  $V$  (四氢呋喃) = 1:1 和  $V$  (甲醇) :  $V$  (乙酸) = 9:1, 索氏提取以去除 PS-*b*-PAA 和 CPF, 干燥后得到单模板印迹骨架 (MIPs-CP)。

取 5.0 mL (0.45 mg/mL) 4-VBA 的四氢呋喃溶液与 10.0 mL (0.1 mg/mL) 甲基对硫磷四氢呋喃溶液混合, 于 4 °C 下静置 12 h 得到预组装溶液 II。将 MIPs-CP 分散于 7.5 mL 四氢呋喃中, 加入预组装溶液 II、0.076 mmol EGDMA、2.5 mL (50 mg/mL) 未修饰的  $\beta$ -CD 的四氢呋喃/水溶液及 10 mg AIBN, 氮气保护下于 60 °C 聚合反应 24 h。所得聚合物依次用纯水、 $V$  (甲醇) :  $V$  (乙酸) = 9:1 分别索氏提取去除  $\beta$ -CD 及 MP, 即得分级孔道双模板印迹聚合物 (HpDt-MIPs)。

双模板分子印迹聚合物 (HpDt-MIPs) 及相应的非印迹聚合物 (HpDt-NIPs) 的制备除不添加两种模板分子外, 其余步骤完全相同。作为对照, 制备不加任何制孔剂的双模板分子印迹聚合物 (N-HpDt-MIPs)、仅加 PS-*b*-PAA (PS-HpDt-MIPs)、仅加  $\beta$ -CD ( $\beta$ -CD-HpDt-MIPs) 的单级孔道双模板分子印迹聚合物、仅印迹毒死蜱的单一模板分子印迹聚合物 (CPF-MIPs 及 MP-MIPs)、传统一步法制备的双模板分子印迹聚合物。

#### 1.2.2 吸附性能评价

##### 1.2.2.1 吸附热力学实验

吸附实验分别在 298、308 和 318 K 条件下进行。向 5 mL (0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、2.5、3.0 mg/mL) 毒死蜱四氢呋喃溶液及甲基对硫磷四氢呋喃溶液 (浓度同上) 中分别加入 20 mg HpDt-MIPs 或 HpDt-NIPs, 于设定温度下振荡吸附 150 min。随后通过磁控分离去除固体, 采用 HPLC 法测定溶液中残留的 CPF 或 MP 浓度。HPLC 条件: 色谱柱为 C18 柱 (4.6 mm×250 mm, 5  $\mu$ m); 流动相为  $V$  (乙腈) :  $V$  (0.1% 磷酸水溶液) = 80:20; 流速 1.0 mL/min; 检测波长 230 nm; 柱温 25 °C; 进样量 10  $\mu$ L。

CPF 吸附量由公式 (1) 计算。

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

式中,  $Q_e$  为 HpDt-MIPs 或 HpDt-NIPs 对吸附质的吸附量, mg/g;  $c_0$  和  $c$  分别为吸附质的初始与最终浓度, mg/mL;  $V$  为吸附液体积, mL;  $m$  为 HpDt-MIPs 或 HpDt-NIPs 的质量, g。

### 1.2.2.2 吸附动力学实验

取 30 mL (2.0 mg/mL) CPF 溶液或 MP 溶液, 加入 120 mg HpDt-MIPs 或 HpDt-NIPs, 于 318 K 恒温振荡。在预定的时间间隔 (0~240 min) 内磁控分离取样并测定 CPF 和 MP 残留浓度。

### 1.2.2.3 选择性吸附实验

分别取 5 mL (2.0 mg/mL) 的毒死蜱、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基立枯磷、丙溴磷、滴滴涕或三氯杀螨砜溶液, 加入 100 mg HpDt-MIPs, 于 318 K 恒温振荡 4 h。磁控分离后, 用式 (1) 计算平衡吸附量。

印迹因子 ( $IF$ ) 用于评价聚合物识别特异性, 计算公式如式 (2) :

$$IF = Q_{\text{HpDt-MIPs}} / Q_{\text{HpDt-NIPs}} \quad (2)$$

式中,  $Q_{\text{HpDt-MIPs}}$  和  $Q_{\text{HpDt-NIPs}}$  分别为 HpDt-MIPs 及 HpDt-NIPs 对 CPF 的吸附量, mg/g。

