2026 年 2 月 色 谱 Vol.44 No.2
February 2026 Chinese Journal of Chromatography 214~222

研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2025.04033

ZIF-L 基硼酸亲和分子印迹材料的设计及其在环境水中利巴韦林检测中的应用

齐婉婷, 佟育奎*

(哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要:利巴韦林(ribavirin,RBV)作为一种广谱抗病毒药物,被广泛用于治疗多种病毒感染。然而,过量 RBV 进入水体将会对生态环境和人类健康造成严重危害。因此,开发一种针对环境水中 RBV 的简单、快速、高效的分析方法至关重要。本研究以二维 ZIF 材料(ZIF-L)为基质,RBV 为模板分子,3-氨基苯硼酸(APBA)为功能单体,利用 APBA 自聚合能力在 ZIF-L 表面形成分子印迹,使用 MeOH-HAc(1∶1,体积比)洗脱模板分子形成印迹空穴,从而构建了一种 ZIF-L 基硼亲和分子印迹聚合物(ZIF@B-MIPs)。利用 pH 响应型硼酸酯键形成动态识别位点,实现 ZIF@B-MIPs 与模板分子之间"形状记忆"与"化学键合"的协同识别。利用扫描电镜(SEM)和红外光谱仪(FT-IR)对 ZIF@B-MIPs 的尺寸形貌及表面基团进行了表征。系统考察了合成条件和吸附条件,优化条件下的实验结果显示,ZIF@B-MIPs 对 RBV 的饱和吸附量达 21.43 mg/g,其印迹因子(imprinting factor, IF)为 5.32。吸附动力学符合拟二级模型(R^2=0.995 3),15 min 即达到吸附平衡,等温吸附符合 Langmuir 模型(R^2=0.982 5)。此外,吸附实验及重复使用性实验表明该材料具有选择性识别能力和良好的重复利用性。在最佳萃取条件下,结合高效液相色谱(HPLC)技术,建立了一种测定环境水样中 RBV 的新方法。方法学验证结果表明,RBV 在 0.05~100 mg/L 范围内具有良好的线性关系,检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.038 mg/L 和 0.081 mg/L。在实际环境水样检测中,加标回收率为 83.8%~94.5%(RSD<2.1%)。该方法操作简便,稳定性好,为环境水体中抗病毒药物的快速筛查提供了有效策略。

关键词:利巴韦林;分子印迹聚合物;吸附;高效液相色谱法

中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Design of ZIF-L-based boronate affinity molecularly imprinted material and its application in the detection of ribavirin in environmental water

QI Wanting, TONG Yukui*

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China*)

Abstract: Ribavirin (RBV) is a broad-spectrum antiviral drug. It is widely used to treat various viral infections. However, its entry into water bodies can cause serious harm to both the ecological environment and human health. Thus, there is an urgent need for a simple and efficient method to detect RBV for detection purposes. In this study, a two-dimensional ZIF material (ZIF-L) served as the matrix, RBV as the template molecule, and 3-aminophenylboronic acid (APBA) as the functional monomer, using its self-polymerization ability to form a molecularly imprinted layer on the surface of ZIF-L. Imprinted cavities were created using a MeOH-HAc (1∶1, volume ratio) eluent to disrupt the interaction between RBV and APBA, yielding ZIF-L-based boronate affinity molecularly imprinted polymers (ZIF@B-MIPs). Non-imprinted materials (ZIF@B-NIPs) were prepared identically without RBV. ZIF@B-MIPs features dynamic recognition sites formed through pH-responsive boronate ester bonds. This enabled synergistic recognition based on the template molecule's "shape memory"

收稿日期:2025-04-29

* **通信联系人**.Tel:0451-88060570,E-mail:tonnng@163.com.

and “chemical bonding”. Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) were employed to characterize the morphology and functional groups of the material. Notably, new FT-IR peaks emerged for ZIF@B-MIPs at 1 381 cm^{-1} (B-O vibration) versus ZIF-L, confirming APBA polymerization. This indicates that the polymerization of APBA onto the surface of ZIF-L was successful. The synthesis and adsorption conditions were optimized. The results showed that, with a ZIF-L dosage of 100 mg, the optimal amount of the self-polymerizing reagent APBA was 100 mg. A self-polymerization time of 5 h was sufficient to form an appropriately thick imprinted layer. At pH 8.5, the stability of the polymer network was maintained while the imprinting effect and mass transfer efficiency were maximized. The post-elution re-adsorption capacity retention rate reached 96.8%, balancing elution efficiency with structural integrity. A RBV mass concentration of 60 mg/L was selected for the experimental requirements. After optimization, the saturation adsorption capacity of ZIF@B-MIPs for RBV reached 21.43 mg/g. The imprinting factor (IF) was 5.32. The material's performance was assessed through adsorption and reusability experiments. The results indicated that the material possesses good specificity and selective recognition ability. It also exhibits a rapid adsorption rate and good reusability. The adsorption experiment results showed that the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model (R^2=0.995 3). Adsorption equilibrium was achieved within 15 min. The adsorption process of RBV by the adsorbent involves chemisorption. The Langmuir isotherm adsorption model (R^2=0.982 5) fitted the experimental data better. This indicates that the adsorption of RBV by ZIF@B-MIPs likely involves monolayer adsorption. In mixed solutions of RBV and three interfering substances (lamivudine, uridine, inosine) with mass concentration ratios of 1∶1 and 1∶10, the adsorption capacity of RBV by ZIF@B-MIPs remained high. The interfering substances had minimal impact on the adsorption performance. The reusability experiment results showed that the material retained 93.6% of its initial adsorption capacity after six adsorption-desorption cycles. The reproducibility of ZIF@B-MIPs was investigated using six batches of adsorbents. The adsorption capacity for RBV ranged from 19.41 to 20.73 mg/g. This indicates that the material also possesses good reproducibility. In the detection of actual environmental water samples, the method exhibited excellent applicability. The recoveries of RBV in environmental water samples at three spiked levels (30, 50, 60 mg/L) were 83.8%–94.5% (RSD<2.1%). The detection system constructed in conjunction with high performance liquid chromatography (HPLC) demonstrated a good linear relationship in the range of 0.05 to 100 mg/L (R^2=0.991 6). The limit of detection was 0.038 mg/L (S/N=3), and limit of quantification was 0.081 mg/L (S/N=10). The ZIF@B-MIPs-HPLC technology was successfully applied to the efficient adsorption, enrichment, and detection of RBV in drinking water sources. It holds potential for applications in the fields of human health and environmental protection. This technology offers a new strategy for the rapid detection of trace antiviral drugs in environmental samples.

