

УДК 543.068, 543.05, 543.63

ДИСПЕРСИОННАЯ И МАГНИТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОБЗОР ОБЗОРОВ

© 2024 г. С. Г. Дмитриенко^а, В. В. Апяри^а, В. В. Толмачева^{а,*}, М. В. Горбунова^а, А. А. Фурлетов^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр., Москва, 119991, Россия

*E-mail: nikatolm@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Дисперсионная твердофазная экстракция (ДФЭ) и магнитная твердофазная экстракция (МДФЭ) относятся к методам твердофазного сорбционного концентрирования. По сравнению с классической твердофазной экстракцией эти методы имеют ряд преимуществ, таких как снижение расхода сорбентов и растворителей, времени экстракции и стоимости анализа. О популярности метода среди аналитиков свидетельствует большое число обзоров, которые мы обобщили в настоящей публикации. Систематизирована информация о разных вариантах этих методов, различающихся способом осуществления процесса концентрирования, природой используемых сорбентов, сочетанием с методами последующего определения сконцентрированных веществ; приведены примеры использования ДФЭ и МДФЭ для выделения органических соединений при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических жидкостей.

Ключевые слова: дисперсионная твердофазная экстракция, магнитная твердофазная экстракция, микроэкстракционное концентрирование, органические соединения, белая аналитическая химия.

DOI: 10.31857/S0044450224020011, EDN: vzjfhv

Одной из заметных тенденций современной аналитической химии является миниатюризация химического анализа в целом и методов пробоподготовки в частности [1–6]. Наряду с классическими методами пробоподготовки, такими как жидкостно-жидкостная экстракция [7–10] или твердофазная экстракция (ТФЭ) [11–16] в последние двадцать пять лет происходило бурное развитие микроэкстракционных жидкофазных [17–21] и твердофазных [22–25] методов выделения и концентрирования органических соединений. За это время появилось много новых методов микроэкстракционного концентрирования, таких как капельная микроэкстракция (single-drop microextraction, 1996 г.) [26, 27], мембранная микроэкстракция в полое волокно (hollow fiber liquid-phase microextraction, 1999 г.) [26, 28, 29], дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (dispersive liquid-liquid microextraction, 2006 г.) [30, 31], гомогенная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (homogeneous liquid-liquid

microextraction, 2009 г.) [32, 33], твердофазная микроэкстракция пипеткой (pipette-tip solid-phase microextraction, 1989 г.) [34–36], твердофазная микроэкстракция (solid phase microextraction, 1990 г.) [37–39], экстракция палочкой магнитной мешалки (stir-bar sorptive extraction, 1999 г.) [40, 41], магнитная твердофазная экстракция (magnetic solid-phase extraction, 1999 г.) [42], дисперсионная твердофазная экстракция (dispersive solid-phase extraction, 2003 г.) [43], микроэкстракция в набивном патроне (microextraction by packed sorbent, 2004 г.) [44, 45]. Ссылки на последние обзоры, описывающие перечисленные методы микроэкстракционного концентрирования органических соединений, приведены ранее.

В настоящей публикации обобщены обзорные статьи, описывающие два метода твердофазной экстракции органических соединений: дисперсионную твердофазную экстракцию (ДФЭ) и магнитную твердофазную экстракцию (МДФЭ). Дана общая характеристика методов, рассмотрены

способы осуществления, перечислены экспериментальные параметры, влияющие на эффективность концентрирования органических соединений, обсуждены основные типы сорбентов, приведены примеры практического применения методов в процессе пробоподготовки различных объектов. В первую очередь проанализированы обзоры, опубликованные за период с 2010 по 2023 гг., в названии которых присутствовали термины *dispersive solid-phase extraction* [46–57] и *magnetic solid-phase extraction* [58–96] (табл. 1, 2). Кроме того, проанализированы отдельные разделы, посвященные ДТФЭ и МТФЭ, в ряде других обзорных публикаций, они будут детально рассмотрены далее [97–129]. Обзорные статьи, посвященные применению этих методов для концентрирования неорганических соединений, в данной публикации не рассматривались [130–137]. Мы надеемся, что систематизация информации по ДТФЭ и МТФЭ привлечет дополнительное внимание аналитиков к этим методам и будет полезной при разработке новых экологически безопасных методик определения органических соединений, соответствующих требованиям не только зеленой аналитической химии [77, 138, 139], но и белой аналитической химии (*White Analytical Chemistry*) [140, 141] – усовершенствованной концепции зеленой аналитической

химии, учитывающей, кроме экологической составляющей, аналитические характеристики метода и его экономическую составляющую.

ДИСПЕРСИОННАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Общая характеристика и способы осуществления. Перечень обзоров, посвященных дисперсионной твердофазной экстракции органических соединений, в хронологическом порядке дан в табл. 1.

Дисперсионная твердофазная экстракция основана на извлечении аналитов небольшим количеством сорбента (несколько мг или мкг), диспергированным в фазе анализируемого раствора. По существу ДТФЭ относится к давно известному и широко используемому процессу концентрирования, который в русскоязычной литературе получил название “сорбционное концентрирование в статических условиях” [97], с той только разницей, что в ДТФЭ в качестве сорбентов используют современные высокоэффективные микро- и наносорбенты, обладающие высокоразвитой поверхностью [47].

Интересно проследить за историей возникновения термина “дисперсионная твердофазная

Таблица 1. Хронология обзоров, посвященных дисперсионной твердофазной экстракции

Год	Тематика обзора	Литература
2015	Общие аспекты ДТФЭ: основные принципы и ранние приложения	[46]
2017	Основные типы микро- и наносорбентов, нашедших применение в ДТФЭ.	[47]
	ДТФЭ для определения ветеринарных лекарств в пище.	[48]
	Металлоорганические каркасы – новый класс сорбентов для ДТФЭ	[49]
2019	Теоретические основы ДТФЭ. Достоинства и недостатки ДТФЭ по сравнению с твердофазной микроэкстракцией.	[50]
	Способы осуществления ДТФЭ. Основные типы сорбентов. Сочетание с методами определения, автоматизация. Перспективы развития	[51]
2020	Достижения и перспективы применения функционализированных наноматериалов в ДТФЭ.	[52]
	Тенденции в разработке сорбентов для ДТФЭ.	[53]
	Обзор новых материалов для ДТФЭ	[54]
2021	Применение ДТФЭ для выделения ПАУ* из вод.	[55]
	Полимеры с молекулярными отпечатками в ДТФЭ	[56]
2022	Синтез полиионных жидкостей на основе имидазолия с различными заместителями и их применение в ДТФЭ	[57]

* ПАУ – полициклические ароматические углеводороды.

Таблица 2. Хронология обзоров, посвященных магнитной твердофазной экстракции

Год	Тематика обзора	Литература
2010	Синтез, модифицирование и применение магнитных наноматериалов для концентрирования органических соединений в объектах окружающей среды методом МТФЭ	[58]
2011	Общая характеристика различных магнитных сорбентов и примеры их применения для выделения и концентрирования органических соединений из вод	[59]
2013	Общая характеристика МТФЭ и ранние приложения (2008–2013 гг.)	[60]
2014	Синтез и применение функционализированных магнитных наноматериалов для концентрирования органических соединений в объектах окружающей среды методом МТФЭ.	[61]
	Примеры функционализации поверхности магнитных наночастиц магнетита, их свойства и применение для концентрирования.	[62]
	Общая характеристика МТФЭ и ее применение в анализе объектов окружающей среды, биологических объектов и продуктов питания.	[63]
	Синтез, модифицирование и применение магнитных сорбентов для концентрирования пестицидов методом МТФЭ	[64]
2015	Применение МТФЭ для выделения и концентрирования пестицидов и некоторых других органических соединений из различных объектов.	[65]
	Способы получения магнитных углеродных нанотрубок и примеры их применения в анализе объектов окружающей среды с использованием МТФЭ	[66]
2016	Классификация магнитных сорбентов, примеры их применения для МТФЭ органических соединений при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических жидкостей (2011–2015 гг.).	[67]
	Общая характеристика магнитных наноматериалов и их применение в аналитической химии. Автоматизация МТФЭ, сочетание с ДЖЖМЭ* (2010–2016 гг.).	[68]
	Магнитные углеродсодержащие материалы в МТФЭ при анализе объектов окружающей среды	[69]
2017	МТФЭ для выделения и концентрирования лекарственных веществ из биологических матриц (2009–2016 гг.).	[70]
	Магнитные металлоорганические каркасы в МТФЭ органических соединений.	[71]
	Магнитные полимеры с молекулярными отпечатками в МТФЭ для выделения и концентрирования лекарственных веществ.	[72]
	Подходы к синтезу магнитных полимеров с молекулярными отпечатками и примеры их применения в анализе объектов окружающей среды и продуктов питания	[73]
2018	Магнитные углеродсодержащие композиты: синтез, свойства и применение в МТФЭ	[74]
2019	МТФЭ для выделения и концентрирования органических соединений из пищевых продуктов	[75]

