高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

铁/锰比例调控的双金属纳米酶用于有机磷农药比色传感

张应鹏，刘娟娟，秦凡凡，杨云裳，胡赜太
（兰州理工大学石油化工学院，兰州 730050）

摘要 以自合成的4,4′,4″-三甲酸三苯胺（H_3TCA）为有机配体，通过调控铁掺杂比例，采用溶剂热法制备了一系列双金属纳米酶材料Fe_xMn-NC. 其中，Fe与Mn摩尔比为2:1时制得的Fe_2Mn-NC的类过氧化物酶活性最突出，其催化效率显著高于单金属体系，且表现出明显的组分依赖性. 酶动力学分析结果表明，Fe_2Mn-NC对底物3,3′,5,5′-四甲基联苯胺（TMB）和H_2O_2展现出优异的亲和力，对应的米氏常数（K_m）分别低至0.36和0.1 mmol/L. 基于Fe_xMn-NC的类酶催化性能，采用乙酰胆碱酯酶抑制法，通过乙酰胆碱酯酶-硫代胆碱级联反应实现“开-关-开”信号调控，构建了高特异性紫外传感平台. 该平台对甲基对硫磷表现出良好的识别能力，在10~330 nmol/L范围内，652 nm处的吸光度与甲基对硫磷浓度呈线性关系，检出限低至3.04 nmol/L.

关键词 4,4′,4″-三甲酸三苯胺；纳米酶；类酶活性；乙酰胆碱酯酶；甲基对硫磷检测
中图分类号 O614.8 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260095

Iron/manganese Ratio-regulated Bimetallic Nanoenzymes for Colorimetric Sensing of Organophosphorus Pesticides

ZHANG Yingpeng*, LIU Juanjuan, QIN Fanfan, YANG Yunshang, HU Zetai
(*School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou* 730050, *China*)

Abstract Using self-synthesized 4, 4′, 4″-tricarboxytriphenylamine (H_3TCA) as an organic ligand, a series of bimetallic nanoenzyme materials Fe_xMn-NC was synthesized *via* a solvothermal method by regulating the iron doping ratio. Among these, when the molar ratio of Fe to Mn is 2∶1, the Fe_2Mn-NC composition exhibited the most optimal peroxidase-like catalytic activity, with a significantly higher catalytic efficiency than single-metal systems and a pronounced composition dependence. Enzyme kinetic analysis revealed that Fe_2Mn-NC exhibits exceptional affinity for substrates 3, 3′, 5, 5′-tetramethylbenzidine (TMB) and H_2O_2, with corresponding Michaelis-Menten constants (K_m) as low as 0.36 and 0.1 mmol/L, respectively. Based on the material′s outstanding catalytic properties, an “on-off-on” type UV sensing platform was constructed using the acetylcholinesterase-thiocholine cascade reaction. This platform demonstrated excellent analytical performance in methyl parathion detection, with a detection limit as low as 3.04 nmol/L and a linear range of 10—330 nmol/L.

Keywords 4,4′,4″-Tricarboxytriphenylamine; Nanozyme; Enzyme-like activity; Acetylcholinesterase; Detection of methyl parathion

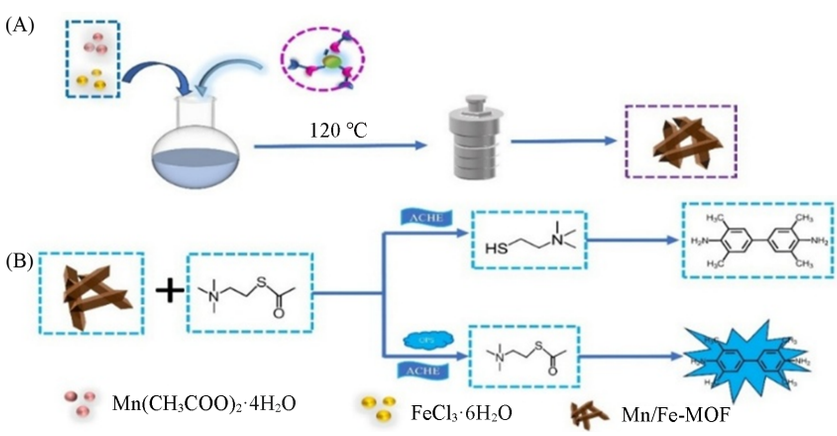
农药的广泛使用引发了公众对食品中农药残留问题的担忧[1]. 在当前使用的农药中，有机磷类农药应用广泛，它能够有效防控作物病虫害与杂草生长，在稳定农业生产、提升农产品品质及控制种植成本等方面发挥着不可替代的作用[2]. 但有机磷类农药的滥用会使水及农作物等遭受严重污染，对生

收稿日期：2026-03-06. 网络首发日期：2026-05-26.
联系人简介：张应鹏，男，博士，副教授，主要从事化学生物学方面的研究. E-mail：yingpengzhang@126.com
基金项目：国家自然科学基金（批准号：21968016）资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21968016).

态环境及人体健康构成极大威胁[3]. 开发高灵敏度的检测方法对有机磷农药的风险防控具有重要意义.

常规分析方法(如色谱、质谱、电化学传感及免疫分析等)虽具备良好的检测精度[4-8],但存在设备昂贵、流程复杂与现场适用性差等问题. 酶生物传感器因具备高灵敏度、优异的选择性及良好的现场适用性而备受关注[9],尤其是基于酶抑制法的传感策略,通过检测有机磷农药对胆碱酯酶活性的抑制效应,可实现农药残留的便捷分析与定量分析[10]. 近年来,纳米酶因具有成本低、稳定性好及环境适应性强等优势,成为天然酶的优质替代并被纳入检测体系[11]. 纳米酶的催化活性受化学组成、微观形貌与晶体结构等多种因素的调控,因此,设计优化纳米酶性能已成为提升传感器检测能力的重要研究方向[12].