Keywords: ribavirin (RBV); molecularly imprinted polymers (MIPs); adsorption; high performance liquid chromatography (HPLC)

近年来,抗病毒药物的排放引起了人们的广泛关注[1]。利巴韦林(ribavirin,RBV)作为一种广谱

引用本文:齐婉婷,佟育奎. ZIF-L基硼酸亲和分子印迹材料的设计及其在环境水中利巴韦林检测中的应用. 色谱,2026,44(2):214-222.

QI Wanting, TONG Yukui. Design of ZIF-L-based boronate affinity molecularly imprinted material and its application in the detection of ribavirin in environmental water. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(2): 214-222.

抗病毒药物[2]，不仅适用于慢性丙肝、严重肾功能损害等由病毒引起的疾病的治疗，而且也被应用在治疗 COVID-19 和其他病毒感染上，RBV 的全年使用量已经超过 8 000 吨[3]。如果含 RBV 的废液流入到环境中，会对环境造成危害，并且会通过食物或者水被人体摄入，间接影响人体健康，如致癌、造成胎儿畸形和溶血性贫血[4]。因此，迫切需要一种简单、快速，特异性的方法来分离分析 RBV。分子印迹技术（molecular imprinting technology，MIT）具有高度的亲和力和特异性，可从复杂体系中精准地识别出目标分子，常用于选择性分离目标物质[5]。其中，沸石咪唑骨架（ZIF-L）是一种二维层状金属有机骨架（metal-organic framework，MOF）材料，可利用它良好的孔隙结构和较高的比表面积制备分子印迹聚合物（MIPs）[6]，还可以根据目标化合物的特点对 ZIF-L 进行改性或修饰来增强印迹材料对目标化合物的吸附性能。

硼亲和配体（如 3-氨基苯硼酸，APBA）是吸附含顺式二醇类物质（如 RBV）的常见及有效的功能单体[7,8]。在配体的硼酸基团中，硼原子具有空的 p 轨道，能够吸引电子，使得与硼原子相连的碳原子上的电子云密度降低，这种电子效应使得邻位的碳原子更容易失去氢原子；另外，在碱性条件下，APBA 苯环上连接的氨基亲核性增强，很容易进攻另一个 APBA 分子上的硼酸基团邻位碳原子，从而产生聚合物网络[9-11]。因此，APBA 可同时作为功能单体和自聚合单体，简化印迹过程，是一种合成识别 RBV 的 MIPs 材料的理想选择[12]。

基于此，本实验以 ZIF-L 为基质，预组装 RBV 模板分子，利用 APBA 兼具功能单体与自聚合单体的特性，直接在 ZIF-L 表面聚合形成硼酸亲和分子印迹聚合物（ZIF@B-MIPs）。该方法所得到的材料具有较快的吸附速率、较高的吸附容量和优异的选择竞争性。将得到的 ZIF@B-MIPs 应用于环境水样中 RBV 的检测，对 RBV 具有较宽的检测范围和较低的检出限。该方法前处理简单，普适性强，可为抗病毒药物环境风险监测提供检测依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Milli-Q 超纯水机（美国 Millipore 公司），PHSF-3F pH 计（上海精密科学仪器有限公司），LC-20A 高效液相色谱（HPLC，日本岛津），79-1 磁力搅拌器（常州市国华仪器有限公司），KA-1000 离心机（上海安亭科学仪器厂），ZK-82BB 真空干燥箱（上海实验仪器有限公司），JSM 6700-F 扫描电子显微镜（SEM），TENSOR Ⅱ傅里叶变换红外光谱（FT-IR，德国布鲁克公司），DOA-P504-BN 泵（IDEX，USA）。

APBA（99%）、磷酸二氢钠（NaH_2PO_4，98%）、磷酸氢二钠（Na_2HPO_4，98%）、过硫酸铵（APS，98%）、氢氧化钠（NaOH，98%）、硝酸锌（$Zn(NO_3)_2$，98%）、磷酸（H_3PO_4，85%）、乙酸（HAc，99.5%）、乙醇（EtOH，98%）、甲醇（MeOH，98%）、乙腈（ACN，≥99.9%）购自上海化学试剂公司。过氧化氢（H_2O_2，30%）购自天津大茂化学试剂公司。RBV（98%）、拉米夫定（lamivudine，LMV，98%）、尿苷（uridine，URD，99%）、肌苷（inosine，IOS，98%）和 2-甲基咪唑（2-methylimidazole，2-MI）均购自上海麦克林公司。实际环境水样取自哈尔滨松花江。

