

УДК 543

УПОРЯДОЧЕННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ В СОВРЕМЕННЫХ ВАРИАНТАХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2025 г. А. С. Завалюева^{а,*}, С. И. Карпов^{а,**}, Н. А. Затонская^а, В. Ф. Селеменев^а

^аВоронежский государственный университет
Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*E-mail: a-kh-01@yandex.ru

**E-mail: karsiv@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2024 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

В обзоре систематизированы сведения о наноструктурированных материалах, применяемых в твердофазной экстракции (ТФЭ) и ее современных вариантах. Основное внимание уделено рассмотрению наноструктурированных аналогов МСМ-41 и SBA-15 как в классической ТФЭ, так и в современных вариантах твердофазной микроэкстракции, микроэкстракции матричным твердофазным диспергированием, дисперсионной твердофазной экстракции и магнитной ТФЭ. Использование кремнеземов с гексагональной и кубической мезофазовой структурой позволяет значительно повысить полноту извлечения аналитов, улучшить метрологические характеристики определения как ионов металлов, так и биологически активных веществ в сложных многокомпонентных матрицах реальных объектов анализа. Аномально высокая площадь поверхности (до 1000 м²/г и более), регулируемый размер мезопор, простота модификации прививкой функциональных групп позволяют существенно повысить селективность твердофазных материалов по сравнению с традиционно используемыми силикагелями и полимерными ионообменниками. Преимущества упорядоченных кремнеземов при их использовании на стадии извлечения и концентрирования аналитов в вариантах твердофазной экстракции, а также хроматографического разделения близких по природе веществ дают возможность расширить диапазон линейности отклика аналитического сигнала используемых методов анализа, а пределы обнаружения ионов и молекул удастся снизить до уровня нг/мл, нг/г.

Ключевые слова: упорядоченные мезопористые кремнеземы, МСМ-41, SBA-15, пробоподготовка, твердофазная экстракция, дисперсионная твердофазная экстракция.

DOI: 10.31857/S0044450225010011, EDN: soktac

В последнее время наблюдается тенденция к миниатюризации пробоподготовки и сокращению продолжительности анализа. Наряду с традиционно используемыми жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракцией (ТФЭ) при определении ионов и молекул в многокомпонентных матрицах широкое распространение получают новые варианты пробоподготовки. Среди них твердофазная микроэкстракция, дисперсионная ТФЭ, матричное твердофазное диспергирование и др., обсуждению которых посвящено несколько обзоров [1–5].

Современные варианты твердофазной экстракции с применением классических сорбентов получили наибольшее распространение [1]. Традиционно используются нормально-фазовые

кремнеземы (силикагели) [6], а также модифицированные обращенно-фазовые сорбенты с привитыми группами C8 и C18 [7] и полимерные материалы [8]. В работе [2] отмечается, что развитие методов пробоподготовки связано с расширением круга сорбентов, в том числе новых материалов на основе оксида кремния, позволяющих повысить степень извлечения аналита или увеличить эффективность их концентрирования. Появление новых классов кремнеземов с упорядоченной наноструктурой позволяет говорить о повышении доступности сорбционных центров для аналитов, доли использованной емкости сорбционного слоя в момент прекращения потока [9]. Особенно это необходимо при реализации ТФЭ в динамических

условиях для достижения максимальных значений эффективности сорбционного концентрирования CE [10, 11].

С учетом физического смысла CE повышение эффективности сорбционного концентрирования важно для увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования аналита в единицу времени [10]. Значительно меньшие ограничения в кинетике сорбции ионов и молекул, отмеченные в работах [9, 12–14], позволяют говорить о повышении полноты использования емкости сорбционного слоя упорядоченных мезопористых кремнеземов. В этом случае рост эффективности сорбционного концентрирования сопряжен с повышением отношения количества сорбированного вещества “до проскока” к количеству поступившего в слой компонента [9]. В работе [9] показано, что при динамическом сорбционном концентрировании фосфатидилхолина эффективность (величина CE) выше в несколько раз при использовании наноструктурированных кремнеземов по сравнению с силикагелем. Неупорядоченная структура и неравномерное распределение сорбционных центров на поверхности пор классических сорбентов приводят к значительному размыванию выходных кривых, что не позволяет достигать высокой эффективности концентрирования [9].

Особенности синтеза сорбентов определяют первостепенную роль в формировании их структуры и степени упорядоченности. Кроме того, свойства твердофазных материалов, применяемых на стадиях извлечения, концентрирования и разделения веществ, могут значительно изменяться в зависимости от развитости (удельной площади) поверхности, пористости и распределения пор по размеру. В литературе подробно рассмотрено влияние условий синтеза на структуру кремнеземов [15–20]. Использованию упорядоченных кремнеземов в твердофазной экстракции уделено особое внимание в работе [21]. Однако недостаточно рассматриваются вопросы выбора сорбентов для ТФЭ, в том числе с учетом роли упорядоченности кремнеземов, а также преимущества, которые обеспечивают наноструктурированные материалы.

Новизна упорядоченных кремнеземом осложняет выбор критерия сравнения сорбентов, используемых на стадии концентрирования компонентов. В общем случае концентрирование характеризуется коэффициентом концентрирования, который определяется как отношение концентраций компонента в исходном растворе и в концентрате. Однако в работах по использованию упорядоченных материалов эта величина практически не приводится. Обычно указываются метрологические характеристики определения какого-либо компонента в определенной матрице [22–26]. В некоторых работах

[22, 23, 27] рассчитан коэффициент обогащения (Enrichment Factor, EF). В этом случае сложность сравнения сорбентов сохраняется, поскольку EF приводят только для наиболее “эффективного” сорбента [22, 23, 27]. Под “наиболее эффективным” понимается материал, использование которого позволяет достигать наибольшей площади хроматографического пика определяемого компонента [22, 23] или максимальной степени извлечения [24–26].

Чаще всего в литературе не приводится характер изменения аналитических параметров при использовании упорядоченных мезопористых кремнеземов в ТФЭ, а лишь на качественном уровне рассматривается изменение свойств сорбентов как результат варьирования природы матрицы, модификаторов и функциональных привитых групп.

Цель настоящего обзора состоит в обсуждении особенностей изменения сорбционных свойств наноструктурированных кремнеземов, а также выявление их преимуществ для реализации современных вариантов твердофазной экстракции.

СИНТЕЗ УПОРЯДОЧЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Упорядоченные мезопористые кремнеземы получают золь-гель темплатным методом (рис. 1) [28, 29]. В качестве источников оксида кремния используют алкоксисиланы, коллоидные растворы SiO_2 , а также силикаты натрия. Известны работы по синтезу упорядоченных кремнеземов на основе кварца [30], песка [31], золы рисовой лузги [32] и других отходов сельского хозяйства [33]. Применение таких источников оксида кремния значительно повышает экологичность синтеза, а в ряде случаев позволяет организовать безотходные производства [34]. В качестве шаблона применяют поверхностно-активные вещества различной природы. Наиболее часто используют бромид цетилтриметиламмония [15] и блоксополимеры полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид (Pluronic P123, Pluronic F127) [17, 35]. Варьируя условия синтеза, удается контролировать структуру кремнеземов (кубическая, гексагональная, слоистая), размер пор и частиц, площадь поверхности, плотность поверхностных силанольных групп и др. В качестве альтернативных шаблонов применяют ионные жидкости [36, 37], жирные кислоты [38], фосфолипиды [39, 40] и др. В ряде случаев синтез ведут на смешанных мицеллах [41–43].

Одна из первых работ, посвященных синтезу кремнезема с контролируемым размером пор, была представлена в 1990 г. Курода с соавт. [44]. Материал получали ионообменным методом из полисиликата канемита в присутствии

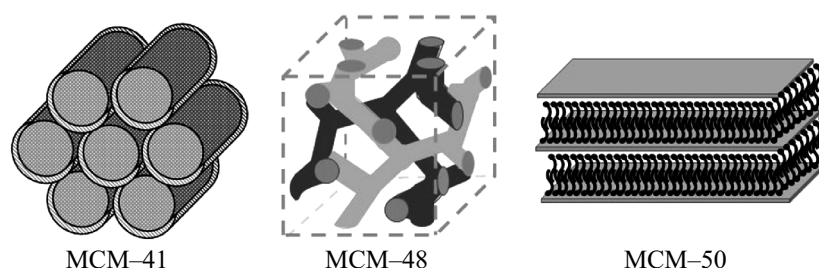


Рис. 1. Структура некоторых упорядоченных мезопористых кремнезёмов.

алкилтриметиламмонийных солей с различной длиной углеводородной цепи. В дальнейшем авторам удалось получить более упорядоченные кремнезёмы FSM-16 [28].

Особый интерес наноструктурированные кремнезёмы вызвали после публикаций группы ученых компании Mobil Oil Corporation [15]. Варьируя условия, были получены кремнезёмы с гексагональной (MCM-41), кубической (MCM-48) и слоистой структурой (MCM-50) (рис. 2). Размер пор составил 1.5–10 нм в зависимости от длины цепи структуронаправляющего компонента. Первые упорядоченные мезопористые кремнезёмы получали в присутствии ионогенных ПАВ (шаблонов), взаимодействующих с силикатом за счет электростатических сил. Согласно предложенному механизму формирования кремнезема, силикат-ионы конденсировались на уже организованных мицеллах [29]. Однако в последствии было показано, что такие материалы образуются в результате более сложных процессов [45].

Ученые других групп получили новые упорядоченные мезопористые кремнезёмы с кубической структурой мезофаз (MCM-48, KIT-6) [15, 20]. В середине 1990-х гг. был предложен неионный путь синтеза [17]. На основе полиэтиленоксидных ПАВ получены мезопористые кремнезёмы MSU-1, MSU-2, MSU-3 [46]. В присутствии нейтральных диаминов с длиной углеводородной цепи от 8 до 12 атомов углерода синтезированы упорядоченные кремнезёмы MSU-V [47]. Идея использования в качестве шаблонов

неионогенных блоксополимеров привела к появлению материалов серии SBA (Santa Barbara Amorphous) с бимодальной системой из микро- и мезопор [17, 35], размер которых превышал размер мезопор MCM-41 и MCM-48.

Дальнейшее развитие методов синтеза упорядоченных материалов связано с введением в реакционную среду различных добавок [48–50]. Присутствие в реакционной смеси алканолов (например, бутанола-1) при синтезе упорядоченных кремнезёмов может приводить к переходу гексагональной структуры кремнезема в кубическую с существенным изменением распределения и удельной плотности сорбционных центров на поверхности, их сольватации и, как следствие, сорбционных свойств кремнезема в целом. Синтезированные таким образом сорбенты относят к аналогам кремнезёмов типа KIT-6 [48].

