2026 年 10 月 色 谱 Vol.44 No.10
October 2026 Chinese Journal of Chromatography 1175~1189

专论与综述

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2025.12010

磁性微孔有机网络材料在磁固相萃取中的研究进展

王金爽， 杨成雄*
（山东第一医科大学药学院(药物研究所)，山东 济南 250117）

摘要：磁性微孔有机网络材料(MMONs)是一类新型磁固相萃取(MSPE)吸附剂，它融合了微孔有机网络材料(MONs)和磁性纳米颗粒的独特性能，具有结构可设计、合成简便、结构丰富、比表面积大和稳定性好等优点，在样品前处理领域受到广泛关注。本文系统综述了 MMONs 及其复合物的合成方法与功能化策略，详细探讨了磁固相萃取在药物、农药、内分泌干扰物、霉菌毒素、食品添加剂、全氟及多氟烷基物质等各类有机污染物中的应用，并阐述了 MMONs 与分析物之间的萃取机理。最后，对 MMONs 面临的挑战与发展前景进行了展望。本综述有助于深化科研人员对基于 MMONs 的 MSPE 方法用于富集和检测各类有机污染物的认识，并为 MMONs 的合成与应用提供一定参考。

关键词：磁性微孔有机网络；磁固相萃取；样品前处理；有机污染物
中图分类号：O658 **文献标识码**：A

Research progress of magnetic microporous organic networks in magnetic solid-phase extraction

WANG Jinshuang, YANG Chengxiong*
(*School of Pharmaceutical Sciences & Institute of Materia Medica, Shandong First Medical University, Jinan 250117, China*)

Abstract: Recently, magnetic microporous organic networks (MMONs) have emerged as a novel class of adsorbents in magnetic solid-phase extraction (MSPE). By integrating the unique properties of microporous organic networks (MONs) and magnetic nanoparticles, MMONs exhibit advantages such as designable structures, facile synthesis, diverse architectures, high specific surface area, and excellent stability, garnering widespread attention in the field of sample pretreatment. The current strategies for preparing MMONs mainly include *in-situ* growth, post-synthetic modification (PSM), and composite preparation. Among these, the *in-situ* growth method can be further categorized into direct *in-situ* growth, indirect *in-situ* growth, and co-doping methods. The direct *in-situ* growth method is straightforward to operate, enabling the construction of MMONs with well-defined core-shell structures. It also allows flexible control over the functionality and shell thickness of MMONs by adjusting the type and concentration of monomers, making it the most commonly used preparation method for MMONs. In contrast, the indirect *in-situ* growth method involves the introduction of an intermediate bridging layer, which complicates the synthesis process. However, the intermediate coating layer and the MONs shell can work synergistically to enhance the extraction efficiency of MMONs for targets. Although PSM requires additional reaction steps and poses challenges in controlling the modification rate and distribution of functional groups, it increases the variety and quantity of modifying groups and molecules, thereby expanding the application range

收稿日期：2025-12-12
* **通信联系人**.E-mail：yangchengxiong@sdfmu.edu.cn.
基金项目：国家自然科学基金(22174071).
Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22174071).

of MMONs in MSPE. Furthermore, MMON composites can integrate the respective advantages of both MMONs and polymers, further broadening the applicability of MMONs. Therefore, each of the three methods mentioned above has its own advantages and disadvantages. Researchers can select the appropriate synthesis method based on the specific requirements of MSPE to prepare the desired MMONs. This review also provides a detailed discussion on the applications of MMONs in the MSPE of various organic pollutants, including pharmaceuticals, pesticides, endocrine-disrupting chemicals, mycotoxins, food additives, and per- and polyfluoroalkyl substances, and elucidates the extraction mechanisms (e.g. hydrophobic interaction, π-π stacking, electrostatic attraction, hydrogen-bonding interaction, ion pair interaction, fluorine-fluorine interaction, and π-CF interaction) between MMONs and analytes. In response to the current challenges of MMONs, future research should focus on the following areas: (1) Designing and expanding low-cost functional monomers to enrich the variety and quantity of existing functional monomers, providing other effective PSM methods for synthesizing functionalized MMONs, and introducing other functional composites to prepare MMON composites. (2) Developing target-oriented structural design or functionalization strategies to construct functionalized MMONs, with the aim of improving their selectivity toward specific targets. (3) Advancing other advanced characterization and mechanism investigation techniques to understand the extraction mechanisms of MMONs and guide their structural design or functionalization. In summary, this review aims to deepen the understanding of MMONs-based MSPE methods in the enrichment and detection of various organic pollutants, while offering guidance for the synthesis and application of MMONs.

Keywords: magnetic microporous organic network (MMON); magnetic solid-phase extraction (MSPE); sample pretreatment; organic pollutant

微孔有机网络材料(MONs)是一类通过炔代芳烃与卤代芳烃之间的 Sonogashira-Hagihara 偶联反应合成的新型多孔材料[1-5]。因其结构可设计、合成简便、种类多样、比表面积大、溶剂和热稳定性好,以及孔隙和功能可调等特点[6,7],近年来 MONs 在污染物去除[8-13]、样品前处理[14-16]、色谱分离[17-23]等领域受到广泛关注。此外,MONs 易与其他基质材料复合,可通过原位生长法、后修饰法(PSM)和制备复合物法等便捷地将其修饰于磁性纳米颗粒(MNPs)表面,从而制备磁性 MONs(MMONs)[24-26]。MMONs 结合了 MNPs 的易分离特性与 MONs 优异的吸附性能,在磁固相萃取(MSPE)中日益受到重视。自 2018 年 Li 课题组[27]报道将 MMONs 用于 MSPE 以来,科研人员设计并合成了一系列功能化 MMONs,并将其应用于富集和检测水体、土壤、食品和生物样品等复杂基质中的各类有机污染物,如农药、抗生素、非甾体抗炎药物(NSAIDs)、抗癫痫药、雌激素、内分泌干扰物(EDCs)、多环芳烃(PAHs)、植物生长调节剂(PGRs)、生物毒素、食品添加剂以及全氟和多氟烷基物质(PFASs)等。鉴于 MMONs 在 MSPE 领域的快速发展,对其研究进展进行总结和评述十分必要。然而,目前仍缺乏系统评述 MMONs 在 MSPE 中研究进展的综述。虽然 2023 年余涛等[28]发表了相关的综述,但由于当时 MMONs 在 MSPE 中的应用仍处于起步阶段,文中有关 MMONs 的制备方法和类型及其 MSPE 应用等内容叙述较少。

为此,本综述系统总结了 MMONs 在 MSPE 中的最新进展与应用,介绍了 MMONs 的制备方法、策略与分类,阐述了其作为高效吸附剂在环境、食品及生物样品中的 MSPE 应用,并对其面临的挑战与前景进行了展望。

引用本文:王金爽,杨成雄. 磁性微孔有机网络材料在磁固相萃取中的研究进展. 色谱,2026,44(10):1175-1189.
WANG Jinshuang, YANG Chengxiong. Research progress of magnetic microporous organic networks in magnetic solid-phase extraction. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(10): 1175-1189.

1　MMONs 制备方法和分类

根据 MMONs 功能、形貌及应用需求,目前用于制备 MMONs 的方法主要包括原位生长法、PSM 和制备复合物法 3 种(图 1)。其中原位生长法又可分为直接原位生长法、间接原位生长法和共掺杂法。此外,鉴于 MMONs 的组成与功能基团种类,MMONs 又可分为未功能化 MMONs、功能化 MMONs 和 MMONs 复合物。未功能化 MMONs 仅包含 MNPs 和 MONs 两种组分,通过将不含官能团的 MONs 负载于 MNPs 上制备而成。而功能化 MMONs 同样包含 MNPs 和 MONs 两部分,但功能化 MMONs 是通过使用功能单体原位生长合成、功能小分子掺杂或 PSM 获得。MMONs 复合物则包含 MNPs、MONs 以及其他组分(如其他多孔材料与聚合物等)。

1.1　原位生长法

原位生长法是制备 MMONs 最常用的方法。该方法以 MNPs 为模板与磁核,通过直接、间接或共掺杂的方式将 MONs 负载于 MNPs 表面制备 MMONs[14]。直接与间接原位生长法的区别在于是否引入中间包覆层,常用的包覆层包括硅烷化试剂如正硅酸乙酯、丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)或聚多巴胺(PDA)等[16,27],而共掺杂法则是在直接原位生长法的基础上除了加入必须的炔基和卤代单体之外,还需要加入另一功能性炔代或卤代小分子。

直接原位生长法如其名所示,是将 MON 有机单体直接聚合于 MNPs 表面获得 MMONs。例如,Ali 等[29]以四(4-溴苯基)甲烷(TBPT)和 4,4′-二乙炔基联苯(TEB)为单体采用直接原位生长法合成了 Fe_3O_4@MON-TBPT-TEB。该吸附剂具有丰富的 π-π 和疏水相互作用位点,在 25 ℃下对 2,4,6-三氯酚(TCP)的吸附量高达 440 mg/g。建立了其 MSPE-HPLC-UV 检测 TCP 方法,检出限为 0.03 μg/L,定量限为 0.11 μg/L,线性范围为 1~1 000 μg/L,揭示了 MMONs 材料在 MSPE 领域良好的应用潜力。