本文开发了一种高性能的纳米酶材料传感平台. 通过溶剂热法制备了不同铁掺杂比例的系列双金属纳米酶材料Fe_xMn-NC[Scheme1(A)]. 与未掺杂Fe的Mn-NC相比,随铁含量的增加Fe_xMn-NC的类过氧化物酶活性显著增强,这主要源于铁与锰之间的协同效应有效促进了底物3,3′,5,5′-四甲基联苯胺(TMB)的催化氧化. 自由基捕获实验证实,该协同效应有效促进了·OH和O_2^-活性氧物种的生成,从而加速了底物TMB的催化氧化. 稳定性测试结果表明,材料在pH=4.0和37 ℃条件下性能稳定(RSD<15%),7 d后仍能保持92%以上的初始活性(图S1和S2,见本文支持信息). 结合材料优异的稳定性及可调控的类过氧化物酶活性,构建了如Scheme1(B)所示的“开-关-开”型比色传感平台:乙酰胆碱酯酶(AChE)催化乙酰硫化胆碱(ATCh)生成的硫代胆碱(TCh)会抑制材料的催化活性,实现检测信号“关闭”;有机磷农药通过抑制AChE活性,可使材料催化性能恢复,进而让检测信号“开启”. 该方法在黄瓜和西红柿等样品检测中展现出良好的适用性,为有机磷农药的高灵敏检测提供了可靠依据.



Scheme 1 Schematic diagram of Fe_xMn-NC synthesis(A) and colorimetric detection of organophosphorus pesticides(B)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三苯胺、无水三氯化铝、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、3,3′,5,5′-四甲基联苯胺(TMB)、30%(质量分数)过氧化氢溶液和甲基对硫磷标准溶液,上海麦克林生化科技公司;六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)和四水合乙酸锰[$Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$],上海迈瑞尔生化科技股份有限公司;乙酰胆碱、乙酰胆碱酯酶和乙酰硫代胆碱,上海源叶生物科技有限公司.

JW-BK122W型比表面积分析仪,北京精微高博有限公司;S-4800型扫描电子显微镜,日本日立公司;JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子公司;Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher公司;UV-2700型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),美国Varian公司;ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher公司;D8-Advance型X射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_xMn-NC的制备 参照文献[13]方法制备主配体4,4′,4″-三甲酸三苯胺(H_3TCA)(图S3~S6,见本文支持信息),称取0.123 g $Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$作为锰源,再根据Fe/Mn物质的量比(x=0.5,1.0和2.0)分别称取相应质量的$FeCl_3·6H_2O$作为铁源,将两种金属盐共同溶解于10 mL DMF中,充分搅拌使之混合均匀,制得金属盐前驱液;另取0.189 g H_3TCA溶于10 mL DMF中;将金属盐前驱液缓慢滴入H_3TCA溶液中,室温下搅拌30 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,密封后于120 ℃反应8 h. 待自然冷却后,离心收集固体产物,依次用DMF和无水乙醇各洗涤一次10 min,于80 ℃真空干燥,得到淡棕色产物,记为Fe_xMn-NC,x=0.5,1.0和2.0,于室温下保存. 采用相同方法但不加$FeCl_3·6H_2O$,制备Mn-NC作为对照,并配制成10 mg/mL的DMF分散液备用.

1.2.2 类过氧化物酶催化活性研究 为评估Fe_xMn-NC的类过氧化物酶催化性能,选用TMB作为显色底物进行催化实验. 室温下,在0.2 mol/L乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.0)中,依次加入20 μL Fe_xMn-NC分散液、20 μL H_2O_2(0.1 mol/L)溶液及60 μL TMB(0.02 mol/L)溶液,反应15 min后测试652 nm处的吸光度.

1.2.3 稳态动力学分析 采用控制变量法进行动力学分析:固定H_2O_2浓度,改变TMB浓度或固定TMB浓度时,改变H_2O_2浓度. 利用紫外-可见分光光度计测定652 nm波长处的吸光度,得到表观动力学参数[米氏常数(K_m)和最大反应速率(V_{max})]. 根据Michaelis-Menten方程计算参数:

$$V^{-1} = \left(K_m/V_{max}\right) \times \left(1/[S]\right) + V_{max}^{-1} \quad (1)$$

式中:V为反应初始速率;[S]为底物浓度.

1.2.4 Fe_xMn-NC对有机磷农药的检测 在37 ℃下,向磷酸盐缓冲液(pH=7.4,10 mmol/L)中依次加入5 μL乙酰胆碱(ATCh,20 mmol/L)和4 μL乙酰胆碱酯酶(AChE,1 U/mL),孵育30 min后,加入20 μL Fe_xMn-NC溶液继续孵育10 min,再加入20 μL H_2O_2(0.1 mol/L)和60 μL TMB(0.02 mol/L),反应15 min后测定652 nm处的吸光度. 有机磷农药可使AChE失活[14,15],基于此特性,该方法可用于有机磷检测:在上述ATCh-AChE混合体系中加入5 μL不同浓度的甲基对硫磷,按相同条件操作并测定652 nm处的吸光度.

1.2.5 实际样品中有机磷农药的检测 室温条件下,将自来水以12000 r/min速率离心40 min去除沉淀,此操作重复3次. 分别称取10 g黄瓜和西红柿组织,榨汁后所得汁液按上述相同离心条件处理,收集上层清液用于检测. 具体步骤如下:首先,用乙酸-乙酸钠缓冲液(0.2 mol/L,pH=4.0)稀释25倍,再用盐酸调节pH值为4.0;然后,加入不同浓度的甲基对硫磷溶液,最后加入AChE,ATCh,Fe_2Mn-NC,TMB及H_2O_2,测定652 nm处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 Fe_xMn-NC的表征

由图1(A)可知,Fe-NC颗粒呈椭圆形,平均尺寸为440 nm;由图1(B)可以看出,Mn-NC呈均匀的长纺锤形,长11 μm,宽1.5 μm;当添加铁元素后,$Fe_{0.5}Mn$-NC呈八面体形状,平均尺寸为790 nm×367.5 nm;随着铁用量的增加,颗粒尺寸随之变小. 根据透射电子显微镜元素分布结果[图1(F)~(J)],Fe_2Mn-NC材料中C,O,Fe和Mn元素均匀分布在整个结构中.