Важной задачей для обеспечения большой сорбционной способности, высокой скорости сорбции и десорбции аналитов является варьирование размера мезопор при сохранении упорядоченной структуры [51]. Фактор размерности мезопор регулируется природой темплата, условиями синтеза кремнезема, а также добавками, влияющими как на структурообразование шаблона, так и на формирование матрицы кремнезема с участием прекурсоров [52]. В частности, для аналогов MCM-41 размер мезопор может варьироваться от 2 до 10 нм при использовании ионогенных алкиламинов $R-N(CH_3)_3X$ с числом атомов углерода в алифатической части от 12

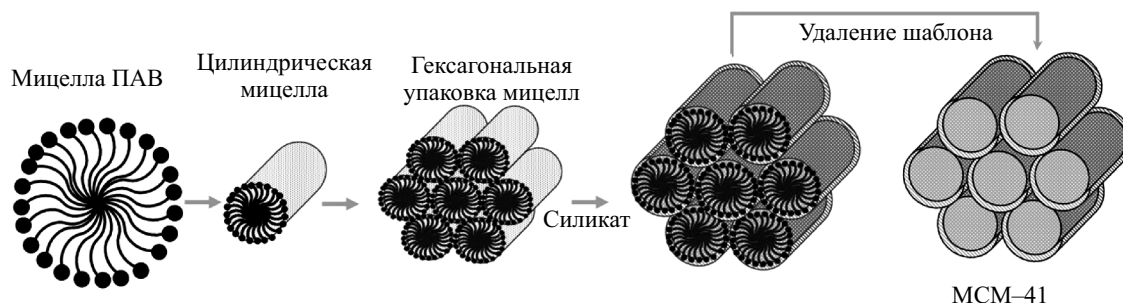


Рис. 2. Схема синтеза упорядоченных мезопористых кремнезёмов (на примере MCM-41).

до 22 [13] ($R = C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, и т.д.; X — анион галогенида или гидроксида). Для синтеза аналогов SBA-15 с размером пор от 4 до 30 нм используют неионогенные ПАВ (например, блоксополимеры Pluronic P123, Pluronic F127) [17]. Изменение размера мезопор кремнезёмов может быть реализовано при использовании веществ, влияющих на размер мицелл шаблонов [49]. Добавка 1,3,5-триметилбензола в качестве соразтворителя позволила получить материал типа MCF (Mesoporous Cellular Foam) [50], представляющий собой равномерно расположенные сферические ячейки, образующие непрерывную трехмерную систему пор с размером более 10 нм. Крупные поры, однородные по размеру, обуславливают перспективность разделения крупных молекул на материалах типа MCF. Следует отметить, что размер мезопор, а также ширина распределения пор по размеру особенно важны для кинетики сорбции ионов и молекул, в том числе в динамических условиях. Следовательно, указанные параметры необходимо контролировать для повышения эффективности сорбционного концентрирования, сорбционно-хроматографического разделения аналитов с использованием указанных кремнезёмов.

Одним из факторов, определяющим эффективность колонок в хроматографии и эффективность сорбционного концентрирования при твердофазной экстракции, является фракционный состав сорбента, обеспечивающий узкое распределение гранул сорбента по размеру [53]. Псевдоморфная трансформация силикагеля [54, 55] с получением упорядоченных аналогов МСМ-41 является распространенным методом синтеза, позволяющим достигать высокой эффективности сорбционного концентрирования при ТФЭ, а также уменьшения высоты, эквивалентной теоретической тарелке для слоя сорбента при сорбционно-хроматографическом разделении веществ [56].

Мартинио и Галарню с соавт. [56] отмечено, что контроль пористости и морфологии при синтезе упорядоченных материалов (например, МСМ-41) позволяет улучшить хроматографические характеристики по сравнению с классическими коммерческими колонками. Очень большая площадь поверхности ($\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит, с одной стороны, к более высоким временам удерживания (большому числу теоретических тарелок при отсутствии более значительного по сравнению с классическими сорбентами размытия фронта сорбции и ширины пика). С другой стороны, на что обращено внимание авторами работы [56], упорядоченная пористость повышает эффективность колонки для высоких скоростей потока по сравнению с классическими колонками на основе силикагеля, обеспечивая более высокую и однородную

молекулярную диффузию. Это дает возможность разделять соединения гораздо быстрее без значительной потери эффективности колонки.

На упорядоченных кремнеземах при сорбционной пробоподготовке в условиях ТФЭ проявляются аналогичные хроматографическим закономерности, связанные с более однородной молекулярной диффузией. Можно полагать, что меньшая дисперсия скорости массопереноса аналита в слое сорбента также приводит к росту отношения количества вещества “до проскока” к количеству поступившего в слой компонента, а следовательно, позволяет предположить, что происходит рост величины эффективности сорбционного концентрирования CE [9].

Аналогично хроматографии сорбционное концентрирование микрокомпонента может быть охарактеризовано числом теоретических тарелок в соответствии с моделью теории эквивалентных теоретических тарелок применительно к твердофазной экстракции [57]. Число теоретических тарелок (N) оценивается с учетом относительного объема удерживания (V_R) и стандартного отклонения относительного объема “проскока” вещества (σ_{V/V_0}) на выходной кривой, соответствующего относительной концентрации $c/c_0 = 0.159–0.500$ и $c/c_0 = 0.500–0.841$:

$$N = V_R (V_R - \sigma_V) / \sigma_V^2.$$

Размывание выходной кривой связано с уровнем проскока (рис. 3), поэтому напрямую влияет на величину эффективности сорбционного концентрирования CE [9].

Вместе с тем Галарню с соавт. [58] показано, что сопротивление массопереносу тесно связано с размером и формой мезопор. Значительные отклонения диаметра мезопор от средней

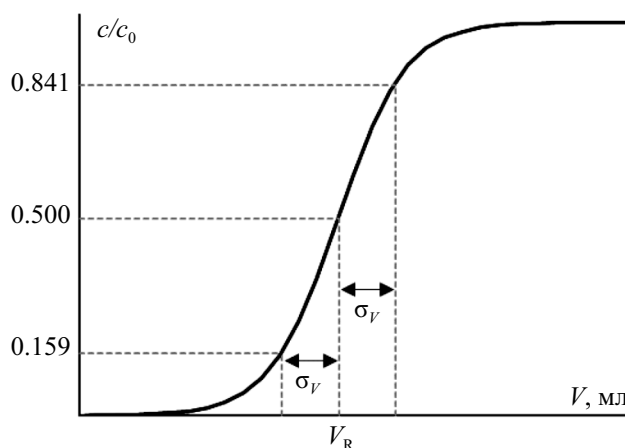


Рис. 3. Типичный вид выходной кривой. V_R — объем удерживания, σ_V — стандартное отклонение объема удерживания вещества при его перемещении в сорбенте.

величины могут привести к снижению *хроматографической* эффективности. Такое часто наблюдается для классических кремнезёмов с широким распределением пор по размеру. Также снижение доступности сорбционных центров при уменьшении размера мезопор приводит к более низким величинам числа теоретических тарелок сорбционного слоя. В данном контексте сферические гранулы сорбентов с большими порами, узким распределением пор по размеру и кубической симметрией (высокосвязанная сеть пор, как для МСМ-48) могут быть наиболее подходящей неподвижной фазой для быстрых процессов разделения в ВЭЖХ [58] и для концентрирования аналитов в динамических условиях при ТФЭ.

Модификация поверхности органическими и неорганическими реагентами является одним из направлений вариации сорбционных свойств кремнезёмов. Наиболее известным и традиционным подходом модификации силикагелей, получившим широкое распространение, является прививка групп октил-, додецил-, гексадецил- или октадецилсиланов, позволяющих получать обращенно-фазовые кремнезёмы C8, C12, C16 и C18. Широкое распространение, в том числе в ТФЭ, получили и кремнезёмы с привитыми функциональными (амино-, циано-, диольными и др.) группами. По своим свойствам такие сорбенты часто рассматривают для вариантов нормально-фазовых процессов, в которых сорбент более полярен, чем растворитель. Аналогичные подходы прививки неполярных и функционализированных силанов применяются и для упорядоченных кремнезёмов (аналогов МСМ-41, SBA-15 и др.) [59–63]. Модификация кремнезёмов с учетом варьирования их сорбционных свойств и применения в различных вариантах ТФЭ проводится путем инкапсулирования, пропитки [64, 65] и химической прививки функциональных групп (графтинг) [59, 66–73]. Подробно модификация упорядоченных кремнезёмов органическими реагентами рассмотрена в работе [74]. В настоящее время активно развивается направление модификации упорядоченных кремнезёмов ионами металлов для создания комплексообразующих сорбентов [27, 75–77]. В ряде случаев на стадии пробоподготовки применяются кремнезёмы без предварительного удаления шаблона из мезопор [78–80].

КЛАССИЧЕСКАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Ряд особенностей наноструктурированных кремнезёмов отличает их от традиционно используемых сорбентов, в частности аналоги

МСМ-41 и SBA-15 в процессах ТФЭ. В работе [21] авторы обращают внимание на большую площадь поверхности до 1000 м²/г и объем пор более 0.7–1.0 см³/г. Помимо величины удельной площади поверхности, необходимо учитывать полярность поверхности и природу сорбционных центров. Сорбционные свойства твердофазных материалов могут также значительно меняться при варьировании их структуры. В работе [81] изучены сорбционные свойства SBA-15 и аналога со сферическими гранулами (SM) по отношению к одному из гормонов 17β-эстрадиолу. Выявлено, что при использовании немодифицированных кремнезёмов SBA-15 и SM извлечение аналита составляет 16 и 84 %, соответственно. Заметное различие в сорбционных свойствах в данном случае связано с природой сорбционных центров (силанольных и силоксановых групп). Методом ²⁹Si ЯМР авторами работы [81] показано, что на поверхности SBA-15 преобладают изолированные силанольные группы (сигнал Q³), в то время как наиболее интенсивный сигнал при анализе SM соответствует поверхностным силоксановым группам (Q⁴). Приведенный пример указывает на то, что в зависимости от условий синтеза и модификации кремнезёмов соотношение силанольных и силоксановых групп позволяет регулировать сорбционные свойства твердофазных материалов по отношению к полярным и неполярным сорбатам. Стоит отметить, что схема управления природой сорбционных центров упрощается в случае аналогов МСМ-41 и SBA-15 вследствие упорядоченности их гексагональной структуры.