上述 MMONs 由未功能化的 TBPT 和 TEB 单体构建,具有丰富的共轭芳香结构和超疏水性,能为芳香族及疏水性目标物提供较强的 π-π 与疏水作用力,但对极性环境污染物的富集性能仍有很大的提升空间。因此,非常有必要在 MON 骨架中引入额外的极性官能团或其他基质,以提高其选择性及灵敏度,拓展其适用范围,尤其是极性目标物。因此,选择含有功能基团的单体通过直接原位生长法可以构建含有单一或多个官能团的功能化 MMONs。该方法的优势在于功能化基团密度高、分布均匀且合成简便。目前,已报道的官能团包括氨基、羟基、羧基、磺酸基、酰氨基、氟原子、三嗪环、环糊精(CD)和离子液体(IL)等。例如,Du 等[14]通过直接原位生长法制备了具有均匀核-壳结构的磁性氨基功能化 MON(Fe_3O_4@MON-NH_2)(图 1a-Ⅰ)。将 Fe_3O_4、催化剂 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 和 CuI 与溶剂三乙胺和甲苯混合,再加入单体四(4-乙炔基苯基)甲烷(TEPM)和 2,5-二溴苯胺,在 90 ℃下反应 5 h 得最终产物。随后,对比了 Fe_3O_4、Fe_3O_4@MON 和 Fe_3O_4@MON-NH_2 对极性 EDCs 的萃取性能。Fe_3O_4 对 4 种 EDCs 的富集因子为 12~23,Fe_3O_4@MON 的为 125~138,而引入 -NH_2 后,Fe_3O_4@MON 的富集因子继续增至 172~197,证明了在 MONs 骨架中引入合适的官能团能显著提升其富集和萃取性能。除了以磁性 Fe_3O_4 为核外,本课题组还以 2,5-二溴苯-1,4-二胺为功能单体,以磁性 Co 与 N 掺杂多孔碳(Co@NC)为核合成了一种新颖的氨基 MMONs(Co@NC-MON-2NH_2)用于 MSPE 果蔬中的 PGRs[15]。氨基的修饰有效增加了 Co@NC-MON-2NH_2 的氢键结合位点,从而提升了对极性 PGRs 的富集性能。同时,该方法还可拓展至含有不同氨基的 MMONs 如 Co@NC-MON 和 Co@NC-MON-NH_2 的合成,具有良好的普适性。值得注意的是,含有钴元素的 ZIF-67 经煅烧所得的 Co@NC 不仅可作为磁分离核和 MON-2NH_2 生长的载体,其结构中所含的多孔石墨碳可进一步提升对 PGRs 的萃取效率,为功能化 MMONs 的制备提供了新的载体和介质。

除了氨基以外,通过选择氟功能化的单体也能引入特异性的 F-F 和 C-F$\cdots\pi$ 结合位点,从而提高 MMONs 对含氟目标物的选择性和富集效率。为此,本课题组以 1,4-二溴四氟苯为氟化单体通过简便的直接原位生长法合成了一种新型的 Fe_3O_4@FMON 吸附剂,用于萃取苯甲酰脲类杀虫剂(BUs)[30]。由于大量氟原子的引入,Fe_3O_4@FMON 对含氟 BUs 具有优异的选择性,其萃取效率远高于其他不含氟的目标物(香兰素类、双酚类、OH-PAHs 等)。

将 CD 单体直接引入 MONs 骨架是构建功能化 MMONs 的另一途径。同时,CD 单体的疏水内腔与亲水外层可进一步增加 MMONs 的功能位点,

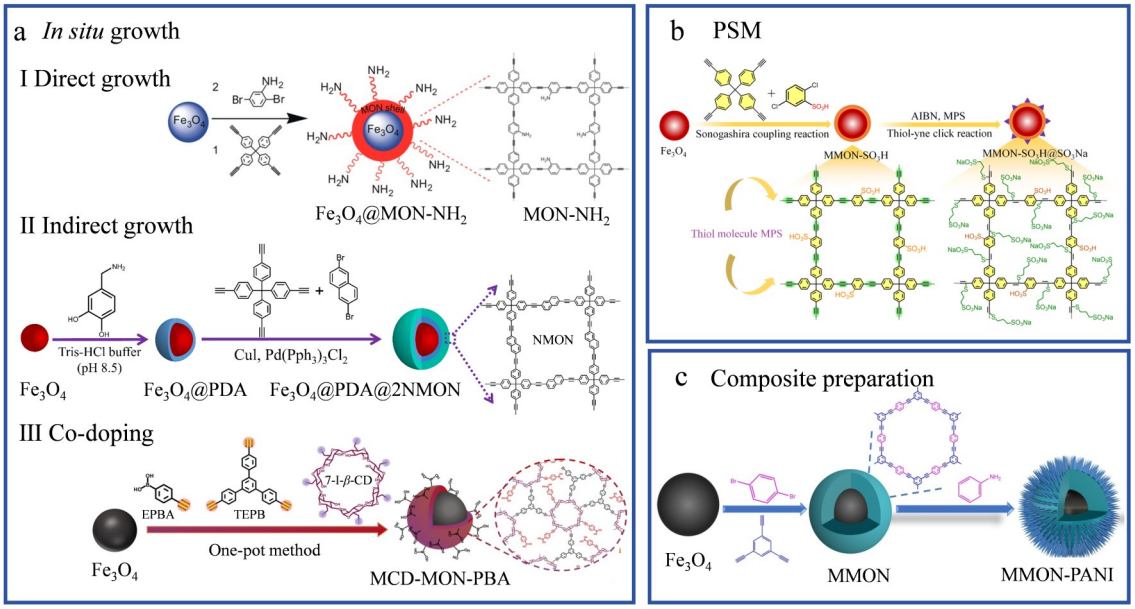


图 1 MMONs 制备方法示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of preparation methods for magnetic microporous organic networks (MMONs)

PSM: post-synthetic modification.

为极性分析物提供额外的氢键作用与主客体相互作用位点，赋予 MMONs 独特性质，可有效拓展 MMONs 的应用范围。例如，本课题组系统研究了直接原位生长法合成多种新型 CD 基 MMONs (Fe_3O_4@CD-MONs)[31,32]，并通过优化单体拓扑结构、单体浓度和反应溶剂种类实现了对其形貌与壳层厚度的调控。结果发现，选择线性芳香炔单体有利于形成片状 CD-MMONs，而选用非线性芳香炔则易形成核-壳结构的 Fe_3O_4@CD-MON。此外，通过调控合成核-壳结构的 Fe_3O_4@CD-MON 条件，可以将单体消耗量减少至片状 CD-MMONs 的 1/10，在保障萃取效率的同时可大大降低 Fe_3O_4@CD-MON 的合成成本。

上述研究表明在 MMONs 结构中引入适当的官能团可有效增加其萃取性能，但仅选用了含单一官能团如-NH_2、-F 及 CD 等的单体，其萃取性能仍有待进一步提升。为实现这一目标，研究人员将多种官能团同时引入 MONs 骨架以提供更多的协同作用位点。例如，Li 等[24]以同时含有-NH_2 与-SO_3H 2 种官能团的 2,5-二氯苯胺磺酸为单体，通过直接原位生长法合成了一种新型的两性离子 MMONs (MMON-SO_3H-NH_2)。所得吸附剂具有高比表面积 (359.5 m^2/g)、快速磁响应性(39.43 emu/g)、良好稳定性(重复使用次数>20 次)和多重结合位点(芳环、-SO_3H 和-NH_2)，可实现对两性离子型抗生素的高效萃取。MMON-SO_3H-NH_2 结构中由于同时引入了-NH_2 和-SO_3H 2 种官能团，其萃取回收率高于单一功能化的 MMONs(MMON-SO_3H 和 MMON-NH_2)，证明了多功能化是提升 MMONs 萃取性能的有效方法。近期，Li 等[33]还报道了直接原位生长法合成另一新型功能化 MMON(MMON-COOH-2CONH)，由于一个单体结构中含有一个-COOH 和两个-CONH 基团，对头孢菌素类(CEFs)具有优异的萃取效果，其富集倍数高达 93.9~99.4，接近于理论上的最大值 100，最终成功用于检测山羊、牛和骆驼奶粉样品中的 CEFs。

与直接原位生长法不同，间接原位生长法需先使用包覆剂对 MNPs 进行修饰，再将 MON 负载于 MNPs 表面。例如，Lei 等[27]通过该方法制备了 Fe_3O_4@MON。首先通过 Fe_3O_4@SiO_2 与 GLYMO 的硅烷化反应得到 Fe_3O_4@SiO_2-GLYMO，再通过缩合反应将炔基单体氨基苯乙炔(APE)引入合成 Fe_3O_4@SiO_2-APE，最后加入 1,3,5-三溴苯与 1,3,5-三乙炔基苯(TBE)单体获得最终产物 Fe_3O_4@MON。该方法不仅能精确实现 MONs 在 MNPs 上的原位聚合，还可赋予 MMONs 优异的溶剂和热稳定性。2021 年，He 等[16]以 PDA 为包覆剂，通过间接原位生长法制备了 Fe_3O_4@PDA@NMON(图 1a-Ⅱ)。PDA 包覆层的引入不仅能有效防止 Fe_3O_4 团聚和氧化，还可通过结构中的苯环、-OH 和-NH_2 协同提