1.2 溶液配制

以 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 配制 pH 为 8.5 的磷酸盐缓冲液（PBS），在 4 ℃下保存备用，所有溶液在 HPLC 检测之前均通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤。

1.3 吸附剂的制备

1.3.1 ZIF-L 的制备

将 0.5 g 2-MI 溶解于 10 mL 超纯水中，室温下快速搅拌 5 min，然后加入 3 mL H_2O_2，搅拌 2 min。将 0.5 mL 0.1 g/mL $Zn(NO_3)_2$ 溶液与上述溶液混合，室温下静置 4 h。将混合溶液离心，收集到的白色沉淀物经超纯水和 EtOH 洗涤 3 次，60 ℃真空干燥 12 h，得到 0.2 g ZIF-L[13]。

1.3.2 ZIF@B-MIPs 的制备

ZIF@B-MIPs 的制备过程如下：室温下，将 100 mg ZIF-L 和 10 mg RBV 分散在 10 mL PBS 溶液（pH 8.5）中搅拌 1 h，再加入 100 mg APBA 搅拌至溶解，随后，加入 500 μL APS 溶液（15 mg/mL）引发反应并连续搅拌 5 h。将得到的产物离心分离，固体物质用 10 mL MeOH-HAc（1∶1，体积比）洗脱去除模板分子，制备得到 ZIF@B-MIPs。

非印迹分子聚合物（ZIF@B-NIPs）的制备除不添加 RBV 外，其他步骤同上。

1.4 色谱分析条件

色谱柱：Syncronis C18 色谱柱（250 mm × 4.6 mm，5 μm，ThermoScientific，USA）；柱温：25 ℃。流动相（A）：0.05 mol/L NaH_2PO_4（pH 4.2）溶液和流

动相(B):ACN。梯度洗脱程序:0~5 min,5%B;5~8 min,5%B~30%B;8~12 min,30%B~5%B。流速:1.0 mL/min,进样体积 10 μL。

1.5　材料的吸附性能考察

1.5.1　动力学吸附性能

准确称取 ZIF@B-MIPs/ZIF@B-NIPs 5 mg,加入到 5 mL RBV 溶液(60 mg/L,pH 8.5)中振荡吸附,取样时间分别为 0.5、1、2、3、5、7、10、15、20、25、30 min,将吸附剂与溶液分离,上清液通过 0.45 μm 滤膜过滤,经 HPLC 测定,计算吸附量(Q)。吸附剂的吸附量和印迹因子(imprinting factor,IF)由下式计算:

$$Q=(C_0-C)V/m \quad (1)$$

$$\mathrm{IF}=Q_{\mathrm{ZIF@B-MIPs}}/Q_{\mathrm{ZIF@B-NIPs}} \quad (2)$$

式中,C_0 和 C(mg/L)分别为吸附前和吸附后溶液的浓度,V(L)为溶液的体积,m(g)为吸附剂的质量,$Q_{\mathrm{ZIF@B-MIPs}}$ 和 $Q_{\mathrm{ZIF@B-NIPs}}$ 分别是 ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 对 RBV 的吸附量(mg/g),IF 是评价特定识别能力的指标,IF 越高,表明分子印迹聚合物对模板分子的特异性吸附能力越强,印迹效果越好。

1.5.2　等温吸附性能

准确称取 5 mg ZIF@B-MIPs/ZIF@B-NIPs,分别加入到 5 mL 不同质量浓度(10、20、30、40、50、60、70、80 mg/L)的 pH 8.5 的 RBV 溶液中,室温下振荡 15 min,将吸附剂与溶液分离,上清液通过 0.45 μm 滤膜过滤,经 HPLC 测定,计算吸附量。

1.5.3　选择性与竞争性吸附性能

为了探究 ZIF@B-MIPs/ZIF@B-NIPs 对 RBV 的选择性识别能力,将 RBV 和 3 种干扰物(LMV、URD、ISO)配制成质量浓度比为 1∶1 的混合溶液(60 mg/L),取 5 mg ZIF@B-MIPs/ZIF@B-NIPs 分别加入 5 mL 该混合溶液中,在室温下振荡 15 min 后,将吸附剂与溶液分离,使用 0.45 μm 滤膜过滤,用 HPLC 测定 RBV 的含量。将干扰物质 LMV、URD、ISO 的浓度增大 10 倍,RBV 浓度保持不变,重复上述操作,考察竞争性吸附性能。

2　结果与讨论

2.1　吸附剂的表征

2.1.1　形貌分析

采用 SEM 表征了 ZIF-L、ZIF@B-MIPs 的形貌。如图 1a 所示,ZIF-L 为花瓣形堆叠的薄片,总体呈现出花形结构[13]。图 1b 为 ZIF@B-MIPs 的 SEM 图像,由于 MIPs 的黏附效应,花瓣形状变得模糊,表面粗糙,可以看到由于 APBA 涂层的包裹,分子印迹材料的表面厚度增加。

为了探究印迹对吸附性能的影响,在同样实验条件下,分别计算两种材料的吸附量,ZIF@B-MIPs 对模板分子 RBV 的吸附量($Q_{\mathrm{ZIF@B-MIPs}}$=21.33 mg/g)显著高于 ZIF-L($Q_{\mathrm{ZIF-L}}$=3.76 mg/g),表明该分子印迹材料的合成增加了 RBV 的吸附位点,更有利于对 RBV 的吸附。

