

引用格式:杨成雄,王瑶瑶. 离子型微孔有机网络在固相萃取应用中的研究进展[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2026,44(3):13-25. [Yang Chengxiong, Wang Yaoyao. Research progress of ionic microporous organic networks for solid-phase extraction[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2026,44(3):13-25.]

# 离子型微孔有机网络在固相萃取应用中的研究进展

杨成雄,王瑶瑶

(山东第一医科大学药学院/药物研究所,山东 济南 250117)

**摘要:**离子型微孔有机网络(iMONs)是一类新兴的通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应形成的多孔功能性聚合物基吸附剂,近年来在固相萃取(SPE)领域受到广泛关注。通过系统梳理 iMONs 的最新研究进展,重点总结了 iMONs 的合成方法、iMONs 复合材料的制备方法、iMONs 及其复合材料在 SPE 中的应用。最后,针对 iMONs 当前面临的挑战,提出未来可开发新型的离子单体、引入新的功能化策略、探索更绿色和可持续的合成方法及进行更深入的机理研究。

**关键词:**离子型微孔有机网络;固相萃取;复合材料;样品前处理

中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1004—5570(2026)03—0013—13

DOI:10.16614/j.gznj.zrb.2026.03.002

## Research progress of ionic microporous organic networks for solid-phase extraction

Yang Chengxiong, Wang Yaoyao

(School of Pharmaceutical Sciences/Institute of Materia Medica, Shandong First  
Medical University, Jinan, Shandong 250117, China)

**Abstract:** Ionic microporous organic networks (iMONs) are an emerging class of porous functional polymer-based adsorbents formed via the Sonogashira-Hagihara coupling reaction, which have garnered widespread attention in the field of solid-phase extraction (SPE) in recent years. This paper systematically reviews the latest research progress on iMONs, with a focus on summarizing the synthesis methods of iMONs, the preparation methods of iMONs-based composites, and the applications of iMONs and their composites in SPE. Finally, in response to the current challenges faced by iMONs, it is proposed that future work could involve developing novel ionic monomers, introducing new functionalization strategies, exploring green synthesis methods, and conducting in-depth mechanism studies.

**Keywords:** ionic microporous organic networks (iMONs); solid-phase extraction (SPE); composites; sample pretreatment

收稿日期:2025-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(22174071)

作者简介:杨成雄(1984-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向:多孔骨架材料基色谱分离介质, E-mail: cxyang@nankai.edu.cn.

## 0 引言

样品前处理是色谱分析中不可或缺的关键步骤,不仅能在复杂样品分析中选择性地富集目标分析物,还可有效消除基质干扰。目前,样品前处理方法主要有液-液萃取<sup>[1]</sup>、固相萃取(SPE)<sup>[2-4]</sup>和固相微萃取(SPME)<sup>[5]</sup>等。SPE 因具有选择性好、富集效率高、溶剂消耗少、易于自动化等特性,成为环境、食品、药物分析的必备方法。吸附剂作为 SPE 的核心,其性能可显著影响萃取的效率和选择性,因此研制高效、高选择性、高性能的吸附剂又是 SPE 的研究热点<sup>[6-20]</sup>。

微孔有机网络(MONs)是一类通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应形成的新型多孔材料<sup>[21-24]</sup>,具有比表面积大、化学和热稳定性好、孔隙率可调、结构可设计和功能可修饰等优点<sup>[25-29]</sup>,已成为 SPE、磁性固相萃取(MSPE)、搅拌棒吸附萃取(SBSE)、在线 SPE 等多种萃取技术的高效吸附剂。然而,传统的 MONs 由于骨架的超疏水性,导致其对极性或离子型目标物的萃取效率较差,限制了其应用。离子型 MONs(iMONs)是 MONs 的一个特殊子类(在 MONs 结构中引入了离子或可离子化的官能团),其不仅保留了母体 MONs 的固有优点,还引入了离子基团(可提供氢键、离子交换或静电吸引等相互作用位点),可显著拓宽 MONs 在富集两性离子型目标物中的应用。目前,设计并合成的 iMONs 主要有阳离子型 iMONs、阴离子型 iMONs 和两性离子型 iMONs,且制备的复合材料也已成功应用于各种 SPE<sup>[30-33]</sup>。为后续 iMONs 的相关研究提供更多参考,本文系统总结了 iMONs 及其复合材料制备的最新进展,重点介绍了其在 SPE 中的应用。

## 1 iMONs 的合成方法

基于选择不同的构筑单元或采用不同的合成策略,研究人员开发了多种合成 iMONs 的方法(图 1),包括:直接合成法、后修饰法(PSM)、原位掺杂法和制备复合物法。常用合成 iMONs 的单体结构见图 2。

### 1.1 直接合成法

选择合适的含有离子型基团(阳离子、阴离子或两性离子型)的功能炔烃或卤代单体,通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应直接合成 iMONs,见图

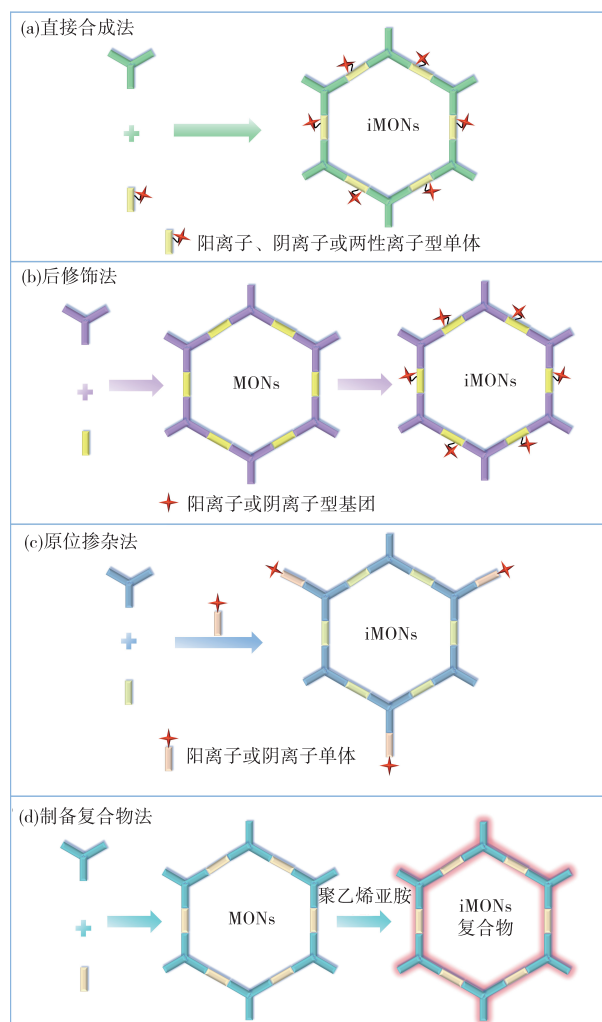


图 1 iMONs 的合成方法

Fig. 1 Scheme of the preparation methods for iMONs

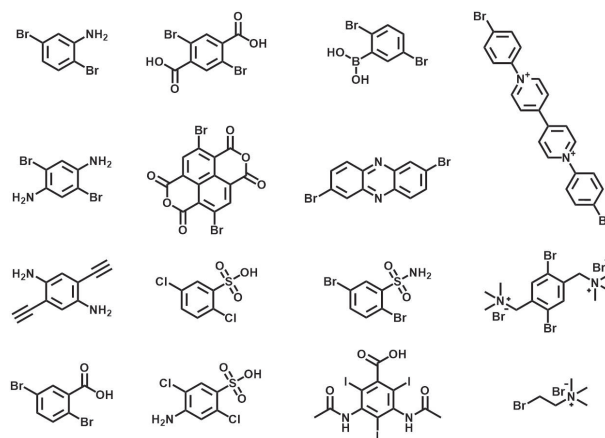


图 2 常用合成 iMONs 单体结构

Fig. 2 Structures of commonly used synthetic monomers for iMONs

1。由于这些基团存在于炔烃或卤代单体中,故能精确地在 MONs 骨架中引入离子基团并使其在结构中均匀分布。目前,直接合成法已成功用于制备

具有定制离子性质的 iMONs, 包括阳离子型 iMONs、阴离子型 iMONs 和两性离子型 iMONs。

### 1.1.1 阳离子型 iMONs

阳离子型 iMONs 通常选择带有阳离子基团(氨基、季铵盐、吡啶鎓或吩嗪衍生物等)的功能单体与另一单体直接合成。2009年,有研究团队首次通过氨基卤代单体与1,3,5-三乙炔基苯(TEB)之间的偶联反应合成了氨基功能化的阳离子型 iMONs, 即 MON-NH<sub>2</sub><sup>[30]</sup>。该研究通过选择不同的氨基卤代单体,对 MON-NH<sub>2</sub> 的表面化学性质(疏水性、-NH<sub>2</sub> 的密度等)进行调控,改变了其对染料的吸附行为。