Наноструктурированные кремнезёмы находят применение в качестве сорбентов для ТФЭ в процедурах пробоподготовки и последующего хроматографического определения веществ в экстрактах пищевых и фармацевтических продуктов [24, 81–86]. Важной группой аналитов являются вещества с противораковой активностью. Авторами работы [83] продемонстрирована возможность выделения и очистки природного изотиоцианатного соединения сульфорафана из экстракта брокколи методом твердофазной экстракции с использованием кремнезёмов различной степени упорядоченности. Стоит отметить, что кремнезёмы SBA-15 с упорядоченной мезопористой матрицей позволяют достигать наибольшей полноты извлечения аналита (до 98 %) по сравнению с традиционно используемыми силикагелем C18, цеолитами ZSM-5, Y, L и содалитом (SOD) [83].

В работе [84] отмечено, что на мезопористых кремнезёмах SBA-15 достигается более полное извлечение аналитов по сравнению с силикагелями с привитыми группами октадецилсилана C18 и мезопористым углеродом при твердофазной экстракции тритерпеноидных

сапонинов из травянистого растения прострела китайского. Стоит указать, что при сопоставимой с некоторыми другими твердофазными материалами сорбционной емкости SBA-15 обладает значительным преимуществом, связанным с возможностью многократного использования. Авторами работы [84] отмечено, что воспроизводимость результатов определения сапонинов при их твердофазной экстракции на SBA-15 не снижается после пяти циклов использования.

Немаловажен расход сорбентов, применяемых при сорбционном извлечении и концентрировании целевых веществ. Наиболее распространено применение картриджей для ТФЭ с массой сорбента 200 или 500 мг. Высокие коэффициенты распределения аналитов при сорбции на упорядоченных кремнеземах (МСМ-41, SBA-15, UVM-7 и др.) благодаря большой удельной площади поверхности, особенностям распределения сорбционных центров и их сольватации позволяют использовать малые массы сорбента (10–100 мг) при ТФЭ аналитов. В работе [26] изучены сорбционные свойства кремнезёмов МСМ-41 и UVM-7 при выделении фосфадитилхолина. Кремнезем UVM-7 с упорядоченной бимодальной пористостью обладает максимальной сорбционной способностью к фосфолипиду. Более высокую емкость UVM-7 авторы связывают с высокой плотностью свободных силанольных групп и величиной удельной площади поверхности ($S_{уд} = 1275 \text{ м}^2/\text{г}$), почти в два раза превышающей аналог МСМ-41 ($S_{уд} = 660 \text{ м}^2/\text{г}$). Отмеченные особенности кремнезёма [26] обосновывают перспективность выбора UVM-7 для твердофазной экстракции фосфолипидов из многокомпонентных матриц (в том числе при анализе человеческого молока на содержание фосфолипидов). Применение упорядоченных кремнезёмов позволяет определять фосфадитилхолин при концентрациях 150–600 мкг/мл с пределом обнаружения 3.5 мкг/мл. Важным достоинством картриджей, заполненных наноструктурированными аналогами UVM-7, является сохранение удовлетворительной воспроизводимости результатов определения фосфолипидов после 15 циклов использования сорбента (степень извлечения оставалась в интервале $94 \pm 4 \%$).

Так же как для традиционных силикагелей, существенное значение при варьировании сорбционных свойств упорядоченных кремнезёмов имеет их модификация прививкой функционализированных силанов. Большое число работ (например, [24, 85, 86]) посвящено твердофазной экстракции различных веществ мезопористыми кремнезёмами с привитыми неполярными октадецильными группами. Очевидно, модификация кремнезёмов группами C18 способствует реализации распределительного механизма удерживания сорбатов. Вместе с тем стоит

отметить улучшения в кинетике процесса экстракции веществ за счет большей доступности упорядоченных мезопор [12]. В работе [12] отмечено, что для наноструктурированного МСМ-41 эффективные коэффициенты диффузии флавоноидов (на примере кверцетина и $+(+)$ -катехина) принимают в 2–5 раз большие значения, чем для силикагелей с широким распределением пор по размеру. Более того, меньшая дисперсия скоростей массопереноса сорбата может быть обусловлена как большей долей сорбционных центров на высокоразвитой (площадь поверхности $S_{уд} = 1000\text{--}1250 \text{ м}^2/\text{г}$) мезопористой поверхности МСМ-41, участвующих в удерживании аналитов, так и узким распределением пор по размеру для упорядоченных кремнезёмов.

Селективность сорбентов может быть повышена путем формирования молекулярных отпечатков в структуре сорбента. Авторами работы [25] получен сорбент МСМ-41 с молекулярными отпечатками нонилфенола для его твердофазной экстракции из текстильных образцов. Использование при синтезе кремнезёма потенциально-го аналита (в качестве молекулярного отпечатка) позволяет достигать степени извлечения сорбата до 92–95 % и относительно высокого значения коэффициента селективности ($\alpha = 2\text{--}3$). Как отмечено выше, рост величин эффективности сорбционного концентрирования при использовании наноструктурированного сорбента важен для увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования аналита в единицу времени. Вместе с тем отсутствие экспериментальных выходных кривых и ряда параметров концентрирования не позволяет по литературным данным оценить параметр *СЕ*. Использование на стадиях пробоподготовки (с ТФЭ) упорядоченных кремнезёмов позволяет на последующих стадиях определения более существенно снижать уровень шумов аналитического сигнала за счет удаления примесных веществ, мешающих определению, и расширять диапазон определяемых концентраций целевых компонентов. Например, авторами работы [25] при определении нонилфенола методом ВЭЖХ с УФ-детектированием отмечена линейность отклика в интервале концентраций 0.25–20 мкг/мл. В то же время более высокий аналитический сигнал при условии большей эффективности сорбционного концентрирования приводит к увеличению коэффициента чувствительности и снижению предела обнаружения аналита до 0.12 мкг/мл.

В условиях твердофазной экстракции при использовании неупорядоченных сорбентов низкие скорость и полнота десорбции аналита обусловлены кинетическими особенностями относительно более медленного процесса массопереноса аналита в динамических условиях, механизмом удерживания аналита (с более

высокой энергией связывания с сорбционными центрами), а также медленным установлением сорбционного (распределительного) равновесия. Этих недостатков отчасти лишены варианты ТФЭ на кремнеземах с системой упорядоченных мезопор. Такие наноструктурированные сорбенты обеспечивают относительно более быстрый массоперенос сорбатов и меньшее время установления равновесия (иногда более чем на порядок) [9] за счет более развитой внешней поверхности и доступных сорбционных центров на поверхности мезопор.

СОВРЕМЕННЫЕ ВАРИАНТЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Твердофазная микроэкстракция. Важной особенностью упорядоченных кремнеземов для использования в современных вариантах твердофазной экстракции является возможность миниатюризации картриджей ТФЭ за счет существенно более развитой поверхности (пропорциональное увеличение сорбционной емкости) и снижения вклада кинетических ограничений сорбции аналита (увеличение эффективности сорбционного концентрирования в динамических условиях). Под твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) понимается либо ряд методов, в которых используется небольшое количество сорбента (обычно 10–50 мг) [87–89], либо нанесение сорбента на поверхность волокна или иглы микрошприца [79, 90–98]. Малое количество сорбента позволяет расширить возможности традиционных картриджей для твердофазной экстракции [99]. На стадиях пробоподготовки могут реализовываться различные варианты упаковки сорбента. Твердофазная экстракция с упорядоченными кремнеземами в наконечнике дозатора (pipette-tip) успешно применена при определении эндогенных пептидов в плазме человека [100] и эстрадиола в молоке [87].

Особенностью другого варианта твердофазной микроэкстракции является непрерывное перемешивание, позволяющее повысить площадь поверхности сорбента, контактирующую с пробой. Такой подход предполагает применение мешалки вместе с сорбентом внутри полипропиленовой мембраны. Использование варианта ТФЭ с перемешиванием позволяет расширить диапазон линейности градуировочных зависимостей для определения веществ (например, фенольных соединений) на порядок по сравнению с традиционными способами пробоподготовки. В работе [101] реализовано определение содержания нитрозаминов в косметических средствах методом ТФМЭ с перемешиванием на SBA-15, допированным церием, с последующим ГХ-МС-определением. При оптимизации

количества допанта, массы сорбента, типа и объема элюента степень извлечения может быть повышена до 80–100 % [101], расширен диапазон линейности до 10–1000 нг/мл, а пределы обнаружения при пробоподготовке с твердофазной микроэкстракцией могут быть снижены до нескольких нг/мл (2.7–3.4 нг/мл по данным [101]). Стоит отметить, что использование наноструктурированного кремнезема позволяет достичь высокой полноты извлечения в более широком диапазоне концентраций по сравнению с углеродными нанотрубками и карбоксен/полидиметилсилоксановым (CAR/PDMS) волокном [101].

Использование кремнеземов в водных растворах ограничено конкурентной сорбцией молекул воды [74]. В то же время упорядоченные кремнеземы могут применяться в вариантах ТФЭ как в неполярных средах, так и в водных растворах вследствие особенностей формирования матрицы и распределения сорбционных центров на поверхности и, как результат, более высокой гидрофобности. Авторы работ [102, 103] продемонстрировали возможность определения фенольных соединений в воде при их твердофазной микроэкстракции с перемешиванием на SBA-15 с различными привитыми органическими группами. Коэффициенты концентрирования фенольных соединений на упорядоченных кремнеземах составили 20–30.

В ряде работ под ТФМЭ понимают вариант пробоподготовки, основанный на зависимости сорбции веществ от температуры [92–94, 104, 105]. Метод состоит в адсорбции аналитов на поверхности сорбента с последующей десорбцией при более высоких температурах. Одно из основных преимуществ такого варианта ТФМЭ – отсутствие необходимости количественного извлечения целевых компонентов из пробы. Достаточно выполнение линейного соотношения между количеством сорбируемого аналита и его концентрацией в анализируемом образце. Авторы работы [105] отметили, что к достоинствам метода относятся цилиндрическая геометрия волокон, обеспечивающая легкий доступ аналитов к поверхности упорядоченного кремнезема, а также отсутствие необходимости в полной десорбции сорбатов.

В твердофазной микроэкстракции, как и в классических вариантах ТФЭ, большую роль играют наноструктура сорбента, его удельная площадь поверхности и распределение сорбционных центров по поверхности (в том числе внутри мезопор). Если структура твердофазного материала (в том числе степень ее упорядоченности, тип мезофазы) определяет кинетические особенности сорбции аналита (способствует изменению эффективности сорбционного концентрирования в динамических условиях), то удельная поверхность

кремнезема влияет на сорбционную емкость, возможность варьировать рабочий диапазон концентраций аналита.