2.1.2　红外光谱分析

FT-IR 表征如图 2 所示,448 cm^{-1} 处的峰值归因于 Zn-N 的拉伸振动。691 cm^{-1}、1 088 cm^{-1} 和 1 230 cm^{-1} 处的峰分别代表面外和面内伸缩振动和弯曲振动。1 435 cm^{-1} 处的峰代表咪唑环上 C=N 键的伸缩振动。2 926 cm^{-1} 为咪唑环 C-H 键的拉伸振动[14]。3 410 cm^{-1} 归属于吸附剂中微量水分的 O-H 伸缩振动。与 ZIF-L 相比,ZIF@B-MIPs 出现了新的特征吸收峰,1 381 cm^{-1} 处的特征吸收峰与 B-O 振动有关,表明 APBA 成功地在 ZIF-L 表面发生聚合,1 470 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环上的 C-H 弯曲振动;ZIF@B-MIPs 样品在 1 590 cm^{-1} 处的特征吸收峰与芳香环拉伸振动有关。

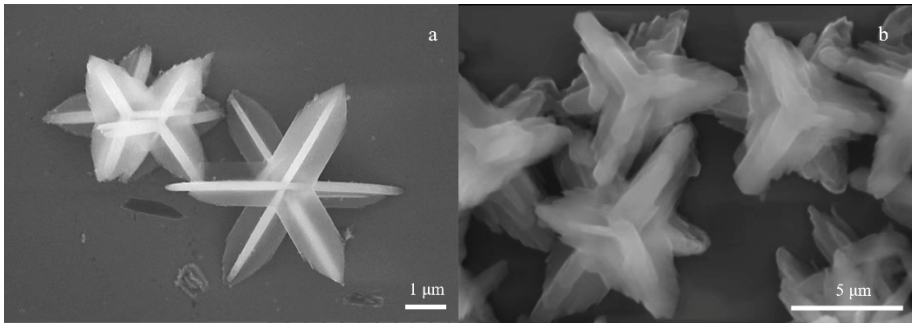


图 1　(a)ZIF-L 及(b)ZIF@B-MIPs 的扫描电镜图

Fig. 1　SEM images of (a) ZIF-L and (b) ZIF@B-MIPs

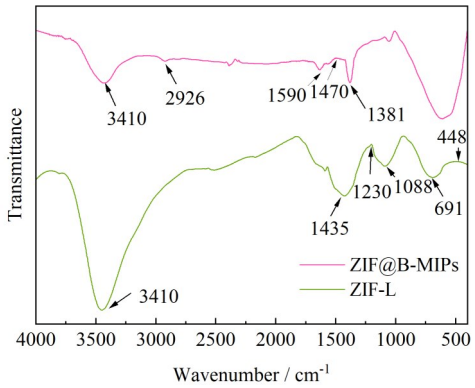


图 2　ZIF-L 和 ZIF@B-MIPs 的红外光谱图

Fig. 2　FT-IR images of ZIF-L and ZIF@B-MIPs

2.2　聚合条件的考察

2.2.1　自聚合试剂比例的优化

为了探究最佳的合成条件，在 ZIF-L 用量（100 mg）不变的条件下，系统考察了 APBA 用量（60、70、80、90、100、110、120 mg）的影响。结果如图 3a 所示，随着 APBA 用量的增加，ZIF@B-MIPs 对 RBV 的吸附量 Q 和 IF 呈现先增大后减小的趋势。当 APBA 用量小于 100 mg 时，随着 APBA 用量增加，所包覆的模板分子 RBV 数量增加，吸附剂的吸附能力增强，在 100 mg 时，Q 和 IF 达到最大。但是，当 APBA 用量大于 100 mg 后，Q 和 IF 逐渐下降，这可能是多余的 APBA 发生自聚合或印迹层过厚使包覆在内部的 RBV 不易完全洗脱所导致的。因此，确定 APBA 的最佳用量为 100 mg。

2.2.2　自聚合时间的优化

自聚合时间对分子印迹材料的吸附性能也具有显著的调控作用。如图 3b 所示，随着聚合时间增加，Q 和 IF 呈现先增大后略有减小的趋势。当自聚合时间达到 5 h 时，Q 和 IF 达到最大，这归因于在此时间条件下形成的印迹层厚度适当。然而，当聚合反应时间大于 5 h 时，Q 和 IF 减小，主要是因为聚合时间过长导致印迹层过厚，印迹位点包覆过深，在吸附过程中模板分子 RBV 不易到达空穴位点。因此，5 h 为最佳聚合时间，既能保障印迹空穴的完整构筑，又可避免试剂浪费与性能衰减。