Таблица 2. Окончание

	Применение композитов на основе углеродных нанотрубок в МТФЭ.	[76]
	МТФЭ в пробоподготовке различных объектов при определении в них лекарств, пестицидов, ПАУ**, токсинов и др.	[77]
	Многофункциональные магнитные композиты в МТФЭ при анализе объектов окружающей среды (2014–2019 гг.)	[78]
2020	Магнитные нанокompозитные сорбенты на основе оксида графена в МТФЭ.	[79]
	Синтез и применение магнитных сорбентов в анализе объектов окружающей среды (воды, почвы, воздух).	[80]
	Синтез и применение магнитных сорбентов в анализе пищевых продуктов	[81]
	Синтез и применение магнитных наночастиц в анализе пищевых продуктов (2016–2020 гг.)	[82]
	Магнитные пористые органические каркасы: синтез и применение в МТФЭ. МТФЭ стойких органических загрязнителей из вод (2015–2019 гг.)	[83] [84]
2021	Последние достижения в разработке сорбентов для МТФЭ, подходы к выбору сорбента (2017–2021 гг.).	[85]
	Магнитные металлоорганические каркасы в МТФЭ пестицидов.	[86]
	Применение МТФЭ в фитохимическом анализе.	[87]
	Применение магнитных наноматериалов в анализе объектов окружающей среды и пищевых продуктов.	[88]
	Синтез и применение в МТФЭ магнитных композитов на основе циклодекстринов.	[89]
	Магнитные сорбенты на основе ионных жидкостей и их применение в анализе объектов окружающей среды	[90]
2022	Синтез, классификация и применение магнитных полимеров с молекулярными отпечатками в анализе объектов окружающей среды, биологических жидкостей и пищевых продуктов (2016–2020 гг.)	[91]
	Классификация магнитных композитных наносорбентов и примеры их применения в анализе объектов окружающей среды (2019–2022 гг.).	[92]
	Магнитные сорбенты на основе ионных жидкостей и их применение в МТФЭ различных объектов.	[93]
	Применение магнитных полимеров с молекулярными отпечатками в МТФЭ пестицидов.	[94]
	Дизайн, получение и применение магнитных наносорбентов в анализе пищевых продуктов	[95]
2023	Магнитные металлоорганические каркасы в МТФЭ пищевых продуктов	[96]

* ДЖЖМЭ – дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, ** ПАУ – полициклические ароматические углеводороды.

экстракция”. В 2003 году Анастасиадес и его коллеги [43] для одновременного мультиклассового извлечения остатков пестицидов из пищевых продуктов с высоким содержанием воды предложили использовать новый способ пробоподготовки,

названный ими QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe – быстро, просто, дешево, эффективно, надежно и безопасно). Суть метода заключалась в одновременном извлечении пестицидов (до 200 соединений) из овощей

и фруктов ацетонитрилом в присутствии большого количества солей (преимущественно сульфата магния) и последующей очистке экстракта с помощью аминсорбента PSA. В процессе очистки экстрактов мешающие определению вещества переходят в фазу сорбента, а искомые аналиты остаются в растворе. Процесс очистки экстрактов от пигментов, сахаров, липидов и других мешающих определению пестицидов веществ авторы предложили описывать термином *dispersive solid-phase extraction*, DSPE. Термин прижился во многом благодаря популярности метода QuEChERS [98–100], и со временем его стали применять не только для обозначения процесса очистки экстрактов, но и в методе сорбционного выделения и концентрирования аналитов, основанном на использовании небольших количеств микро- и наносорбентов. Чтобы подчеркнуть различие в разных вариантах одного и того же метода, для второго варианта в некоторых последних работах предложено использовать термин *dispersive micro-solid phase extraction* [47, 50, 51, 53] или *dispersive (micro) solid-phase extraction (D- μ -SPE)* [55, 56]. Историческая справка о развитии этих двух различных вариантов ДТФЭ дана в обзоре [48].