除了氨基功能化单体外,季铵盐单体也可作为构筑阳离子型 iMONs 的有效结构单元。Shi 等<sup>[34]</sup>

使用1,4-二溴-2,5-双[3-(N,N,N-三甲基铵)-丙氧基]-苯二溴化物的含季铵盐的单体与TEB,通过直接合成法得到了一种新的阳离子型 iMONs。该材料对阴离子染料(甲基橙、伊红Y、孔雀石绿、酸性橙II和酸性蓝93等)表现出优异的吸附和富集能力,其后续实验也证明了这种高亲和力源于 iMONs 结构中带正电的季铵基团与目标染料磺酸基团之间的静电吸引相互作用。2025年,本课题组以1,1'-(2,5-二溴-1,4-亚苯基)双(N,N,N-三甲基铵)溴化物(DBB)作为阳离子季铵盐单体,采用直接合成法合成了一种新型的磁性季铵盐型 iMONs (图3)。此功能化吸附剂可通过多种相互作用(离子交换、静电吸引和 $\pi$ - $\pi$ 堆积等)协同提升其对蔬菜样品中植物生长调节剂(PGRs)的富集效率<sup>[35]</sup>。

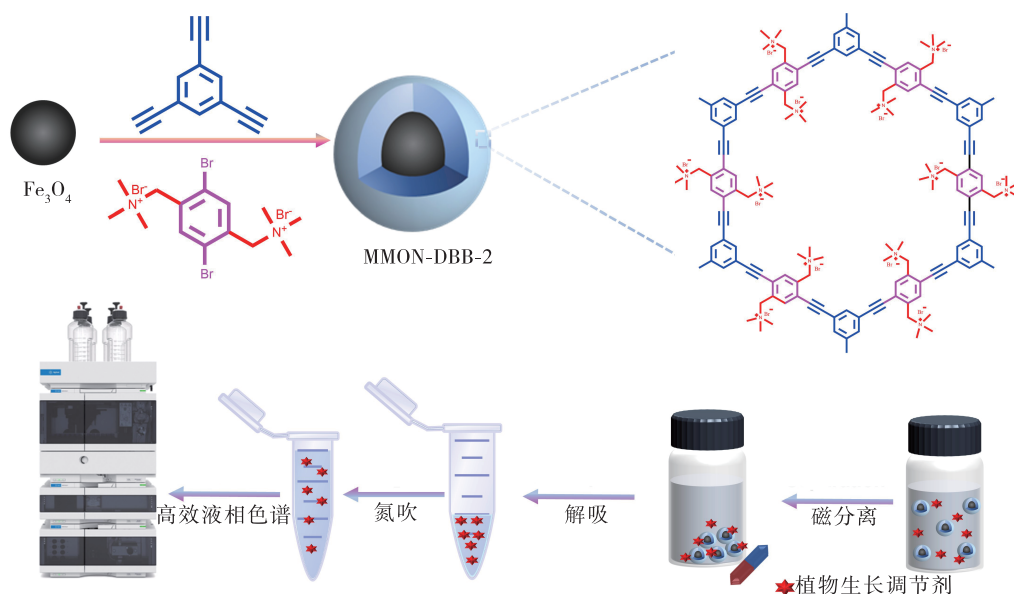


图3 MMON-DBB-2 用于磁固相萃取 PGRs 的示意图<sup>[35]</sup>

Fig.3 Scheme of MMON-DBB-2 preparation for MSPE of PGRs<sup>[35]</sup>

此外,还可选择含有离子基团主链的单体来构建阳离子型 iMONs。Hu 等<sup>[36]</sup>将4,4'-联吡啶鎓的单体 BBDC 与四(4-乙炔基苯基)甲烷(TEPM)直接偶联合成了一种新的阳离子型 iMONs (TEPM-BBDC)。该吸附剂含有多重相互作用( $\pi$ - $\pi$ 堆积、离子交换和静电相互作用等)位点,能够从环境水体和乳制品基质中高效萃取非甾体抗炎药(NSAIDs)。

另外,吩嗪作为一种具有碱性和稳定光电性质的刚性平面杂环,也可成为构建阳离子型 iMONs 的结构单元。Hu 等<sup>[37]</sup>利用该结构单元,采用直接合成法得到的新型的吩嗪基 MON (TEPM-DP),能高效和高选择性地富集、结合 HPLC 检测牛奶样品

中的磺胺类药物(SAs)。该方法对复杂牛奶样品中的 SAs 展现出宽的线性范围、低的检出限、高的富集因子及优异的精密度和回收率。同时,SAs 在 TEPM-DP 上的回收率远高于商品化的 C18 和活性炭吸附剂,证明了 TEPM-DP 在富集 SAs 方面的前景,展现了吩嗪基阳离子型 iMONs 在样品前处理中的潜力。

### 1.1.2 阴离子型 iMONs

选择带有阴离子基团(羧基、磺酸基、硼酸基、酰胺基等)的单体与中性单体进行 Sonogashira-Hagihara 偶联反应,是直接合成阴离子型 iMONs 的常用方法。2011年,有研究团队首次采用该策略将含有羧基的2,5-二溴苯甲酸和中性的TEB作为

反应单体合成了羧基功能化的阴离子型 iMONs (MON-COOH)<sup>[31]</sup>。此材料在 CO<sub>2</sub> 捕获和分离领域表现出优异性能。值得注意的是,选择具有多个阴离子基团或可转化为阴离子基团的单体,可有效增强材料骨架中阴离子位点的密度,进而增强吸附剂与目标物之间的相互作用。然而,2,5-二溴苯甲酸单体却仅含有 1 个羧基,限制了其吸附、萃取效率。为此,本课题组先后使用含有 2 个羧基的 2,5-二溴对苯二甲酸和可转化为 4 个羧基的 2,6-二溴萘-1,4,5,8-四羧酸二酐作为阴离子单体,采用直接合成法得到了 2 种多羧基功能化的阴离子型 iMONs (MON-2COOH 和 MON-4COOH)<sup>[38-39]</sup>。由于 MON-2COOH 和 MON-4COOH 结构中富含羧基,故可通过多种相互作用(静电吸引、 $\pi$ - $\pi$  堆积、疏水和氢键相互作用等)机制,实现食品和环境水样中苯脲类除草剂(PUHs)和阳离子染料的高效富集。

在原有-COOH 基团的基础上引入酰胺基团是进一步提高阴离子型 iMONs 萃取性能的另一种有效策略。Li 等<sup>[40]</sup>以泛影酸(含 1 个羧基和 2 个酰胺基)为功能单体与中性单体 TEPM 直接偶联,得到了一种新型的阴离子型 iMONs (MON-COOH-2CONH)。与不含酰胺基的 MON-COOH 和只含有 1 个酰胺基的 MON-COOH-CONH 相比,同时含有 1 个羧基和 2 个酰胺基的 MON-COOH-2CONH 具有更高密度、更多种类的阴离子官能团,对 3 种头孢菌素有更高的萃取回收率。这是因为 MON-COOH-2CONH 结构中氢键和离子相互作用位点的增加,最终导致萃取性能提升。

此外,含磺酸和硼酸基团的单体也是构建阴离子型 iMONs 的优良结构单元。Gao 等<sup>[41]</sup>以 2,5-二氯苯磺酸和 TEPM 为单体,与 SiO<sub>2</sub> 微球结合制备了 MON-SO<sub>3</sub>H@SiO<sub>2</sub>,并在此基础上,利用牺牲模板法进一步制备了中空磺酸基功能化的 iMONs (H-MON-SO<sub>3</sub>H)。该材料通过氢键、静电吸引、疏水效应和  $\pi$ - $\pi$  堆积的协同作用实现了对复杂基质(环境水、乳制品和蜂蜜等)中 SAs 的高效萃取。本课题组通过对二溴苯硼酸和 1,4-二乙炔基苯之间的偶联反应,也合成了一种花状的苯硼酸功能化的阴离子型 iMONs (*p*-PBA-MON),其独特的分级纳米孔结构和高比表面积(437.6 m<sup>2</sup>/g),能够从丹参中选择性地富集丹酚酸 B<sup>[42]</sup>。