XPS全谱[图2(A)]证实Fe,Mn,C和O元素共存于Fe_2Mn-NC中. XRD谱图[图2(B)]显示,所有样品均与目标Fe元素MOF相(PDF#33-0642)的特征衍射峰匹配良好,未出现$FeCl_3·6H_2O$的特征衍射峰,说明不存在结晶态残留Fe盐. 此外,合成过程中多用去离子水和乙醇洗涤,可有效去除未反应的可溶性盐. FTIR谱图[图2(C)]在2941 cm^{-1}处有一个突出的吸收峰,这是由—NH—的拉伸振动引起的;在1659 cm^{-1}处观察到H_3TCA的—C═N—拉伸振动特征峰;1588 cm^{-1}处为H_3TCA中—CH_2—的弯曲振动峰;1379 cm^{-1}处为—C—N—的拉伸振动峰;此外,778 cm^{-1}处的吸收峰与Fe_xMn-NC中Fe—N和Mn—N键的拉伸振动有关. 这些结果初步证实了Fe_2Mn-NC的成功合成. 氮气吸附-脱附分析结果

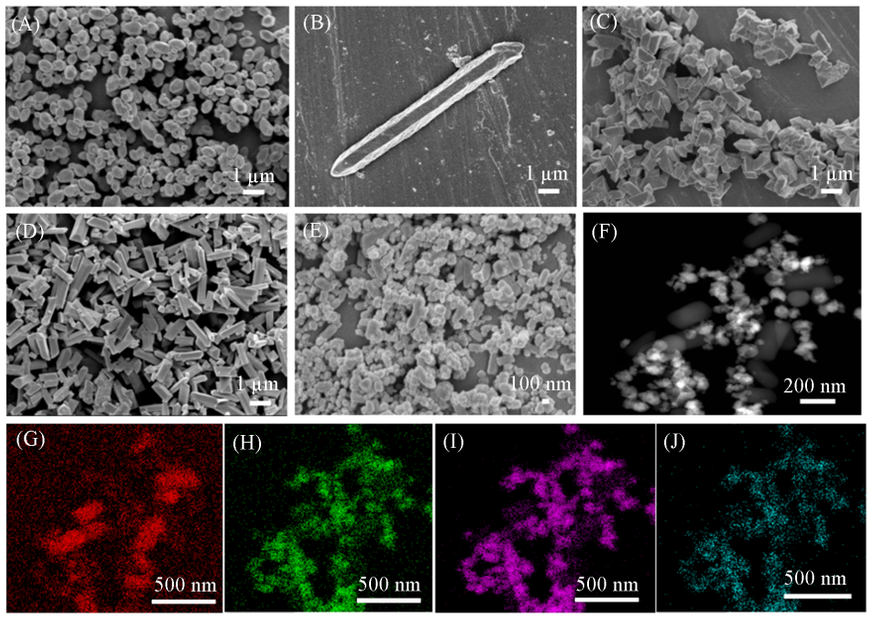


Fig. 1 SEM images of Fe-NC(A), Mn-NC(B), $Fe_{0.5}$Mn-NC(C), Fe_1Mn-NC(D), and Fe_2Mn-NC(E), and TEM images of (F), and element mappings(G—J) of Fe_2Mn-NC

(G) C; (H) O; (I) Fe; (J) Mn.

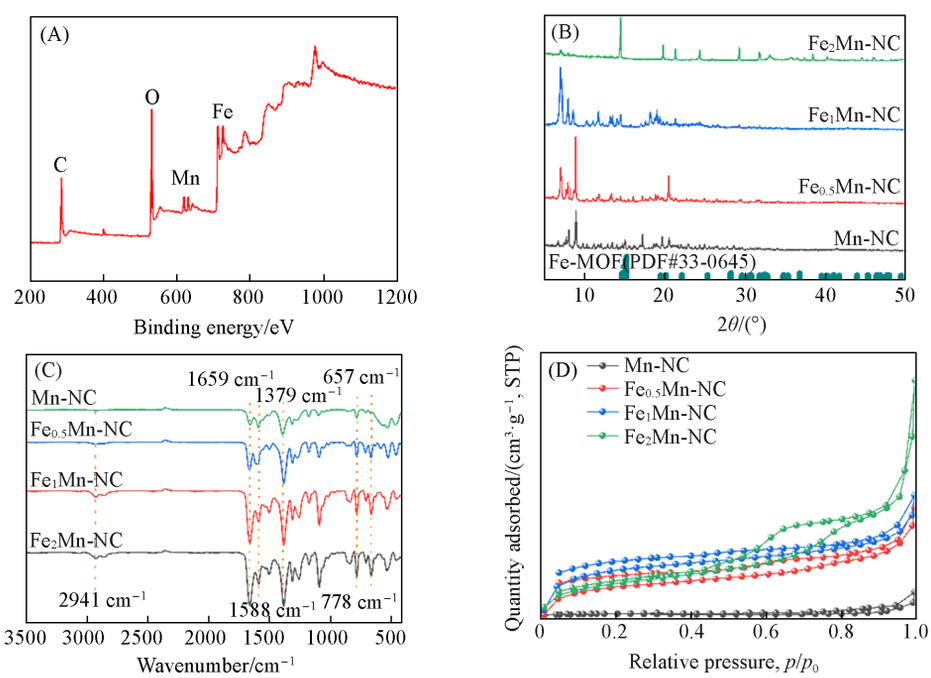


Fig. 2 XPS spectrum of Fe_2Mn-NC-2(A), XRD patterns(B), FTIR spectra(C) and N_2 adsorption-desorption isotherms(D) of Mn-NC, $Fe_{0.5}$Mn-NC, Fe_1Mn-NC and Fe_2Mn-NC

[图2(D)]表明，上述材料均为IV型吸附-脱附等温线，具有典型介孔结构. 计算结果表明，Mn-NC的比表面积为5.24 m^2/g，随着Fe掺杂量的增加，比表面积呈先增大后减小的趋势，这主要是由于Fe的引入对材料孔道结构产生了显著的调控作用.