Выше отмечено, что не всегда корректно проводить выбор сорбента на основании только степени извлечения определяемых веществ. Авторами работы [92] рассмотрена твердофазная микроэкстракция алифатических аминов из воздуха и грибов при варьировании структуры и размера пор упорядоченных кремнеземов. Площадь поверхности, по мнению авторов, не всегда является фактором, определяющим сорбционные свойства твердофазного материала. При использовании кремнеземов МСМ-41 с удельной площадью поверхности $1180 \text{ м}^2/\text{г}$ степень извлечения аминов достигает только 60 %. В то же время для аналогов КИТ-6 и SBA-15 ($S_{\text{уд}} = 970 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{\text{уд}} = 760 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно) степень извлечения аналитов близка к 100 %. Различие в полноте извлечения аналитов авторы работы [92] связывают прежде всего с размером пор, который для КИТ-6 и SBA-15 составляет около 8 нм, в то время как в случае МСМ-41 — 4 нм. Для достижения высоких значений степени экстракции аналита важной является доступность для него внутренней поверхности сорбента. Однако, как отмечено выше, количественное извлечение определяемых веществ в твердофазной микроэкстракции не является необходимым условием. Более важным свойством сорбентов, особенно при необходимости определения веществ в многокомпонентных матрицах, является селективность сорбента. В работе [92] показано, что при анализе реальных объектов твердофазные материалы с относительно широкими мезопорами (КИТ-6 и SBA-15) при высокой сорбционной емкости (значительном объеме и диаметре мезопор) обладали низкой селективностью к извлекаемым веществам. Напротив, выбор МСМ-41, с учетом условий реализации ТФМЭ и модификации сорбента, позволяет экстрагировать из сложных смесей преимущественно целевые вещества. В этом случае проявляется ситовый эффект упорядоченных сорбентов при варьировании размера мезопор.

Аналогично особенностям использования сорбентов в классических вариантах ТФЭ в ТФМЭ получили распространение модифицированные упорядоченные кремнеземы. В качестве сорбента в твердофазной микроэкстракции при определении полициклических ароматических углеводородов успешно применяется SBA-15-C8 [93, 94]. В работе [93] показано, что на волокне SBA-15 с привитыми октильными группами C8 извлекается в 2–5 раз больше аналита по сравнению с коммерческим полидиметилсилоксаном.

Твердофазная микроэкстракция часто используется на стадии пробоподготовки

с последующим газохроматографическим определением веществ. В работе [95] ароматические углеводороды определяли с предварительным извлечением на SBA-15-C8 методом ВЭЖХ с УФ-детектированием. Показано, что после стадии пробоподготовки (в варианте твердофазной микроэкстракции) иглу с извлеченным аналитом для его десорбции помещают в статическую камеру с последующим определением аналита методом ВЭЖХ. В этом случае перед вводом пробы для извлечения аналита из сорбента достаточно 5 мин в условиях контакта с подвижной фазой в инжекторе. Сокращение времени десорбции обусловлено достоинствами упорядоченной наноструктуры сорбента, а именно доступностью для аналитов пространства мезопор.

Расширением возможностей ТФМЭ является вариант онлайн пробоподготовки с соединением трубки, заполненной сорбентом, и с включением в систему газового [54, 96] или жидкостного [97, 98, 106] хроматографа (in-tube solid phase extraction). В таком варианте пробоподготовки важна возможность многократного использования. В работе [97] показано, что после более чем 120 анализов трубка сохраняет сорбционные свойства с удовлетворительными метрологическими характеристиками определения аналитов.

Твердофазное матричное диспергирование. В большинстве вариантов твердофазной экстракции предполагается предварительное извлечение определяемых веществ растворителями [107]. Эта стадия не требуется в методе матричного твердофазного диспергирования, который состоит в непосредственном добавлении сорбента к жидкому или твердому анализируемому образцу [108]. Пробу смешивают и диспергируют с сорбентом, при этом происходит распределение веществ на частицах сорбента малого размера. Для извлечения мешающих компонентов полученную смесь переносят в картридж, заполненный тем же самым или другим сорбентом. Аналиты десорбируют подходящим элюентом для последующего определения [109]. Несомненным достоинством микроэкстракции матричным твердофазным диспергированием является небольшая масса исследуемого образца (около 20 мг), малые объемы растворителя для элюирования аналитов (около 0.5 мл 75 %-го этанола по данным [88]), а время экстракции составляет 2–5 мин. По сравнению с другими вариантами ТФЭ, указанный подход позволяет существенно сократить продолжительность пробоподготовки, а также расход реагентов и существенно уменьшить количество анализируемого образца [4, 109].

Последние десять лет наноструктурированные кремнеземы находят широкое распространение в вариантах микроэкстракции матричным

твердофазным диспергированием. Стоит указать, что развитая наноструктура кремнезёмов (аналогов MCM-41 и SBA-15) со значительной площадью поверхности, узким распределением мезопор по размеру определяет достоинства указанных сорбентов и перспективность их применения на стадиях пробоподготовки при анализе реальных объектов пищевых, фармацевтических, химических производств и продуктов сельского хозяйства. В работе [110] показано, что вариант матричного твердофазного диспергирования аналитов на MCM-41 и MCM-48 может быть использован для определения пестицидов в плодовых культурах.

В серии публикаций Сао с соавт. [111–113] рассмотрено определение флавоноидов в различных объектах с пробоподготовкой в варианте матричного твердофазного диспергирования на мезопористых кремнезёмах с кубической и гексагональной структурой. В работе [111] для определения флавоноидов в зубной пасте и слюне в качестве сорбента использовали упорядоченный кремнезём с кубической структурой типа KIT-6. Степень извлечения флавоноидов в этих случаях составила более 90 %. Упорядоченная структура кремнезёма позволяет достигать более высоких степеней извлечения по сравнению с нормально-фазовым силикагелем и обращенно-фазовым сорбентом с привитыми группами C18.

В случае матричного твердофазного диспергирования определяющим фактором повышения полноты извлечения аналита является доступная внешняя и внутренняя поверхность сорбента. Сорбционные свойства упорядоченных кремнезёмов с мезопорами размером 3–4 нм (MCM-41, MCM-48), как отмечено выше, определяются прежде всего внешней поверхностью и слабо зависят от типа структуры [110]. Увеличение размера пор до 5–10 нм (SBA-15 и KIT-6) при переходе от гексагональной к кубической симметрии приводит к заметным различиям сорбционных свойств упорядоченных кремнезёмов [112]. В рассматриваемом варианте ТФЭ предполагается адсорбция веществ преимущественно на внешней поверхности MCM-41 и MCM-48. Для SBA-15 и аналогов с мезопорами большего размера удерживание аналитов в значительной степени происходит на сорбционных центрах внутри мезопор, что сказывается на кинетике сорбции. В этом случае важно учитывать стадию десорбции, позволяющую оценить полноту извлечения аналита, а также возможность повторного использования сорбента.

Важно учитывать также механизм удерживания веществ (адсорбционный, распределительный, ионообменный, эксклюзионный и др.). Каждый из них может быть реализован при сорбции веществ с учетом природы (полярности)

сорбатов, его растворимости в контактирующих фазах, состава растворителя. Авторы работы [88] показали, что в случае SBA-15 достигается количественная десорбция аналитов (степень извлечения по данным [88] составила 96.8–104 %) за счет слабого связывания аналитов с наноструктурированным диспергирующим материалом. В то же время извлечение веществ классическими сорбентами, такими как Florisil PR, alumina-B, AZO и C18, осложняется невысокой степенью десорбции с поверхности традиционно используемых оксидов алюминия и силикагеля с привитыми октадецильными группами [88].

Дисперсионная твердофазная экстракция (дТФЭ). Одним из требований в твердофазной экстракции для сохранения высокой эффективности концентрирования и расширения интервала рабочих концентраций аналита является равномерная упаковка сорбента в картридже и однородное распределение частиц по размерам [114]. Несоблюдение этих требований осложняет диффузию компонентов пробы. Дисперсионный вариант твердофазной экстракции за счет внесения сорбента непосредственно в анализируемый раствор увеличивает площадь контакта с аналитами [3]. По сравнению с другими вариантами ТФЭ, это способствует снижению необходимых количеств пробы, растворителей, массы сорбента и сокращению продолжительности анализа [114].

Метод дисперсионной твердофазной экстракции изначально предложен только для очистки пробы и устранения влияния матрицы [3]. В работе [115] дТФЭ используют для пробоподготовки при извлечении тетрациклинов из молока и поверхностных вод с последующим определением методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.

Дисперсионная твердофазная экстракция с использованием упорядоченных кремнезёмов также успешно применяется для определения полициклических ароматических углеводородов в подземных водах [116], фенольных соединений в плодах земляничного дерева [117], полифенолов в соках и смузи [114], ионов марганца в воде, гиппуровой и метилгиппуровой кислот в моче человека [89] и др. В работе [118] определяли кетоназол и вориконазол в биологических жидкостях при пробоподготовке методом дТФЭ на MCM-41 с последующим ВЭЖХ-МС/МС-определением. Использование на стадии пробоподготовки наноструктурированного кремнезёма при относительно малых массе сорбента ($m = 20$ мг) и объеме растворителя ($V = 200$ мкл) позволяет расширить диапазон линейности аналитического сигнала при концентрациях кетоназола и вориконазола в интервале 0.1–10 мкг/л.

В варианте дисперсионной ТФЭ для повышения селективности и сорбционной емкости

наряду с нормально-фазовыми кремнеземами используют сорбенты с привитыми функциональными группами. В работе [116] SBA-15, модифицированный аминопропильными, фенильными, октильными и октадецильными группами, применяется в дисперсионной микротвердофазной экстракции полициклических ароматических углеводородов из подземных вод из мониторинговых скважин автозаправочных станций. Использование наноструктурированных сорбентов SBA-15-C8 с последующим ГХ-МС-определением позволяет достичь минимально определяемых концентраций аналитов от 0.15 до 3.0 мкг/л.

Выше отмечено, что в процессах ТФЭ существенное значение могут иметь как размер мезопор, величина удельной площади поверхности, так и структура (симметрия) сорбента. МСМ-48 относится к материалам с кубической ($Ia\bar{3}d$) структурой мезофаз [119]. Наряду с сорбентами МСМ-41 и SBA-15 (с гексагональной структурой мезопор), аналоги МСМ-48 могут быть использованы в дТФЭ для извлечения токсичных веществ из воды [120]. При сорбции молекул гормонов (эстриола, 17β -эстрадиола, эстрогена), а также бисфенола А прививка функциональных групп (амино $-\text{NH}_2$, фенильных $-\text{Ph}$, октадецильных $-\text{C}_{18}$, аминопропилтриметилсилильных $-\text{APTMS}$) приводит к росту полноты извлечения в ряду $\text{МСМ-48} < \text{МСМ-48-NH}_2 < \text{МСМ-48-Ph} < \text{МСМ-48-C}_{18} < \text{некальцинированный МСМ-48} < \text{МСМ-48-APTMS}$. При извлечении менее полярных алкилпроизводных фенола заметных различий между сорбентами не наблюдается.