### 1.1.3 两性离子型 iMONs

两性离子型 iMONs 是由同时含有阳离子、阴离子官能团的两性离子单体合成。与含有单一电

荷的阴离子或阳离子型 iMONs 相比,两性离子型 iMONs 可提供双重静电相互作用,能更有效地吸附和分离两性离子型分析物。本课题组曾将同时包含-SO<sub>3</sub>H(阴离子)和-NH<sub>2</sub>(阳离子)官能团的双功能单体 2,5-二氯磺胺酸,与 TEPM 直接进行 Sonogashira-Hagihara 偶联反应,合成了第一例两性离子型 iMONs (MMON-SO<sub>3</sub>H-NH<sub>2</sub>)<sup>[43]</sup>。该吸附剂具有互补的离子对结合位点,能与两性离子氟喹诺酮类抗生素(FQs)产生协同相互作用,这表明制备两性离子型 iMONs 可作为提高 iMONs 对两性离子目标物萃取性能的有效途径。

## 1.2 后修饰法

直接合成法虽是简单、高效且通用的构建 iMONs 的策略,但市售的单体因种类、数量有限,大大限制了 iMONs 的结构多样性和应用范围,而 PSM 则能通过一定的化学反应将阳离子或阴离子基团/分子引入到母体 MONs 中,从而得到新型的 iMONs,见图 1。该方法可突破直接合成法面临的单体多样性的限制,进而扩展 iMONs 的结构种类和潜在应用。目前,有巯基-炔点击化学反应、Menschutkin 反应和磺化反应 3 种 PSM 成功用于构建 iMONs。

### 1.2.1 巯基-炔点击化学反应

MONs 骨架中含有丰富的炔基,可与含巯基的分子发生特异性的巯基-炔点击化学反应,从而精确掺入到定制的离子基团/分子中。通过设计、选择合适的硫醇修饰剂,可得到不同结构和功能的 iMONs。2021 年,有研究团队首次报道了巯基-炔点击化学 PSM 合成 iMONs<sup>[44]</sup>。该团队以含磺酸基的单体与巯基-炔点击 PSM 策略结合,合成的新型富含磺酸基的阴离子型 MON-SO<sub>3</sub>H@SO<sub>3</sub>Na,能通过离子交换、氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用对苯并咪唑类杀菌剂(BZDs)产生强亲和力。此研究展示了巯基-炔点击 PSM 策略在合成 iMONs 方面的潜力,扩展了其在样品前处理中的应用。基于此 PSM 方法,本课题组采用 2-巯基咪唑作为修饰剂,对  $\alpha$ -环糊精基 MON( $\alpha$ -CD-MON)进行 PSM 功能化<sup>[45]</sup>,合成的  $\alpha$ -CD-MON-BZ 吸附剂,能高效吸附多种 SAs,并表现出高的吸附容量和超快的吸附动力学。

### 1.2.2 Menschutkin 反应

除了通过 MONs 骨架固有的炔基发生巯基-炔点击化学反应合成 iMONs 外,含氮杂环单体中的氮原子同样也可作为 PSM 的有效反应位点。Menschutkin 反应是叔胺与卤代烃之间形成季铵盐的经

典亲核取代反应,是构建阳离子型 iMONs 的另一种途径。Ge 等<sup>[46]</sup> 先以 2,5-二溴嘧啶作为结构单元合成了含有三嗪单元的中性 iMONs,再通过碘甲烷进行甲基季铵化得到了阳离子型 iMONs。该材料与 HPLC-MS/MS 联用,可建立一种用于检测复杂食品、环境样品中痕量喹诺酮抗生素(QAs)的灵敏分析方法。Mousa 等<sup>[47]</sup> 通过碘甲烷与基于 MON 前体之间的 Menshutkin 反应,制备的阳离子型 iMONs(Pyr-T-DPM-Me)对金黄色葡萄球菌显示出比母体 MON 更强的杀菌活性,突出了修饰的季铵基团在抗菌应用中的关键作用。

### 1.2.3 磺化反应

磺化反应是一种将芳香烃(如苯环)中的氢原子用磺酸基取代的亲电取代反应。Menshutkin 反应通常用于构建阳离子型 iMONs,而磺化反应则通过引入带负电荷的磺酸基团将中性 MONs 转化为阴离子型 iMONs。这些磺酸盐功能化的 iMONs 材料通过静电吸引作用对金属阳离子表现出强的亲和力和。Zang 等<sup>[48]</sup> 通过氯磺酸介导的中性 MON 前体的磺化反应制备了 3 种磺酸基修饰的 iMONs,该功能化后的吸附剂在  $\text{Cs}^+$  吸附方面表现出卓越性能,具有快速平衡( $<1 \text{ min}$ )、高容量( $288.1 \text{ mg/g}$ )和出色的选择性。

基于 3 种 PSM 策略,在 MONs 结构中引入不同的离子型基团,可打破直接合成法的局限,而 MONs 结构中的固有炔键,使得巯基-炔点击化学反应适用范围最广。通过选用不同巯基分子,构建

的阳离子型或阴离子型 iMONs,可吸附各类离子型目标物;依赖于 MONs 结构中叔胺氮的季铵化作用的 Menshutkin 反应,专用于制备阳离子型 iMONs,可实现选择性吸附和富集阴离子型目标物;通过引入磺酸基团的磺化反应,构建的阴离子型 iMONs,可用于阳离子型目标物的萃取。

### 1.3 原位掺杂法

尽管 PSM 具有多功能性,但其合成过程比直接合成法复杂,可能存在离子基团分布不均匀等问题,进而影响材料性能。为此,人们发展了原位掺杂法。该方法以传统的芳香族卤化物和炔烃为单体,在反应过程中将离子单体(炔基或卤代的单元)一并掺入合成的 iMONs,见图 1,可规避直接合成法中单体种类少、PSM 操作复杂等问题。Xu 等<sup>[49]</sup> 采用一锅法原位掺杂法将苯硼酸(PBA)整合到  $\beta\text{-CD-MONs}$  骨架中,通过精确控制掺杂比例、壳层厚度得到的  $[\text{PBA}]_{3/4}\text{-MCD-MON-0.04}$ (图 4),能从复杂的食品和环境样品中选择性地萃取磺酰脲类除草剂(SUHs)。该研究基于  $[\text{PBA}]_{3/4}\text{-MCD-MON-0.04}$  的检测方法,具有线性范围宽、检出限低、富集因子高和动力学快等优点。Li 等<sup>[50]</sup> 采用原位掺杂策略,选择溴化离子液体溴化 2-溴乙基三甲基铵作为掺杂阳离子功能单体,通过与 TEPM 和 1,4-二溴苯的偶联反应,合成了 iMONs。该材料通过调控离子液体掺杂比例,在结构中引入大量正电荷位点,增强了其对极性苯氧羧酸类除草剂的亲和力。

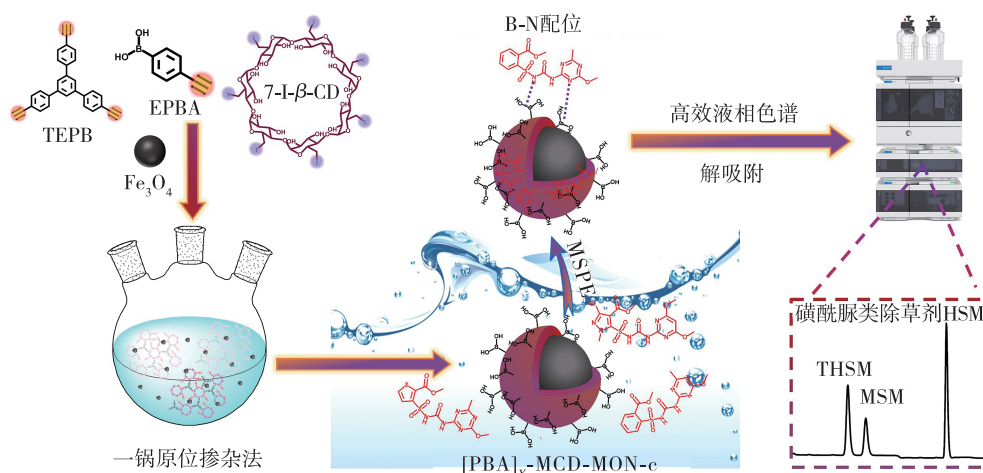


图 4 一锅原位掺杂法合成  $[\text{PBA}]_{3/4}\text{-MCD-MON-0.04}$  用于萃取 SUHs 示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 4 Scheme for the one-pot in-situ doping synthesis of  $[\text{PBA}]_{3/4}\text{-MCD-MON-0.04}$  for the extraction of SUHs<sup>[49]</sup>