分离因子 ( $\beta$ ) 用于评价识别的选择性, 计算公式如公式 (3)。

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

式中,  $Q_{\text{template}}$  和  $Q_{\text{non-template}}$  分别为 HpDt-MIPs 对模板分子及干扰物的吸附量, mg/g。

## 1.3 数据处理

实验数据采用 Excel 软件处理, Origin 2021 软件绘图。

## 2 结果与讨论

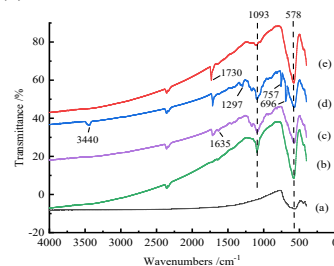
### 2.1 结构表征结果

#### 2.1.1 分级孔道结构红外光谱分析

对制备的各类材料进行红外光谱表征, 结果如图 1 所示。

由图 1a 可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在约  $578 \text{ cm}^{-1}$  处显示出其特征的 Fe-O 伸缩振动吸收峰 (曲线 1a)。包覆  $\text{SiO}_2$  壳层后 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ , 曲线 1b) 在  $1093 \text{ cm}^{-1}$  处出现显著的 Si-O-Si 不对称伸缩振动强宽峰, 同时  $578 \text{ cm}^{-1}$  处的 Fe-O 峰依然存在但略有宽化, 证实了核壳结构形成。经硅烷偶联剂表面改性后 (曲线 1c), 在  $1730 \text{ cm}^{-1}$  处出现了归属于酯基 C=O 伸缩振动的新峰,  $1635 \text{ cm}^{-1}$  附近出现微弱的 C=C 伸缩振动峰, 表明可聚合双键成功接枝到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  表面。聚合反应完成但尚未洗脱的 HpDt-MIPs (曲线 1d) 中,  $1635 \text{ cm}^{-1}$  处的 C=C 特征峰基本消失,  $1730 \text{ cm}^{-1}$  处的 C=O 峰显著增强并宽化, 表明乙烯基单体成功发生聚合反应; 曲线 1d 中,  $696$  和  $757 \text{ cm}^{-1}$  处出现聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸中苯环的 C-H 面外弯曲振动峰,  $3440 \text{ cm}^{-1}$  处呈现  $\beta$ -环糊精的糖苷键羟基宽峰, 证实两种造孔剂被成功引入;  $1297 \text{ cm}^{-1}$  处出现 P=O 键的特征吸收峰, 证实模板分子被成功包埋于聚合物网络中。经洗脱后 (曲线 1e),  $696$  和  $757 \text{ cm}^{-1}$  处聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸特征吸收峰、 $3440 \text{ cm}^{-1}$  处  $\beta$ -环

糊精的特征吸收峰、 $1297 \text{ cm}^{-1}$  处模板分子的 P=O 特征峰均显著减弱至消失, 而聚合物骨架的 Fe-O ( $578 \text{ cm}^{-1}$ )、Si-O-Si ( $1093 \text{ cm}^{-1}$ )、C=O ( $1730 \text{ cm}^{-1}$ ) 特征峰均稳定存在, 表明模板分子与造孔剂被有效去除, 印迹空腔与分级孔道成功构建, HpDt-MIPs 被合成成功<sup>[11]</sup>。



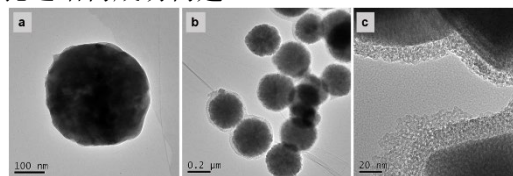
a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米颗粒; b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{SiO}_2$ ; c. 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{SiO}_2$ ; d. 洗脱前 HpDt-MIPs; e. 洗脱后 HpDt-MIPs

图 1 不同材料的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of different materials