В дисперсионной ТФЭ находит применение наноструктурированный материал КИТ-6 (с кубической структурой), синтезированный на основе неионогенного темплата Pluronic P123. Сорбент КИТ-6, функционализированный аминогруппами, применен [89] для экстракции гиппуровой и метилгиппуровой кислот из мочи человека. Дополнительное сокращение времени экстракции достигнуто авторами при ультразвуковой обработке за счет ускорения массопереноса и диффузии аналитов в сорбентах. Относительное извлечение аналитов при этом составило 99.6–104.0 % [89]. Открытые каналы мезопористых кремнезёмов КИТ-6 значительно снижают сопротивление массопереносу сорбатов. Авторы работы [89] отмечают более высокую скорость диффузии в порах КИТ-6 по сравнению с другими упорядоченными кремнеземами (SBA-15 и МСМ-41).

Существенное влияние на сорбционные свойства кремнезёмов при их использовании в вариантах дТФЭ оказывают особенности матрицы (толщины стенок, распределение и природа сорбционных центров). Авторами работы

[114] синтезирован мезопористый кремнезём с червеобразными порами (HMS), модифицированный октадецилсиланом (C18). Кремнезёмы типа HMS обладают более толстыми стенками по сравнению с SBA-15 и, соответственно, являются более стабильными к воздействию агрессивных сред. В работе [114] показана применимость сорбентов HMS в вариантах дТФЭ при извлечении широкого круга полифенолов (более 20 соединений различной природы и структуры) из фруктово-овощных соков и смузи. Применение наноструктурированных кремнезёмов с большой удельной площадью поверхности мезопор на стадии пробоподготовки в методе УВЭЖХ-МС позволило авторам осуществить экспресс-определение веществ (менее чем за 10 мин). Мезопористая структура HMS обеспечивает более высокую полноту извлечения R аналита (до 99 %) по сравнению с коммерчески доступным аморфным силикагелем C18 (для большинства аналитов $R < 50$ %).

В работе [121] показано, что при классическом варианте твердофазной экстракции аналитов из тимьяна упорядоченными мезопористыми кремнеземами с привитыми сульфогруппами более высокая степень извлечения достигается на однородных по размеру частицах SBA-15 по сравнению с HMS (гексагональный мезопористый кремнезём с “червеобразными” порами). Частицы последнего близки к сферической форме, но заметно различаются по размерам гранул, так как в условиях синтеза HMS не всегда удается синтезировать материалы с узким распределением частиц по размеру. При дТФЭ, напротив, рост полноты извлечения наблюдается при переходе от SBA-15 ($S_{\text{уд}} = 560 \text{ м}^2/\text{г}$) к упорядоченному кремнезёму HMS с большей величиной удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}} = 710 \text{ м}^2/\text{г}$).

Одним из перспективных направлений расширения возможностей вариантов дисперсионной ТФЭ является модификация упорядоченных кремнезёмов ионными жидкостями. В работе Си с соавт. [122] продемонстрировано использование в дТФЭ упорядоченного мезопористого кремнезёма, функционализированного имидазольевой ионной жидкостью при определении индолпроизводных алифатических кислот в женьшене. Указанная модификация упорядоченного материала способствует более полному извлечению азотсодержащих гетероциклических аналитов по сравнению с исходным кремнезёмом и коммерческими сорбентами, включающими силикагель, C18, SCX, MCX, NH_2 , Al_2O_3 [122]. Обращают на себя внимание диапазон линейности (0.05–22.5 нг/г) и пределы обнаружения (3–8 нг/кг) с сохранением метрологических характеристик определения целевых веществ после пяти циклов сорбции–десорбции.

Для повышения селективности (специфичности) сорбентов в вариантах ТФЭ часто прибегают к иммобилизации модификаторов (например, циклодекстринов). В работе [117] описано применение гибридных мезопористых кремнезёмов с крупными порами, функционализированных β -циклодекстрином для дисперсионной твердофазной экстракции полифенолов из плодов земляничного дерева. Авторы указывают на преимущества варианта дТФЭ по сравнению с классической ТФЭ, в том числе благодаря использованию β -циклодекстринфункционализированного мезопористого кремнезёма. Пробоподготовка с указанным сорбентом позволяет существенно повысить степень извлечения определяемых соединений (до 73–102 %) из сложных матриц [118].

Частным случаем дисперсионной ТФЭ является метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe – быстро, просто, дешево, эффективно, надежно и безопасно), в котором после жидкостной экстракции и дисперсионной твердофазной экстракции для детектирования используется газовая или жидкостная хромато-масс-спектрометрия [114, 123, 124]. За счет высокой чувствительности детектирования не требуется испарение растворителя для дополнительного концентрирования пробы. В качестве параметра сравнения сорбентов в данном варианте пробоподготовки часто рассматривается изменение отношения сигнал/шум [123, 125]. В работе [123] рассмотрены особенности модификации SBA-15 и применения в дТФЭ при определении полихлорированных дифенилов и полиароматических углеводородов в клубнике. Кремнезёмы с привитыми группами N-[3-(триметоксисилил)пропил]анилина (SBA-15-AN) позволяют улучшить соотношение сигнал/шум на 20 % по сравнению с коммерчески доступным сорбентом PSA (первичный/вторичный амин), наиболее часто применяемым в методе QuEChERS.

Искара с соавт. [124] использовали в пробоподготовке QuEChERS мезопористые кремнезёмы и их аналоги, модифицированные аминогруппами, для экстракции биологически активных веществ из трав. В случае наноструктурированных сорбентов с привитыми аминогруппами отмечается улучшение метрологических характеристик определения веществ (пределы обнаружения составили 0.7–2.8 мкг/кг) по сравнению с немодифицированным упорядоченным кремнезёмом и традиционным сорбентом (PSA).

Еще одним вариантом дТФЭ является магнитная ТФЭ, в которой сорбенты представляют собой нанокомпозиты на основе магнетита. Извлечение сорбента с удерживаемыми аналитами из суспензии проводится с помощью магнита, что позволяет дополнительно сократить продолжительность пробоподготовки. Композиты

на основе упорядоченных мезопористых кремнезёмов успешно применены в магнитной ТФЭ [80, 126–130]. Авторы работы [127] отмечают, что, несмотря на низкую чувствительность определения веществ методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, за счет высокой сорбционной способности нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCM-41-NH}_2$ удастся достичь относительно низких величин пределов обнаружения (0.2–0.9 мкг/л) при определении парабенов в косметических средствах.

Проанализированы опубликованные за последние 10–20 лет работы, рассматривающие применение наноструктурированных кремнезёмов в вариантах твердофазной экстракции (классической ТФЭ, ТФМЭ, матричном твердофазном диспергировании, дисперсионной ТФЭ, магнитной ТФЭ и др.) на стадиях извлечения, концентрирования веществ для их последующего определения в сложных многокомпонентных матрицах. Отмечено улучшение сорбционных свойств упорядоченных кремнезёмов (MCM-41, MCM-48, SBA-15, KIT-6, UVM-7, HSM и др.) по сравнению с традиционными сорбентами (силикагелями, цеолитами, полимерными материалами), особенно при сорбции целевых компонентов в динамических условиях. Указанные наноструктурированные кремнезёмы рассмотрены в вариантах ТФЭ для повышения полноты извлечения аналитов, снижения пределов обнаружения, расширения диапазона определяемых концентраций веществ. Преимущества упорядоченных кремнезёмов с гексагональной и кубической структурой мезофаз достигаются за счет более высокой сорбционной емкости материалов с развитой поверхностью (до 1000 м²/г), при большом объеме мезопор (до 1 см³/г) и узким распределением мезопор по размеру.

В зависимости от природы определяемых веществ, матрицы пробы, варианта пробоподготовки в качестве сорбентов для ТФЭ важно использовать кремнезёмы, дающие возможность варьировать плотность поверхностных силанольных групп, величину удельной площади поверхности или размер пор. В случае твердофазной микроэкстракции определяющим является размер мезопор. При матричном твердофазном диспергировании необходима высокоразвитая внешняя поверхность сорбента.

Варьирование вариантов ТФЭ, условий диспергирования анализируемого образца с сорбентом дает возможность управлять полнотой извлечения сорбата из матрицы. В дисперсионной ТФЭ при использовании наноструктурированных материалов удастся уменьшить продолжительность пробоподготовки, существенно

снизить пределы обнаружения веществ, несмотря на отсутствие необходимости полного извлечения аналита из пробы. Отмечено значительное улучшение метрологических характеристик методик определения веществ при комбинировании вариантов ТФЭ (с упорядоченными кремнеземами) с методами ВЭЖХ и ГХ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг., проект FZGU-2023-0009.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я. Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 3. С. 163.
<https://doi.org/10.1134/s0044450219030046>
(Fedotov P.S., Malofeeva G.I., Savonina E.Y., Spivakov B.Y. Solid-phase extraction of organic substances: unconventional methods and approaches // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 3. P. 205.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819030043>)
2. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 8. С. 787.
<https://doi.org/10.7868/s0044450214080131>
(Zaitsev V.N., Zui M.F. Preconcentration by solid-phase microextraction // J. Anal. Chem. 2014. V. 69. № 3. P. 715.
<https://doi.org/10.1134/S1061934814080139>)
3. Khezeli T., Daneshfar A. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents // Trends Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.01.004>
4. Capriotti A.L., Cavaliere C., Foglia P., Samperi R., Stampachiaccchiere S., Ventura S., Laganà A. Recent advances and developments in matrix solid-phase dispersion // Trends Anal. Chem. 2015. V. 71. P. 186.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.012>
5. Elattar R.H., Kamal E.-D. A. Porous material-based QuEChERS: Exploring new horizons in sample preparation // Trends Anal. Chem. 2024. V. 172. Article 117571.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117571>
6. Ахмедов Р.Л., Кравцова С.С., Дычко К.А., Рамусь И.В. Применение твердофазной экстракции для определения присадок в автомобильных смазочных маслах методом ГХ/МС // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 4. С. 532.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.001>
7. Дейнека В.И., Михеев А.Ю., Олейниц Е.Ю., Дейнека Л.А. Очистка хлорогеновых кислот методом твердофазной экстракции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 488.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/556>
8. Толмачева В.В., Ярыкин Д.И., Горбунова М.В., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Концентрирование катехоламинов на сверхсшитом полистироле и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 11. С. 803.
<https://doi.org/10.1134/S004445021909010X>
(Tolmacheva V.V., Yarykin D.I., Gorbunova M.V., Anyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Preconcentration of catecholamins on hypercrosslinked polystyrene and their determination by high-performance liquid chromatography // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 11. P. 1057.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819090107>)
9. Синяева Л.А., Беланова Н.А., Карпов С.И., Семенов В.Ф., Roessner F. Сорбционное концентрирование фосфатидилхолина наноструктурированными мезопористыми материалами в динамических условиях // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 9. С. 663.
<https://doi.org/10.1134/S0044450218090141>
(Sinyayeva L.A., Belanova N.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., Roessner F. Adsorption preconcentration of phosphatidylcholine on nanostructured mesoporous materials under dynamic conditions // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. № 9. P. 847.
<https://doi.org/10.1134/S1061934818090149>)
10. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
(Zolotov Yu. A., Tsysin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G. Sorption preconcentration of micro-components for chemical analysis // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH000845>)
11. Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии // Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. 1998. Т. 23. С. 24.
12. Карпов С.И., Корабельникова Е.О. Разделение (+)-катехина и кверцетина на мезопористых композитах МСМ-41. Динамика сорбции флавоноидов // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 1030.
<https://doi.org/10.7868/s0044453715060151>
(Karpov S.I., Korabel'nikova E.O. Separation of (+)-catechin and quercetin on mesoporous MCM-41 composites: Dynamics of the sorption of