В обзоре [50] отмечается, что существенными преимуществами ДТФЭ по сравнению с традиционной ТФЭ являются снижение расхода сорбента, сокращение времени сорбции или десорбции, простота осуществления концентрирования, низкая стоимость. Основные ограничения ДТФЭ, связанные с проведением операций фильтрования или центрифугирования, успешно преодолеваются за

счет применения магнитных сорбентов в магнитной дисперсионной ТФЭ (см. далее).

Процедура дисперсионной твердофазной экстракции подробно описана в нескольких ранних обзорах [46, 47, 50]. Она включает добавление выбранного сорбента к анализируемому раствору, встряхивание сорбента с раствором, отделение сорбента с выделенными целевыми аналитами фильтрованием или центрифугированием и последующее элюирование относительно небольшим количеством органического растворителя (рис. 1). За счет диспергирования сорбента в анализируемом растворе перенос аналита к частицам сорбента происходит быстрее, чем в классическом варианте ТФЭ с использованием колонок, картриджей или дисков, что приводит к значительному сокращению времени анализа. В отличие от ТФЭ, в ДТФЭ появляется возможность использования микро- и наносорбентов, применение которых в ТФЭ невозможно из-за создаваемого ими высокого противодавления, затрудняющего прохождение образца через картридж или колонку. Уменьшение количества используемых сорбентов неизбежно приводит к уменьшению объема элюирующих растворителей, что делает ДТФЭ более экологически безопасным, более “зеленым” методом. Кроме того, в ДТФЭ исчезают проблемы, связанные с засорением картриджей, необходимостью их подготовки и кондиционирования.

Для интенсификации процесса диспергирования сорбента помимо ДТФЭ с механическим перемешиванием сорбента с помощью шейкеров предложены варианты ДТФЭ с ультразвуковым или вихревым диспергированием сорбента,

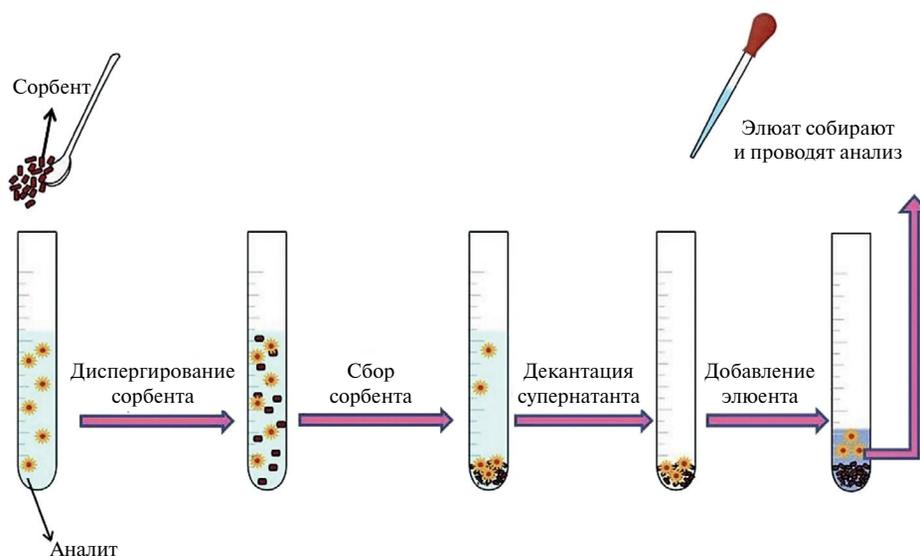


Рис. 1. Схема проведения дисперсионной твердофазной экстракции [47].

достоинства и ограничения которых описаны в обзорах [50, 51]. Эти варианты ДТФЭ получили название ДТФЭ с ультразвуковым диспергированием (ultrasonic assisted dispersive solid-phase extraction) и ДТФЭ с вихревым диспергированием (vortex-assisted dispersive solid-phase extraction).