2.2 Fe_xMn-NC纳米酶的性能

2.2.1 Fe_xMn-NC纳米酶催化活性条件的优化 通过Fe_xMn-NC催化H_2O_2氧化TMB产生的显色反应分析了其类过氧化物酶活性. 如图3(A)所示，在Fe_xMn-NC+TMB+H_2O_2反应体系中，溶液迅速由无色变为蓝色，并在652 nm处出现特征吸收峰，表明Fe_xMn-NC具有良好的催化氧化活性；与Mn-NC体系相比，Fe_xMn-NC体系在652 nm处的吸光度显著增强，且催化性能随Fe掺杂比例升高而增强，催化活性顺序

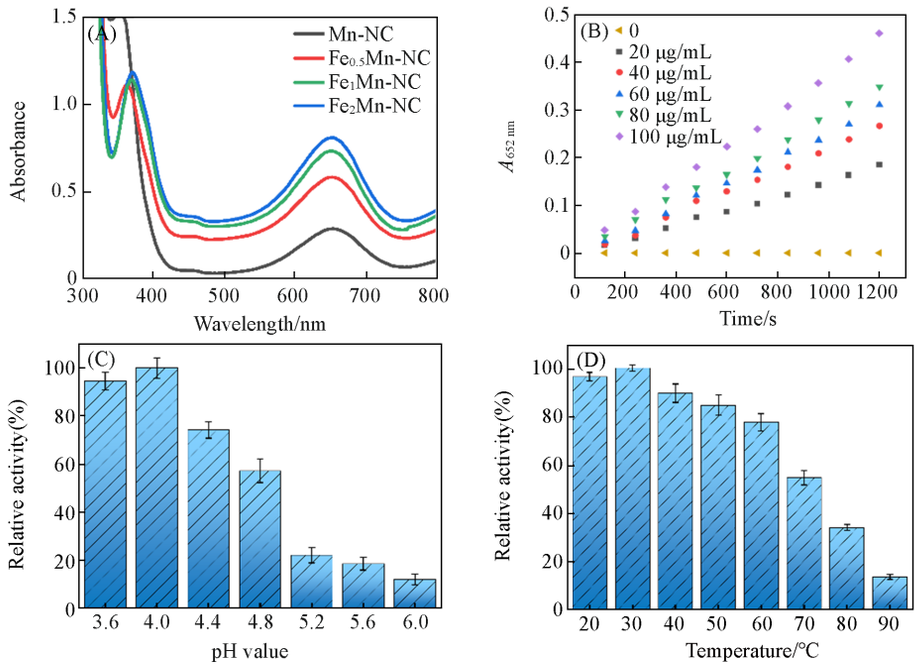


Fig. 3 UV-Vis spectra(A) of Mn-NC+TMB+H_2O_2 and Fe_xMn-NC(x=0. 5, 1, 2)+TMB+H_2O_2 systems, time-dependent behavior(B) of Fe_2Mn-NC at different concentrations, effect of pH value(C) and temperature(D) on the catalytic activity of Fe_2Mn-NC

为：Fe_2Mn-NC>Fe_1Mn-NC>$Fe_{0.5}$Mn-NC>Mn-NC. 动力学分析进一步表明，其反应速率随纳米酶浓度升高而加快[图3(B)]. 该纳米酶的活性受环境条件影响[16]，在pH=4. 0[图3(C)]和30 ℃[图3(D)]时达到最佳，与天然酶的最适条件接近，有利于生物分析应用. Fe_2Mn-NC还表现出良好的实用性能，不同批次样品的催化活性相对标准偏差(RSD)小于15%(图S6，见本文支持信息)，储存7 d后仍保留92%的初始活性[图S7(A)，见本文支持信息]，且溶液在3 d内仅出现轻微团聚[图S7(B)，见本文支持信息]，表明制备的Fe_xMn-NC兼具优良的批次重现性和储存稳定性.

2.2.2 *稳态动力学分析* 为深入探究Fe_2Mn-NC在H_2O_2-TMB体系中的类过氧化物酶催化性能，开展了稳态动力学分析. 通过Michaelis-Menten曲线和Lineweaver-Burk双倒数作图，计算得出最大反应速率(V_{max})与米氏常数(K_m). 结果表明，在固定H_2O_2浓度，改变TMB浓度时[图S5(A)(见本文支持信息)和图4(A)]，Fe_2Mn-NC对TMB的K_m值为0. 36 mmol/L，远低于Mn-NC的1. 16 mmol/L；同样，在固定TMB浓度，改变H_2O_2浓度时[图S7(B)(见本文支持信息)和图4(B)]，Fe_2Mn-NC对H_2O_2的K_m值为0. 10 mmol/L，也显著低于Mn-NC的0. 76 mmol/L. 较低的K_m值通常意味着催化剂与底物之间具有更强的亲和力. 上述结果表明，Fe_2Mn-NC对TMB和H_2O_2的亲和力均明显高于Mn-NC. 进一步将Fe_2Mn-NC