综上，吸附剂的最佳合成条件如下：APBA 自聚合试剂的用量为 100 mg，自聚合时间为 5 h。

2.3　吸附条件的考察

2.3.1　吸附 pH 的优化

为明确溶液 pH 对印迹材料吸附性能的影响，

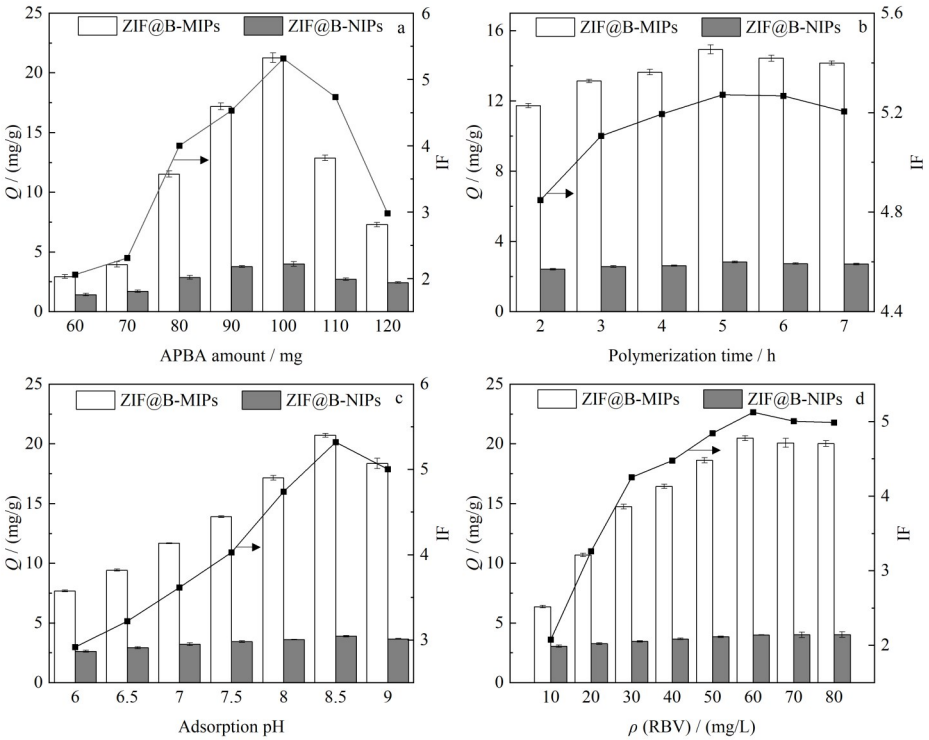


图 3　(a) APBA 用量、(b) 聚合时间、(c) 吸附 pH 值以及 (d) RBV 的质量浓度对 ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 吸附 RBV 的影响（n=3）

Fig. 3　(a) APBA amount, (b) polymerization time, (c) adsorption pH and (d) RBV mass concentration on the adsorption performance of ZIF@B-MIPs and ZIF@B-NIPs to RBV (n=3)

APBA: 3-aminophenylboronic acid; RBV: ribavirin; IF: imprinting factor.

本研究通过调节 RBV 溶液 pH(6.0~9.0)系统考察 RBV 的吸附行为。如图 3c 所示,随着 pH 由 6.0 升至 8.5,IF 值由 2.92 提升至 5.32,Q 呈现显著梯度增长(7.69~20.73 mg/g),这可能是因为弱碱性体系有利于硼酸配体和含顺式二醇的化合物形成稳定的环酯,而在酸性和中性环境中解离的硼酸阴离子四面体形式减少,硼酸酯化反应平衡移位。当 pH 大于 8.5 时,RBV 的吸附量减少,这是由于含顺式二醇的分子和硼酸配体之间的静电排斥或者硼酸中的羟基解离造成的。因此,pH 8.5 时吸附性能最优,故选择此 pH 进行后续实验。

2.3.2 洗脱时间的优化

为了实现模板分子洗脱流程高效可控,本研究系统优化了洗脱时间对印迹材料性能的影响。采用 MeOH-HAc(1∶1,体积比)作为洗脱剂时,洗脱效率表现出显著的时间依赖性:洗脱 1 h 模板分子洗脱率较低(69.6%),当洗脱时间延长至 2 h,洗脱率有所上升(91.4%),继续洗脱至 3 h 时,洗脱率达 98.8%。这种阶段式洗脱机制主要归因于溶剂分子的渗透动力学:初期(0~1 h)混合溶剂通过溶胀作用破坏聚合物网络中的 π-π 堆积;中期(1~2 h)HAc 质子化作用解离功能单体与模板分子的氢键;后期(2~3 h)MeOH 加速分子扩散以清除深层吸附位点。3 次循环实验证实,3 h 洗脱条件下材料再吸附容量保持率依旧能达到 96.8%,在保证高效洗脱的同时维持了材料结构的稳定性。

2.3.3 样品浓度的优化

本研究还考察了样品浓度对吸附量的影响,配制溶液质量浓度范围为 10~80 mg/L,起初,每间隔 10 mg/L 测吸附量,Q 值呈现上升趋势,但当浓度从 60 mg/L 增加到 80 mg/L 时,Q 没有显著增加,IF 也从峰值(5.13)开始下降(图 3d),说明在 60 mg/L 时,印迹位点与 RBV 结合达到动态平衡。该过程表明,在吸附过程中,较高的目标物浓度有利于增加 RBV 与吸附位点的结合机会,但当质量浓度增加到一定程度时吸附位点饱和,吸附量变化不大,因此选择 60 mg/L。

综上,该研究选择 pH 为 8.5,洗脱时间为 3 h,样品质量浓度为 60 mg/L。

2.4 动力学和等温吸附性能分析

图 4a 为 ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 的吸附动力学曲线。材料对 RBV 进行 0.5~30 min 的吸附,随着吸附时间增加,Q 逐渐增加,这是因为 ZIF@B-MIPs 上的印迹位点逐渐与模板分子 RBV 结合。当吸附时间达到 15 min 时,ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 对 RBV 的 Q 达到最大且几乎不再变化,是因为吸附位点与 RBV 结合达到动态平衡。ZIF@B-MIPs 的 Q 高于 ZIF@B-NIPs,说明印迹层增加了印迹位点的数量。分别采用拟一级和拟二级动力学模型对实验数据进行拟合(图 4c)。拟合结果表明,拟二级动力学模型(R^2=0.995 3)能更好地描述吸附过程,表明 ZIF@B-MIPs 对 RBV 的吸附主要受化学作用控制。