升 Fe_3O_4@PDA@NMON 对羟基 PAHs（OH-PAHs）和对硝基苯酚的萃取性能。

共掺杂法则是为了解决现有 MONs 合成单体种类和数量有限以及单体价格昂贵的问题，在直接原位生长法的基础上加入另一功能炔基或卤代小分子合成功能化 MMONs 的方法。例如，Xu 等[34]以七（6-碘-6-脱氧）-β-CD（7-I-β-CD）和 1，3，5-三（4-乙炔基苯基）苯（TEPB）为单体，以含有硼酸基团的（4-乙炔基苯基）硼酸（EPBA）为炔基小分子，首次采用一锅共掺杂法合成了苯硼酸（PBA）功能化的 MMONs（$[PBA]_{3/4}$-MCD-MON-0.04）（图 1a-Ⅲ）。作者详细研究了 TEPB 与 EPBA 掺杂比例和单体浓度对其形貌、壳层厚度、性能及萃取效率的影响，为合成新型功能化 MMONs 提供了新策略。除了炔基小分子外，卤代小分子也可用于掺杂合成功能化 MMONs。最近，Li 等[35]采用该掺杂策略，以溴化离子液体 2-溴乙基三甲基溴化铵作为功能分子，与 TEPM 和 1，4-二溴苯发生原位偶联反应成功合成了 IL-MMONs。该材料由于在结构上引入了季铵型 IL，显著增强了其亲水性，并能在较宽的 pH 范围内保持正电性，从而大大增加了对强极性苯氧羧酸类除草剂（PCAs）的亲和力。同时，通过调节 IL 掺杂比例可对其萃取性能进行调控。上述结果表明，通过调控嵌入 MONs 骨架的炔基或卤代小分子的类型与比例，能够精确调控其表面电荷特性，进而改善材料富集极性分子的能力，充分体现了 MMONs 在结构与功能设计方面的高度可调性与可设计性。

1.2　后修饰法

上述研究表明，原位生长法简便、高效，且作用位点与官能团能均匀分布于 MMONs 骨架中。此外，可根据分析物的结构特征精确设计 MMONs，是目前最常用的 MMONs 合成方法。然而，功能单体种类和数量的有限性在一定程度上限制了其适用性。为解决这一问题，PSM 应运而生。与原位生长法不同，PSM 则需先合成 MMONs，再通过共价反应将官能团或功能分子引入 MMONs 骨架中。常用的化学反应包括巯基-炔“点击”反应、酰胺化反应与 Menschutkin（门舒特金）反应。

由于 MONs 骨架中富含炔基，巯基-炔“点击”PSM 策略成为制备多功能 MMONs 的首选和有效方法。2021 年，He 等[26]根据苯并咪唑类杀菌剂（BZDs）结构中含有苯环、咪唑环和酰基氨基的特点，报道了巯基-炔“点击”反应 PSM 合成富含磺酸基 MMONs（MMON-SO_3H@SO_3Na）的研究（图 1b）。由于通过单体和 PSM 在 MMON 结构中引入了大量的磺酸基团，所得吸附剂表现出优异的亲水性，在水溶液中具有良好的分散性，可在 MSPE 过程中与 BZDs 充分接触。同时，该吸附剂可为极性 BZDs 提供丰富的静电吸引、离子交换、π-π 作用及氢键位点，协同提升萃取性能。此外，Xu 等[36]通过巯基-炔“点击”反应将 PBA 引入 CD-MON 骨架中，制备了 PBA 功能化的 CD-MMON（Fe_3O_4@CD-MON-PBA）。引入的 PBA 分子增强了 Fe_3O_4@CD-MON 的亲水性，并提供了特异性的 B-N 配位结合位点，实现了含氮目标物的选择性萃取。上述结果表明，通过巯基-炔“点击”PSM 策略引入官能团或功能分子，可便捷地制备功能化 MMONs，利于其在 MSPE 中的应用。

酰胺化反应（亦称 *N*-酰化反应）指胺与酰基化合物在特定条件下发生的反应，如通过小分子缩合（如芳胺与羧酸或酰氯的缩合）形成酰胺化合物。此类反应也可用于 PSM 制备功能化 MMONs。例如，Zhang 课题组[37]以 Fe_3O_4、TBE 和 2，5-二溴苯胺为原料，采用直接原位生长法先合成了 Fe_3O_4@MON-NH_2，再在 N_2 保护条件下通过 *N*-酰化反应将多氟烷基酰氯链接枝到氨基功能化的 Fe_3O_4@MON-NH_2 上，制备了富含氟原子的新型磁性吸附剂 Fe_3O_4@MON-NH_2@F_7。该萃取剂具有高比表面积、良好疏水性及丰富氟基团，能通过静电吸引、疏水作用、F-F 相互作用、π-CF 作用及氢键作用实现对 PFAS 的高效、高选择性萃取。基于相似思路，Cui 等[38]通过芳胺与羧基的缩合反应，制备了一种对氟喹诺酮类抗生素（FQs）具有优异吸附性能的羧甲基 CD 修饰的磁性氨基 MONs（Fe_3O_4@MON-NH_2@CM-β-CD）。

门舒特金反应是一种叔胺与卤代烃发生亲核取代形成季铵盐的经典反应，为构建功能化 MMONs 提供了另一 PSM 途径。例如，Ge 等[39]以 2，5-二溴嘧啶为构筑单元合成了含三嗪单元的中性 MONs，随后通过碘甲烷对嘧啶进行 PSM 季铵化，最终获得阳离子型 MMONs。该 PSM 过程不仅在 MONs 骨架中形成了季铵基团，还有效地引入了介孔通道。凭借其分级微-介孔结构、阳离子骨架及 π 共轭主链，该 MMONs 表现出对喹诺酮类抗生素（QAs）优异的吸附性能和可重复使用性。基于此，发展了复杂样品中基于该萃取剂的 MSPE-HPLC-

MS/MS 检测方法，并通过吸附实验、密度泛函理论计算及系统材料表征，深入探究了其吸附机理。与此同时，Kuo 课题组[40]通过碘甲烷与苄基 MON 前体间的门舒特金 PSM 反应，制备了阳离子型 MMONs 材料。相较于母体 MONs，所制备的吸附剂对金黄色葡萄球菌展现出显著增强的杀菌活性，凸显了修饰后的季铵基团在抗菌中的关键作用。最近，Xia 等[41]报道了一种改进型 PSM 方法用于合成季铵 MMONs（Fe_3O_4@N-CMP）。以 TBE 与 1，4-二溴-2，5-双（溴乙基）苯为构筑单元，以 Fe_3O_4 为磁核，通过 Sonogashira-Hagihara 偶联合成 Fe_3O_4@N-CMP。在 Fe_3O_4@N-CMP 合成过程中，三乙胺不仅作为反应溶剂，也可作为功能分子与苄基溴发生季铵化反应将季铵基团引入 MON 骨架中，赋予最终产物季铵特性。多种表征手段证实了 Fe_3O_4@N-CMP 的成功合成与季铵化。所合成的吸附剂具有高比表面积、良好的化学稳定性、丰富的离子基团及较强的新烟碱类杀虫剂（NEOs）吸附亲和力。

上述研究表明，巯基-炔“点击”PSM 反应高效且特异性强，但通常需要加热、惰性气体保护及较长反应时间。相比之下，酰胺化反应和季铵化反应的条件较温和便捷。然而，目前季铵化与酰胺化反应仍受限于 MONs 骨架中存在的特定基团。因此，探索并设计更多的 PSM 反应用于制备功能化 MMONs 对拓展其 MSPE 应用至关重要。

1.3 制备复合物法

MMONs 复合物由 MMONs 与其他聚合物结合形成，能综合 MMONs 与聚合物各自的优点，提升其对目标物的富集效率，是构建功能化 MMONs 的另一有效途径。目前用于制备 MMONs 复合物的聚合物包括富含氨基的水溶性聚乙烯亚胺（PEI）与聚苯胺（PANI）。2021 年，本课题组[42]报道通过将 PEI_{600} 包覆于磁性 Fe_3O_4@MON 表面，制备了 PEI_{600} 修饰的 MMONs 复合物（Fe_3O_4@MON-PEI_{600}）。详细考察了 PEI 相对分子质量（600、1 800 和 10 000）和浓度对其萃取性能的影响。PEI 的修饰不仅增强了 Fe_3O_4@MON-PEI_{600} 的极性与分散性，还因结构中含有丰富的氢键与静电吸引位点提升了对 NSAIDs 的萃取效率。近期，我们还合成了一种新型 PANI 包覆的 MMONs（MMON-PANI）用于 MSPE 和检测鸡肉、牛肉和猪肉样品中的 NSAIDs[43]（图 1c）。该吸附剂融合了 Fe_3O_4、MON 与 PANI 各自的优势，可提供高比表面积、快速磁响应、良好稳定性及多重结合位点，证明了在 MMON 结构中掺入 PANI 是提高 NSAIDs 富集效率的有效途径，为合成功能化 MMONs 复合物及促进其样品前处理应用提供了新的策略。上述两种制备功能化 MMONs 复合物的策略还表现出合成条件温和与可重复使用性好的优点，有望拓展 MMON 复合物在 MSPE 中的应用。

综上所述，直接原位生长法操作简便，能构建形貌规整的核-壳结构 MMONs，且可通过调节单体种类和浓度灵活调控 MMONs 的功能和壳层厚度，是目前最常用的 MMONs 制备方法。相比之下，间接原位生长法因需引入中间桥连层而导致合成过程更为复杂，但中间包覆层与 MONs 壳层可协同提升 MMONs 对目标物的萃取效率。但是，原位生长法可用单体数量和种类有限，导致其应用受限。然而，该限制可以通过 PSM 解决。虽然 PSM 需要额外的反应步骤，且修饰率和功能基团的分布难以调控，但它增加了修饰基团和分子的数量以及应用范围。此外，MMONs 复合物能整合 MMONs 与聚合物各自的优点，可进一步拓宽 MMONs 的适用范围。因此，上述 3 种方法各有利弊，研究者可根据 MSPE 的具体需求选择合适的合成方法制备目标 MMONs。

2 MMONs 的 MSPE 应用

2018 年，Li 课题组[27]报道了利用磁性 Fe_3O_4@MON 磁固相萃取果蔬中 6 种杀菌剂。该材料通过疏水作用与 π-π 相互作用实现了痕量杀菌剂的快速分离、回收与富集。所建立的方法检出限低（0.27~3.1 μg/L）、线性范围宽（0.001~20 μg/L），并能有效减少基质干扰，保证结果准确性。随后，人们设计并合成了一系列不同功能化的 MMONs，并成功用于食品、环境及生物样品中各类痕量农药、药物、EDCs、真菌毒素、PFASs 及其他污染物的高效富集与检测（表 1）。