- flavonoids // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. № 6. P. 1096.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415060151>)
13. Сияева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F., Селеменев В.Ф. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе МСМ-41 // *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. № 12. С. 1923.
<https://doi.org/10.7868/s0044453715120298>
(Sinyayeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., Seleminen V.F., Roessner F. Characteristics of the mass transfer of phosphatidylcholine during its sorption on mesoporous composites based on MCM-41 // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. № 12. P. 2278.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415120298>)
 14. Крижановская О.О., Сияева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Бородин Е.В., Roessner F. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 784.
 15. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834.
<https://doi.org/10.1021/JA00053A020>
 16. Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 5. P. 1147.
<https://doi.org/10.1021/cm960137h>
 17. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024.
<https://doi.org/doi:10.1021/ja974025i>
 18. Margolese D., Melero J.A., Christiansen S.C., Chmelka B.F., Stucky G.D. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 8. P. 2448.
<https://doi.org/10.1021/cm0010304>
 19. Yismaw S., Kohns R., Schneider D., Poppitz D., Ebbinghaus S.G., Gläser R. et al. Particle size control of monodispersed spherical nanoparticles with MCM-48-type mesostructure via novel rapid synthesis procedure // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. № 12.
<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4699-7>
 20. Kim T.W., Kleitz F., Paul B., Ryoo R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 20. P. 7601.
<https://doi.org/10.1021/ja042601m>
 21. Wang D., Chen X., Feng J., Sun M. Recent advances of ordered mesoporous silica materials for solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1675. Article 463157.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463157>
 22. Du L.-J., Yi L., Ye L.-H., Yu-Bo Chen, Cao J., Peng L.-Q. et al. Miniaturized solid-phase extraction of macrolide antibiotics in honey and bovine milk using mesoporous MCM-41 silica as sorbent // *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1537. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.01.005>
 23. Jiang H., Li J., X. Hu, Shen J., Sun X., Han W., Wang L. Ordered mesoporous silica film as a novel fiber coating for solid-phase microextraction // *Talanta*. 2017. V. 174. P. 307;
<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.026>
 24. Gañán J., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Marina M.L., Sierra I. One-pot synthesized functionalized mesoporous silica as a reversed-phase sorbent for solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in milks // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1428. P. 228.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.063>
 25. Cen S., Chen Y., Tan J., Zhong Y., Luo X., Pan X. et al. The fabrication of a highly ordered molecularly imprinted mesoporous silica for solid-phase extraction of nonylphenol in textile samples // *Microchem. J.* 2021. V. 164. Article 105954.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105954>
 26. Pérez-Cejuela H.M., Ten-Doménech I., El Haskouri J., Amorós P., Simó-Alfonso E.F., Herrero-Martínez J.M. Solid-phase extraction of phospholipids using mesoporous silica nanoparticles: Application to human milk samples // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. № 20. P. 4847.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-1121-8>
 27. Pellicer-Castell E., Belenguer-Sapiña C., Amorós P., Haskouri J.E., Herrero-Martínez J.M., Mauri-Aucejo A.R. Mesoporous silica sorbent with gold nanoparticles for solid-phase extraction of organochlorine pesticides in water samples // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1662. Article 462729.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462729>
 28. Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. V. 8. P. 680.
<https://doi.org/10.1039/C39930000680>
 29. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>
 30. Dong X., Wang Y., Dan H., Hong Z., Song K., Xian Q., Ding Y. Facile route to synthesize mesoporous SBA-15 silica spheres from powder quartz // *Mater. Lett.* 2017. V. 204. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.115>
 31. Lázaro A. L., Rodríguez-Valadez F.J., López J.J.M.H., Espejel-Ayala F. SBA-15 synthesis from sodium silicate prepared with sand and sodium hydroxide //

- Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 4. P. 45503.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab83a5>
32. *Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C., Paranhos C.M.* Adsorption of organic compounds on mesoporous material from rice husk ash (RHA) // *Biomass. Convers. Biorefin.* 2020. V. 10. № 4. P. 1105.
<https://doi.org/10.1007/s13399-019-00476-4>
 33. *Mohanraj R., Gnanamangai B.M., Rajivgandhi G.N., Li W.J., Vijayalakshmi G.R., Ponmurugan P. et al.* Monitoring the decolourisation efficacy of advanced membrane fabricated phytosilica nanoparticles in textile effluent water treatment // *Chemosphere.* 2021. V. 273. Article 129681.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129681>
 34. *Oliveira A. de N. de, Cardoso R. da S., Ferreira I.M., Costa A.A.F., Pires L.H.O., Rocha Filho G.N. et al.* Valorization of silica-based residues for the synthesis of ordered mesoporous silicas and their applications // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2023. V. 354. Article 112520.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112520>
 35. *Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science.* 1998. V. 279. P. 548.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
 36. *Yang X., Quan K., Wang J.* Particle size and pore adjustment of dendritic mesoporous silica using different long alkyl-chain imidazolium ionic liquids as templates // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112249>
 37. *Zhang H., Liu S.* Synthesis of ordered cubic smaller supermicroporous mesoporous silica using ionic liquid as template // *Mater. Lett.* 2018. V. 221. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.118>
 38. *Heidarneshad, Z., Ghorbani-Choghamarani, A., Taherinia Z.* Surfactant-free synthesis of mesoporous silica materials (using tetraethylorthosilicate and oleic acid): Preparation, characterization, and catalytic applications // *J. Mol. Struct.* 2024. Article 137807.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137807>
 39. *Galarneau A., Sartori F., Cangiotti, M.* Sponge mesoporous silica formation using disordered phospholipid bilayers as template // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 6. P. 2140.
<https://doi.org/10.1021/jp908828q>
 40. *Toumi N., Bégu, S., Cacciaguerra, T.* Phospholipid-silica mesophases formed in hydroalcoholic solution as precursors of mesoporous silica // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 5. P. 4314.
<https://doi.org/10.1039/c5nj03563e>
 41. *Bueno V., Ghoshal S.* Self-assembled surfactant-templated synthesis of porous hollow silica nanoparticles: Mechanism of formation and feasibility of post-synthesis nanoencapsulation // *Langmuir.* 2020. V. 36. № 48. P. 14633.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02501>
 42. *Witecka A., Schmitt J., Courtien M., Gérardin C., Rydzek G.* Hybrid mesoporous silica materials templated with surfactant polyion complex (SPIC) micelles for pH-triggered drug release // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2024. V. 365. Article 112913.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112913>
 43. *Mani G., Pushparaj H., Peng M.M.* Synthesis and characterization of pharmaceutical surfactant templated mesoporous silica: its application to controlled delivery of duloxetine // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 51. P. 228.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.037>
 44. *Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C.* The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. V. 63. № 4. P. 988.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.63.988>
 45. *Vartuli J.C., Schmitt K.D., Kresge C.T., Roth W.J., Leonowicz M.E., McCullen S.B. et al.* Development of a formation mechanism for M41S materials / *Proceedings of the 10th International Zeolite Conference.* Garmisch-Partenkirchen (Germany). 17–22 July 1994. P. 53.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64096-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64096-3)
 46. *Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J.* Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants // *Science.* 1995. V. 269. № 522. P. 1242.
<https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
 47. *Tanev P.T., Pinnavaia T.J.* Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies // *Science.* 1996. V. 271. P. 1267.
 48. *Kleitz F., Choi S.H., Ryoo R.* Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes // *Chem. Commun.* 2003. V. 3. № 17. P. 2136.
<https://doi.org/10.1039/b306504a>
 49. *Corma A., Kan Q., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., Rey F.* Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. P. 2123.
 50. *Schmidt-Winkel P., Lukens W.W.; Zhao D.* Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. P. 254.
<https://doi.org/10.1021/ja983218i>
 51. *Dou B., Hu Q., Li J., Qiao S., Hao Z.* Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. № 2–3. P. 1615.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.051>
 52. *Kim J., Desch R.J., Thiel S.W., Gulians V.V., Pintoet N.G.* Adsorption of biomolecules on mesostructured cellular foam silica: Effect of acid concentration and aging time in synthesis // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 149. № 1. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.031>