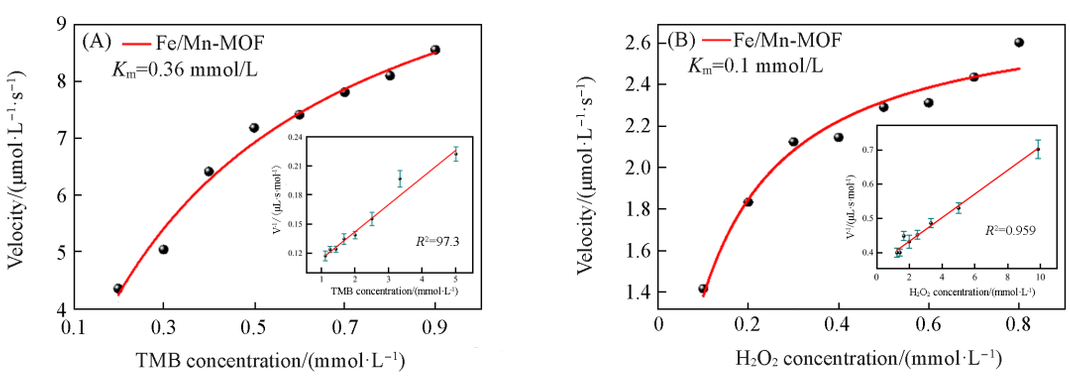


Fig. 4 Michaelis-Menten curves of Fe_2Mn-NC at different TMB(A) and H_2O_2(B) concentrations

Insets show corresponding Lineweaver-Burk double reciprocal fitting curves.

(A) c(H_2O_2)=0. 1 mmol/L; (B) c(TMB)=0. 02 mmol/L.

的K_m和V_{max}值与文献报道的其它模拟酶材料进行对比可看出，其整体催化性能处于较优水平，证实其具备优异的类过氧化物酶活性.

Table 1　Comparison of various analytical methods for organophosphorus detection

Material	Detection method	Linear range/(nmol·L^{-1})	Detection/(nmol·L^{-1})	Ref.
Au NPs-CTAB	Colorimetric method	120.2—4429.0	120.20	[17]
ERGO-CS/Hb/FTO	Electrochemical method	76.0—988.0	79.80	[18]
CTAB-CdTe QDs	Fluorescence method	3.8—37992.5	4.60	[19]
Au-ZrO_2-graphene	Electrochemical method	3.8—9120.0	3.80	[20]
Mn:ZnS QDs	Fluorescence method	190.0—950.0	20.00	[21]
CS@TiO_2-CS/rGO	Electrochemical method	36.0—22600.0	29.00	[22]
$CuInS_2$ QDs	Fluorescence method	100.0—38000.0	60.00	[23]
Fe_2Mn-MOF	Colorimetric method	10.0—330.0	3.04	This work

2.2.3　Fe_xMn-NC类酶活性的机理　基于纳米酶(NC)的催化活性源于其金属活性中心的氧化还原循环所生成的活性氧(ROS)，为探究催化过程中起主导作用的ROS类型[24,25]. 用抗坏血酸(AA)、异丙醇(IPA)、叠氮化钠(NaN_3)和对苯醌(*p*-BQ)作为特异性捕获剂，分别用于淬灭·OH、单线态氧($^1O_2$)和超氧阴离子($O_2^{\cdot-}$). 如图5所示，抗坏血酸和*β*-BQ对Fe_xMn-NC的催化活性表现出显著的抑制作用，而IPA和NaN_3几乎无影响，这说明反应体系中产生了·OH和$O_2^{\cdot-}$. 基于实验结果并结合文献[26]，推测了Fe_2Mn-NC的类过氧化物酶催化机制(Scheme 2). 该机制以锰基类芬顿(Fenton-like)氧化反应为主导[式(2)~(5)]，铁物种则起辅助作用. 这些发现为Fe_2Mn-NC优异的催化性能提供了合理解释：Fe通过与Mn产生协同效应，有效调控了Mn-NC活性中心的电子密度[27].

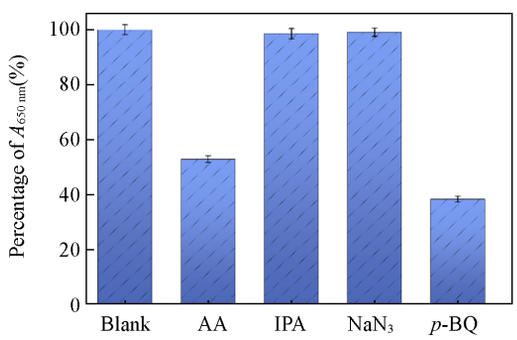
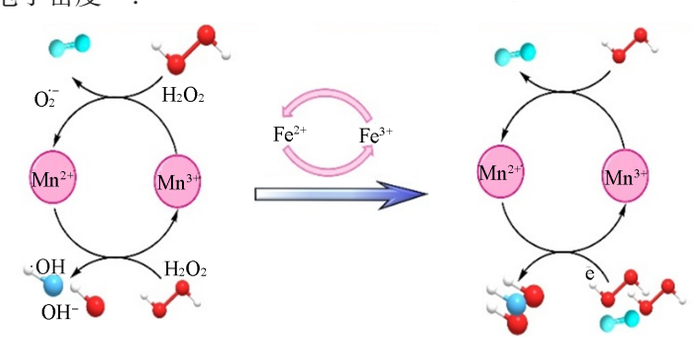


Fig. 5　Effects of ascorbic acid(AA), isopropanol (IPA), sodium azide(NaN_3), and *p*-benzoquinone(*p*-BQ) as radical scavengers on the peroxidase activity of Fe_2Mn-NCs