### 1.4 制备复合物法

除了在 MONs 骨架中引入离子型基团或分子

外,将中性 MONs 与其它离子型聚合物如聚乙烯亚胺(PEI)或聚苯胺(PANI)结合,也可制备 iMONs

复合物<sup>[51-52]</sup>,其利用离子型聚合物结构中丰富的离子型基团实现对目标物的选择性萃取与富集,见图1。He等<sup>[51]</sup>通过该策略制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MON-PEI}_{600}$ 复合物,不仅优化了PEI分子量和掺杂量对形貌和萃取性能的影响,同时,PEI<sub>600</sub>与MON的结合(协同利用MON骨架中的 $\pi-\pi$ 堆积和疏水相互作用位点,以及PEI中丰富的氢键和静电相互作用位点)也实现了NSAIDs的高效富集。本课题组曾以TEB、1,4-对二溴苯和苯胺为原料,合成了一种新型的海胆状PANI包覆的MMONs复合物(MMON-PANI)<sup>[52]</sup>。该材料整合了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、MONs、PANI三者优势,兼具高比表面积、快速磁响应性、优异稳定性及丰富的与NSAIDs结合的作用位点等特性。

可见,直接合成法,虽方法简便、步骤少、反应过程可控且所得材料离子基团分布均匀,但受离子型单体种类、数量的限制,应用范围在一定程度上受限。后修饰法(PSM),可突破直接合成法的限制,有效扩展iMONs的结构种类和应用范围,但合成过程较直接合成法复杂,且可能存在易引入副反应、离子基团的修饰量低、离子基团分布不均匀等问题。原位掺杂法,综合了直接合成法和PSM的部分优势,具有合成简便、种类和数量易扩展等特点,但存在离子基团的掺杂量低、离子基团分布不均匀等问题。制备复合物法,是在原有iMONs基础上整合了离子型聚合物的功能,具有良好的应用潜力,但目前iMONs复合物数量极少,仍需进一步拓展、探索。

## 2 iMONs 复合材料的制备

iMONs通常以固体形式(尺寸为亚微米级)存在,在水溶液中表现出良好的亲水性,但该材料在使用过程中的难回收限制了其在SPE中的应用,由于iMONs易与其他基质材料(如 $\text{SiO}_2$ 微球、磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子、MOF衍生的多孔碳和搅拌棒等)相结合,形成的iMONs复合材料可解决此问题。

### 2.1 磁性 iMONs(iMMONs)

iMMONs一般由内部的磁核(常用 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子)和表面的iMONs壳层组成,可有效综合 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的快速磁分离特性和iMONs的优异萃取能力。根据iMMONs骨架中存在的离子基团,iMMONs可分为阳离子型iMMONs、阴离子型iMMONs和两性离子型iMMONs。

2019年,Du等<sup>[29]</sup>以2,5-二溴苯胺作为功能单

体,通过原位生长法将氨基功能化的iMONs壳层包覆在磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子表面得到的首例阳离子型iMMONs( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MON-NH}_2$ ),可用于萃取水、饮料瓶和果汁样品中的内分泌干扰物(EDCs)。该研究将氨基(氢键位点)引入MON骨架中,通过氢键、 $\pi-\pi$ 堆积和疏水相互作用提升了4种EDCs的富集效率。此外,MON- $\text{NH}_2$ 壳层与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相结合,也可实现复杂基质中EDCs的快速萃取。

Sun等<sup>[53]</sup>通过PSM制备的新型磁性氟功能化iMMONs( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MON-NH}_2@ \text{F}_7$ ),可用于高效MSPE全氟烷基物质(PFASs)。该材料具有高比表面积、强疏水性及丰富的氟基团等特性,能通过静电吸引、疏水作用、氟-氟相互作用、 $\pi-\text{CF}$ 堆积和氢键等多种作用力,对PFASs实现高选择性吸附。此研究提出了一种新颖的PSM策略,可用于设计高效、高选择性的吸附剂,对复杂样品中PFASs的检测展现出良好潜力。

除了阳离子型iMMONs,阴离子型和两性离子型iMMONs亦得到广泛研究。He等<sup>[44]</sup>通过巯基-炔点击化学PSM合成的磺酸基功能化iMMON( $\text{MMON-SO}_3\text{H}@ \text{SO}_3\text{Na}$ ),对蔬菜和水果样品中的BZDs表现出高的富集性能(富集因子高达97.8~99.7)。Li等<sup>[43]</sup>开发了一种两性离子型iMMON( $\text{MMON-SO}_3\text{H-NH}_2$ )用于MSPE肉类样品中的FQs,其利用氨基和磺酸基团的协同效应,实现了FQs的高效富集,检出限低至0.05~4.50  $\mu\text{g/L}$ 。

此外,MOF衍生的磁性多孔碳也可替代 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 用于制备iMMONs。He等<sup>[54]</sup>采用两步法制备了 $\text{Co}@ \text{NC-MON-2NH}_2$ ,具体为:通过热解法对ZIF-67衍生成 $\text{Co/N}$ 掺杂多孔碳( $\text{Co}@ \text{NC}$ );通过原位生长法在所得物表面制备氨基功能化的iMONs壳层。该阳离子型iMMONs能够通过 $\pi-\pi$ 堆积和氢键相互作用从蔬菜中快速MSPE PGRs。

### 2.2 中空 iMONs

中空iMONs是制备iMONs的另一种重要途径,其中以牺牲模板法最常见。该方法首先在 $\text{SiO}_2$ 模板上原位生长iMONs壳层,随后刻蚀内部的 $\text{SiO}_2$ 得到中空iMONs。与传统的实心iMONs相比,中空iMONs具有更大的比表面积、更高的孔隙率、更均一的形貌和更多可及的结合位点。

Guo等<sup>[55]</sup>先以TEB和2,7-二溴咪唑作为单体,在 $\text{SiO}_2$ 上原位生长形成iMONs壳后进行 $\text{SiO}_2$ 刻蚀,构建了中空iMONs(H-MON),再用氯磺酸进行磺化,得到的阴离子型H-S-MON在骨架提供的

协同相互作用(氢键、静电吸引、 $\pi$ - $\pi$ 堆积和孔填充)下,对药物(环丙沙星、诺氟沙星等)污染物和阳离子染料表现出优异的吸附能力。

此外,除了PSM,H-MON也可与其他聚合物结合形成新型离子型复合材料。Gao等<sup>[56]</sup>将PEI聚合物负载到中空H-MON上,制备了一种新型H-MON-PEI<sub>1800</sub>-2复合材料,并利用多种表征手段证实了该材料的成功合成,与未修饰的H-MON相比,PEI中丰富的伯胺、仲胺和叔胺基团(引入了额外的静电和氢键相互作用)能显著增强对酚酸的富集能力。该研究不仅展示了H-MON的设计灵活性,也为开发先进的中空iMONs材料提供了新途径。

### 2.3 iMONs@SiO<sub>2</sub>

相较于离线SPE,在线SPE因具有易于自动化、好的重现性及高样品通量等特性,可有效解决离线SPE的操作复杂、存在污染风险等问题。然而,常规方法合成的iMONs多为亚微米级颗粒,在使用过程中易出现柱压高和柱泄漏,成为iMONs用于在线SPE的主要困难。为此,本课题组通过直接合成法,以2,5-二溴苯胺和TEPM作为反应物,将MON-NH<sub>2</sub>成功包覆于SiO<sub>2</sub>微球表面,得到的球形SiO<sub>2</sub>@MON-NH<sub>2</sub>复合材料<sup>[57]</sup>,在在线SPE水中极性酚类物质中表现出优异性能,拓展了iMONs在线萃取和检测痕量污染物的新应用。

### 2.4 iMONs@搅拌棒

iMONs也可作为功能化萃取涂层用于制备iMONs@搅拌棒。Han等<sup>[38]</sup>在室温条件下合成了一种富含羧基的阴离子型iMONs(MON-2COOH),并使用聚二甲基硅氧烷作为粘合剂将其固定到搅拌棒上,由于氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积和疏水效应在内的协同相互作用,此搅拌棒对水中的PUHs表现出高萃取效率(80.0%~104.8%)、高富集倍数(46~49倍)。在后续研究中,该团队还设计了一种具有氨基和羟基的双功能化iMONs涂层,用于高效萃取对羟基苯甲酸酯及合成香料,与单功能化iMONs涂层(MON-OH、MON-NH<sub>2</sub>)相比,双功能化基团的协同相互作用,使得双功能化iMONs搅拌棒表现出更优异的吸附、萃取性能<sup>[58]</sup>。

## 3 iMONs在SPE中的应用

将离子型基团嵌入MONs骨架,可引入额外的离子交换、静电吸引、氢键和离子对等相互作用位

点,提高iMONs对目标物的萃取选择性和灵敏度,拓宽它们在样品前处理中的应用。以下重点介绍iMONs在SPE中的应用,包括分散SPE(d-SPE)、SPE、MSPE、SBSE和在线SPE。