53. *Fait F., Steinbach J.C., Kandelbauer A., Mayer H.A.* Incorporation of silica nanoparticles into porous templates to fabricate mesoporous silica microspheres for high performance liquid chromatography applications // *J. Chromatogr. A.* 2023. V. 1705. Article 464190.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464190>
54. *Pusfitasari E.D., Youngren C., Ruiz-Jimenez J., Sirkiä S., Smått J.-H., Hartonen K., Riekkola M.-L.* Selective and efficient sampling of nitrogen-containing compounds from air by in-tube extraction devices packed with zinc oxide-modified mesoporous silica microspheres // *J. Chromatogr. Open.* 2023. V. 3. Article 100081.
<https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2023.100081>
55. *Fajula F., Galarneau A.* Combining phase separation with pseudomorphic transformation for the control of the pore architecture of functional materials: A review // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. № 8. P. 761.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119080061>
56. *Martin T., Galarneau A., Di Renzo F., Brunel D., Fajula F., Heinisch S. et al.* Improvement of chromatographic performance using MCM-41 spheres as stationary phase in HPLC // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 9. P. 1725.
<https://doi.org/10.1021/cm030443c>
57. *Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuraman R.* Contributions of theory to method development in solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 885. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00224-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00224-7)
58. *Galarneau A., Iapichella J., Brunel D., Fajula F., Bayram-Hahn Z., Unger K. et al.* Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2006. V. 29. № 6. P. 844.
<https://doi.org/10.1002/jssc.200500511>
59. *Karpov S.I., Roessner F., Selemenov V.F.* Studies on functionalized mesoporous materials – Part I: Characterization of silylated mesoporous material of type MCM-41 // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. № 4. P. 449.
<https://doi.org/10.1007/s10934-014-9791-x>
60. *Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Карпов С.И., Кудашева Ф.Х., Roessner F., Бородина Е.В.* Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента МСМ-41 по данным газовой хроматографии // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 2. С. 285.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716020291>
(*Sukhareva D.A., Gus'kov V.Yu., Karpov S.I., Kudashева F.Kh., Roessner F., Borodina E.V.* Polarity of an MCM-41 adsorbent surface modified with methyl and phenyl groups based on data from gas chromatography // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 2. P. 470.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416020291>)
61. *Qin Q., Xu Y.* Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 232. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.018>
62. *Kailasam K., Fels A., Müller K.* Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors – preparation and characterization // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 117. № 1–2. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.014>
63. *Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker, A. K., Millar G.J., Zhu H.Y.* Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 6525.
<https://doi.org/10.1021/jp971366+>
64. *Trendafilova I., Szegedi A., Mihály J., Momkov G., Lihareva N., Popova M.* Preparation of efficient quercetin delivery system on zn-modified mesoporous SBA-15 silica carrier // *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 73. P. 285.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.063>
65. *Trendafilova I., Lazarova H., Chimshirova R., Trushcheva B., Koseva N., Popova M.* Novel kaempferol delivery systems based on Mg-containing MCM-41 mesoporous silicas // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 301. Article 122323.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122323>
66. *Zhao X.S., Lu G.Q.* Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 9. P. 1556.
67. *Thomé A.G., Schroeter F., Bottke P., Wittayakun J., Roessner F.* Facile determination of the degree of modification of ordered mesoporous silica by liquid phase NMR // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 274. P. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.034>
68. *Li C., Yang J., Shi X., Liu J., Yang Q.* Synthesis of SBA-15 type mesoporous organosilicas with diethylenebenzene in the framework and post-synthetic framework modification // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 98. № 1–3. P. 220.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.013>
69. *Borodina E., Karpov S.I., Selemenov V.F., Schwiieger W., Maracke S., Fröba M., Rößner F.* Surface and texture properties of mesoporous silica materials modified by silicon-organic compounds containing quaternary amino groups for their application in base-catalyzed reactions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 203. P. 224.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.009>
70. *Emen F.M., Demirdöğen R.E., Avsar G., Kiliç D.* 2-Chlorobenzoylthiourea-modified MCM-41 for drug delivery // *J. Turk. Chem. Soc. A: Chem.* 2019. V. 6. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.18596/jotcsa.467177>
71. *Mello M.R., Phanon D., Silveira G.Q., Llewellyn P.L., Ronconi C.M.* Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 143. № 1. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.022>

72. Zhou Z., Franz A.W., Hartmann M. Novel organic/inorganic hybrid materials by covalent anchoring of phenothiazines on MCM-41 // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 15. P. 4986.
<https://doi.org/10.1021/cm800804t>
73. Puanngam M., Unob F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 154. № 1–3. P. 578.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.090>
74. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Коробельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. № 2. С. 125.
75. Sierra I., Pérez-Quintanilla D. Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: An approach to analytical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 9. P. 3792.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35221d>
76. Brezoiu A.M., Matei C., Deaconu M. Stanciuc A.-M., Trifan A., Gaspar-Pintilie A., Berger D. Polyphenols extract from grape pomace. Characterization and valorisation through encapsulation into mesoporous silica-type matrices // *Food Chem. Toxicol.* 2019. V. 133. Article 110787.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110787>
77. Tanimu A., Muhammad S.J. S., Ganiyu S.A., Chowdhury S., Alhooshani K. Multivariate optimization of chlorinated hydrocarbons' micro-solid-phase extraction from wastewater using germania-decorated mesoporous alumina-silica sorbent and analysis by GC–MS // *Microchem. J.* 2021. V. 160. Article 105674.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105674>
78. Lashgari M., Basheer C., Kee Lee H. Application of surfactant-templated ordered mesoporous material as sorbent in micro-solid phase extraction followed by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry for determination of perfluorinated carboxylic acids in aqueous media // *Talanta.* 2015. V. 141. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.049>
79. Razmi H., Khosrowshahi E.M., Farrokhzadeh S. Introduction of coiled solid phase microextraction fiber coated by mesoporous silica/cetyltrimethylammonium bromide for ultra-trace environmental analysis // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1506. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.04.010>
80. Liu J., Ma X., Zhang S., Wu T., Liu H., Xia M., You J. Cationic gemini surfactant templated magnetic cubic mesoporous silica and its application in the magnetic dispersive solid phase extraction of endocrine-disrupting compounds from the migrants of food contact materials // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 606.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.013>
81. Gañán J., Pérez-Quintanilla D., Morante-Zarcero S., Sierra I. Comparison of different mesoporous silicas for off-line solid phase extraction of 17 β -estradiol from waters and its determination by HPLC–DAD // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 260. P. 609.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.016>
82. Shen Q., Wang H., Li S., Feng J., Song G., Zhang Y. et al. Development of a mesoporous silica based solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography–MS/MS method for quantifying lignans in *Justicia Procumbens* // *Electrophoresis.* 2020. V. 41. № 5–6. P. 379.
<https://doi.org/10.1002/elps.201900401>
83. Hafezian S.M., Azizi S.N., Biparva P., Bekhradnia A. High-efficiency purification of sulforaphane from the broccoli extract by nanostructured SBA-15 silica using solid-phase extraction method // *J. Chromatogr. B.* 2019. V. 1108. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.01.007>
84. Jiang H., Zhang W., Yang J., Xue G., Su S., Li C. et al. Miniaturized solid-phase extraction using a mesoporous molecular sieve SBA-15 as sorbent for the determination of triterpenoid saponins from *Pulsatilla chinensis* by ultrahigh-performance liquid chromatography-charged aerosol detection // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2021. V. 194. Article 113810.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113810>
85. Silva M., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Marina M.L., Sierra I. Environmental chiral analysis of β -blockers: Evaluation of different n-alkyl-modified SBA-15 mesoporous silicas as sorbents in solid-phase extraction // *Environ. Chem.* 2018. V. 15. № 6. P. 362.
<https://doi.org/10.1071/EN18030>
86. Silva M., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Marina M.L., Sierra I. Preconcentration of β -blockers using functionalized ordered mesoporous silica as sorbent for SPE and their determination in waters by chiral CE // *Electrophoresis.* 2017. V. 38. № 15. P. 1905.
<https://doi.org/10.1002/elps.201600510>
87. Wang L., Yan H., Yang C., Li Z., Qiao F. Synthesis of mimic molecularly imprinted ordered mesoporous silica adsorbent by thermally reversible semicovalent approach for pipette-tip solid-phase extraction-liquid chromatography fluorescence determination of estradiol in milk // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1456. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.010>
88. Du K., Li J., Gao X., Chang Y. Ultrasound-enhanced matrix solid-phase dispersion micro-extraction applying mesoporous molecular sieve SBA-15 for the determination of multiple compounds in *fructus psoraleae* // *Sustain. Chem. Pharm.* 2020. V. 15. Article 100198.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100198>

89. *Behbahani M., Bagheri S., Omid F., Amini M.M.* An amino-functionalized mesoporous silica (KIT-6) as a sorbent for dispersive and ultrasonication-assisted micro solid phase extraction of hippuric acid and methylhippuric acid, two biomarkers for toluene and xylene exposure // *Microchim. Acta.* 2018. V. 185. № 11. P. 505.
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-3038-5>
90. *Chen M., Lan H., Pan D., Zhang T.* Hydrophobic mesoporous silica-coated solid-phase microextraction arrow system for the determination of six biogenic amines in pork and fish // *Foods.* 2023. V. 12. № 3. P. 578.
<https://doi.org/10.3390/foods12030578>
91. *Chen Y., Yu Y., Wang S., Han J., Fan M., Zhao Y. et al.* Molecularly imprinted polymer sheathed mesoporous silica tube as SPME fiber coating for determination of tobacco-specific nitrosamines in water // *Sci. Environ.* 2024. V. 906. Article 167655.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167655>
92. *Lan H., Zhang W., Småt J.H., Koivula R.T., Hartonen K., Riekkola M.-L.* Selective extraction of aliphatic amines by functionalized mesoporous silica-coated solid phase microextraction arrow // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. № 7. P. 412.
<https://doi.org/10.1007/s00604-019-3523-5>
93. *Wang X., Rao H., Lu X., Du X.* Application of sol-gel based octyl-functionalized mesoporous materials coated fiber for solid-phase microextraction // *Talanta.* 2013. V. 105. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.074>
94. *Liu Y., Yang F., Yang L., Zuo G., Zhu Y., Liu X., Guo F.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by solid-phase microextraction coupled to HPLC using a fiber with mesoporous silica coating // *J. Anal. Chem.* 2014. V. 69 № 7. P. 686.
<https://doi.org/10.1134/S1061934814070156>
95. *Du X.Z., Wang Y.R., Tao X.J., Deng H.L.* An approach to application of mesoporous hybrid as a fiber coating of solid-phase microextraction // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 543. № 1–2. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.018>
96. *Ruiz-Jimenez J., Lan H., Leleev Y., Hartonen K., Riekkola M.L.* Comparison of multiple calibration approaches for the determination of volatile organic compounds in air samples by solid phase microextraction arrow and in-tube extraction // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1616. Article 460825.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460825>
97. *Feng J., Feng J., Loussala H.M., Han S., Ji X., Li C. et al.* Dendritic mesoporous silica nanospheres@porous carbon for in-tube solid-phase microextraction to detect polycyclic aromatic hydrocarbons in tea beverages // *Food Chem.* 2021. V. 364. Article 130379.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130379>
98. *Loussala H.M., Han S., Feng J., Sun M., Feng J., Fan J., Pei M.* Mesoporous silica hybridized by ordered mesoporous carbon for in-tube solid-phase microextraction // *J. Sep. Sci.* 2020. V. 43. № 18. P. 3655.
<https://doi.org/10.1002/jssc.202000129>
99. *Shirkhanloo H., Khaligh A., Mousavi H.Z., Rashidi A.* Ultrasound assisted-dispersive-micro-solid phase extraction based on bulky amino bimodal mesoporous silica nanoparticles for speciation of trace manganese (II)/(VII) ions in water samples // *Microchem. J.* 2016. V. 124. P. 637.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.008>
100. *Zhu G.T., He X.M., Li X.S., Wang S.-T., Luo Y.-B., Yuan B.-F., Feng Y.-Q.* Preparation of mesoporous silica embedded pipette tips for rapid enrichment of endogenous peptides // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1316. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.068>
101. *Alhooshani K.* Determination of nitrosamines in skin care cosmetics using Ce-SBA-15 based stir bar-supported micro-solid-phase extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. № 1. P. 2508.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.06.004>
102. *Tanimu A., Jillani S.M. S., Alluhaidan A.A., Ganiyu S.A., Alhooshani K.* 4-Phenyl-1,2,3-triazole functionalized mesoporous silica SBA-15 as sorbent in an efficient stir bar-supported micro-solid-phase extraction strategy for highly to moderately polar phenols // *Talanta.* 2019. V. 194. P. 377.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.012>
103. *Tanimu A., Alhooshani K.* n-Sulfonyl-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazole functionalized SBA-15: a porous organic-inorganic material for trace-level phenolic compounds extraction from water samples by stir bar-supported micro-solid-phase extraction // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105410.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105410>
104. *Arthur C.L., Pawliszyn J.* Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 19. P. 2145.
[https://doi.org/0003-2700/90/0362-2145\\$02.50/0](https://doi.org/0003-2700/90/0362-2145$02.50/0)
105. *Sajid M., Khaled N.M., Rutkowska M., Szczepańska N., Namieśnik J., Płotka-Wasyłka J.* Solid phase microextraction: apparatus, sorbent materials, and application // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2019. V. 49. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1517035>
106. *Sun M., Han S., Maloko L.H., Feng J., Li C., Ji X. et al.* Graphene oxide-functionalized mesoporous silica for online in-tube solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from honey and detection by high performance liquid chromatography-diode array detector // *Microchem. J.* 2021. V. 166. Article 106263.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106263>
107. *Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V.* Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. Part II. // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 80. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.014>

