

УДК 543.544

МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТРИЦЫ НА МАГНИТНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Ю. В. Карсакова^a, Е. Н. Гончарова^b, Т. И. Тихомирова^{a, *}

^a *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^b *ООО “НВЦ Агроветзащита”*

Игарский пр-д, 4, стр.2, Москва, 129329 Россия

** e-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 16.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Исследованы магнитные, сорбционные свойства и структурные характеристики гидрофобизированных кремнеземов (ХМК-С16), модифицированных наночастицами магнетита (МНЧ). Структурные характеристики ХМК при их модифицировании МНЧ, установленные методом низкотемпературной адсорбции азота, практически не изменяются, а сорбционные и магнитные свойства в наибольшей степени зависят от размера частиц сорбента. Установлена зависимость эффективности извлечения некоторых органических соединений на магнитных сорбентах от размера молекул сорбатов. Магнитный сорбент применен для пробоподготовки по способу QuEChERS при определении действующих веществ лекарственных средств и их метаболитов в почках животных методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированный кремнезем, наночастица, магнетит, магнитный сорбент.

DOI: 10.31857/S0044450224010099, **EDN:** lchgbp

Сорбционное извлечение различных соединений является одним из эффективных способов пробоподготовки в аналитической практике. В настоящее время получены новые сорбционные материалы, меняется технология проведения сорбционного процесса. Одно из развивающихся направлений – получение и использование магнитных наноматериалов, преимущественно магнетита (Fe_3O_4) и магнитных сорбентов на его основе.

Синтезировано большое число магнитных сорбентов, в основном это магнитные наночастицы с иммобилизованными на их поверхности различными неорганическими или органическими соединениями со структурой “ядро–оболочка” [1–3]. Особый интерес представляют магнитные нанокompозитные сорбенты, которые можно синтезировать относительно простыми способами:

инкапсулированием МНЧ в исходную матрицу или формированием МНЧ на поверхности сорбента.

Магнитные сорбенты сочетают сорбционные свойства исходных материалов с возможностью отделять сорбент от матричного раствора при помощи магнита. В зависимости от типа основной матрицы, занимающей большую часть объема нанокompозитного материала, применяют углеродсодержащие [4] или органополимерные магнитные сорбенты, например на основе сверхсшитого полистирола [5].

Разработан способ получения магнитных сорбентов на основе кремнеземов, химически модифицированных гексадецильными группами. Это коммерчески доступные сорбенты, которые эффективно извлекают многие органические соединения [6].

Отличительной особенностью этих сорбционных материалов является наличие образцов

с широким спектром структурных параметров матрицы: диаметр пор, площадь удельной поверхности, размер частиц. Перспективно использовать магнитные сорбенты для упрощения определения токсикантов, лекарственных средств или загрязнителей в сложных матрицах, используя возможность управлять перемещением сорбентов в двухфазных системах с помощью внешнего постоянного магнитного поля [7–11].

Цель работы состояла в изучении влияния структурных характеристик кремнеземной матрицы на магнитные и сорбционные свойства полученных магнитных сорбентов по отношению к различным органическим соединениям, а также установлению возможности применения этих сорбентов для определения действующих веществ лекарственных средств и их метаболитов в почках животных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и оборудование. В качестве сорбентов использовали кремнеземы, химически модифицированные гексадецильными группами (“БиоХимМак СТ”, Россия) и полученные на их основе магнитные сорбенты по методике, приведенной в работе [6].

Использовали спиртовые растворы пирена и нафталина (0.25 мг/мл, Sigma-Aldrich, США), водный раствор красителя “Желтый солнечный закат” FCF (1 г/л, Sigma-Aldrich, США). Также применяли растворы стандартов в метаноле с концентрацией 1 мг/мл: дифлубензурон (98%, TRC, Канада), дельтаметрин (99.7%, Dr. Ehrenstorfer, Германия), пиперонил бутоксид (95.8%, LGC, Великобритания), 4-хлорфенилмочевина (98%, TRC, Канада), дифлубензурон-Д4 (99%, Pharmaffiliates, Индия), дельтаметрин-Д5 (98%, TRC, Канада), пиперонил бутоксид-Д9 (96%, TRC, Канада).

Оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (“Аквилон”, Россия). Значения рН растворов контролировали на рН-метре-иономере “Эксперт 001” (“Эконикс-Эксперт”, Россия). Магнитную твердофазную экстракцию проводили на электромеханическом шейкере “Экрос-6500” (“Экросхим”, Россия). Магнитный сорбент отделяли от раствора, используя Nd–Fe–В магнит (20×20×20 мм). Удельную поверхность и характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 N

(Micromeritics, США). В работе использовали хромато-масс-спектрометр жидкостной LCMS-8050 (Shimadzu Corporation, Япония).

Методика сорбции в статическом режиме. В градуированные пробирки емк. 15 мл вносили раствор исследуемого вещества и разбавляли смесь водой до 10 мл. Измеряли оптическую плотность раствора до сорбции. Затем в полученный раствор помещали навеску сорбента (0.07 г). Перед внесением в раствор навеску сорбента обрабатывали небольшим количеством этанола (3–4 порции по 50 мкл). Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора декантацией (в случае магнитных сорбентов с помощью магнита). Распределение аналитов контролировали, определяя равновесную концентрацию в водной фазе спектрофотометрическим методом. Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

Ранее нами разработан способ модифицирования сорбентов на основе кремнезема путем сорбции МНЧ из метанола [6]. В выбранных условиях получены магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнеземов: ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (размер частиц 100–200 мкм) и ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ (размер частиц 7 мкм) с различными структурными параметрами (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства полученных сорбентов. Синтезированные сорбенты являются суперпарамагнитными. Намагниченность насыщения сорбентов, полученных в одинаковых условиях при соотношении по массе магнетит–сорбент (1:4), составила 0.8 э.м.е./г для сорбентов крупной фракции и 5.7 э.м.е./г для мелкозернистого сорбента. Определили, что при соотношении в диапазоне 1:30–1:5 содержание МНЧ значительно меньше, а сорбенты обладают менее выраженными магнитными свойствами, что затрудняет разделение фаз.

Магнитные свойства сорбентов зависят от содержания магнетита в фазе сорбента. Установлено, что при увеличении диаметра пор (от 10 до 50 нм) исходных гексадецильных силикагелей содержание железа незначительно уменьшается (от 0.49 до 0.43%), что связано, по-видимому, с уменьшением удельной поверхности матрицы [12]. Для сорбента мелкой фракции ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄

Таблица 1. Характеристики исходных и полученных магнитных сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм
ХМК-С ₁₆ -130, размер частиц 7μ	198	0.58	11.3
ХМК-С ₁₆ -130/Fe ₃ O ₄	183	0.52	11.4
ХМК-С ₁₆ -100, размер частиц 100–200μ	198	0.47	9.4
ХМК-С ₁₆ -100/Fe ₃ O ₄	191	0.45	9.4

содержание железа составляет 1.5%, т.е. в три раза больше. Присутствие железа на поверхности кремнеземных сорбентов подтверждали данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии; оно составило для одного из образцов сорбента ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ 0.45 мас. % (0.19 ат. %).

Методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP 2010 N исследовали пористую структуру и определили удельную поверхность исходных и магнитных сорбентов. Модифицирование магнетитом практически не приводит к изменению общей площади поверхности и удельного объема пор для сорбента крупной фракции ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄, для мелкодисперсного сорбента ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ эти величины уменьшаются незначительно (см. табл. 1).

Вероятно, наночастицы магнетита сорбируют только на внешней поверхности гранул. В этом случае содержание МНЧ и намагниченность насыщения больше для мелкодисперсного сорбента. Это объясняется более высокой сорбционной способностью мелкодисперсного сорбента за счет в 15–30 раз большего значения $S_{уд}$ (м²/г) внешней поверхности его гранул по сравнению с сорбентом крупной фракции (соотношение $S_{уд}$ сорбентов крупной и мелкой фракций пропорционально отношению радиусов гранул).