Scheme 2　Schematic of the catalytic mechanism for Fe_2Mn-NC-catalyzed H_2O_2 reaction

$$Mn^{3+}+H_2O_2 \longrightarrow Mn^{2+}+O_2^{\cdot-}+2H^+ \quad (2)$$

$$Mn^{3+}+H_2O_2 \longrightarrow Mn^{2+}+O_2^{\cdot-}+2H^+ \quad (3)$$

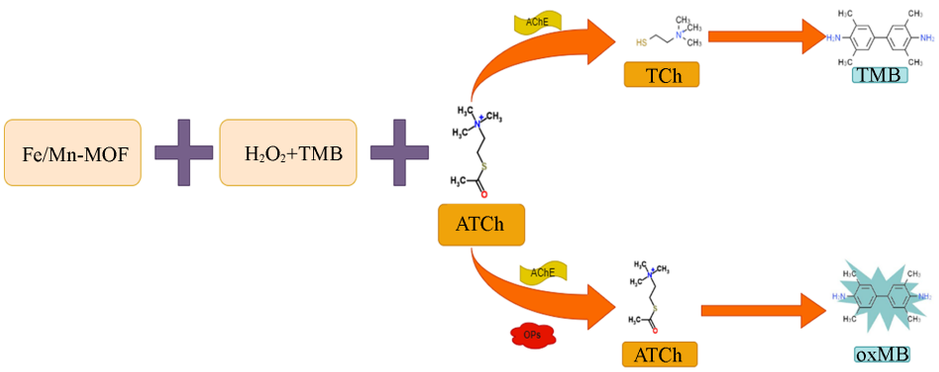
$$Mn^{2+}+H_2O_2 \longrightarrow Mn^{3+}+\cdot OH+OH^- \quad (4)$$

$$Mn^{2+}+2H_2O_2+O_2^{\cdot-} \longrightarrow Mn^{3+}+\cdot OH+OH^- \quad (5)$$

2.3　Fe_xMn-NC对有机磷农药的检测

2.3.1　有机磷农药的检测机理验证　在Fe_2Mn-NC+TMB+H_2O_2反应体系中，TMB被有效催化氧化为蓝色产物oxTMB. 然而，当存在AChE及其底物ATCh时，AChE催化ATCh分解生成硫代胆碱(TCh). TCh分子中的—SH基团可与Fe_2Mn-NC活性中心形成配位键，抑制其催化活性；同时，—SH基团被吸附在材料表面，进一步将已生成的oxTMB还原为无色的TMB. 此外，该酶促反应产生的胆碱也会破坏

Fe_2Mn-NC的纳米结构，共同导致其类氧化物酶活性丧失．而当体系中引入有机磷农药(OPs)后，OPs可不可逆地抑制AChE活性，阻止TCh的生成，从而使Fe_2Mn-NC的催化活性得以恢复，TMB氧化反应重新启动．基于上述“抑制-恢复”机制，构建了一种用于检测AChE活性及OPs的比色传感方法(Scheme 3)．



Scheme 3　Schematic diagram of AChE-ATCh detection

如图6(A)所示，在Fe_2Mn-NC+TMB+H_2O_2反应体系中，分别引入AChE或ATCh后，催化反应未出现显著变化．然而，当AChE与ATCh共同孵育10 min后，652 nm处的吸光度显著下降．已有研究指出[28]，TCh可破坏MnO_2等锰基纳米材料的结构．据此推测，TCh与锰之间的相互作用可能是导致Fe_2Mn-NC结构被破坏的原因．为验证该机制，通过IO_4^-参与的显色反应检测Mn^{2+}的释放．将Fe_2Mn-NC与AChE/ATCh反应后的上层清液与IO_4^-反应，其UV-Vis谱图[图6(B)]在450 nm处出现MnO_4^-的特征吸收峰，对应反应为$2Mn^{2+}+5IO_4^-+3H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- +5IO_3^- +6H^+$．该结果证实，AChE催化生成的TCh可与$Fe_2Mn$-NC中的锰组分作用，引起材料结构破坏并释放$Mn^{2+}$[29]．

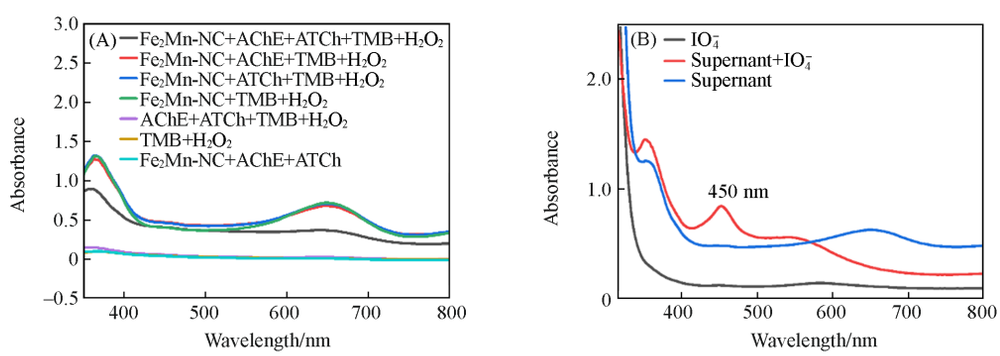


Fig. 6　UV-Vis spectra of different systems(A) and comparison of UV-Vis absorption spectra between the supernatant after Fe_2Mn-NC reaction with AChE/ATCh and IO_4^-(B)

2.3.2　乙酰胆碱酯酶的测定　在37 ℃下，向Fe_xMn-NC+TMB+H_2O_2体系中添加AChE或ATCh，反应10 min后，测定300~800 nm波长区间的紫外-可见吸收光谱，结果如图7(A)所示．随着AChE浓度的增

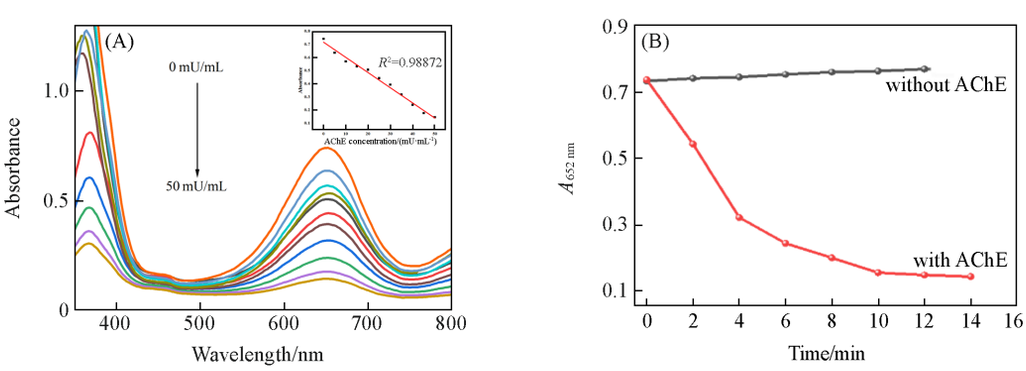


Fig. 7　UV-Vis spectra(A) of TMB+H_2O_2+AChE reaction systems at different acetylcholinesterase concentrations (insets show corresponding fitted curves) and absorbance *vs.* reaction time with and without AChE in the system(B)