### 3.1 d-SPE

d-SPE是指将吸附剂直接分散在样品溶液中,经振荡或超声使其与分析物充分接触,随后通过离心或过滤实现分离,从而达到纯化或富集的目的。由于d-SPE不需要固定萃取柱,在离心管或反应器中即可完成,具有操作方便、吸附剂消耗少、基质效应低等优点。Chen等<sup>[59]</sup>使用TEPM和2,5-二溴对苯二甲酸作为单体,合成的羧基功能化iMONs(MON-2-COOH),可用于植物样品中细胞分裂素(CKs)的d-SPE。该研究建立了一种基于MON-2COOH的d-SPE-UPLC-MS/MS方法,能测定4种CKs,具有吸附剂用量少(2 mg)、回收率高(>98%)、检出限低(1.0~10.0 pg/mL)、重现性好(RSD $\leq$ 6.54%, $n=5$ )等优点。

### 3.2 SPE

SPE是将填充了吸附剂的萃取柱作为核心装置,样品溶液流经萃取柱时目标物或杂质吸附到柱床上,随后进行洗脱以实现分离和纯化,具有快速、萃取效率高、重现性好等特点,在环境监测、食品安全、生物医学分析等领域受到广泛应用。近年来,iMONs因能够通过多种相互作用机制促进目标物的高效萃取,成为了一类有应用前景的SPE吸附剂。2020年,Li等<sup>[60]</sup>报道了首例将iMONs用于SPE的研究。该研究以TEPM和含有羧基的单体合成了一种阴离子型MON-COOH,并将其填充到SPE柱中,用于在HPLC分析前萃取4种酚类有害污染物。由于吸附剂与目标物之间的氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积和疏水相互作用,基于MON-COOH的SPE方法具有线性范围宽(0.5~1 000  $\mu$ g/L<sup>-1</sup>)、检出限低(0.13~0.62  $\mu$ g/L)、定量限低(0.43~2.06  $\mu$ g/L)及日内和日间精密度好等优点。

SAs是一类广谱抗生素,常在动物源性食品中残留。Hu等<sup>[37]</sup>合成的吩嗪基MON(TEPM-DP),可通过多重相互作用( $\pi$ - $\pi$ 堆积、氢键、疏水性和静电吸引)来提升其对SAs的萃取效率(图5),此填充柱在牛奶样品中表现出比C18和活性炭更好的萃取性能。该研究验证了吩嗪基MON在SPE中的应用潜力,为设计用于痕量污染物的iMONs提供了新思路。

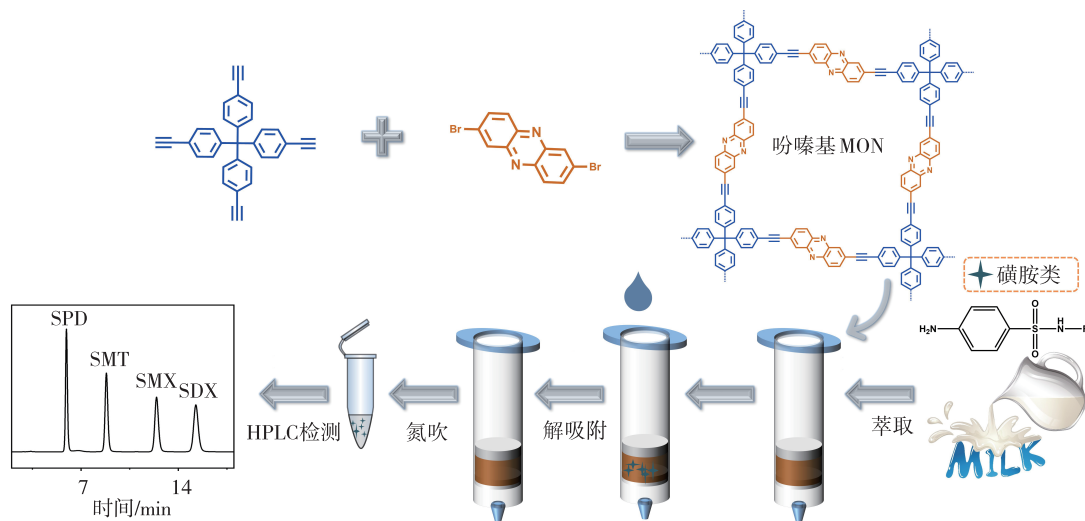


图 5 TEPM-DP 用于 SAs 的 SPE 示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 5 Scheme for the synthesis of TEPM-DP for the extraction of SAs<sup>[37]</sup>

### 3.3 MSPE

MSPE 是利用磁性或可磁化材料作为吸附剂,通过磁场直接分离吸附剂和目标物,无需离心或过滤,具有操作简单、萃取效率高、处理时间快等优点,在样品前处理和污染物去除领域得到广泛应用。将 iMONs 与磁性材料相结合,催生了用于 MSPE 的 iMMONs。2019 年,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MON-NH<sub>2</sub> 首次用于 MSPE<sup>[29]</sup>,此后人们设计并合成了多种 iMMONs。

硼酸亲和材料表现出独特的结合能力,能与顺

式二醇分子形成环状酯,也可与含氮化合物形成 B-N 配位作用。2024 年,Xu 等<sup>[61]</sup>通过 PSM 策略合成了一种新型 PBA 功能化的磁性吸附剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CD-MON-PBA,用于 MSPE 环境水样中的微量抗癫痫药(AEDs)(图 6)。由于 AEDs 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CD-MON-PBA 之间特定的 B-N 配位、静电、 $\pi$ - $\pi$  堆积、氢键和主客体相互作用,该吸附剂实现了对 AEDs 的高效萃取,具有线性范围宽、检出限低、抗干扰能力强、富集因子高等优点。

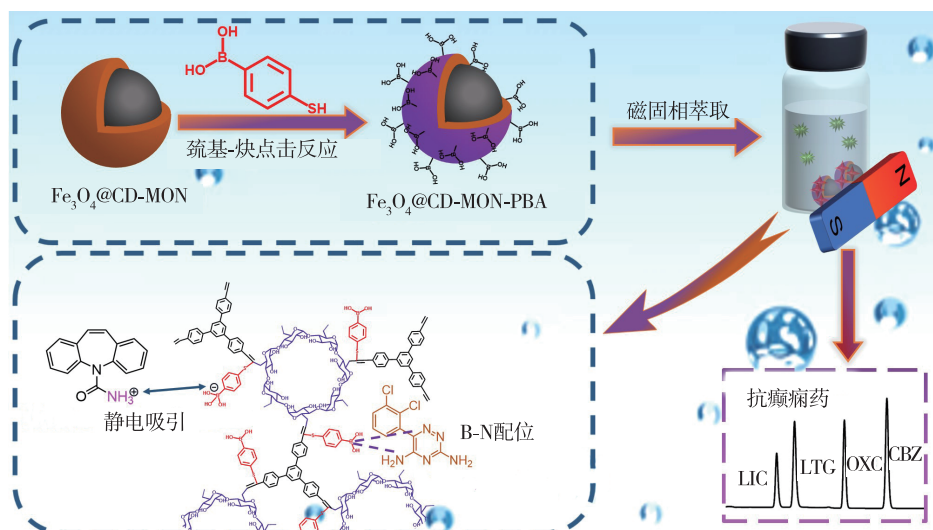


图 6 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CD-MON-PBA 的合成及其用于 MSPE AEDs 的示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 6 Scheme for the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CD-MON-PBA for MSPE of AEDs<sup>[61]</sup>

季铵盐可在较宽的 pH 范围内保持正电性,成为构建阳离子吸附剂的理想选择。本课题曾使用季铵盐基单体直接合成一种新型阳离子型磁性吸附剂 MMON-DBB-2,用于 MSPE 蔬菜样品中 PGRs

的研究(图 3)<sup>[35]</sup>。该材料表现出卓越的稳定性、快速的磁响应性、高比表面积和丰富的正电结合位点,成为富集极性、酸性 PGRs 的理想吸附剂,基于此建立的 MSPE-HPLC 分析方法,具有检出限低、

线性范围宽、富集因子高、吸附剂消耗少、萃取时间短、回收率高等优点。此研究展示了季铵盐 iMMONs 在 MSPE 中的应用潜力,为合理设计用于样品前处理的阳离子型 iMMONs 提供了新思路。除直接合成外,PSM 也为构建季铵盐功能化 iMMONs 提供了另一种途径。Xia 等<sup>[62]</sup>通过三乙胺与苄基溴的季铵化反应制备了一种新型季铵盐 iMMONs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{N-CMP}$ ),该材料中的季铵基团通过静电吸引对带负电的新烟碱类杀虫剂(NEOs)展现出高的选择性。这是因为季铵基团的静电吸引与 CMP 固有的  $\pi$ -骨架、MON 的大比表面积、良好化学稳定性协同结合,实现了 NEOs 的高效 MSPE。