#### 2.1.2 分级孔道结构表征

图 2 为不同材料的 TEM 图像。图 2a 可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒粒径均一, 约为 20 nm; 图 2b 中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面包覆了均匀的  $\text{SiO}_2$  壳层, 壳层厚度约为 10 nm, 核壳结构清晰; 图 2c 为 HpDt-MIPs 的 TEM 图像, 可见磁性纳米颗粒表面包覆了厚度均匀的印迹聚合物层, 聚合物层中存在大量 0.5~2.5 nm 的蠕虫状孔道纹理, 与 BET 测试得到的 0.7、2.1 nm 特征孔径高度吻合, 证实“微孔-介孔”分级孔道结构成功构建。



a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒; b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ; c. HpDt-MIPs

图 2 不同材料的透射电镜图

Fig.2 TEM images of different materials

图 3 为 HpDt-MIPs 与 HpDt-NIPs 的氮气吸附-脱附等温线与孔径分布曲线。由图 3a 可知, HpDt-MIPs 的吸附-脱附等温线为 IV 型等温线, 在  $P/P_0=0.4\sim 1.0$  范围内出现明显的 H1 型滞回环, 表明材料具有典型的介孔结构; 孔径分布曲线 (插图) 呈现明显的双峰特征, 主峰位于 0.7 nm, 次峰位于 2.1 nm, 分别对应  $\beta$ -CD 与 PS-*b*-PAA 调控形成的特征微孔、介孔结构, 与 TEM 表征结果一致。而 HpDt-NIPs 等温线无明显滞回环, 孔径分布呈单峰且孔径范围极窄 (图 3b), 表明“微孔-介孔”分级造孔剂的引入成功构建了精准双峰分布的分级孔道结构。结合目标分子的尺寸分析可得, MP 分子量为 263.2, 摩尔体积为  $186.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 结构中含有的硝基与甲氧基使其整体分子尺寸相对较小。CPF 分子量为 350.6, 摩尔体积为  $236.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 结构中包含的三氯吡啶环与二乙氧基赋予其显著大于 MP 的分子尺寸, 本研究所构建的 0.7 nm 微孔与 2.1 nm 介孔恰

好与上述两种分子尺寸形成高度匹配,这种分子级尺寸匹配的分级孔道结构,为后续构建空间隔离的识别位点提供了精准的物理模板,有利于在聚合物网络中分别形成对应于 MP 和 CPF 的独立印迹空腔。

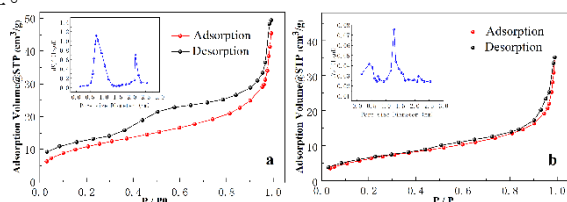


图3 a. HpDt-MIPs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (插图为孔径分布曲线); b. HpDt-NIPs 孔径分布曲线

Fig.3 a. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of HpDt-MIPs (insert: pore size distribution curve); b. Pore size distribution curve of HpDt-NIPs

比表面积分析 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 测试结果表明, HpDt-MIPs 的比表面积和总孔容分别为 387.2 m<sup>2</sup>/g 和 0.86 cm<sup>3</sup>/g, 均显著高于 HpDt-NIPs 的 102.5 m<sup>2</sup>/g 与 0.21 cm<sup>3</sup>/g。这表明所构建的兼具 0.7 和 2.1 nm 孔径的“微孔-介孔”分级结构有效增大了材料的比表面积与孔容,为尺寸匹配的特异性识别位点的高密度分布提供了充足空间,从而有利于实现双模板分子的高效同步吸附。

## 2.2 吸附性能结果

### 2.2.1 吸附等温线

图 4 与图 5 为不同温度下 HpDt-MIPs 与 HpDt-NIPs 对 CPF 和 MP 的吸附等温线。结果表明,两种材料的吸附容量均随温度升高而显著增加,升温有利于分子扩散及吸附位点的有效利用。由图 4 和图 5 可知,在实验浓度范围内,材料吸附量随目标物初始浓度升高而增加,低浓度范围内吸附量快速上升,高浓度下逐渐趋于饱和;吸附量随温度升高而显著增加,表明吸附过程为吸热反应,升温有利于分子扩散与吸附位点的有效利用。在 318 K 下, HpDt-MIPs 对 CPF 和 MP 饱和吸附量分别达 230.29 和 222.39 mg/g, 远高于 HpDt-NIPs 的 39.29 和 19.29 mg/g, 表明 HpDt-MIPs 结构中成功构建了与两种模板分子匹配的特异性印迹空腔,具有更强的吸附亲和力。这主要得益于分级孔道结构带来的高比表面积与高位点可及性。传统 MIPs 识别位点大多包埋于致密的聚合物内部,传质阻力大、位点可及性低;而 HpDt-MIPs 的分级孔道网络解构为目标分子的快速扩散提供了充足传质路径与有效空间,显著提升了内部识别位点的利用率。