图 4b 为 ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 的等温吸附曲线。当 RBV 质量浓度达到 60 mg/L 时,材料吸附量达到最大,继续增大 RBV 浓度,Q 几乎不变,此时 ZIF@B-MIPs 中印迹位点与 RBV 结合达到平衡。为了进一步探究等温吸附过程,选择 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对等温数据拟合(图 4d),结果表明,Langmuir 等温吸附模型(R^2=0.982 5)对实验数据的拟合度优于 Freundlich 模型,表明 ZIF@B-MIPs 对 RBV 的吸附更倾向于单层吸附机制。

2.5 选择性与竞争性

为了评价吸附剂对 RBV 的吸附性能,本研究选择 3 种结构类似物来评估 ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 对 RBV 的特异性吸附能力。图 5 展示了 ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 对 RBV 与干扰物混合溶液中选择性吸附前后的对比色谱图,并比较了各物质的 Q 和 IF(图 5a、5b)。ZIF@B-MIPs 对 RBV 的 Q 高于 ZIF@B-NIPs,这是由于分子印迹为 RBV 留下了特定的空腔位点,使得 ZIF@B-MIPs 能够特异性吸附 RBV。同时,ZIF@B-MIPs 对 LMV 吸附量比 URD 和 IOS 更小,这主要归因于识别机制的差异:LMV 与 RBV 虽结构类似但缺乏顺式二醇基团,无法与硼酸形成共价键;URD 和 ISO 虽含顺式二醇,但其分子尺寸和形状与 RBV 印迹空腔不匹配,导致识别能力显著低于 RBV。

RBV 浓度不变,而其他竞争物的浓度扩大 10 倍后,从图 5c 和图 5d 中可以看出,3 种物质干扰

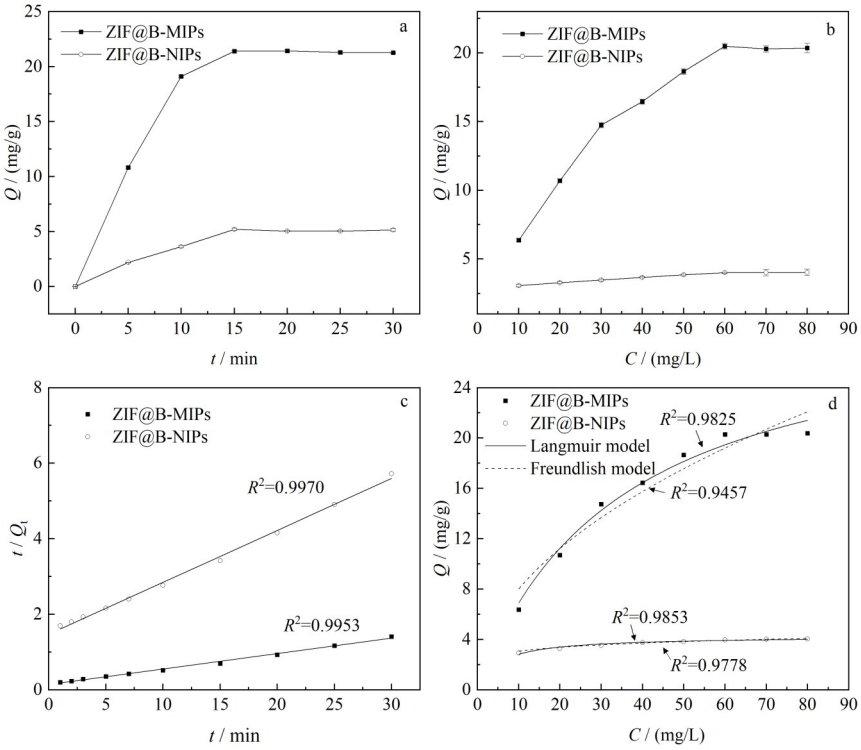


图 4 （a）吸附动力学图、（b）等温吸附图、（c）拟二级动力学拟合曲线以及（d）吸附热力学 Langmuir 模型和 Freundlish 模型拟合曲线（n=3）

Fig. 4 （a） Adsorption kinetics plot，（b） isothermal kinetics plot，（c） pseudo-second-order kinetic fitting curve，and （d） adsorption thermodynamics Langmuir model and Freundlich model fitting curves （n=3）