加，该体系在652 nm处的特征吸收峰强度逐渐减弱，表明其类氧化物酶活性受到明显抑制．进一步对反应动力学过程进行监测[图7(B)]，结果表明，在AChE存在条件下，吸光度在10 min后趋于稳定．基于上述分析，后续实验将AChE的检测浓度选定为50 mU/mL，同时把反应时间设定为10 min．在该条件下，建立了652 nm处吸光度与AChE浓度(0~50 mU/mL)之间的标准曲线[图7(A)插图]，二者呈现良好的线性关系(R^2=0.9887)，表明该体系可用于AChE的定量分析．

为了直观考察AChE-ATCh体系对Fe_2Mn-NC材料结构的影响，对其反应前后的形貌进行了对比(图8)．结果表明，反应前材料呈现出规整的形貌特征[图8(A)和(C)]；而在与AChE-ATCh反应后，材料结构发生显著分解[图8(B)和(D)]，表明该反应过程破坏了Fe_2Mn-NC原有的结构稳定性．

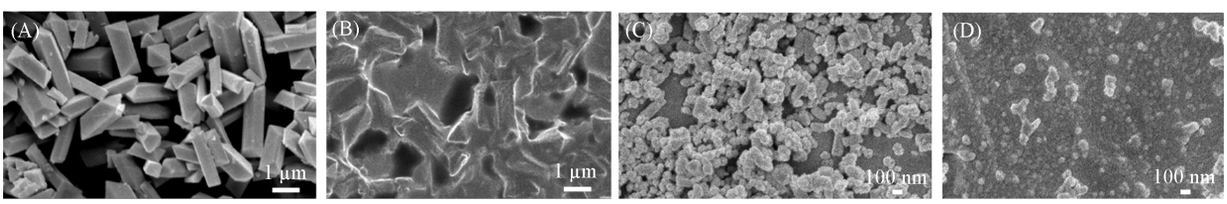


Fig. 8　SEM images of Fe_1Mn-NC(A, B) and Fe_2Mn-NC(C, D) before(A, C) and after(B, D) reacting with AChE-ATCh

2.3.3　*有机磷农药的测定*　选取甲基对硫磷作为代表性有机磷农药进行分析．为评估该检测平台的选择性，系统考察了多种常见离子(K^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Na^+, Cr^{3+}和Al^{3+})和小分子物质[果糖(Fructose)、谷胱甘肽(GSH)、抗坏血酸(Vc)、酒石酸(TA)和柠檬酸(CA)]对体系在652 nm处吸光度的影响．如图9(A)所示，甲基对硫磷引起的信号变化显著高于其它干扰物质，表明该传感平台对目标分析物具有良好的选择性识别能力．如图9(B)所示，吸光度随甲基对硫磷浓度(0~330 nmol/L)的增加而增大，并呈良好的线性关系[图9(B)]，拟合方程方程为y=0.0016x+0.20018(R^2=0.98903)．基于检出限(LOD)=3S/N(式中：S为空白组标准差，N为标准曲线斜率)计算得到甲基对硫磷的LOD为3.04 nmol/L．从表S2(见本文支持信息)可见，相较于其它有机磷农药检测方法，Fe_2Mn-NC具有更低的检出限．

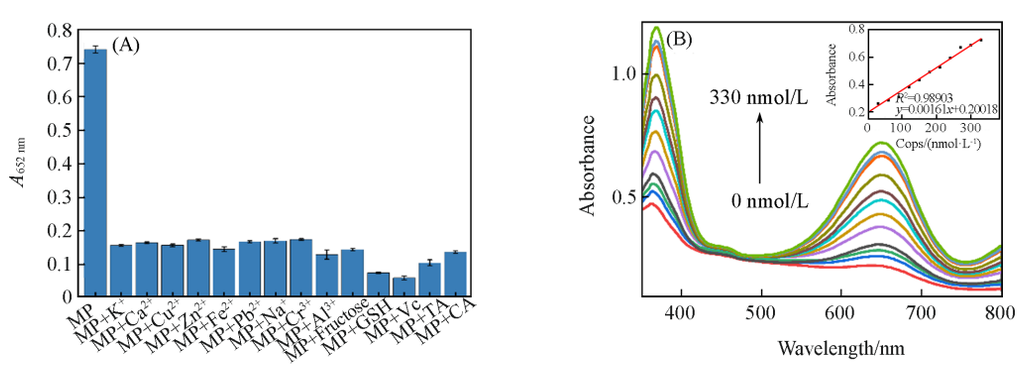


Fig. 9　Selectivity test results for methyl parathion(MP)(A)and relationships between methyl parathion concentration and absorbance(B)(the inset shows corresponding linear fitting curve)

2.3.4　*实验样品中有机磷农药的检测*　为验证比色检测平台实际应用的可行性，以黄瓜和西红柿为实

Table 2　Recovery rates of methyl parathion at two concentration levels in cucumber and tomato juice with Fe_xMn-NC(n=3)

Sample	c(methyl parathion)/(nmol·L^{-1})		Recovery(%)	RSD(%)
	Added	Found		
Cucumber	30	32.39	107.98	2.2
	60	60.34	100.57	3.6
Tomato	30	27.84	92.80	1.1
	60	60.14	100.23	2.1

际样品，采用标准加入法进行定量分析，通过工作曲线计算得到实际样品中目标物的含量．表2数据表明，测定结果与加标量高度吻合，甲基对硫磷的加标回收率在92.79%~107.97%之间，表明该方法适用于实际样品中有机磷农药的检测．

3 结　论

通过一步溶剂热法制备了一系列双金属Fe_xMn-NC材料；活性测试结果表明，其具备优异的类过氧化物酶活性与高底物亲和力(K_m=0.36 mmol/L)．基于AChE/ATCh对酶活抑制及有机磷农药对活性恢复的机制，构建了“开-关-开”型比色传感平台，实现了有机磷农药的高灵敏检测．以甲基对硫磷为实例，其线性范围为10~330 nmol/L，检出限达3.04 nmol/L．实际样品分析中92.79%~107.97%的回收率证明了该方法的可靠性．本工作不仅为OPs检测提供了新平台，也为通过掺杂策略设计高性能纳米酶提供了新思路．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260095.