2.1 农药

除草剂、杀菌剂、杀虫剂等农药的过度或非法使用导致严重的环境污染与食品安全问题，开发简便、快速、可靠且灵敏度高的检测技术，用于分析复杂食品与环境样品中的痕量农药残留具有重要意义。

BZDs 如奥芬达唑和噻苯达唑，是广泛应用于农产品采收前后预防真菌病害的农药，其残留对人

表 1　基于 MMONs 的磁固相萃取在有机污染物检测中的应用

Table 1　Applications of MSPE based on MMONs in the detection of organic pollutants

MMON	Analytes	Linear range/(μg/L)	LODs/(μg/L)	EFs	Ref.
Fe_3O_4@MON-NH_2	EDCs	0.05–1000	0.015–0.03	172–197	[14]
Co@NC-MON-2NH_2	EDCs	0.03–500	0.009–0.15	151–196	[15]
Fe_3O_4@PDA@NMON	EDCs	0.18–500	0.055–0.09	92.6–98.4	[16]
MMON-SO_3H-NH_2	drugs	0.15–1000	0.05–4.5	82.1–99.6	[24]
EDA-Fe_3O_4@OH-COOH-MON-TEPT	pesticides	0.001–0.75	0.00003–0.00022	94.8–103.5	[25]
MMON-SO_3H@SO_3Na	pesticides	0.1–500	0.03–0.09	97.8–99.7	[26]
Fe_3O_4@MON	pesticides	0.001–20	0.27–3.1	–	[27]
Fe_3O_4@MON-TBPM-DEBP	EDCs	1–100	0.03–0.4	80.4–98.8	[29]
Fe_3O_4@FMON	pesticides	0.10–1000	0.01–0.02	85.6–98.0	[30]
MCD-MON	EDCs	2.0–1000	0.6–1.0	87.9–98.0	[31]
Fe_3O_4@CD-MON	EDCs	2.0–400	0.5–1.0	183–198	[32]
MMON-COOH-2CONH	drugs	3–10000	1–3	93.9–99.4	[33]
$[PBA]_{3/4}$-MCD-MON-0.04	pesticides	0.2–500	0.05–0.5	92.5–96.1	[34]
0.25 IL-MMON	pesticides	1.0–1000	0.3–1.3	94.6–99.9	[35]
Fe_3O_4@CD-MON-PBA	drugs	0.5–1000	0.1–0.5	92.3–98.0	[36]
Fe_3O_4@MON-NH_2@F_7	PFAS	0.002–2	0.00054–0.00147	–	[37]
Fe_3O_4@MON-NH_2@CM-β-CD	drugs	20–1000	1.4–2.3	–	[38]
iMMONs	drugs	0.0005–0.2	0.00002–0.000128	500	[39]
Pyr-T-DPM Me CMP	–	–	–	–	[40]
Fe_3O_4@N-CMP	pesticides	0.1–200	0.3–0.5	–	[41]
Fe_3O_4@MON-PEI_{600}	drugs	0.14–400	0.042–0.149	97.0–98.2	[42]
MMON-PANI	drugs	0.2–1000	0.07–1.7	98.6–99.9	[43]
FMMON	pesticides	0.1–1000	0.03–0.05	96.2–99.7	[44]
MMON-2OH	pesticides	–	0.00003–0.0006	–	[45]
MMON-DBB-2	EDCs	4–400	1.0–3.6	98.8–99.2	[46]
MMON-B	EDCs	0.50–1200	0.10–0.15	432–482	[47]
MMON-SO_2NH_2	EDCs	1–1000	0.3–1.0	80.3–85.6	[48]
Fe_3O_4@UiO-66-NH_2@MON	mycotoxins	1–500	0.15–0.87	–	[49]
Fe_3O_4@MON-NH_2-SO_3H	mycotoxins	10–5000	–	–	[50]
Fe_3O_4@MON-NH_2-OH	mycotoxins	5–2500	1.4–35	95	[51]

LODs: limits of detection; EFs: enrichment factors; EDCs: endocrine-disrupting chemicals; PFAS: per- and polyfluoroalkyl substance.

类健康构成潜在风险。本课题组通过含磺酸基单体与巯基-炔“点击”PSM 相结合,以 3-巯基-1-丙磺酸钠为修饰剂,合成了一种新型的富含磺酸基的萃取剂 MMON-SO_3H@SO_3Na,用于复杂食品基质中 BZDs 的高效 MSPE 与 HPLC 检测[26]。基于预设的针对 BZDs 的多重离子交换、氢键及 π-π 作用位点,所开发的基于 MMON-SO_3H@SO_3Na 的 MSPE-HPLC 方法具有检出限低(0.03~0.09 μg/L)、线性范围宽(0.1~500 μg/L)、富集因子高(97.8~99.7)及精密度好(RSD,0.8%~4.8%)等优点,成功用于黄瓜、西红柿和梨样品中 BZDs 的检测。为了证明 MON 骨架和磺酸基团的作用,作者比较了 Fe_3O_4、MMON、MMON-SO_3H 和 MMON-SO_3H@SO_3Na 4 种萃取剂的富集因子。其中未经功能化的 Fe_3O_4 仅为 13.8~28.2,经表面修饰 MON 后,MMON 对 BZDs 的富集因子提升至 70.7~77.5,证明了 MON 骨架提供的 π-π 作用位点在萃取过程中占主导作用。而 MMON-SO_3H 对 BZDs 的富集因子为 76.4~82.9,证明了磺酸基团对提升 BZDs 萃取效率的积极作用。进一步经过 PSM 引入磺酸基团,MMON-SO_3H@SO_3Na 对 BZDs 富集因子继续提升至 97.8~99.7,充分证明了磺酸基团对提升 BZDs 萃取效率的协同作用。该工作为构建多功能 MMONs 以及富集复杂基质中痕量 BZDs 提供了新的 PSM 策略。

NEOs 因其高效、低剂量、广谱杀虫及低成本等优点而广泛用于害虫防治。然而，NEOs 水溶性好，在自然地表水中可快速扩散，并在食品样品中残留，对人类健康构成风险。Xia 等[41]报道了一种季铵基团功能化的 MMONs（Fe_3O_4@N-CMP），所发展的策略通过巧妙选取同时含溴代芳烃与苄溴结构的功能单体，在 Sonogashira-Hagihara 偶联反应过程中，同步完成三乙胺与苄溴位点间的季铵化反应，从而将正电性的季铵基团直接、稳定地锚定在 MONs 骨架中。得益于大的比表面积、丰富的 π-π 堆积、路易斯酸碱作用及静电相互作用位点，Fe_3O_4@N-CMP 对 NEOs 表现出高吸附容量与萃取效率。该材料也表现出优异的可重复使用性，经过 10 次萃取-解吸循环后其回收率仍可保持 95% 以上。最终，所建立的样品前处理方法成功用于自来水、雨水及湖水样品中 NEOs 的检测分析，加标回收率为 70.4%~122.7%。

BUs 通过干扰几丁质合成导致害虫死亡或不育，其结构具有苯甲酰基团与高氟含量等特征。为此，本课题组[30]选用含氟功能单体，采用直接原位生长法在磁性 Fe_3O_4 表面一步构建了一种新型的氟化 Fe_3O_4@FMON（图 2）。该设计针对 BUs 分子兼具苯甲酰基团和高氟含量的结构特点，使材料不仅通过芳香骨架提供 π-π 相互作用，更通过引入的氟原子产生特异性 F-F 相互作用，同时增强材料的疏水性和化学稳定性。这一设计使 Fe_3O_4@FMON 对 BUs 表现出优异的吸附能力，在复杂茶饮料基质中实现了痕量 BUs 的高效萃取。所发展的方法线性范围宽（0.10~1 000 μg/L），检出限低（0.01~0.02 μg/L）、富集因子高（85.6~98.0）、重复使用性好（至少 8 次）和抗干扰能力好（基质效应为 88.6%~113.8%）。此外，该吸附剂对 BUs 的富集因子明显高于其他非含氟目标物，揭示了 F-F 相互作用在选择性萃取 BUs 中的重要贡献。同时，Fe_3O_4@FMON 在 8 次萃取-解吸循环后其回收率只下降了 2.3%~5.4%，且重复使用后的吸附剂形貌和结构与新制备的无明显差别，表明其良好的可重复使用性和稳定性。该工作证明了 Fe_3O_4@FMON 富集复杂基质中痕量 BUs 的良好前景，揭示了 FMON 用于富集氟化分析物的潜力。

苯基吡唑类杀虫剂（PPIs）广泛用于蔬菜、水稻等作物害虫的防治，是农业生产中最常用的杀虫剂之一，它通过影响昆虫体内 γ-氨基丁酸控制的氯离子通道，干扰昆虫中枢神经系统功能，最终导致昆虫死亡。氟虫腈和乙虫腈是 2 种最常用的 PPIs。研究表明，长期摄入被 PPIs 污染的食物会损害动物的肝肾功能。因此，PPIs 残留带来的环境和健康风险不容忽视。为此，基于氟虫腈和乙虫腈的强疏水及含氟特性，Kang 等[44]选择了含氟原子更多的 4,4′-二溴八氟联苯为反应单体，采用直接原位生长法制备了一种新型的富氟磁性萃取剂 FMMON，用于高效、高选择性 MSPE 牛奶和鸡蛋样品中的氟虫腈和乙虫腈。该吸附剂具有比表面积大（232.9 m^2/g）、作用位点多（F-F、氢键、疏水和 π-π）和磁分离性能与稳定性好的优点。在最佳萃取条件下，所建立的富集和检测方法对氟虫腈和乙虫腈的线性范围为 0.1~1 000 μg/L、检出限为 0.03~0.05 μg/L、富集因子为 96.2~99.7（理论最大值为 100）、吸附剂用量仅为 4 mg，萃取时间为 6 min。对比了 Fe_3O_4@FMON[30]、MMON 和 FMMON 对氟虫腈和乙虫腈的萃取回收率，结果表明富氟的 FMMON 回收率明显高于不含氟的 MMON，揭示了氟原子在萃