Из сравнения электронных микрофотографий (рис. 1) можно видеть, что МНЧ на поверхности сорбента присутствуют в виде агломератов, так как с учетом масштаба снимка размер частиц составляет не менее 1 мкм.

Таким образом, структурные параметры гидрофобизированных кремнеземов практически не меняются при их модифицировании магнетитом, а содержание МНЧ зависит в большей степени от размера частиц исходных сорбентов.

Сорбционные свойства магнитных сорбентов. Отличительной особенностью практически всех магнитных сорбентов является их ограниченное применение в области рН < 2, так как магнетит в этих условиях начинает растворяться. В работе [12] нами установлено, что магнитные

гидрофобизированные кремнеземы устойчивы в области рН 3–7, что создает определенные ограничения при их использовании для сорбционного концентрирования различных аналитов. Проведено сравнение сорбционной способности ХМК-С₁₆/Fe₃O₄ по отношению к пищевым красителям, фенолам и некоторым полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ). Определение этих соединений, отличающихся размерами молекул и гидрофобностью, является важной экологической задачей.

В работе [12] установлено, что сорбция пищевого красителя “Желтый солнечный закат” (ЖСЗ) в виде ассоциата с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) на магнитных сорбентах проходит медленнее и менее эффективно по сравнению с исходными сорбентами. Среди сорбентов крупной фракции наиболее эффективным оказался ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄, поэтому его выбрали для дальнейших исследований. Кроме того, он наиболее близок по структурным параметрам к мелкодисперсному сорбенту ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄, что позволяет изучить зависимость сорбции от размера частиц сорбента.

Установили, что размер частиц существенным образом влияет на сорбцию ЖСЗ (рис. 2). Как видно, сорбция на ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ проходит быстрее и более эффективно, чем на ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄, однако и в этом случае степень извлечения красителя на магнитном сорбенте ниже, чем на исходном.

Далее приведены степени извлечения (R , %) ЖСЗ на немагнитных (а) и магнитных (б) сорбентах ($m_c = 0.07$ г, $c_{кр} = 0.01$ г/л, $c_{ЦТАБ} = 4.6 \times 10^{-4}$ М, $V = 10.0$ мл, $t = 60$ мин.):

ХМК-С ₁₆ -130		ХМК-С ₁₆ -100	
90 (а)	75 (б)	90 (а)	65 (б)

Одно из возможных объяснений этого эффекта – большой размер молекулы ЖСЗ (площадь проекции молекулы ЖСЗ составляет 1.8 нм², а его ионного ассоциата с ЦТАБ – еще больше).

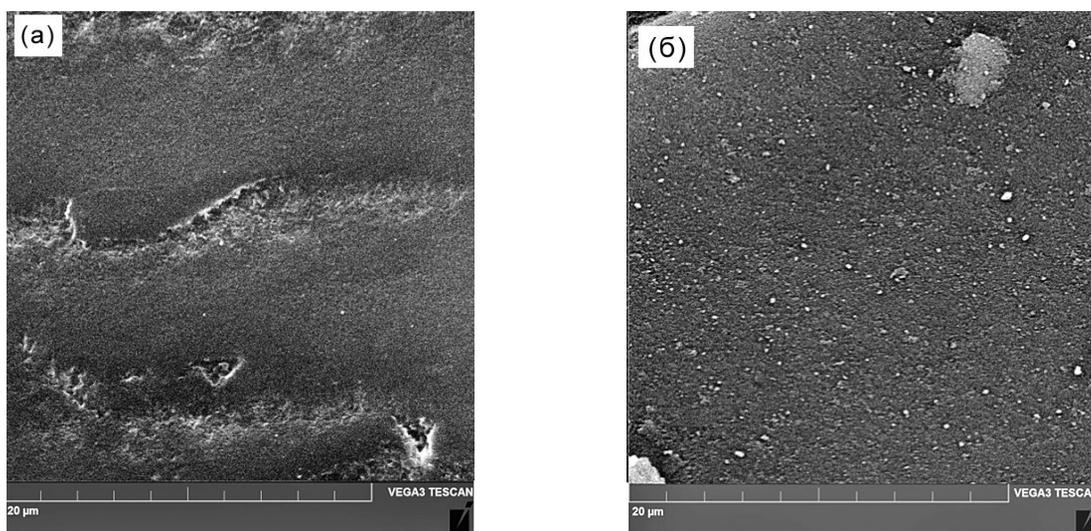


Рис. 1. Электронные микрофотографии ХМК-С₁₆-100 (а) и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (б).