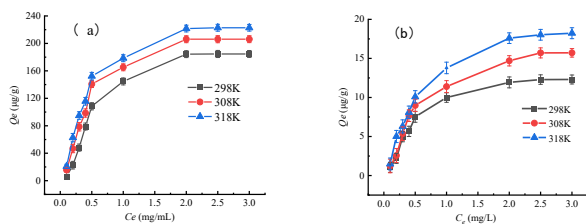


图4 不同温度下 HpDt-MIPs (a)和 HpDt-NIPs (b)对 MP 的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of methyl parathion (MP) on HpDt-MIPs (a) and HpDt-NIPs (b) at different temperatures

图5 不同温度下 HpDt-MIPs (a) 和 HpDt-NIPs (b) 对 CPF 的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of chlorpyrifos (CPF) on HpDt-MIPs (a) and HpDt-NIPs (b) at different temperatures

为进一步阐明吸附机理,运用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对不同浓度的 CPF、MP 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;  $c_e$  为吸附平衡时吸附质浓度, mg/mL;  $K_f$  是 Freundlich 吸附平衡常数;  $n$  为 Freundlich 特征吸附参数。

Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附等温线拟合参数如表 1 所示。由表 1 可知,对于两种模板分子 MP 与 CPF, Langmuir 模型的相关系数 ( $R^2$ ) 普遍高于 Freundlich 模型,表明吸附过程更符合 Langmuir 单分子层吸附机制<sup>[12]</sup>。在相同温度下,计算得到的 HpDt-MIPs 对两种模板分子的最大吸附容量均显著高于 HpDt-NIPs。这主要归因于 HpDt-MIPs 中同时存在特异性吸附与非特异性吸附<sup>[13]</sup>。在特异性吸附方面, HpDt-MIPs 在合成过程中可能通过双模板印迹策略形成了在空间结构和官能团取向方面分别与 MP 和 CPF 相匹配的印迹孔穴,可同时对二者实现高效识别与结合<sup>[11]</sup>。而非特异性吸附则主要源于材料表面的物理吸附作用,在吸附初期亦有一定贡献。相比之下, HpDt-NIPs 缺乏此类特异性识别位点,其吸附主要依赖于非特异性作用,因而吸附容量较低<sup>[14]</sup>。此外,随温度升高,两种聚合物对目标物的最大吸附容量均逐渐增大,说明该吸附过程为吸热过程,升温有利于吸附进行<sup>[15]</sup>。以上结果表明,所制备的双模板印迹材料具有针对两种模板分子的协同识别能力与良好的吸附特性。

表1 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合参数

Tab.1 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm equations

### 2.2.2 吸附选择性实验

吸附质	T/K	聚合物名称	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
			$Q_m$ (cal) / (mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_L$	n	$R^2$	$K_f$
MP	298	HpDt-MIPs	259.093	0.95	1.04	1.92	0.884	116.944
		HpDt-NIPs	15.837	0.96	1.43	2.21	0.894	8.261
	308	HpDt-MIPs	262.565	0.95	1.56	2.30	0.879	141.784
		HpDt-NIPs	20.455	0.97	1.25	2.09	0.919	10.107
		HpDt-MIPs	274.292	0.97	1.82	2.47	0.887	157.218
	318	HpDt-NIPs	23.509	0.98	1.33	2.16	0.937	11.955
		HpDt-MIPs	260.586	0.97	1.08	1.97	0.927	120.409
	298	HpDt-NIPs	26.343	0.94	1.54	2.29	0.845	14.119
		HpDt-MIPs	267.733	0.97	1.57	2.31	0.908	145.358
CPF	308	HpDt-NIPs	30.793	0.93	1.53	2.26	0.832	16.429
		HpDt-MIPs	282.505	0.94	1.94	2.55	0.870	165.817
	318	HpDt-NIPs	40.893	0.93	1.45	2.21	0.838	21.374