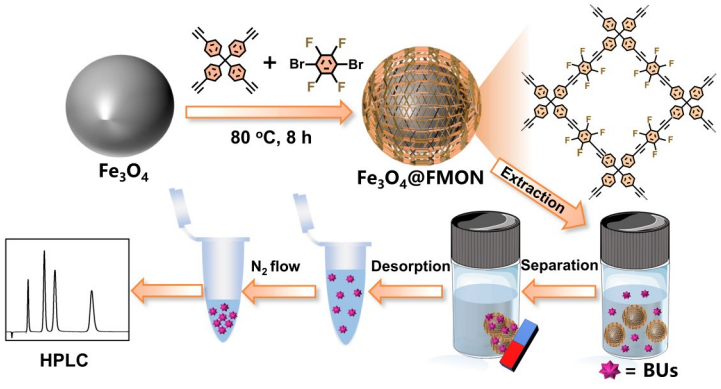


图 2 Fe_3O_4@FMON 的制备及其用于萃取 BUs 的示意图[30]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of Fe_3O_4@FMON for the extraction of benzoylurea insecticides (BUs)[30]

取氟虫腈和乙虫腈过程中的重要作用。同时，以4，4′-二溴八氟联苯为单体合成的 FMMON 的萃取效率优于 1，4-二溴四氟苯为单体合成的 Fe_3O_4@FMON[30]，进一步证明了 F-F 相互作用的重要性以及在 MMON 骨架中引入更多的氟原子有利于提升其对氟虫腈和乙虫腈的吸附和萃取性能。

苯脲类除草剂（PUHs）是一类通过抑制光合作用控制一年生与多年生杂草的高效广谱除草剂。由于其高生态毒性及缓慢的生物降解性，PUHs 残留的潜在生物与环境危害十分显著。因此，Liu 等[25]将预先独立合成的功能单体通过共价键进行整合，制备了用于萃取 PUHs 的磁性吸附剂。首先分别合成氨基功能化的 Fe_3O_4（EDA-Fe_3O_4）和羧基功能化的羟基 MON（OH-COOH-MON-TEPT），随后利用 EDC-NHS 介导的酰胺化反应将 EDA-Fe_3O_4 与 OH-COOH-MON-TEPT 共价连接，最终形成具有明确结构的双功能化 MMONs 复合物。该策略的优势在于能够有效保留各组分的原始特性，并通过可控的组装过程实现功能的集成与结构的精准调控。所合成的磁性吸附剂具有大量的 π-π、氢键和卤键位点，可以有效捕获环境水和果汁样品中的 PUHs。

PCAs 是一类广泛应用于阔叶杂草防治的重要除草剂。因其成本低廉、选择性强且除草效率高，PCAs 在农作物种植中得到了广泛使用。PCAs 具有较强的极性和良好的水溶性，易通过多种途径流入地表水和地下水。长期接触或摄入 PCAs 可能引发发热、肌肉无力、腹痛、低血压、肝脏损伤等一系列中毒症状，甚至存在致癌风险。因此，开发高效、选择性好、灵敏度高的检测方法，用于准确检测与分析农产品中的痕量 PCAs 残留具有重要意义。最近，Li 等[35]通过原位掺杂策略，设计并合成了新型的 IL 功能化的 MMONs（IL-MMONs）（图 3），用于 MSPE 富集和检测蔬菜样品中 4 种 PCAs。通过在 TEPM 与 1，4-二溴苯偶联反应前，将溴化 IL 单体 2-溴乙基三甲基溴化铵成功掺入 MMONs 骨架中，经精确调控 IL 在 MMONs 中的掺杂比例，最终得到具有核-壳结构的 0.25 IL-MMONs。该吸附剂富含静电吸引、离子交换及 π-π 相互作用位点，对 PCAs 展现出高的回收率。同时，所提出的 IL-MMONs 合成策略具有较好的可重复性。通过系统优化 MSPE 影响因素，并结合实验与密度泛函理论（DFT）计算，阐明了 0.25 IL-MMONs 对 PCAs 的萃取机理。本研究表明，IL 功能化可提升 MMONs 对复杂样品中痕量、极性及离子型 PCAs 的萃取性能，为合成 IL-MMONs 提供了新策略，并为 IL-MMONs 的样品前处理应用奠定了基础。

磺酰脲类除草剂（SUHs）是一类高效低毒的除草剂，由芳香环、酰脲桥及具有抑制植物乙酰羟酸合成活性的含氮芳杂环三部分组成。鉴于上述 SUHs 的结构特征，本课题组通过简便的一锅原位掺杂策略合成了 PBA 功能化的[PBA]$_{3/4}$-MCD-MON-0.04，用于高选择性萃取复杂食品及环境水样中的 SUHs[34]。[PBA]$_{3/4}$-MCD-MON-0.04 提供了协

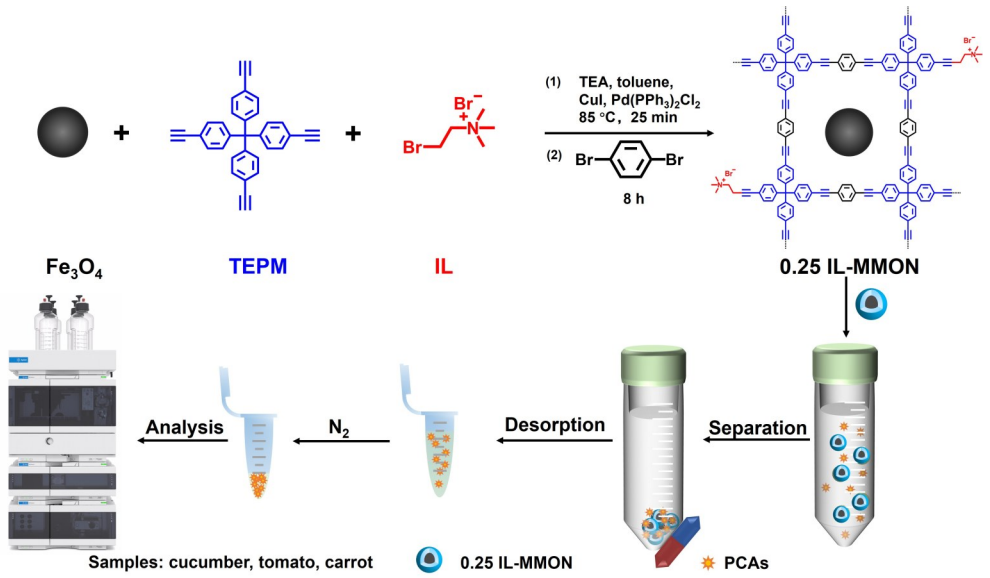


图 3　0.25 IL-MMONs 的制备及其用于萃取 PCAs 示意图[35]

Fig. 3　Schematic diagram of preparation of 0.25 IL-MMONs for extraction of phenoxycarboxylic acid herbicides (PCAs)[35]

同的氢键作用、主客体作用、疏水作用、特异性 B-N 配位及 π-π 作用位点，实现了多种实际样品中 SUHs 的灵敏、选择性检测。$[PBA]_{3/4}$-MCD-MON-0.04 对所研究的 3 种 SUHs 的吸附量高达 140.0~269.5 mg/g，所发展的 MSPE-HPLC-UV 方法的检出限为 0.05~0.5 μg/L，低于或与基于 TpBD-$(NH_2)_2$@Fe_3O_4、AL-MoS_2@Fe_3O_4、Fe_3O_4@PDA-DES、MIPs、$Nd_2Fe_{14}B$/UIO-66(Zr)-NH_2 和 MGO@PDA-MIPs 等吸附剂的方法相当。通过对比实验、红外吸收光谱、X-射线光电子能谱等手段证明了 B-N 配位作用在提升萃取效率和选择性中的重要贡献。本工作提出的一锅原位掺杂策略重现性好、掺杂量可调控、掺杂分子也可替换，是一种普适性的方法，可为合成新型多功能磁性 CD-MONs 基吸附剂提供新思路。所制备的功能化 CD-MONs 可综合 CD、MONs 和掺杂分子的优点和作用位点，在样品前处理中具有良好的应用潜力。

三嗪类除草剂(THs)广泛用于防除各类禾本科与阔叶杂草。然而，其在施用后易在水体、土壤及农产品中残留，可引发“致癌、致畸、致突变”三重毒性效应，并导致内分泌干扰及其他不可逆的副作用。针对该类化合物结构中普遍存在的-Cl、-NH-及苯环基团，Zhang 等[45]近期报道了一种基于 MMON-2OH 的新型富集检测方法。首先通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应在室温下合成了富含羟基的 MON-2OH，随后与羧基修饰的 Fe_3O_4 共价偶联合成了 MMON-2OH 复合物。所制得的 MMON-2OH 具有高比表面积(287.86 m^2/g)、良好的超顺磁性(饱和磁化强度 33.24 emu/g)，其表面长链羟基、三嗪环及芳香骨架可提供多重作用位点，能够通过氢键(N-H···O、O-H···N)、卤键(Cl···N)及 π-堆积(NH-π、CH-π、π-π)等机制与 THs 分子结合，从而实现高效吸附与快速磁分离。所发展的方法检测水样和蜂蜜中 THs 的线性范围分别为 1~2 000 ng/L 和 0.08~160 μg/kg，检出限分别为 0.03~0.6 ng/L(水)和 0.006~0.134 μg/kg(蜂蜜)。在实际环境水样和蜂蜜样品中，加标回收率为 72.1%~116.2%，重复使用 10 次后萃取性能仍保持稳定，体现出良好的实用性与可重复使用性。