В качестве источника ультразвука в ДТФЭ с ультразвуковым диспергированием используют ультразвуковой волновод или ультразвуковую ванну, причем обработку проб ультразвуком применяют не только на этапе сорбции или десорбции аналитов, но и для предварительного диспергирования частиц сорбента, обладающих повышенной склонностью к агрегации и агломерации. Возникающие в результате воздействия ультразвука механические эффекты (ударные волны), в основе появления которых лежит такое явление, как кавитация, способствуют уменьшению размера частиц сорбента, и, следовательно, увеличению площади его поверхности, что, в свою очередь, приводит к значительному сокращению времени сорбции/десорбции и количества используемого сорбента [50, 51, 101]. Несмотря на ряд достоинств, присущих ультразвуковому диспергированию, оно не лишено недостатков. Под воздействием ультразвука происходит нагревание образца, вследствие чего могут разрушаться (деградировать) не

только сорбент, но и некоторые аналиты. Кроме того, в ряде случаев в процессе ультразвукового диспергирования образуется термодинамически устойчивая взвесь сорбента, что затрудняет его отделение на стадии центрифугирования.

Вихревое диспергирование сорбента осуществляют с помощью лабораторных вихревых смесителей, скорость вращения, как правило, составляет 2500 – 3200 об/мин [50]. При быстром вращении емкости с исследуемой жидкостью в среде развивается турбулентность – трехмерное нестационарное движение жидкости, в котором непрерывно возникают и распадаются элементы турбулентного потока – вихри. Беспорядочное перемещение вихрей приводит к интенсивному перемешиванию сорбента с анализируемым раствором, усилению массопереноса, а в ряде случаев и к уменьшению размера частиц легко диспергируемых сорбентов.

Еще один вариант ДТФЭ связан с диспергированием сорбента углекислым газом (effervescence-assisted dispersive solid phase extraction) [51, 102]. В этом варианте перемешивание раствора осуществляется не механически, а за счет углекислого газа, который выделяется в результате кислотно-основной реакции. Сорбент прессуют с карбонатом натрия и твердой кислотой и вводят в анализируемый раствор в виде “шипучей” таблетки. При

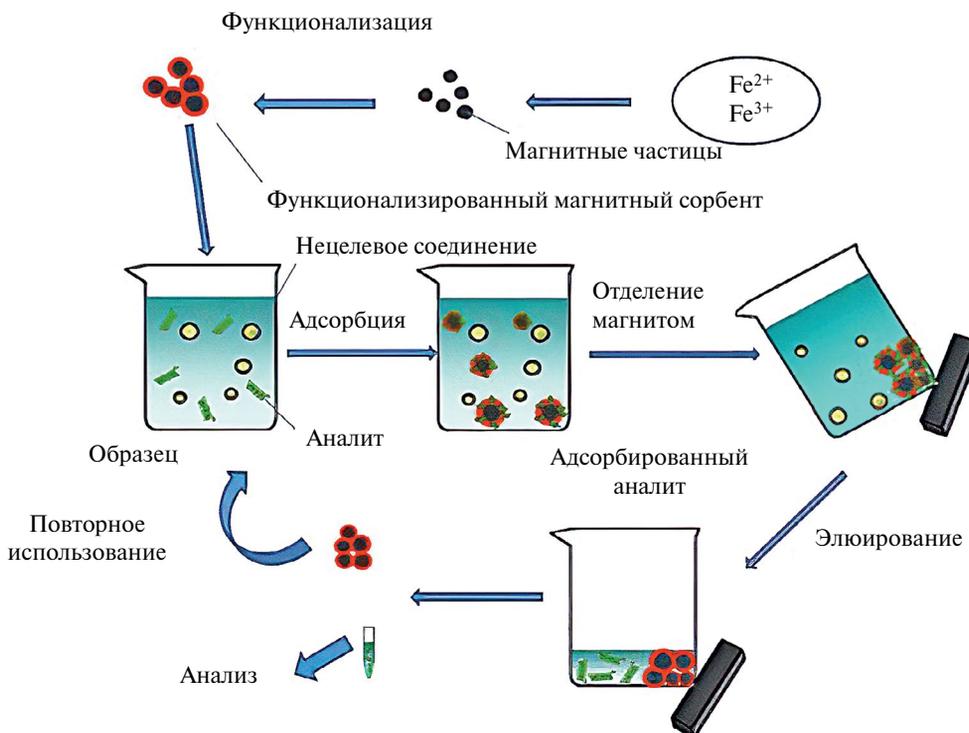


Рис. 2. Схема проведения магнитной твердофазной экстракции [60].

взаимодействии компонентов таблетки с водой образуются пузырьки углекислого газа, в результате чего сорбент диспергируется в растворе пробы. Таким образом, отпадает необходимость в перемешивающих устройствах, упрощается процедура выделения веществ, а в растворе создается буферная смесь, обеспечивающая требуемое значение рН и ионную силу, повышая эффективность извлечения аналитов.