表2为合成的不同聚合物对7种农药的吸附量。由表2可见，HpDt-MIPs对模板分子CPF和MP的吸附量分别达225.29和205.39 mg/g，远高于对其他5种干扰物的吸附量，也显著高于所有对照组，这得益于其双模板印迹与分级孔道的协同作用<sup>[16]</sup>。其中，未添加分级造孔剂的N-HpDt-MIPs对CPF和MP的吸附量仅为65.24和55.26 mg/g，表明传统一步聚合法制备的双模板MIPs存在严重的位点竞争，吸附容量低；单级孔道材料PS-HpDt-MIPs和CD-HpDt-MIPs对7种农药的吸附量显著高于N-HpDt-MIPs的吸附量，均在N-HpDt-MIPs吸附量的1.3~2.8倍之间，但仍低于HpDt-MIPs，证实分级孔道结构的协同作用可同时提升传质效率与吸附容量<sup>[17]</sup>。

通过表2数据计算可得，HpDt-MIPs对CPF和MP的印迹因子IF分别达12.32和10.74，远高于其他干扰物，表明其对两种模板具有极强的特异性识别能力，分级孔道结构贡献显著，进一步验证了材料的“微孔-介孔”分级孔道结构<sup>[8]</sup>。通过计算分离因子可得，HpDt-MIPs对所有干扰物的 $\beta$ 值均大于3.0，其中，对滴滴涕的 $\beta$ 值分别达10.14（CPF）和9.24（MP），对丙溴磷的 $\beta$ 值分别达7.66（CPF）和6.98（MP），对甲基毒死蜱的 $\beta$ 值分别达4.97（CPF）和4.53（MP），表明材料对两种模板分子均具有优异的特异性识别能力，可有效抵抗结构类似物的竞争性吸附影响，且对CPF的选择性略优于MP。与单级孔道材料相比，HpDt-MIPs在双组分竞争体系中仍保持较高的单组分吸附量，进一步证实分级孔道结构有效抑制了双模板间的位点竞争，实现了两种目标物的同步高效识别。此外，通过对比

可知，单一模板MIPs仅能高效识别各自目标分子，CPF-MIPs对CPF吸附量达198.54 mg/g，但对MP仅24.15 mg/g；MP-MIPs对MP吸附176.28 mg/g，对CPF仅23.73 mg/g，二者对非模板分子的吸附均接近非特异性水平。这表明单一模板材料无法实现双目标同步富集。相比之下，传统一步法双模板制备的Dt-MIPs因模板竞争识别位点，对CPF和MP的吸附量分别降至108.32和96.47 mg/g，印迹因子仅约5.9和5.0，远低于HpDt-MIPs。

表2 不同孔道结构聚合物对7种农药的吸附容量 (mg/g)

Tab.2 Adsorption capacities of polymers with different pore structures for seven pesticides

聚合物类型	毒死蜱	三氯杀螨砒	甲基对硫磷	甲基枯磷	甲基毒死蜱	丙溴磷	滴滴涕
HpDt-MIPs	225.29	55.12	205.39	48.57	45.38	29.43	22.22
HpDt-NIPs	18.29	14.22	19.12	17.85	18.80	10.33	9.52
N-HpDt-MIPs	65.24	20.52	55.26	18.55	22.74	12.80	11.50
PS-HpDt-MIPs	145.35	36.15	110.08	28.63	30.37	19.44	16.28
CD-HpDt-MIPs	120.22	43.42	155.05	36.42	28.85	25.75	18.64
CPF-MIPs	198.54	36.20	24.15	30.22	38.16	21.33	16.45
MP-MIPs	23.73	38.55	176.28	36.48	32.27	22.80	17.12
Dt-MIPs	108.32	24.66	96.47	22.30	26.55	14.88	12.73