2.2 药物

抗生素、抗炎药、镇痛药及类固醇等药物被列为影响环境、食品及生物体的一类新兴污染物。人用与兽用药物经代谢后可能以原化合物或代谢物形式进入环境。此外，这些药物的过度使用、非法使用及不完全代谢可能导致其在环境和加工食品中残留，对消费者健康构成威胁。

NSAIDs 是一类广泛用于治疗人类头痛、发热及炎症的抗炎镇痛药物。其结构中的羧基使其具有高水溶性，并可通过多种途径污染环境水体。同时，NSAIDs 的过度使用也会导致其在动物源性食品中残留，严重影响人类健康。为了实现环境水样与食品样品中痕量 NSAIDs 的高效富集与检测，本课题组根据 NSAIDs 含有羧基及芳香苯环的结构特点，制备了两种新型富含氨基的 MMONs 复合物，即 Fe_3O_4@MON-PEI_{600} 和 MMON-PANI，用于 MSPE 环境水样与肉类样品中的 NSAIDs[42,43]。Fe_3O_4@MON-PEI_{600} 与 MMON-PANI 结构中含有丰富的疏水作用、静电吸引、氢键及 π-π 作用位点，为高效萃取 NSAIDs 奠定了基础。此外，通过对其形貌和复合物浓度的调控可进一步对其富集性能进行调节。以 MMON-PANI 为例，其海胆状的形貌可提供更大的比表面积(202.9 m^2/g)和与 NSAIDs 接触的面积，协同上述作用机理共同提高对 NSAIDs 的萃取效率。通过对比 Fe_3O_4、Fe_3O_4-PANI、MMON 和 MMON-PANI 的富集因子证明了 MONs 骨架和 PANI 是高效萃取 NSAIDs 的关键。同时，MMON-PANI 在 8 次萃取-解吸循环后其回收率、吸附剂形貌和结构与新制备的几乎一致，表明其优异的可重复使用性和稳定性。所建立的富集和检测方法中，吸附剂用量和萃取时间分别仅需 3 mg 和 6 min，显示出良好的应用前景。

FQs 抗生素具有抗菌谱广、易吸收、成本低等优点，广泛应用于人类医学、畜牧业及水产养殖中细菌性疾病的预防与治疗。基于 FQs 结构的两性特征，Li 等[24]设计并合成了首例两性离子型 MMON-SO_3H-NH_2 吸附剂(图 4)，并用于肉类样品中 FQs 的高效萃取。MMON-SO_3H-NH_2 具有明确的核-壳结构，并可通过骨架预先设计的-SO_3H 与-NH_2 基团为 FQs 提供氢键、π-π 及离子对相互作用位点。所建立的 MMON-SO_3H-NH_2-MSPE-HPLC-UV 方法检测鸡肉、牛肉及猪肉样品中的 FQs，线性范围为 0.15~1 000 μg/L、检出限低至 0.05~4.5 μg/L、定量限为 0.15~13 μg/L、富集因子为 82.1~99.6。通过 DFT 计算证明了两性离子对相互作用位点在萃取两性 FQs 中的关键作用。该研究为 FQs 的富集与检测提供了可靠方法，并拓展了两性离子 MMONs

在 MSPE 两性目标物中的应用。

CEFs 抗生素常用于治疗革兰氏阳性与阴性菌引起的疾病，其低副作用与快速起效的特点使其在人与动物疾病治疗中广泛应用。然而，CEFs 的过度使用常导致其在动物源性食品中残留与累积。因此，本课题组[33]合成了一种新颖的双官能团 MMON-COOH-2CONH，用于高效萃取奶粉样品中的 3 种 CEFs。DFT 计算并结合对比实验、红外吸收光谱和 X-射线光电子能谱等结果表明，离子键、氢键、π-π 及疏水相互作用促进了所有 CEFs 在 MMON-COOH-2CONH 上的富集。同时，MMON-COOH-2CONH 在 15 次萃取-解吸循环后其回收率仍可保持在 80% 以上，证明其优异的可重复使用性和稳定性。与其他报道的方法相比，该方法具有更低的检出限（1~3 μg/kg）、更短的萃取时间（6 min）、更低的吸附剂用量（3 mg）、更少的有机溶剂消耗（0.4 mL）及更简单的样品前处理步骤，为复杂样品中 CEFs 的分析提供了新型高效磁性吸附剂。

作为近年来的新兴污染物，抗癫痫药物（AEDs），尤其是卡马西平，受到了广泛关注。研究表明，长期暴露于 AEDs 对水生生物及人类具有多种风险。Xu 等[36]根据 AEDs 结构中富集氮元素的特性，以 4-巯基苯硼酸为修饰剂，通过巯基-炔点击 PSM 策略合成了 PBA 修饰的 Fe_3O_4@CD-MON-PBA。该吸附剂为 AEDs 提供了氢键、主客体作用及特异性 B-N 配位位点，实现了环境水样中痕量 AEDs 的高效富集与检测。PBA 的引入不仅可增加 B-N 配位位点，还增强了 Fe_3O_4@CD-MON-PBA 的亲水性，最终提升了其对水中 AEDs 的萃取性能。该吸附剂具有优异的稳定性，例如，将 Fe_3O_4@CD-MON-PBA 浸泡在水、有机溶剂和不同 pH 溶液中 7 天仍可保持结构稳定，且经 8 次萃取-解吸循环后吸附剂对 AEDs 的回收率可稳定在 82% 以上。所发展的方法抗基质干扰能力较好，在复杂医院废水中的基质效应值介于 87.4%~104.0%。作者还对比了 Fe_3O_4@CD-MON-PBA 对 AEDs（92.3~98.0）和含有邻苯二酚结构的黄酮类物质（61.2~67.9）的富集因子，证明了 Fe_3O_4@CD-MON-PBA 不仅具有 B-N 配位作用，还具有典型的苯硼酸-邻苯二酚结合作用。系列实验证明了 Fe_3O_4@CD-MON-PBA 对 AEDs 的高选择性。本工作表明 Fe_3O_4@CD-MON-PBA 在复杂环境样品中富集痕量 AEDs 的良好前景，并揭示了巯基-炔点击反应在 PSM 合成功能化磁性 CD-MONs 用于样品预处理的潜力。

2.3　内分泌干扰物

EDCs 是干扰人体内分泌系统的外源性物质，对生殖、发育及代谢功能都能产生负面影响。EDCs 广泛存在于环境、个人护理品、日用品及食品包装材料中，易被人体摄入并引发多种健康问题。因此，迫切需要监测环境、食品及生物体中的痕量 EDCs。EDCs 种类繁多，包括 PGRs、雌激素、酚类化合物、PAHs 等。鉴于 EDCs 结构的多样性，合理设计功能化 MMONs 对提升其选择性与灵敏度至关重要。

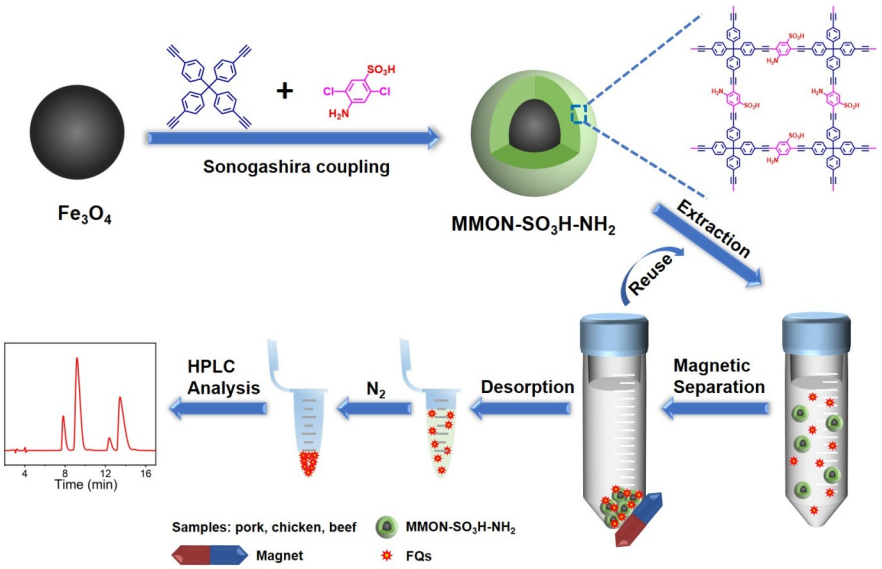


图 4　$MMON\text{-}SO_3H\text{-}NH_2$ 的制备及其用于萃取 FQs 的示意图[24]

Fig. 4　Schematic diagram of preparation of $MMON\text{-}SO_3H\text{-}NH_2$ for extraction of fluoroquinolones (FQs)[24]