Для проверки этого предположения изучили сорбцию пирена и нафталина, размеры молекул которых различаются (площадь проекции молекул пирена и нафталина составляет 2.0 и 1.4 нм² соответственно) на ХМК-С₁₆-100 и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄. Сорбция пирена на магнитном сорбенте менее эффективна по сравнению с исходным (рис. 3). По сравнению с пиреном разница в сорбционном выделении нафталина на этих сорбентах незначительна, что, вероятно, связано с меньшим (почти в два раза) размером молекулы нафталина.

Предположение о зависимости сорбции от размера молекул сорбатов подтверждается также результатами изучения сорбционной способности магнитных сорбентов по отношению к фенолу и его хлор- и нитропроизводным, у которых площадь проекции молекул составляет 0.2–0.7 нм². Установлено что сорбционная способность магнитного сорбента не отличается от исходного [13].

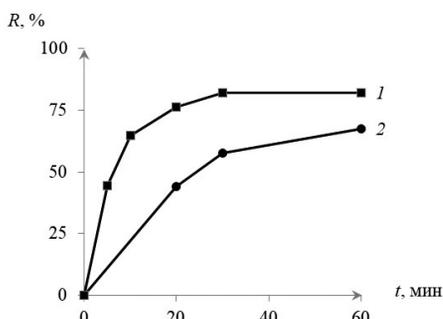


Рис. 2. Зависимость степени извлечения красителя «Желтый солнечный закат» на магнитных сорбентах ХМК-С₁₆-130/Fe₃O₄ (1) и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (2) от времени контакта фаз. $V_{\text{в.ф.}} = 5$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,05$ г.

Таким образом, структурные характеристики ХМК при их модифицировании МНЧ, установленные методом низкотемпературной адсорбции азота, практически не изменяются, поэтому сорбционная способность магнитных сорбентов сохраняется по отношению к молекулам малого размера (площадь проекции сорбатов менее 1 нм²). Уменьшение сорбционной способности магнитных сорбентов для более крупных молекул может быть связано с частичной блокировкой пор сорбента наночастицами магнетита.

Определение дельтаметрина (ДМ), пипероил бутоксида (ПБО), дифлубензурана (ДФБ) и 4-хлорфенилмочевин (4-ХФМ) в почках животных. Гидрофобизированные кремнеземы используют не только для извлечения определяемого анализта, но и для очистки пробы от сопутствующих неполярных соединений методом QuEChERS. При этом определяемый компонент остается в органической фазе [14, 15]. Таким образом, возможно определение действующих веществ лекарственных препаратов в органах и тканях животных [10, 16, 17].

Изучили возможность применения магнитного сорбента ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ для определения лекарственных веществ (ЛВ) по методике [18], в которой используют сорбент Chromabond C₁₈. В табл. 2 приведены характеристики использованных сорбентов.

Для определения лекарственных препаратов в почках животных в полипропиленовую пробирку емк. 15 мл помещали 1.0 г предварительно измельченного образца почек и проводили экстракцию 2 мл ацетонитрила. Экстракт отделяли методом декантации. В полученный раствор добавляли 0.1 г сорбента. Определяемые анализты