108. *Barker S.A., Long A.R., Short C.R.* Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion // *J. Chromatogr.* 1989. V. 475. P. 353.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)89689-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)89689-8)
109. *Barker S.A.* Matrix solid phase dispersion (MSPD) // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 2007. V. 70. № 2. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.06.005>
110. *Santos L.F.S., de Jesus R.A., Costa J.A.S., Gouveia L.G.T., de Mesquita M.E., Navickiene S.* Evaluation of MCM-41 and MCM-48 mesoporous materials as sorbents in matrix solid phase dispersion method for the determination of pesticides in Sour-sop Fruit (*Annona Muricata*) // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 101. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.013>
111. *Cao W., Cao J., Ye L.H., Xu J.J., Hu S.S., Peng L.Q.* Synthesis and application of mesoporous molecular sieve for miniaturized matrix solid-phase dispersion extraction of bioactive flavonoids from toothpaste, plant, and saliva // *Electrophoresis.* 2015. V. 36. № 23. P. 2951.
<https://doi.org/10.1002/elps.201500330>
112. *Cao W., Ye L.H., Cao J., Xu J.-J., Peng L.-Q., Zhu Q.-Y. et al.* Quantitative analysis of flavanones from citrus fruits by using mesoporous molecular sieve-based miniaturized solid phase extraction coupled to ultrahigh-performance liquid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1406. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.035>
113. *Cao W., Hu S.S., Ye L.H., Cao J., Pang X.-Q., Xu J.-J.* Trace matrix solid phase dispersion using a molecular sieve as the sorbent for the determination of flavonoids in fruit peels by ultra-performance liquid chromatography // *Food Chem.* 2016. V. 190. P. 474.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.133>
114. *Casado N., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Cámara J.S., Sierra I.* Dispersive solid-phase extraction of polyphenols from juice and smoothie samples using hybrid mesostructured silica followed by ultra-high-performance liquid chromatography-ion-trap tandem mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* 2019. V. 67. № 3. P. 955.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b05578>
115. *Tsai W.H., Huang T.C., Huang J.J., Hsue Y.H., Chuang H.Y.* Dispersive solid-phase microextraction method for sample extraction in the analysis of four tetracyclines in water and milk samples by high-performance liquid chromatography with diode-array detection // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 12. P. 2263.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.034>
116. *Scheid C., Mello W., Buchner S., Benvenuti E.V., Deon M., Merib J.* Efficient analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by dispersive- μ -solid-phase extraction using silica-based nanostructured sorbent phases coupled to gas chromatography-mass spectrometry // *Adv. Sample Prep.* 2023. V. 7. P. 10070.
<https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100070>
117. *Izcara S., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I.* Application of a hybrid large pore mesoporous silica functionalized with β -cyclodextrin as sorbent in dispersive solid-phase extraction. Toward sustainable sample preparation protocols to determine polyphenolic compounds in *Arbutus Unedo* L. fruits by UHPLC-IT-MS/MS // *J. Food Compos. Anal.* 2023. V. 118. Article 105191.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105191>
118. *Yahaya N., Sanagi M.M., Abd Aziz N., Wan Ibrahim W.A., Nur H., Loh S.H., Kamaruzaman S.* Rapid MCM-41 dispersive micro-solid phase extraction coupled with LC/MS/MS for quantification of ketoconazole and voriconazole in biological fluids // *Biomed. Chromatogr.* 2017. V. 31. № 2. P. 3803.
<https://doi.org/10.1002/bmc.3803>
119. *Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolèse D., Maxwell R.S. et al.* Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures // *Science.* 1993. V. 261. P. 1299.
<https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
120. *Zhang S., Lu F., Ma X., Yue M., Li Y., Liu J., You J.* Quaternary ammonium-functionalized MCM-48 mesoporous silica as a sorbent for the dispersive solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in water // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1557. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.011>
121. *González-Gómez L., Gañán J., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I.* Mesostructured silicas as cation-exchange sorbents in packed or dispersive solid phase extraction for the determination of tropane alkaloids in culinary aromatics herbs by HPLC-MS/MS // *Toxins.* 2022. V. 14. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/toxins14030218>
122. *Si R., Han Y., Wu D., Qiao F., Bai L., Wang Z., Yana H.* Ionic liquid-organic-functionalized ordered mesoporous silica-integrated dispersive solid-phase extraction for determination of plant growth regulators in fresh *Panax Ginseng* // *Talanta.* 2020. V. 207. Article 120274.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120247>
123. *Castiglioni M., Onida B., Rivoira L., Bubba M.D., Ronchetti S., Bruzzoniti M.C.* Amino groups modified SBA-15 for dispersive-solid phase extraction in the analysis of micropollutants by QuEChERS approach // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1645. Article 462107.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462107>
124. *Izcara S., Casado N., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I.* Miniaturized and modified QuEChERS method with mesostructured silica as clean-up sorbent for pyrrolizidine alkaloids determination in aromatic herbs // *Food Chem.* 2022. V. 380. Article 132189.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132189>
125. *Terracciano R., Preianò M., Maggisano G., Pelaia C., Savino R.* Hexagonal mesoporous silica as a rapid, efficient and versatile tool for MALDI-TOF MS

- sample preparation in clinical peptidomics analysis: A pilot study // *Molecules*. 2019. V. 24. № 12. Article 2311.
<https://doi.org/10.3390/molecules24122311>
126. Zhang M., Yang J., Geng X., Li Y., Zha Z., Cui S., Yang J. Magnetic adsorbent based on mesoporous silica nanoparticles for magnetic solid phase extraction of pyrethroid pesticides in water samples // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1598. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.048>
127. Mehdinia A., Bahrami M., Mozaffari S. A comparative study on different functionalized mesoporous silica nanomagnetic sorbents for efficient extraction of parabens // *J. Iran. Chem. Soc.* 2015. V. 12. № 9. P. 1543.
<https://doi.org/10.1007/s13738-015-0626-8>
128. De Souza K.C., Andrade G.F., Vasconcelos I. Magnetic solid-phase extraction based on mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles for analysis of oral antidiabetic drugs in human plasma // *Mat. Sci. Eng. C*. 2014. V. 40. P. 275.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.004>
129. Molaei R., Tajik H., Moradi M. Magnetic solid phase extraction based on mesoporous silica-coated iron oxide nanoparticles for simultaneous determination of biogenic amines in an Iranian traditional dairy product, Kashk // *Food Control*. 2019. V. 101. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.011>
130. Abd Halim W.I.T., Abd Hamid M.A., Aziz M.Y., Din A.T.M., Zain N.N.M., Kamaruzaman S. et al. Performance analysis and green profile assessment of synthesised amino-functionalised magnetic silica nanocomposite for magnetic micro-solid phase extraction of penicillin antibiotics from milk samples // *J. Food Compos. Anal.* 2024. V. 127. Article 105944.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105944>

ORDERED MESOPOROUS SILICA IN MODERN VERSIONS OF SOLID-PHASE EXTRACTION

A. S. Zavalyueva^{a, *}, S. I. Karpov^{a, **}, N. A. Zatonskaya^a, V. F. Selemenev^a

^a*Voronezh State University
Voronezh, Russia*

*E-mail: a-kh-01@yandex.ru

**E-mail: karsiv@mail.ru

Abstract. The review systematizes information on nanostructured materials used in solid-phase extraction (SPE) and its modern versions. The main attention is paid to the consideration of nanostructured analogues of MCM-41 and SBA-15 both in classical SPE and in modern versions of solid-phase microextraction, microextraction by matrix solid-phase dispersion, dispersive solid-phase extraction, and magnetic SPE. The use of silica with a hexagonal and cubic mesophase structure makes it possible to significantly increase the completeness of analyte extraction, improve the metrological characteristics of determining both metal ions and biologically active substances in complex multicomponent matrices of real objects of analysis. An abnormally high surface area (up to 1000 m²/g and more), adjustable mesopore size, ease of modification by grafting functional groups allow to significantly increase the selectivity of solid-phase materials compared to traditionally used silica gels and polymer ion exchangers. The advantages of ordered silica when used at the stage of extraction and concentration of analytes in solid-phase extraction options, as well as chromatographic separation of substances similar in nature, make it possible to expand the range of linearity of the analytical signal response of the analysis methods used, and the detection limits of ions and molecules can be reduced to the level of ng/mL, ng/g.

Keywords: ordered mesoporous silica, MCM-41, SBA-15, sample preparation, solid-phase extraction, dispersive solid-phase extraction.