### 2.3 吸附动力学

图6为318 K下HpDt-MIPs与HpDt-NIPs对CPF和MP的吸附动力学曲线。由图可见，HpDt-MIPs对两种目标物的吸附过程分为两个阶段：0~20 min为快速吸附阶段，吸附量随时间迅速增加，此阶段材料表面存在大量未被占据的特异性识别位点，且分级孔道结构为目标分子的快速扩散提供了通道；30~150 min为慢速吸附阶段，吸附速率逐渐减缓，150 min后吸附达到平衡，此时对CPF和MP的平衡吸附量分别为219.34和182.06 mg/g。而HpDt-NIPs的吸附速率慢、平衡吸附量低，仅依靠非特异性物理吸附，无特异性识别能力。这是由于HpDt-NIPs缺乏特异性识别空穴，主要依靠非选择性物理吸附，与目标分子之间的作用力较弱，因而吸附速率与饱和容量均受到限制<sup>[18]</sup>。

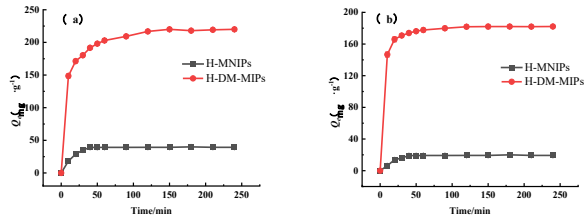


图6 318 K下 HpDt-MIPs 和 HpDt-NIPs 对 CPF (a) 及 MP (b) 吸附动力学曲线

Fig.6 Adsorption kinetic curves of CPF and MP on HpDt-MIPs and HpDt-NIPs at 318 K

为深入解析吸附过程的控制机制,本研究对 HpDt-MIPs 及 HpDt-NIPs 在 318 K 下的吸附动力学数据进行了模型数据拟合。表 3 为准一级与准二级动力学模型的拟合参数。由表 3 可见, HpDt-MIPs 对 CPF 和 MP 的准二级动力学模型拟合相关系数  $R^2$  均大于 0.995, 远高于准一级动力学模型, 且准二级模型拟合的理论平衡吸附量与实验值高度吻合, 表明吸附过程更符合准二级动力学模型, 以化学特异性吸附为速率控制步骤<sup>[19]</sup>, 与等温线拟合结果一致。相比之下, HpDt-NIPs 的准二级拟合效果较差, 进一步证实其吸附以非特异性物理吸附为主。

表3 HpDt-MIPs 和 HpDt-NIPs 的动力学方程常数 (318 K)

Tab.3 Kinetic parameters for HpDt-MIPs and HpDt-NIPs at 318 K

吸附质	名称	$Q_e$ (exp) / (mg·g <sup>-1</sup> )	准一级动力学				准二级动力学	
			$R^2$	$K_1$ /min <sup>-1</sup>	$Q_e$ (cal) / (mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ / (g·(mg·min) <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (cal) / (mg·g <sup>-1</sup> )
CPF	HpDt-MIPs	219.338	0.962	0.096	210.095	0.996	0.001	224.180
	HpDt-NIPs	39.317	0.995	0.067	39.790	0.960	0.002	42.881
	HpDt-MIPs	182.062	0.840	0.162	178.731	0.995	0.002	184.906
MP	HpDt-MIPs	19.313	0.980	0.056	19.697	0.935	0.004	21.594

### 3 结论

本研究以食品中典型硫代磷酸酯类有机磷农药 CPF 与 MP 为双模板, 创新性引入 PS-*b*-PAA 与  $\beta$ -CD 作为造孔剂, 通过分步印迹策略成功制备了具有精准双峰孔径分布的双模板磁性分子印迹聚合物 (HpDt-MIPs), 该材料通过分子尺寸匹配设计, 实现了两种模板识别位点在空间上的物理隔离, 从源头有效改善了传统混合双模板分子印迹聚合物中不同模板分子竞争同一识别位点的问题, 同时, 分级孔道结构显著改善了传质效率与位点可及性, 使双目标物能够同步高效识别, 其饱和吸附量优于所报道的吸附量。材料对结构类似有机磷农药具有优异的抗干扰能力与选择性, 可实现 CPF 与 MP 两种目标物的同步高效识别, 为多模板分子印迹聚合物普遍存在的位点竞争问题提供了全新的分子级精准设

计思路, 在复杂食品与环境基质中多种有机磷农药残留的同步高效富集与高选择性检测领域具有良好的应用前景。需要指出的是, 目前吸附性能仅在四氢呋喃体系中评价, 尚未涉及实际食品水相基质, 材料在水相中的识别能力有待进一步验证。后续工作将聚焦于材料在复杂基质中多农药残留同步富集检测的应用。