由于 FQs 结构中同时含有氨基和羧基,在萃取过程中可提供 2 种离子结合位点。传统用于 FQs 萃取的单功能磁性吸附剂通常只与 FQs 中的单个阳离子或阴离子基团结合,但未结合基团的排斥会影响其萃取性能。因此,设计同时能与阳离子

和阴离子结合位点相互作用并减弱离子排斥的磁性吸附剂是提高 FQs 萃取效率的关键。Li 等<sup>[43]</sup>设计并构建了一种两性离子型 iMMONs 吸附剂 ( $\text{MMON-SO}_3\text{H-NH}_2$ ),用于高效富集肉样中的 FQs,该吸附剂能同时负载质子化氨基 ( $-\text{NH}_3^+$ ) 和去质子化磺酸基 ( $-\text{SO}_3^-$ ),形成互补的离子对结合位点,进而改善对两性离子 FQs 的萃取性能。此研究在最佳条件下建立的  $\text{MMON-SO}_3\text{H-NH}_2$ -MSPE-HPLC-UV 方法,仅使用 3 mg 吸附剂就实现了宽线性范围 ( $0.15 \sim 1\,000 \mu\text{g/L}$ )、低检出限 ( $0.05 \sim 4.5 \mu\text{g/L}$ )、定量限 ( $0.15 \sim 13 \mu\text{g/L}$ ) 及高富集因子 ( $82.1 \sim 99.6$ )。如图 7 所示,离子对、 $\pi$ - $\pi$  堆积和氢键相互作用在  $\text{MMON-SO}_3\text{H-NH}_2$  富集 FQs 中发挥了重要作用。证明了构建两性离子型 iMMONs 是高效萃取两性离子目标物的有效途径,可为两性离子目标物的萃取提供新的萃取剂。

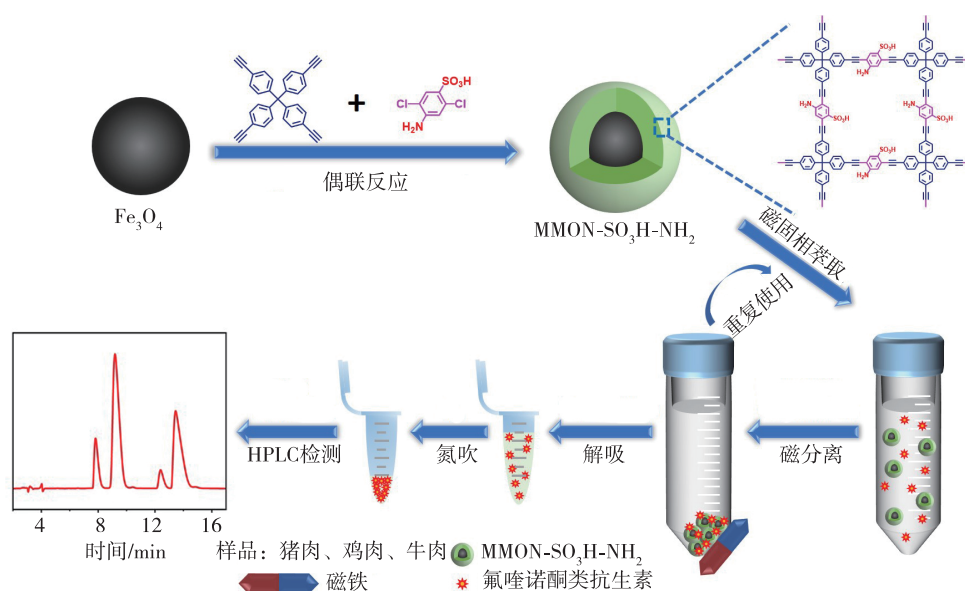


图 7  $\text{MMON-SO}_3\text{H-NH}_2$  用于 MSPE FQs 示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 7 Scheme for the synthesis of  $\text{MMON-SO}_3\text{H-NH}_2$  for MSPE of FQs<sup>[43]</sup>

### 3.4 SBSE

SBSE 是一种新颖的样品前处理技术,其原理类似于 SPME,但又有独特的优势,包括高富集倍数、优异的回收率和简便性的操作,成为环境、食品、药物分析中分析物富集的重要方法。然而,传统的商用 SBSE 涂层(如聚二甲基硅氧烷、二乙烯基苯、聚丙烯酸酯)的选择性和亲和力有限,催生了对具有更高选择性、萃取效率的新型涂层的需求。2021 年, Han 等<sup>[38]</sup>制备了一种阴离子 MON-

2COOH 涂层搅拌棒,首次将 iMONs 应用于 SBSE,实现了食品和水基质中 4 种 PUHs 的萃取。为进一步提高 iMONs 基搅拌棒的选择性,随后该团队又开发了一种通过 2,5-二乙炔基苯-1,4-二胺与 2,4,6-三溴苯酚的 Sonogashira-Hagihara 偶联制备的、兼具离子位点 ( $-\text{NH}_2/-\text{OH}$ ) 和芳香骨架的 B-MON (图 8) 作为 SBSE 涂层,用于高效富集化妆品和食品中的对羟基苯甲酸酯和香料<sup>[58]</sup>。此研究的 B-MON 分析方法,具有宽的线性范围、低的检出限、

复杂基质中令人满意的回收率及优异的可重复使用性(至少 20 次循环)等特性,扩展了 iMONs 在样品前处理中的应用。

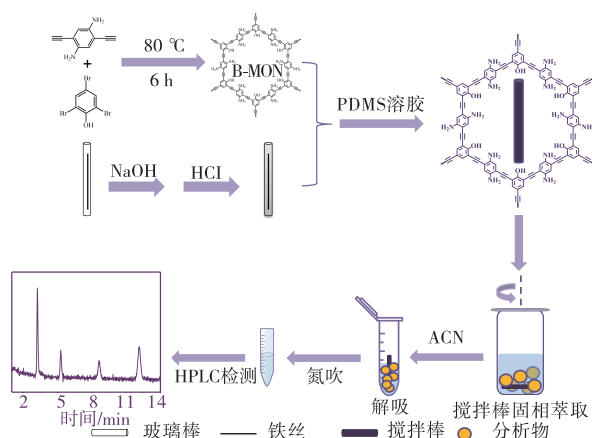


图 8 B-MON 的合成及其用于 SBSE 示意图<sup>[58]</sup>

Fig. 8 Scheme for the fabrication of B-MON for SBSE<sup>[58]</sup>

### 3.5 在线 SPE

虽然离线 SPE 表现出诸多优异性能,但由于是多步骤且手动操作,存有样品前处理时间增加、样品处理过程中污染风险系数高、操作可变性导致的重现性不一致等问题,不仅会影响分析的准确性,还限制了 iMONs 在自动化、高通量样品前处理中的应用。为此,本课题组于 2020 年率先将 iMONs 用于在线 SPE,以原位生长法将 MON-NH<sub>2</sub> 负载于球形 SiO<sub>2</sub> 微球得到阳离子型 SiO<sub>2</sub>@MON-NH<sub>2</sub> 复合材料<sup>[57]</sup>。该复合材料具有以下几个优势:球形 SiO<sub>2</sub> 微球有效解决了亚微米 MONs 颗粒导致高背压的难题;MON-NH<sub>2</sub> 壳层提供了多重相互作用位点,包括  $\pi$ - $\pi$  堆积、氢键和疏水相互作用,提升了对酚类污染物的富集性能;复合结构不仅保持了 SiO<sub>2</sub> 微球优异的流动特性,还能高效富集水样中的极性酚类污染物(图 9)。此研究为设计 iMONs 基在线 SPE 吸附剂提供了新方法,拓展了 iMONs 在现代分析化学中的应用,为环境监测和食品安全分析提供了新的可能性。