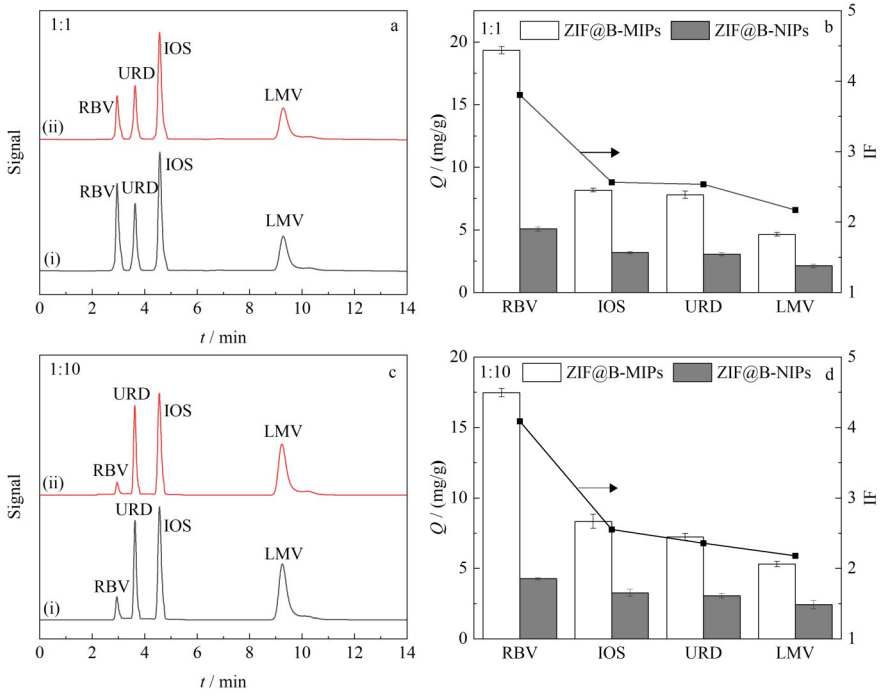


图 5 ZIF@B-MIPs 对 RBV 和 3 种干扰物的（a）选择性和（c）竞争性吸附实验的色谱图，ZIF@B-MIPs/ZIF@B-NIPs 对 RBV 及 3 种干扰物的（b）选择性和（d）竞争性吸附量及印迹因子对比（n=3）

Fig. 5 Chromatograms of （a） selective and （c） competitive adsorption of RBV and three interfering substances by ZIF@B-MIPs；（b） selectivity and （d） competitively comparison of adsorption amount and imprinting factor using ZIF@B-MIPs and ZIF@B-NIPs （n=3）

（i） before enrichment by ZIF@B-MIPs；（ii） after enrichment by ZIF@B-MIPs. URD：uridine；IOS：inosine；LMV：lamivudine.

了 ZIF@B-MIPs 对目标物 RBV 的特异性识别,但在吸附量上总体趋势变化不大,ZIF@B-MIPs 对 RBV 的 IF 仍保持在 4.08。这表明,在高浓度干扰物的存在下,ZIF@B-MIPs 仍能准确地吸附复杂混合溶液中的 RBV,具有较高的选择性。

2.6　重现性与可重复使用性

优异的吸附剂应具有良好的重现性。因此,我们制备了 6 批次吸附剂,研究了材料的重现性。如图 6 所示,ZIF@B-MIPs 对 RBV 的吸附量为 19.41~20.73 mg/g,表明材料制备方法具有良好的重现性。使用同一批次吸附剂进行了 6 次连续的吸附-解吸循环,随着材料吸附-解吸次数增加,有一部分印迹位点因被模板分子 RBV 堵塞而难以洗脱,导致 ZIF@B-MIPs 对 RBV 吸附量减小,结果表明,6 次循环后吸附量为初始吸附量的 93.6%,说明材料具有良好的重复利用性。

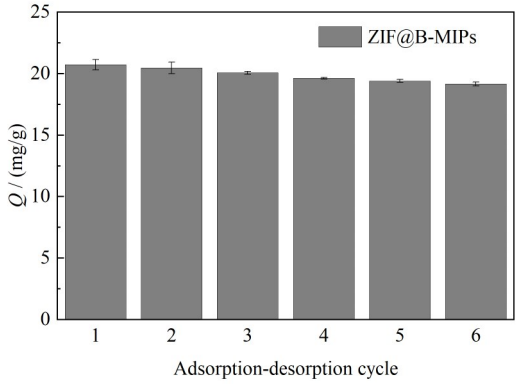


图 6　ZIF@B-MIPs 和 ZIF@B-NIPs 的重复使用性(n=3)
Fig. 6　Reusability of ZIF@B-MIPs and ZIF@B-NIPs (n=3)

2.7　线性范围、检出限和定量限

配制一系列质量浓度的 RBV 标准溶液,经 ZIF@B-MIPs 吸附及洗脱后,用 0.45 μm 滤膜过滤,在色谱条件下进行分析。扣除空白样品背景后,以峰面积为纵坐标(y)、质量浓度为横坐标(x,mg/L)进行线性拟合。实验结果表明,该方法对 RBV 检测的线性范围为 0.05~100 mg/L,线性相关系数(R^2)为 0.991 6,分别以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比确定检出限(LOD)为 0.038 mg/L,定量限(LOQ)为 0.081 mg/L。将该方法的 LOD、LOQ 等相关参数与其他文献报道对比,如表 1 所示。APBA 单体与 RBV 模板分子通过硼酸酯键形成的三维印迹空穴展现出显著特异性[15-17]。

表 1　本方法与其他文献报道方法的比较
Table 1　Comparison of this method and those reported in the literature

Adsorbents	Method	RSD/%	LOD/(mg/L)	LOQ	Ref.
MSPE[a]	HPLC-UV	-	-	2.68 μg/L	[15]
MIP-SPE[b]	HPLC-UV	0.265	0.82	2.72 mg/L	[16]
C@H@B-MIPs	HPLC-UV	0.8-2.5	0.023	0.076 mg/L	[17]
ZIF@B-MIPs	HPLC-UV	0.3-2.1	0.038	0.081 mg/L	this work

a. Zr-Fe_3O_4; b. molecularly imprinted polymers.