参　考　文　献

[1] Hou L. M., Hu X. L., Pang W. Y., Cao R. Y., Wang W. X., Liu X. Y., Tang Y. W., *Talanta*, **2025**, *296*, 128444
[2] Shen Z., Xu D. Y., Wang G. X., Geng L. J., Xu R., Wang G. J., Guo Y. M., Sun X., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *440*, 129707
[3] Li H. Y., Zhao S. X., Wang Z. X., Li F., *Small*, **2023**, *19*(14), 2206465
[4] Wani A. A., Dar A. A., Jan I., Sofi K. A., Sofi J. A., Dar I. H., *J. Sci. Food*, **2019**, *99*(7), 3687—3692
[5] Abbaspour M., Farajzadeh M. A., Sorouraddin S. M., Mohebbi A., *Anal. Methods*, **2019**, *11*(31), 4022—4033
[6] Azzouz A., Colón L. P., Hejji L., Ballesteros E., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, *412*(11), 2621—2631
[7] Fu J. Y., An X. S., Yao Y., Guo Y. M., Sun X., *Sens. Actuators B*, **2019**, *287*, 503—509
[8] Esen C., Czulak J., Cowen T., Piletska E., Piletsky S. A., *Anal. Chem.*, **2018**, *91*(1), 958—964
[9] Alex A. V., Mukherjee A., *Microchem. J.*, **2021**, *161*, 105779
[10] Xu Y. S., Liu J., Zhang T., Zhao Y. Y., Tian H., Nan T. G., Yuan Y., *Chin. J. Exper. Tradit. Med. Formu.*, **2024**, *30*(4), 12—20(许源升, 刘姣, 张恬, 赵玉洋, 田慧, 南铁贵, 袁媛. 中国实验方剂学杂志, **2024**, *30*(4), 12—20)
[11] Ning Y. P., Sun Y., Yang X., Li Y. P., Han A. J., Wang B. Q., Liu J. F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(22), 26263—26272
[12] Yang Q., Mao Y. Y., Liu Q., He W. W., *Rare Met.*, **2023**, *42*(9), 2928—2948
[13] Yang L., *Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Property of MOFs Based on 4,4′,4″-Tricarboxytriphenylamine*, Northwest University, Xi′an, **2016**(杨璐. 4,4′,4″-三甲酸三苯胺基MOFs的合成、结构及发光性能, 西安: 西北大学, **2016**)
[14] Xiao J. X., Shi F., Zhang Y., Peng M. Y., Xu J. M., Li J., Chen Z., Yang Z. J., *Chem. Commun.*, **2024**, *60*(8), 996—999
[15] Shu H. C., Chung S. W., *J. Chin. Chem. Soc.*, **2017**, *64*(12), 1460—1466
[16] Sun L., Hou C. Q., Wei N., Tan Y. F., Liang Q. W., Feng J. G., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *478*, 147294
[17] Wu S., Li D., Wang J., Zhao Y., Dong S., Wang X., *Sens. Actuators B*, **2017**, *238*, 427—433
[18] Kaur R., Rana S., Lalit K., Singh P., Kaur K., *Biosens. Bioelectron*, **2020**, *167*, 112486
[19] Fahimi-Kashani N., Hormozi-Nezhad M.R., *Sens. Actuators B*, **2020**, *322*, 128580
[20] Gao N., He C., Ma M., Cai Z., Zhou Y., Chang G., Wang X., He Y., *Anal. Chim Acta*, **2019**, *1072*, 25—34
[21] Zhang F., Liu Y., Ma P., Tao S., Sun Y., Wang X., Song D., *Talanta*, **2019**, *204*, 13—19
[22] Cui H. F., Wu W. W., Li M. M., Song X. J., Lv Y. X., Zhang T. T., *Biosens. Bioelectron*, **2018**, *99*, 223—229
[23] Yan X., Li H., Yan Y., Su X., *Food Chem.*, **2015**, *173*, 179—184
[24] Luo L. P., Huang L. J., Liu X. N., Zhang W. T., Yao X. L., Dou L. N., Zhang X., Nian Y., Sun J., Wang J. L., **2019**, *58*(17), 11382—11388
[25] Zhao J., *Enzyme-Like Activity of Iron/Cobalt-Based Nanomaterials and Thier Bioanalytical Application*, Southwest University, Chongqing, **2019**(赵佳. 基于铁钴的纳米材料模拟酶特性及其生物分析应用探究, 重庆: 西南大学, **2019**)
[26] Dang X. M., Zhao H. M., *Talanta*, **2020**, *210*, 120678
[27] Feng Y. Y., Hu P., Wang M., Sun X. B., Pan W., Wang J. P., *Microchim. Acta.*, **2023**, *190*(11), 437
[28] Huang L. J., Sun D. W., Pu H. B., Wei Q. Y., Luo L. P., Wang J. L., *Sens. Actuators B*, **2019**, *290*, 573—580
[29] Jiang J. F., Deng K. Q., Duan R., An C., Dao F. L., Huang J. L., *Food Chem.*, **2025**, *473*, 143090

(Ed.: H, K, M)