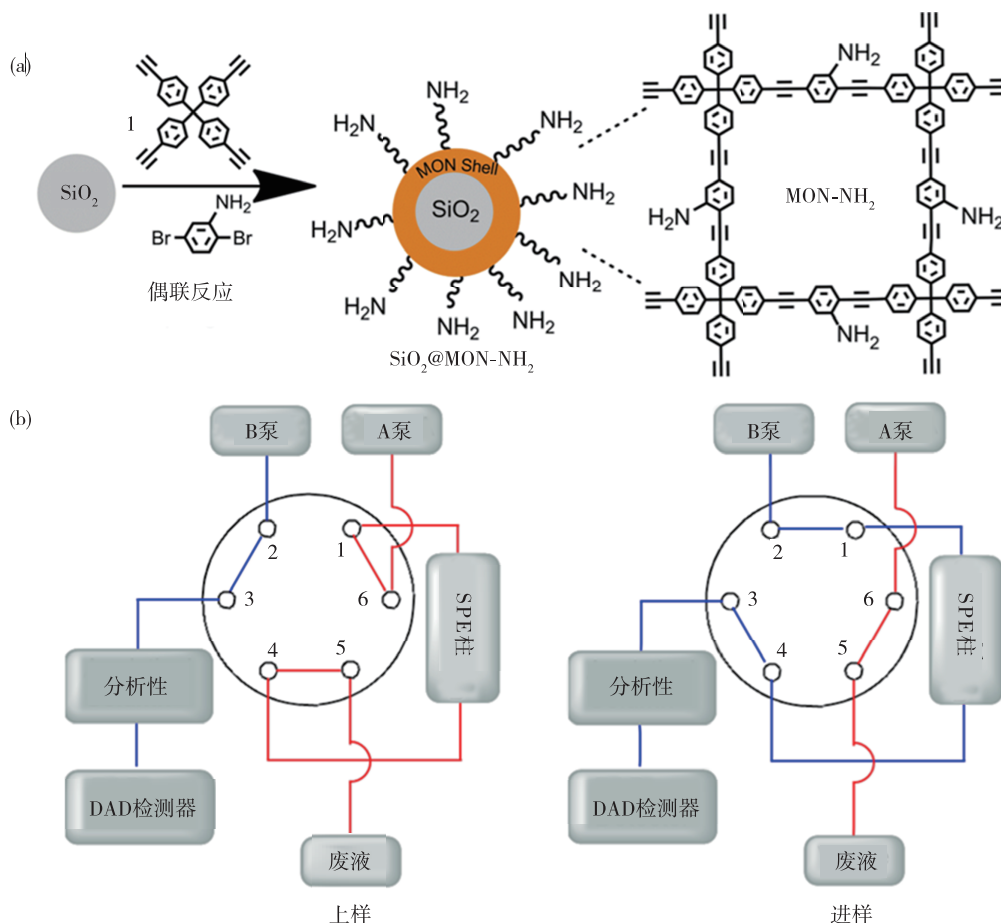


图 9 SiO<sub>2</sub>@MON-NH<sub>2</sub> 用于在线 SPE 酚类物质的示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 9 Scheme for the synthesis of SiO<sub>2</sub>@MON-NH<sub>2</sub> for on-line SPE<sup>[57]</sup>

## 4 结论与展望

虽然大的比表面积、出色的化学稳定性、共轭的芳香网络、多样的拓扑结构、良好的与其他功能材料复合的相容性及离子基团的引入增加额外的相互作用位点协同作用,使得 iMONs 成为一类良好的可用于各种 SPE (d-SPE、SPE、MSPE、SBSE、在线 SPE) 的新颖吸附剂,可高效富集复杂食品、水和环境基质中的多种目标物(药物污染物、农药等),但仍有一些需解决的问题:1) 可用于直接合成 iMONs 的离子单体种类和数量有限,限制了 iMONs 的结构多样性和应用范围;2) PSM 策略虽可扩展 iMONs 多样性,但离子位点分布不均、修饰效率有限等问题仍存在,且可用于 PSM 的反应及功能分子的种类较少;3) 对 iMONs 萃取机理的研究处于起步阶段,缺乏系统和深入研究,需更先进的表征技术和更全面的实验研究,以在分子水平上阐明结构-性能关系;4) 部分单体价格昂贵,且 PSM 流程繁琐,导致成本过高难以在实际应用中规模化生产。

基于此,未来研究可侧重于:1) 开发新型离子单体,包括阳离子和阴离子单体,以拓展 iMONs 的数量、种类和功能;2) 设计创新的 PSM 策略,以实现更均匀和更有效的功能化;3) 探索更绿色和可持续的合成方法(室温合成法、超声合成法等),以提高 iMON 合成的环境相容性;4) 引入更先进的表征和技术手段(DFT 理论计算、拉曼光谱、原位红外等)进行更深入的机理研究,以充分理解萃取过程中涉及的作用和位点。

## 参考文献:

- [1] Xiu Taoyuan, Zhang Simei, Ren Peng, et al. Efficacious selective separation of U(VI) over Mo(VI) using novel 2, 9-diamide-1, 10-phenanthroline ligands: liquid-liquid extraction and coordination chemistry [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(11): 108440.
- [2] Plotka-Wasyłka J, Szczepanska N, De La G M, et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 73: 19-38.
- [3] XU Chunying, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong. Recent advances of magnetic microporous organic networks in magnetic solid phase extraction [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2025, 185: 118171.
- [4] Li Shuangying, Zhou Qingxiang, Li Zhi, et al. Sensitive measurement of silver ions in environmental water samples integrating magnetic ion-imprinted solid phase extraction and carbon dot fluorescent sensor [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(5): 108693.
- [5] Zhu Jiawen, Hao Yingge, Song Zhen, et al. Synthesis of mesopore-rich hollow carbon nanospheres as headspace solid-phase microextraction coating to extract PAHs from water and honey [J]. Chinese Chemical Letters, 2025, 36(12): 111290.
- [6] Silvestro I, Ciarlantini C, Francolini I, et al. Chitosan-graphene oxide composite membranes for solid-phase extraction of pesticides [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22: 8374.
- [7] 王金兰, 王延媛, 王志敏, 等. 磁性石墨烯基负载 CeO<sub>2</sub> (magG/CeO<sub>2</sub>) 应用于废水中亚甲基蓝的去除研究 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2021, 39(4): 63-69.
- [8] Lu Wenhui, Fu Shanchao, Lang Xiuqi, et al. Magnetic multi-template molecularly imprinted polymers for selective simultaneous extraction of chlorophenols followed by determination using HPLC [J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1731: 465196.
- [9] 王双寿, 葛琼琼, 程婕, 等. 基于分子印迹技术的细胞靶向识别研究进展 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(4): 113-120.
- [10] Zhang Wantong, Xu Zixing, Dai Guofei, et al. Removal of microcystin-LR in lake water sample by hydrophilic mesoporous silica composites under high-throughput MALDI-TOF MS detection platform [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(5): 109135.
- [11] Shi Peiyu, Wang Yu, Wu Wenlin, et al. A novel functionalized covalent organic framework/carbon nanotube composite as an effective online solid-phase extraction sorbent for simultaneous detection of 33 steroid hormones in pork [J]. Food Chemistry, 2022, 379: 132111.
- [12] Sun Yongxing, Quan Kaijun, Chen Jia, et al. Synthesis and modification of spherical/hollow metal-organic frameworks for efficient extraction of sulfonamides in aqueous environments [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(9): 108166.
- [13] Zhang Ning, Qin Mengjie, Zhu Jiawen, et al. Thickness-controllable synthesis of metal-organic framework based hollow nanoflowers with magnetic core via liquid phase epitaxy for phosphopeptides enrichment [J]. Chinese Chemical Letters, 2025, 36(4): 110177.
- [14] Li Na, Du Junjie, Wu Di, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 108: 154-166.
- [15] 杨成雄, 严秀平. 金属-有机骨架 ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合物的制备及其用于磁固相萃取对水中内分泌干扰物的测定 [J]. 分析测试学报, 2019, 38(5): 563-568.