2.8　实际样品分析

针对 RBV 的痕量检测需求,本研究系统考察了 ZIF@B-MIPs 材料在复杂水基质中的实际应用性能。首先,通过 HPLC 直接分析确认本地采集的自来水(市政供水系统)和江水(松花江流域地表水)中 RBV 本底浓度均低于方法定量限。随后,进行加标回收试验以评估方法在实际基质中的准确性:向 5 mL 水样中分别添加 30、50、60 mg/L RBV 标准品构建模拟污染体系,每个浓度梯度设置 3 组平行样品(n=3)。加入 5 mg ZIF@B-MIPs 后,利用前述的吸附过程和洗脱条件进行吸附和洗脱,完成目标物富集。HPLC 检测数据显示(表 2),自来水和江水样品的加标回收率为 83.8%~94.5%,所有结果均符合 EPA 8000D 对有机污染物检测的质量控制要求。如图 7 所示,材料可以将样品中的 RBV 吸附并利用洗脱剂洗脱,从而达到去除水体中 RBV 的目的。值得注意的是,相较于传统 MIPs 材料,ZIF@B-MIPs 的介孔-微孔分级结构显著提升了传质效率,使其在保留高选择性(IF=5.32)的同时缩短检测时间。此特性表明该材料可有效克服天然水体中其他干扰物的竞争吸附效应,为现场快速检测提供了技术支撑。

表 2　不同样品中 RBV 在 3 个水平下的加标回收率(n=3)
Table 2　Spiked recoveries of RBV in different samples at three levels (n=3)

Sample	Spiked/(mg/L)	Detected/(mg/L)	Recovery/%	RSD/%
Tap water	30	28.35	94.5	1.3
	50	46.65	93.3	0.6
	60	52.32	87.2	0.3
River water	30	25.14	83.8	2.1
	50	42.25	84.5	1.1
	60	51.42	85.7	0.4

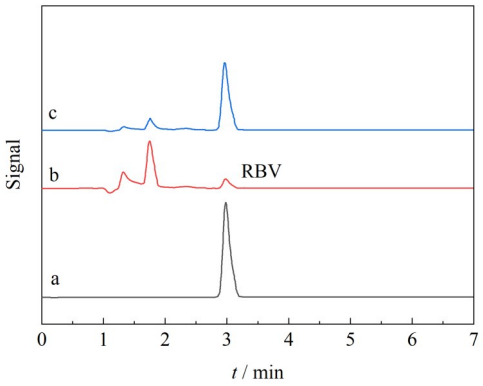


图 7 （a）RBV 标准溶液、松花江水样加标（30 mg/L RBV）经 ZIF@B-MIPs 富集后（b）剩余溶液与（c）MeOH-HAc 洗脱液的色谱图

Fig. 7 Chromatograms of (a) RBV standard solution, spiked Songhua river water sample (30 mg/L RBV) (b) after enrichment with ZIF@B-MIPs and (c) fraction eluting with MeOH-HAc

3 结论

本研究成功构建了一种基于二维 ZIF-L 基质和 APBA 自聚合特性的 ZIF@B-MIPs 分子印迹材料，用于检测环境水中的 RBV。实验优化结果表明，该吸附材料对 RBV 具有较高的吸附容量（Q=21.43 mg/g）、优异的印迹因子（IF=5.32）和较快的吸附平衡时间（15 min），吸附过程符合拟二级动力学和 Langmuir 等温模型。材料对 RBV 表现出显著的选择性，在高浓度干扰物存在下仍保持高识别能力（IF =4.08），并具备良好的重现性和重复使用性。通过与 HPLC 技术结合，建立了环境水样中 RBV 的分析方法。该方法线性范围宽，检出限低，对不同环境水基质的加标回收率较好（83.8%~94.5%）。本工作不仅为环境水体中痕量 RBV 的检测提供了一种高效可靠的方法，所开发的 ZIF@B-MIPs 材料在抗病毒药物环境监测领域展现出良好的应用潜力，也为开发基于分子印迹技术的现场快速检测装置奠定了材料基础。

参考文献：

[1] Wang R M, Luo J M, Li C X, et al. J Hazard Mater, 2023, 457(5): 131694

[2] Wang Y Q, Wang K, Ke Q Q, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(12): 1164
王亚琴, 王坤, 柯庆青, 等. 色谱, 2024, 42(12): 1164

[3] Khalili J S, Zhu H, Mak N S A, et al. J Med Virol, 2020, 92(7): 740

[4] Mei M, Tan X. Front Mol Biosci, 2021, 8: 671263

[5] Shang J, Ma L Z, Lei C, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(12): 1117
商健, 马林智, 雷超, 等. 色谱, 2024, 42(12): 1117

[6] Zhu X W, Lou M M, Chen J C, et al. Appl Surf Sci, 2023, 625(15): 157194

[7] He M F, Wang X, Zhang Y Z, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 52(3): 409
贺茂芳, 王欣, 张育珍, 等. 分析化学, 2025, 52(3): 409

[8] Tang N N, Zhang X, Li J Y, et al. Chem Eng J, 2024, 493: 152769

[9] Guo B L, Tong Y K, Zhang B Y, et al. Microchim Acta, 2022, 189: 43

[10] Zhu Y, Dai Y T, Rong J, et al. Chem Eng J, 2023, 463: 142501

[11] Hernandez K E C, Lee J, Kim S. et al. Soft Matter, 2025, 21: 3125

[12] Kang M S, Cho E, Choi H E, et al. Biomaterials Research, 2023, 27: 1241

[13] Wang S Z, Zang B, Chang Y Y, et al. Cryst Eng Comm, 2019, 21: 6536

[14] Wu Y L, Xu Y K, Ma F G, et al. Desalination, 2025, 613: 119066

[15] Meili Q, Su Z, Bai X Y, et al. J Sep Sci, 2019, 42(16): 2602

[16] Zafarghandi S S, Panahi H A, Nezhati M N. Chem Select, 2022, 7(21): e202104038

[17] Chai J Y, Zheng J L, Tong Y K, et al. Environ Res, 2023, 236: 116756