酚类化合物作为一类主要的 EDCs，广泛用作食品包装中的增塑剂与阻燃剂。2020 年，Du 等[14]报道了氨基功能化 MMONs（Fe_3O_4@MON-NH_2）的制备及其用于检测环境水样、饮料瓶及果汁样品中的酚类物质。所研究的 4 种酚类物质通过氢键、π-π 及疏水相互作用而被高效富集。所建立的方法具有较宽的线性范围（0.05~1 000 μg/L）、低的检出限（0.015~0.030 μg/L）、高的富集因子（172~197）和吸附量（105.6~124.1 mg/g）。此外，Xu 等[31]成功合成了一种新型的 MCD-MON 用于环境水样及食品外卖盒中双酚类 EDCs 的高效萃取与灵敏检测。由于所选择碘代 CD 以及线性 4，4′-二乙炔基联苯单体的平面诱导作用，所合成的 MCD-MON 为 Fe_3O_4 掺杂的片层状形貌。该特殊形貌可为双酚类 EDCs 提供丰富可及的疏水、主客体、氢键及 π-π 作用位点，有利于双酚类 EDCs 的萃取。同时，片层形貌的堆积密度可通过调节单体的浓度和 Fe_3O_4 用量进行调控。但是，该 MCD-MON 单体消耗量较大，不适合大量制备及后期使用。类似地，Ali 等[29]报道了一种磁性核壳 MMON 用于水中氯酚的快速检测。合成的 MMON 具有静电吸引、丰富的 π-π 及疏水作用位点，可有效萃取目标氯酚。

PAHs 是广泛存在的环境与膳食污染物，具有致突变与致癌风险，严重威胁人类健康。He 等[16]报道了基于 Fe_3O_4@PDA@NMON 的 MSPE 方法，用于检测环境水样中的痕量硝基酚及 OH-PAHs。Fe_3O_4@PDA@NMON 表现出优异的热和溶剂稳定性、高比表面积及良好的超顺磁性。该吸附剂含有丰富的苯环和萘环、羟基及亚胺基团，为所研究的 OH-PAHs 与硝基酚提供了疏水、氢键及 π-π 作用位点。同时，Fe_3O_4 和 NMON 之间的 PDA 涂层可为 OH-PAHs 与硝基酚提供更多的疏水、氢键及 π-π 作用位点，协同提升其对目标物的富集性能。所建立的方法在 0.18~500 μg/L 范围内线性良好，检出限为 0.055~0.090 μg/L。最终，在多种废水样品中成功检测到质量浓度为 0.29~0.80 μg/L 的 OH-PAHs 与硝基酚。

PGRs 具有类似内源激素的作用，广泛用于促进植物生殖生长及提高作物和果蔬产量。PGRs 残留可引起人体内分泌紊乱，导致性早熟、生殖功能障碍及癌症等疾病。基于 PGRs 含羧基和芳环的结构特征，He 等[15]设计并合成了磁性 Co@NC-MON-2NH_2 复合物，用于蔬菜中 PGRs 的高效 MSPE。Co@NC-MON-2NH_2 具有大比表面积、良好磁性、高稳定性，并通过氢键、π-π 及疏水等多种作用机制对 PGRs 表现出强亲和力。所建立的用于测定蔬菜样品中 PGRs 的 MSPE-HPLC-UV 方法线性范围为 0.03~500 μg/L，精密度为 1.5%~7.7%，检出限为 0.009~0.150 μg/L，揭示了 Co@NC-MON-2NH_2 复合物作为新型 MSPE 吸附剂的潜力，并为功能化 MMONs 的制备提供了新思路。最近，Li 等[46]以 TEB 与季铵盐单体 1，1′-（2，5-二溴-1，4-亚苯基）双（*N*，*N*，*N*-三甲基甲铵）溴化物（DBB）通过直接原位生长法合成了一种新的季铵盐 MMONs（MMON-DBB-2），并将其作为高效磁性吸附剂用于快速、灵敏、选择性 MSPE 蔬菜样品中的 PGRs。该吸附剂除了具有 MONs 固有的 π-π 作用位点外，其引入的季铵盐基团还提供了额外的离子交换与静电相互作用位点，通过这些作用力之间的协同实现了 PGRs 的高效萃取。该工作展示了季铵盐型 MMONs 在 MSPE 领域良好的应用潜力，为设计和合成新型阳离子型 MMONs 提供了新途径。

众所周知，长期暴露于雌激素，即使浓度极低，也会严重干扰人体内分泌系统。此外，许多疾病与体内雌激素水平异常有关，包括儿童性早熟、乳腺癌及前列腺癌等。因此，准确监测复杂生物样品中雌激素浓度水平具有重要意义。Xu 等[32]报道了通过溶剂与单体调控合成核-壳结构磁性 CD-MON 吸附剂（Fe_3O_4@CD-MON）的研究（图 5），并结合 LC-MS/MS 分析和测定血液与尿液样品中的 4 种雌激素。所建立的方法具有良好线性范围（2.0~400 μg/L）、高富集因子（183~198）、低检出限（0.5~1.0 μg/L）与定量限（1.5~3.0 μg/L）、吸附剂用量少（3 mg）及良好的可重复使用性（至少 8 次）等特点。该工作证实了溶剂与单体调控合成 Fe_3O_4@CD-MON 的可行性，并揭示了其高效富集复杂生物样品中痕量雌激素的应用前景。

食品添加剂可增强食品风味与延长保质期。然而，食品添加剂使用不当或过量使用也会导致严重健康问题，包括头痛、恶心及内分泌紊乱等。因此，严格监管食品添加剂使用对确保食品安全至关重要。2023 年，本课题组报道了室温合成新型的羟基与氨基双功能化 MMON（MMON-B），用于食品中香兰素添加剂的检测[47]。MMON-B 具有丰富的 π-π、疏水及氢键作用位点，能高效快速富集食品样品中的香兰素，并表现出高回收率（86.4%~108.2%）

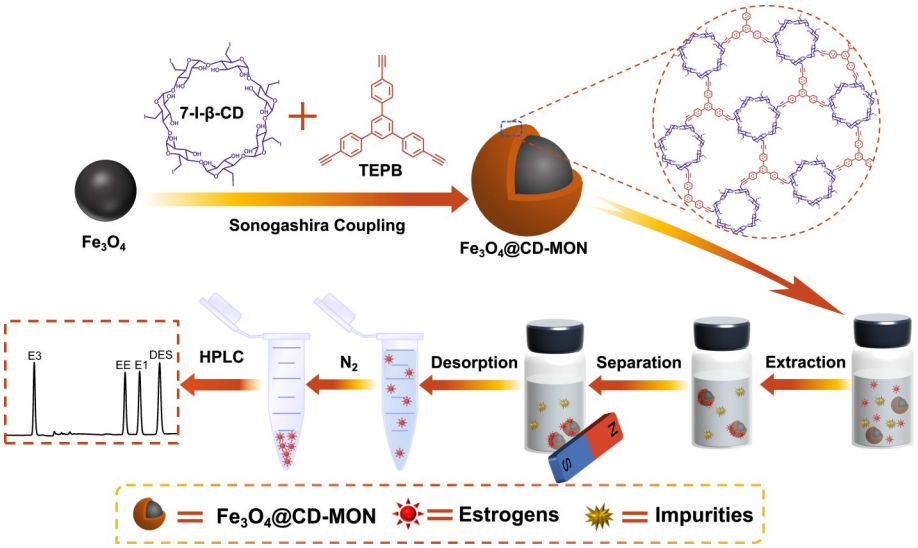


图 5　Fe_3O_4@CD-MON 的制备及其用于萃取雌激素的示意图[32]

Fig. 5　Schematic diagram of preparation of Fe_3O_4@CD-MON for extraction of estrogens[32]

与低检出限(0.10~0.15 μg/L)。该研究展示了室温合成双功能化 MMONs 的可行性。

极性芳香胺(AAs)是应用广泛的化工原料,具有潜在的致癌性和毒性风险,自 1994 年以来被国际癌症研究机构列为重要的人类可能致癌物(2A 类)。食品包装是延长保质期、提升品质、保持新鲜度和营养价值的常用手段,但过程中也可能导致有毒化合物如 AAs 从包装材料迁移至食品中。鉴于茶饮料在日常生活中的巨大消费量及其对包装材料的广泛使用,建立灵敏、特异的检测方法测定茶饮料中的 AAs 对保障人类健康和食品安全至关重要。Zhong 等[48]合成了一种磺酰胺功能化的 MMONs(MMON-SO_2NH_2),通过预先设计的静电吸引、π-π 作用、疏水作用及氢键等多种相互作用,成功实现了对茶饮料中 AAs 的高效萃取。该材料展现出较大的比表面积(304.4 m^2/g)、快速的磁响应性(38.3 emu/g,<15 s)以及良好的稳定性和可重复使用性(>8 次),是理想的 AAs 磁性吸附剂。

2.4　真菌毒素

真菌毒素是霉菌在霉变食品中产生的代谢产物,会对人与动物造成严重危害,包括细胞毒性、内分泌干扰、致癌及致突变性等。因此,预防食品霉变及监测农产品霉菌污染意义重大。其中,黄曲霉毒素是霉变食品中最常见的真菌毒素,也是公共卫生领域的研究重点。为此,Li 等[49]以 Fe_3O_4 为核、MOF/MON 为壳层制备了一种新型核-壳磁性 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2@MON 复合物。该吸附剂可用于富集谷物中多种黄曲霉毒素,并具有良好的化学稳定性、高灵敏度(0.15~0.87 μg/L)及选择性。该方法为食品中痕量黄曲霉毒素的特异性测定提供了可靠手段,为监测食品与作物中黄曲霉毒素水平提供了有效途径。最近,Wang 等[50]采用原位生长合成法制备了 -NH_2 和 -SO_3H 双功能化 MMONs(Fe_3O_4@MON-NH_2-SO_3H)。在室温下,该吸附剂对黄曲霉毒素 B1 和 B2 的吸附量分别为 69.5 mg/g 和 39.3 mg/g。此外,与 Welchrom AOZ、Welchrom BRP 和 Cleanert ODS C18 3 种商业萃取剂相比,所合成的 Fe_3O_4@MON-NH_2-SO_3H 对黄曲霉毒素展现出更优异的萃取性能,阐明了氢键、疏水作用、π-π 相互作用以及分子尺寸筛分等多种相互作用模式是实现对药食同源样品中黄曲霉毒素高效、高选择性富集的基础。最终,所建立的方法成功用于 20 种药食同源样品中痕量黄曲霉毒素的检测。此后,Wang 等[51]建立了以 Fe_3O_4@MON-NH_2-OH 为 MSPE 吸附剂结合 HPLC 检测的方法,用于中药中痕量玉米赤霉烯酮(ZEN)的测定。所建立的方法线性范围为 5~2 500 μg/L,检出限为 1.4~35 μg/L,吸附量为 215.0 mg/g,并成功应用于 10 种中药中 ZEN 的检测,回收率为 80.7%~106.0%。