- [16] 于慧萍,崔媛媛,杨成雄. 疏水金属-有机骨架的合成及应用进展[J]. 分析试验室,2022,41(12):1435-1445.
- [17] 杨成雄,王士伟,严秀平. 金属-有机骨架对苯二甲酸酯-铝吸附水中酚类化合物动力学和热力学[J]. 应用化学,2016,33(9):1040-1046.
- [18] 杨成雄,杨雪清,严秀平. 金属-有机骨架 MIL-101(Cr) 掺杂聚合物整体柱的制备及其用于酚类化合物的在线固相萃取[J]. 色谱,2019,37(8):824-830.
- [19] 李雪,杨成雄. 基于共价-有机骨架固定相的色谱分离应用研究进展[J]. 分析测试学报,2021,40(7):1091-1097.
- [20] 杨成雄,严秀平. 金属-有机骨架材料在样品预处理中的应用[J]. 分析化学,2013,41(9):1297-1301.
- [21] 崔媛媛,杨成雄. 羧基微孔有机网络材料的合成及其对水中苯并三唑类污染物的快速吸附与去除[J]. 分析测试学报,2022,41(5):692-700.
- [22] 曹建军,崔媛媛,杨成雄. 磺酸基中空微孔有机网络的制备及其对磺胺噻唑的高效吸附性能研究[J]. 环境化学,2025,44(10):3867-3877.
- [23] Jiang Jiaying, Su Fabing, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 8574-8578.
- [24] Chun Jiseul, Park J H, Kim J, et al. Tubular-shape evolution of microporous organic networks [J]. *Chemistry Materials*, 2012, 24(17):3458-3463.
- [25] Park N, Ko K C, Shin H W, et al. Tandem generation of isocoumarins in hollow microporous organic networks; nitrophenol sensing based on visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(21):8010-8014.
- [26] Yoo J, Park N, Park J H, et al. Magnetically separable microporous Fe-porphyrin networks for catalytic carbene insertion into N-H bonds [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 350-355.
- [27] Wang Xiaoyan, Zhao Yang, Wei Lingling, et al. Nitrogen-rich conjugated microporous polymers: impact of building blocks on porosity and gas adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42):21185-21193.
- [28] Sun Haofei, Cui Yuanyuan, Zhen Changqing, et al. Monomer-mediated fabrication of microporous organic network @ silica microsphere for reversed-phase/hydrophilic interaction mixed-mode chromatography [J]. *Talanta*, 2023, 251:123763.
- [29] Du Zongda, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong, et al. Synthesis of magnetic amino-functionalized microporous organic network composites for magnetic solid phase extraction of endocrine disrupting chemicals from water, beverage bottle and juice samples [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120179.
- [30] Dawson R, Laybourn A, Clowes R, et al. Functionalized conjugated microporous polymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22):8809-8816.
- [31] Dawson R, Adams D J, Cooper A I. Chemical tuning of CO<sub>2</sub> sorption in robust nanoporous organic polymers [J]. *Chemical Science*, 2011, 2(6):1173-1177.
- [32] Kim H, Cha M C, Park H W, et al. Preparation of a Yb(III)-incorporated porous polymer by post-coordination: enhancement of gas adsorption and catalytic activity [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51:5291-5297.
- [33] Cui Yuanyuan, He Xinqiao, Yang Chengxiong, et al. Application of microporous organic networks in separation science [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 139:116268.
- [34] Shi Mingyang, Sheng Daohu, Zhuang Qiu, et al. Cationically anchored conjugated microporous polymers for fast adsorption of negative dyes from aqueous solution [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4:6582-6591.
- [35] Li Yanhong, Li Ran, Yu Hanmei, et al. Quaternary ammonium salt based magnetic microporous organic network: an efficient extractant for plant growth regulators [J]. *Journal of Chromatography A*, 2025, 1757:466156.
- [36] Hu Zhaojun, Meng Xiaoyao, Cui Yuanyuan, et al. Preparation of cationic microporous organic network for efficient solid-phase extraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs from environmental water and milk samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1730:465158.
- [37] Hu Zhaojun, Luan Xiaolin, Cui Yuanyuan, et al. Novel phenazine-based microporous organic network for selective and sensitive determination of trace sulfonamides in milk samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1326: 343138.
- [38] Han Junhua, Cui Yuanyuan, He Xinqiao, et al. Fabrication of carboxyl functionalized microporous organic network coated stir bar for efficient extraction and analysis of phenylurea herbicides in food and water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1640:461947.
- [39] Li Xue, Cui Yuanyuan, Chen Yingjun, et al. Facile synthesis of dual-functionalized microporous organic network for efficient removal of cationic dyes from water [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 296:110013.
- [40] Li Xuhui, Cui Yuanyuan, Ji Shilei, et al. Amide and carboxyl dual-functionalized magnetic microporous organic networks for efficient extraction of cephalosporins [J]. *Food Chemistry*, 2024, 443:138559.
- [41] Gao Shuowen, Chen Lihua, Cui Yuanyuan, et al. Sacrificial template synthesis of hollow sulfonate group functionalized microporous organic network for efficient solid phase extraction of sulfonamide antibiotics from milk and honey samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1721:464844.
- [42] Xu Qianqian, Zheng Kexin, Cui Yuanyuan, et al. Synthesis

- of flower-shaped particles composed of phenylboronic acid-functionalized microporous organic network nanoparticles for efficient enrichment of salvianolic acid B [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8: 7482-7490.
- [43] Li Xuhui, Cui Yuanyuan, Wu Xun, et al. Fabrication of zwitterionic magnetic microporous organic network for efficient extraction of fluoroquinolone antibiotics from meat samples [J]. *Food Chemistry*, 2023, 429: 136808.
- [44] He Xinqiao, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong. Thiol-yne click postsynthesis of a sulfonate group-enriched magnetic microporous organic network for efficient extraction of benzimidazole fungicides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (33): 39905-39914.
- [45] Yue Yunda, Wang Ting, Cui Yuanyuan, et al. Thiol-yne click postsynthesis of imidazole-functionalized cyclodextrin microporous organic network: a remarkable adsorbent for sulfonamide antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359 (P3): 130777.
- [46] Ge Guicheng, Li Na, Hao Yingjie, et al. Cationic conjugated microporous polymers for efficient quinolone antibiotics extraction: experimental and DFT study [J]. *Journal of Chromatography A*, 2025, 1752: 465973.
- [47] Mousa A O, Mohamed M G, Lin Zhengian, et al. Construction of cationic conjugated microporous polymers containing pyrene units through post-cationic modification for enhanced antibacterial performance [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2024, 157: 105448.
- [48] Zang Yu, Yu Yangyang, Chen Yanlin, et al. Synthesis of conjugated microporous polymers rich in sulfonic acid groups for the highly efficient adsorption of  $Cs^+$  [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149709.
- [49] Xu Chunying, Luan Xiaolin, Cui Yuanyuan, et al. One-pot in situ doping synthesis of phenylboronic acid-functionalized magnetic-cyclodextrin microporous organic network for specific enrichment and detection of sulfonyleurea herbicides [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36 (9): 110937.
- [50] Li Xuhui, Li Yanhong, Cui Yuanyuan, et al. Ionic liquid functionalized magnetic microporous organic network for efficient extraction of phenoxyacetic acid herbicides from vegetables [J]. *Food Chemistry*, 2025, 493 (Pt1): 145699.
- [51] He Xinqiao, Cui Yuanyuan, Lin Xiaohui, et al. Fabrication of polyethyleneimine modified magnetic microporous organic network nanosphere for efficient enrichment of non-steroidal anti-inflammatory drugs from wastewater samples prior to HPLC-UV analysis [J]. *Talanta*, 2021, 233: 122471.
- [52] Li Yanhong, Li Xuhui, Cui Yuanyuan, et al. Fabrication of sea urchin shaped polyaniline-modified magnetic microporous organic network for efficient extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs from animal-derived food samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1730: 465140.
- [53] Sun Huipeng, Yang Yi, Shen Haofei, et al. Fluorine-functionalized magnetic amino microporous organic network for enrichment of perfluoroalkyl substances [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1722: 464899.
- [54] He Xinqiao, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong. Engineering of amino microporous organic network on zeolitic imidazolate framework-67 derived nitrogen-doped carbon for efficient magnetic extraction of plant growth regulators [J]. *Talanta*, 2021, 224: 121876.
- [55] Guo Yuyan, Hasi Q M, Hu Sanshan, et al. Sulfonate-bonded conjugated microporous polymer hollowed-out spheres to capture fluoroquinolone antibiotics and cationic dyes from wastewater [J]. *Langmuir*, 2024, 40: 23382-23397.
- [56] Gao Shuowen, Li Na, Cui Yuanyuan, et al. Modification of hollow microporous organic network with polyethyleneimine for efficient enrichment of phenolic acids from fruit juice samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1736: 465419.
- [57] Du Zongda, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong. Synthesis of silica amino-functionalized microporous organic network composites for efficient on-line solid phase extraction of trace phenols from water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1616: 460791.
- [58] Han Junhua, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong. Tailored amino/hydroxyl bifunctional microporous organic network for efficient stir bar sorptive extraction of parabens and flavors from cosmetic and food samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1655: 462521.
- [59] Chen Li, Yu Tao, Huang Le, et al. Effective extraction of trace cytokinins in plants based on a carboxyl functionalized microporous organic network [J]. *Analytical Methods*, 2025, 17: 3320-3330.
- [60] Li Xue, Cui Yuanyuan, Yang Chengxiong, et al. Synthesis of carboxyl functionalized microporous organic network for solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of phenols in water samples [J]. *Talanta*, 2020, 208: 120434.
- [61] Xu Chunying, Zhong Yixin, Cui Yuanyuan, et al. Thiol-yne click post-synthesis of phenylboronic acid-functionalized magnetic cyclodextrin microporous organic network for selective and efficient extraction of antiepileptic drugs [J]. *Talanta*, 2024, 277: 126440.
- [62] Xia Zhenzhen, Teng Xinghua, Cheng Yuqi, et al. Fabrication of nitrogen based magnetic conjugated microporous polymer for efficient extraction of neonicotinoids in water samples [J]. *Molecules*, 2024, 29 (10): 2189.

责任编辑:赵建华