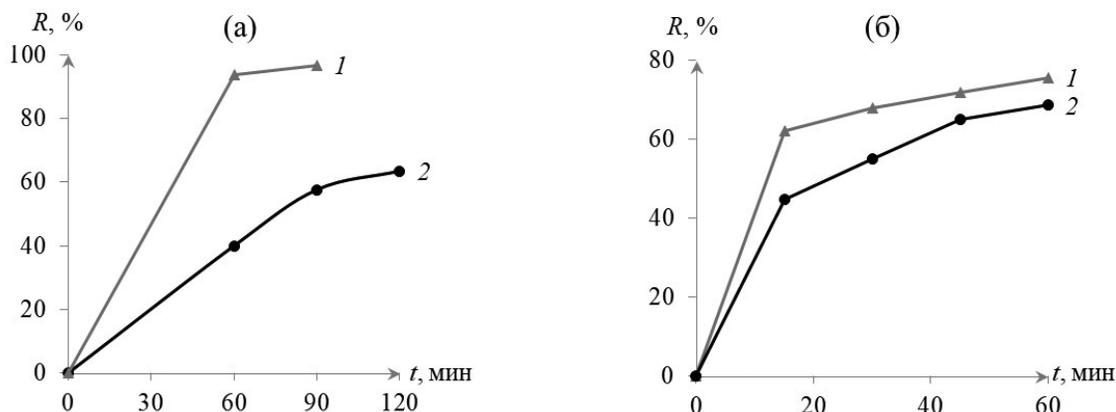


Рис 3. Зависимость сорбции ПАУ от времени контакта фаз на сорбентах ХМК- C_{16} -100 (1) и ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 (2). (а): Пирен: $m_{\text{сорбента}} = 10$ мг, 20%-ный водно-спиртовой раствор пирена ($c = 1.25$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $\lambda = 335$ нм); (б): Нафталин: $m_{\text{сорбента}} = 20$ мг, 1%-ный водно-спиртовой раствор нафталина. $c = 5 \times 10^{-5}$ М, $V = 10$ мл, $\lambda = 275$ нм.

оставались в ацетонитрильном экстракте, в то время как мешающие компоненты матрицы (например, жиры) удерживались на сорбенте.

Далее сорбент отделяли от раствора центрифугированием, магнитный сорбент – методом магнитной сепарации, супернатант фильтровали в виалу через шприцевый мембранный фильтр. Полученную пробу использовали для ВЭЖХ-МС/МС-анализа.

Условия: колонка ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×50 мм, 5 мкм); предколонка ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×12.5 мм, 5 мкм); подвижная фаза А – деионизованная вода; подвижная фаза Б – 5 мМ раствор формиата аммония в метаноле. Градиент: 0–0.5 мин. – 50% Б; 0.5–10 мин. – 100% Б, 10–13 мин. – 100% Б, 13–13.05 мин. – 0% Б, 13.05–19 мин. – 0% Б. Инъектируемый объем – 5 мкл, температура колонки – 30°C, скорость потока – 0.3 мл/мин.

Для построения градуировочных графиков с использованием референтного сорбента Chromabond C_{18} в образцы почек добавляли стандартные растворы ЛВ. Градуировочные зависимости

площади хроматографического пика от концентрации ЛВ линейны в диапазонах: 10–500 нг/г (ДФБ, ДМ, 4-ХФМ) и 1–50 нг/г (ПБО). Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 3.

Анализировали искусственные смеси ЛВ, добавленные в образцы почек, с использованием для очистки экстрактов магнитного сорбента ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 . Концентрации рассчитывали с помощью полученных градуировочных графиков. Результаты представлены в табл. 4. Хроматограмма смеси изученных ЛВ при использовании сорбента ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 приведена на рис. 4.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения магнитного сорбента в данном методе как альтернативу Chromabond- C_{18} без потери эффективности извлечения веществ. При этом упрощается и ускоряется стадия пробоподготовки, так как в случае Chromabond- C_{18} для отделения сорбента применяют центрифугирование в течение 15 мин. при 4 500 об/мин, в то время как при использовании магнитного сорбента разделение фаз происходит в течение 1 мин. и не требуется специальное оборудование.