2.5　全氟及多氟烷基物质

PFASs 是一类烷基链上氢原子被氟原子取代的有机化合物,由于其良好的化学稳定性、强疏水性及防污性能,广泛应用于各类工业与消费品中。然而,PFASs 可以在环境中持久存在,并可通过食

物链对人类健康产生毒性效应。近期，Zhang 课题组[37]以新型氟功能化 MON-NH_2(Fe_3O_4@MON-NH_2@F_7)作为 MSPE 吸附剂，通过吸附剂与 PFASs 之间的静电吸引、疏水、F-F、π-CF 及氢键等相互作用，开发了一种快速、灵敏、准确测定水样、人血清及人卵泡液样品中的 PFASs 的方法。该方法线性范围宽(2~2 000 ng/L)、检出限低(0.54~1.47 ng/L)，在复杂实际样品分析中表现较好(回收率 81.7%~121.6%)。

3 结论与展望

本综述详细阐述了 MMONs 的合成方法和其作为磁性吸附剂在多种复杂样品中高效 MSPE 有机污染物的应用。相较于其他磁性吸附剂，MMONs 凭借独特的结构特征、优异的化学与热稳定性、高吸附容量及较好的超顺磁性，逐渐成为一类可用于 MSPE 多种化合物的新兴磁性吸附剂。得益于其固有的共轭苯环结构、高比表面积、良好的可重复使用性以及易于修饰的特点，功能化 MMONs 通常可提供丰富的氢键、π-π 堆积、疏水及静电相互作用位点，从而能够从食品、环境及生物样品等复杂基质中选择性地萃取从非极性到极性的各类痕量分析物，包括农药、PAHs、药物、EDCs、真菌毒素、PFASs 和食品添加剂等。

然而，MMONs 的合成、性能提升和机理研究仍存在以下问题亟待解决：(1)就功能化 MMONs 的合成而言，目前仍严重依赖昂贵且种类有限的功能单体，这大大阻碍了其广泛应用；PSM 虽然能有效解决这一问题，但目前应用较多的仍为巯基-炔“点击”化学反应；MMONs 复合物仅 PEI 和 PANI 两例，其种类及数量亟需扩充；(2)就 MMONs 的性能提升而言，目前 MMONs 的选择性还有待提升；(3)机理研究手段仍比较单一或简单。

因此，针对上述问题，未来应考虑在以下几个方面进行深入研究：(1)设计和拓展低成本的功能单体，丰富现有功能单体的种类和数量，例如廉价易得的天然产物、其他领域的商品化试剂等；发展其他有效的 PSM 合成功能化 MMONs 方法；引入其他功能性的复合物制备 MMONs 复合物；目前 MMONs 的合成仍需使用有毒有害试剂，亟须探索环境友好的制备方法合成功能化 MMONs；(2)开发以目标物为导向的结构设计或功能化策略构建功能化 MMONs，以提升其对目标物的选择性；(3)发展其他先进表征和机理探究手段如理论模拟、原位红外、固体紫外、拉曼光谱等，对 MMONs 的萃取机理进行深入研究，以期指导 MMONs 的结构设计或功能化。总之，本综述不仅可以深化研究人员对基于 MMONs 的 MSPE 方法用于富集和检测各类目标物的认识，也为 MMONs 的合成与应用提供了一定参考。

参考文献：

[1] Jiang J X, Su F B, Trewin A, et al. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(45): 8574
[2] Lee H S, Choi J, Jin J, et al. Chem Commun, 2012, 48(1): 94
[3] Fischer S, Schmidt J, Strauch P, et al. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(46): 12174
[4] Chun J, Kang S, Park N, et al. J Am Chem Soc, 2014, 136(19): 6786
[5] Chun J, Park J H, Kim J, et al. Chem Mater, 2012, 24(17): 3458
[6] Cui Y Y, He X Q, Yang C X, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2021, 139: 116268
[7] Xu C Y, Cui Y Y, Yang C X. TrAC-Trends Anal Chem, 2025, 185: 118171
[8] Cui Y Y, Ren H B, Yang C X, et al. Chem Eng J, 2019, 368: 589
[9] Cui Y Y, Ren H B, Yang C X, et al. Chem Eng J, 2019, 373: 606
[10] Wang Y X, Bi Y P, Cui Y Y, et al. J Hazard Mater, 2023, 443: 130268
[11] Cui Y Y, Bi Y P, Yang C X. Chem Eng J, 2022, 435: 134829
[12] Tian L C, Zhou S Y, Zhao J J, et al. J Hazard Mater, 2023, 441: 129873
[13] Yue Y D, Wang T, Cui Y Y, et al. Sep Purif Technol, 2025, 359: 127413
[14] Du Z D, Cui Y Y, Yang C X, et al. Talanta, 2020, 206: 120179
[15] He X Q, Cui Y Y, Yang C X. Talanta, 2021, 224: 121876
[16] He X Q, Cui Y Y, Zhang Y, et al. J Chromatogr A, 2021, 1651: 462347
[17] Cui Y Y, Yang C X, Yan X P. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(4): 4954
[18] Li H, Li K, Cui Y Y, et al. Anal Chim Acta, 2024, 1332: 343377
[19] Cui Y Y, Yao H, Yang C X, et al. Electrophoresis, 2019, 40(16/17): 2186
[20] Du Z D, Cui Y Y, Yang C X. Talanta, 2021, 221: 121570
[21] Li X, Cui Y Y, Yang C X. Talanta, 2021, 224: 121914
[22] Sun H F, Cui Y Y, Zhen C Q, et al. Talanta, 2023, 251: 123763
[23] Li H, Cui Y Y, Zhen C Q, et al. J Anal Test, 2025, 9(3): 378
[24] Li X H, Cui Y Y, Wu X, et al. Food Chem, 2023, 429: 136808

[25] Liu L, Qiao LQ, Liu F, et al. J Hazard Mater, 2024, 465: 133468
[26] He X Q, Cui Y Y, Yang C X. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(33): 39905
[27] Lei H Y, Hu Y L, Li G K. J Chromatogr A, 2018, 1580: 22
[28] Yu T, Chen L, Zhang W M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(12): 1052
余涛, 陈立, 张文敏, 等. 色谱, 2023, 41(12): 1052
[29] Ali A, Sun H P, Rizvi S F A, et al. Anal Methods, 2024, 16(29): 5112
[30] Yu H P, Xu Q Q, Wang X, et al. Food Chem, 2024, 460: 140529
[31] Xu C Y, Cui Y Y, Yang C X. J Chromatogr A, 2024, 1715: 464625
[32] Xu C Y, Zhen C Q, He Y J, et al. J Chromatogr A, 2024, 1728: 464991
[33] Li X H, Cui Y Y, Ji S L, et al. Food Chem, 2024, 443: 138559
[34] Xu C Y, Luan X L, Cui Y Y, et al. Chin Chem Lett, 2025, 36(9): 110937
[35] Li X H, Li Y H, Cui Y Y, et al. Food Chem, 2025, 493: 145699
[36] Xu C Y, Zhong Y X, Cui Y Y, et al. Talanta, 2024, 277: 126440
[37] Sun H P, Yang Y, Shen H F, et al. J Chromatogr A, 2024, 1722: 464899
[38] Cui H, Tian Q J, Liu Y F, et al. Anal Methods, 2024, 16(25): 4104
[39] Ge G C, Li N, Hao Y J, et al. J Chromatogr A, 2025, 1752: 465973
[40] Mousa A O, Mohamed M G, Lin Z I, et al. J Taiwan Inst Chem E, 2024, 157: 105448
[41] Xia Z Z, Teng X H, Cheng Y Q, et al. Molecules, 2024, 29: 2189
[42] He X Q, Cui Y Y, Lin X H, et al. Talanta, 2021, 233: 122471
[43] Li Y H, Li X H, Cui Y Y, et al. J Chromatogr A, 2024, 1730: 465140
[44] Kang J M, Cui Y Y, Abdukayum A, et al. J Chromatogr A, 2025, 1743: 465701
[45] Zhang M, Liu L, Liu F, et al. J Chromatogr A, 2025, 1741: 465606
[46] Li Y H, Li R, Yu H M, et al. J Chromatogr A, 2025, 1757: 466156
[47] Yu H P, Ren H B, Cui Y Y, et al. Talanta, 2023, 257: 124391
[48] Zhong Y X, Xu C Y, Cao Y F, et al. J Chromatogr A, 2025, 1746: 465773
[49] Li C Y, Liu J M, Wang Z H, et al. J Hazard Mater, 2020, 384: 121348
[50] Wang M Y, Wang L X, Li X, et al. J Food Compos Anal, 2025, 142: 107531
[51] Li X, Wang M Y, Wang Y, et al. J Chromatogr A, 2024, 1724: 464915