### 参考文献:

- [1] Nikmanesh Y, Farhadi M, Taherian M, Asban P, Kiani F, Mohammadi M J. *Clin. Epidemiol. Glob. Health*, 2024, **25**: 101508.
- [2] Ou S, Ma C R, Wang J Y, Tian X X, Gao M, Guo X. *Chin. Agric. Sci. Bull.*, 2025, **41**(2): 133-139. 欧帅, 马诚仁, 王婧媛, 田秀秀, 高猛, 郭昕. 中国农学通报, 2025, **41**(2): 133-139.
- [3] Wang N, Ji S L. *J. Instrum. Anal.*, 2026, **45**(2): 256-265. 王楠, 吉时蕾. 分析测试学报, 2026, **45**(2): 256-265.
- [4] Xie J Q, Yi R, Jiang Y M, Wang B, Lai S Z, Li R. *Chem. Reagents*, 2025, **47**(12): 89-96. 谢佳琦, 易容, 姜玉梅, 王斌, 赖申枝, 李容. 化学试剂, 2025, **47**(12): 89-96.
- [5] Zhang Y H, Wang F J, Luo S, Wang Y X, Wei X. *Chem. Reagents*, 2025, **47**(6): 1-11. 张愈惠, 王凤杰, 罗莎, 王怡雪, 卫潇. 化学试剂, 2025, **47**(6): 1-11.
- [6] Liu J H, Li Z, Yang W J, Gong B C, He L W, Xu H, Su A X, Xie M H. *J. Polym. Res.*, 2024, **31**(5): 135.
- [7] Huber A, Keitel B, Zambou Jiokeng S L, Mizaikoff B, Dinc M. *iScience*, 2026, **29**(1): 114378.
- [8] Keitel B, Schimana S, Huber A, Yoshida Y, Shioji H, Furushima Y, Sevinis Ozbulut E B, Ohkawa T, Yoshimoto S, Kubo T, Hosomi H, Kato T, Uehara F, Futamura H, Nakanishi K, Noda A, Yamamoto T, Mizaikoff B, Dinc M. *iScience*, 2026, **29**(1): 114539.
- [9] Niu D C, Ma Z, Li Y S, Shi J L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(43): 15144-15147.
- [10] Li J Y, Zhang X, Xu J C, Feng X, Liu S C. *Separations*, 2025, **12**(10): 267.
- [11] Huo S H, Qin M Y, Zhang X N, Zhou P X, Liu J H, Yao X Q, Han Z G, Zhu Z T, Feng Y J, Wang Z L, Lu X Q. *Chem. Eng. J.*, 2025, **511**: 161987.
- [12] Huang C H, Cheng G G, Huang J F, Han D M, Liu X Y, Huang Q. *J. Funct. Polym.*, 2025, **38**(3): 262-270. 黄辰浩, 程格格, 黄金福, 韩丹妙, 刘秀宇, 黄钦. 功能高分子学报, 2025, **38**(3): 262-270.
- [13] Wang S L, Hu X F, Wu W Q, Wang D, Li P W, Zhang Z W. *Food Chem.*, 2024, **459**: 140234.
- [14] Yuan Y F, Liu X Q, Jiang C J, Zhou H D, Zhu J H, El Jaouhari A, Liu X H, Lu M H. *Sep. Purif. Technol.*, 2025, **379**: 134868.
- [15] Jin S, Cai H Y, Zhao H Y, Peng C L, Liu W L, Zhang N, Xu S Y, Liu R. *J. Chromatogr. A*, 2026, **1765**: 466487.
- [16] Xing W D, Yan Y S, Xu L L. *J. Membr. Sci.*, 2025, **731**: 124236.
- [17] Zhai W L, Cao M S, Wei D Z, Wang Y, Wang M. *Food Chem.*, 2025, **495**: 146561.
- [18] Agibayeva L, Melnikov Y, Berdaly A, Kondaurov R. *Polymers*, 2025, **17**(10): 1398.

[19] Yi J X, Wan J Q, Alemán J, Wang Y. *Environ. Res.*, 2026, **290**: 123437.