Таблица 2. Характеристики гидрофобизированных кремнеземных сорбентов, используемых в методе QuEChERS

Характеристика	Chromabond C_{18}	ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	500	191
Размер пор, нм	6.0	9.4
$\omega(C)$, %	14–15	16.5
$\omega(Fe)$, %	–	0.45

Таблица 3. Уравнения градуировочных зависимостей площади хроматографического пика от концентрации (нг/г) лекарственного вещества в почках

Действующее вещество	Наиболее интенсивный MRM-переход Q1/Q3	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон линейности, нг/г	R^2
Дифлурбензурон (ДФБ)	311.00 > 158.10 (+)	$y = 0.22x + 0.30$	10–500	0.992
Дельтаметрин (ДМ)	523.20 > 280.90 (+)	$y = 0.03x + 0.03$	10–500	0.995
Пиперонилбутоксид (ПБО)	356.20 > 149.10 (+)	$y = 0.06x + 0.004$	1–50	0.995
4-Хлорфенилмочевина (4-ХФМ)*	169.00 > 126.00 (–)	$y = 1\,850.x + 2680$	10–500	0.987

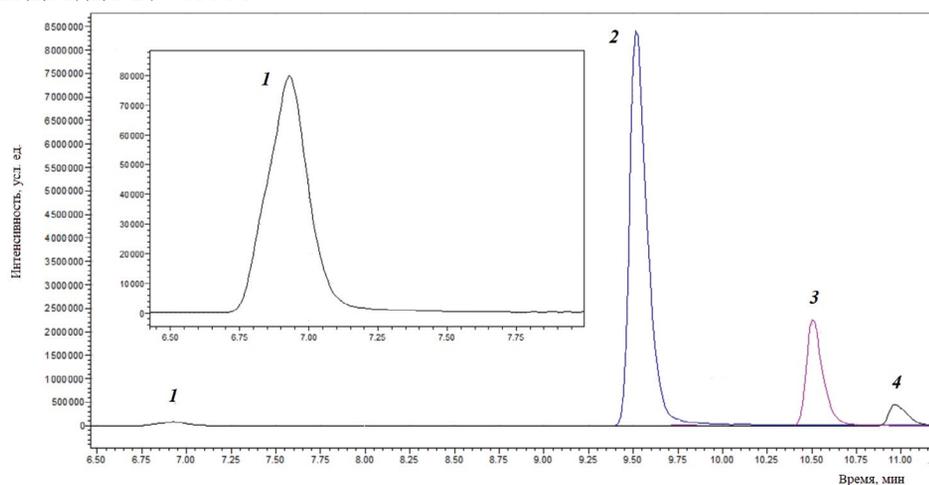
* Градуировочная зависимость получена без использования внутреннего стандарта.

Таблица 4. Результаты (нг/г) совместного определения дифлурбензурана (ДФБ), дельтаметрина (ДМ), пиперонилбутоксида (ПБО), 4-хлорфенилмочевины (4-ХФМ) в почках животных ($n = 3$, $P = 0.95$)

Соединение	Найдено (введено)		
	Найдено	Введено	Введено
ДФБ	52±4 (50)	104±6 (100)	192±11 (200)
ДМ	51±3 (50)	105±6 (100)	190±10 (200)
4-ХФМ*	53±4 (50)	102±7 (100)	195±10 (200)
ПБО	5.2±0.5 (5)	10.7±0.9 (10)	19±3 (20)

* Определение без использования внутреннего стандарта.

Примечание: при определении действующих веществ без введения в исходную матрицу определяемые концентрации в матрице были ниже уровня нижнего предела количественного определения: 1 нг/мл – для ПБО, 10 нг/мл – для ДМ, ДФБ, 4-ХФМ.


Рис. 4. Хроматограмма лекарственных веществ при использовании для стадии пробоподготовки ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄: 1 – 4-хлорфенилмочевина (500 нг/г), 2 – дифлурбензурон (500 нг/г), 3 – пиперонил бутоксид (50 нг/г), 4 – дельтаметрин (500 нг/г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J., Zhu X.* Magnetic solid phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples // Food Chem. 2016. V. 200. P. 10. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.01.002
2. *Roto R., Yusran, Kuncaka A.* Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption //

- Appl. Surf. Sci. 2016. V. 377. P. 30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.099
3. Liu J., Su Z., Xu Q., Shi Y., Wu D., Li L., Wu Y., Li G.. Facile synthesis of boric acid-functionalized magnetic covalent organic frameworks and application to magnetic solid-phase extraction of trace endocrine disrupting compounds from meat samples // Food Chem. 2023. V. 399. Article 133843. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133843
 4. Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Шилкина Н.Н., Митина А.А., Колесникова А.М. Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1642. DOI:10.1134/S0044461818110154
 5. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination // Talanta. 2016. V. 152. P. 203. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.02.010
 6. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И. Магнитные сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов: получение и свойства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. С. 845. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/612
 7. Varela-Martínez D.A. González-Sálamo J., González-Curbelo M.Á., Hernández-Borges J. Ch. 14. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) extraction / Liquid-Phase Extraction / Ed. Poole C.F. Elsevier, 2020. P. 399. DOI: 10.1016/b978-0-12-816911-7.00014-1
 8. Chen M., Chen L., Pan L., Liu R., Guo J., Fan M., Wang X., Liu H., Liu S. Simultaneous analysis of multiple pesticide residues in tobacco by magnetic carbon composite-based QuEChERS method and liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1668. Article 462913. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.462913
 9. Xiong X., Li D., Du Z., Xiong C., Jiang H. Magnetic solid-phase extraction modified Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe method combined with pre-column derivatization and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of estrogens and estrogen mimics in pork and chicken samples // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1622. Article 461137. DOI:10.1016/j.chroma.2020.461137
 10. Islas G., Ibarra I.S., Hernandez P., Miranda J.M., Cepeda A. Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: A review // Int. J. Anal. Chem. 2017. V. 2017. Article 8215271. DOI: 10.1155/2017/8215271
 11. Hubetska T.S., Kobylinska N.G., Menendez J.R.G. Application of hydrophobic magnetic nanoparticles as cleanup adsorbents for pesticide residue analysis in fruit, vegetable, and various soil samples // J. Agric. Food Chem. 2020. V. 68. P. 13550. DOI:10.1021/acs.jafc.0c00601/
 12. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Синтез и исследование свойств магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнеземов // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2020. Т. 61. С. 369. (Karsakova I.V., Tikhomirova T.I., Tsyisin G.I. Synthesis and study of the properties of magnetic adsorbents based on hydrophobized silica // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. P. 293.) DOI: 10.3103/S0027131420050041
 13. Карсакова Ю.В., Фролова А.И., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Определение фенолов методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии с предварительным сорбционным концентрированием на магнитном гидрофобизированном кремнеземе // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. С. 1080. DOI: 10.31857/S0044450222100073 (Karsakova Iu.V., Frolova A.I., Tikhomirova T.I., Tszin G.I. Determination of phenols by liquid chromatography-mass spectrometry with sorption preconcentration on magnetic hydrophobized silica // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. P. 1540. DOI: 10.1134/S1061934822100070).
 14. Perestrelo R., Silva P., Porto-Figueira P., Pereira J.A.M., Silva C., Medina S., Câmara J.S. QuEChERS – Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1070. P. 1. DOI:10.1016/j.aca.2019.02.036
 15. Xu J., Yang M., Wang Y., Yang Y., Tu F., Yi J., Chen D. Multiresidue analysis of 15 antibiotics in honey using modified QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // J. Food Compos. Anal. 2021. V. 103. Article 104120. DOI:10.1016/j.jfca.2021.104120
 16. Xu X., Xu X., Han M., Qiu S., Hou X. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS // Food Chem. 2018. V. 276. P. 419. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.10.051
 17. Chen D., Xu Q., Lu Y., Mao Y., Yang Y., Tu F., Yang Z. The QuEChERS method coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of diuretics in animal-derived foods // J. Food Compos. Anal. 2021. V. 101. Article 103965. DOI:10.1016/j.jfca.2021.103965
 18. Гончарова Е.Н., Карсакова Ю.В., Брыскина Д.Э., Козлов С.В., Уша Б.В., Селимов Р.Н., Комаров А.А., Енганшев С.В. Определение 4-хлорфенилмочевины в тканях животных / Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы: м-лы науч. конф. М., 2021. С. 128.