Экспериментальные параметры, влияющие на ДТФЭ, систематизированы в ряде обзоров [50, 52, 53, 55]. Эффективность концентрирования аналитов этим методом зависит от природы и структурных особенностей используемых сорбентов, размера частиц сорбента и его количества, способа диспергирования, природы и свойств растворителя на этапе элюирования, рН и солевого состава раствора. Несмотря на важность каждого из перечисленных ранее факторов, все же определяющую роль для достижения количественного извлечения играют особенности сорбента и его родство к аналиту. Сорбцию органических соединений обычно рассматривают с позиций различных типов межмолекулярных взаимодействий сорбент–сорбат, таких как ван-дер-ваальсовы, гидрофобные и электростатические взаимодействия, а также образование водородных связей. Важнейшими характеристиками сорбентов, определяющими их сорбционную способность, являются удельная поверхность и размеры пор, тогда как размер частиц сорбента влияет на скорость адсорбции. С увеличением удельной поверхности сорбентов увеличивается их сорбционная емкость, которую обычно определяют путем построения изотерм сорбции. В перечисленных ранее обзорах можно найти ссылки на оригинальные статьи, в которых влияние этих факторов рассмотрено более подробно.

Основные типы сорбентов для дисперсионной твердофазной экстракции. Классификация сорбентов, нашедших применение в ДТФЭ, дана в обзоре [53]. Авторы отмечают, что на момент написания обзора существовало по крайней мере пять групп сорбентов, различающихся по своему химическому составу: наноматериалы или композиты на основе углерода (42%), оксиды металлов и неметаллов и их производные (32%), металлоорганические каркасы (12%), полимерные материалы (8%), полимеры с молекулярными отпечатками (6%). В свою очередь наноматериалы на основе углерода также были классифицированы на три подгруппы, включая графен и его производные (19%), углеродные нанотрубки (11%), другие материалы на основе углерода (12%). В скобках указана частота

публикаций на момент написания обзора (2020 г.). Рассмотрим особенности перечисленных классов сорбентов более подробно.

Наноматериалы и композиты на основе углерода. Информация о применении графена, одно- и многостенных углеродных нанотрубок и других наноматериалов и композитов на основе углерода в ДТФЭ приведена в обзорах [47, 50–55]. Уникальные сорбционные свойства углеродсодержащих наноматериалов обусловлены особенностями наноструктуры и поверхности этих сорбентов, способностью к различным взаимодействиям (гидрофобным, диполь-дипольным, π – π -взаимодействиям, образованию водородных и других связей), большой площадью поверхности, высокой пористостью, хорошими кинетическими свойствами, химической, механической и термической устойчивостью. Кроме того, наноматериалы на основе углерода отличаются относительной легкостью их модифицирования, что открывает широкие возможности для направленного синтеза различных композитов на их основе. Гидрофобность и уникальные морфологические характеристики этого класса сорбентов обеспечивают эффективное извлечение органических соединений, особенно ароматических, по сравнению с другими сорбционными материалами. Следует отметить, что среди углеродных наноматериалов более высокой диспергируемостью обладают окисленные углеродные нанотрубки и оксид графена, на поверхности которых содержится большое число полярных функциональных групп (в основном – COOH), кроме того, они обладают высоким сродством к полярным соединениям. Однако наноразмерные углеродные материалы редко используются индивидуально, поскольку они склонны к агрегации [51, 55].

Оксиды металлов и неметаллов и их производные. Среди этих материалов чаще других применяют материалы на основе оксида кремния [16, 54, 55] и магнитных наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) [52–55], которые в качестве сорбентов в основном нашли применение в магнитной дисперсионной ТФЭ (см. далее).

Металлоорганические каркасы (metal-organic frameworks, MOF) представляют собой класс гибридных металлоорганических координационных полимеров, решеточная структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов, связанных органическими лигандами. Эти материалы характеризуются большой площадью поверхности, наличием однородных структурированных полостей с контролируемым в процессе синтеза размером пор (от ~0.3 до ~10 нм), высокой

адсорбционной способностью, сверхнизкой плотностью (до 0.13 г/см^3), достаточной механической прочностью и термической стабильностью (от ~ 300 до $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$). В последние годы металлоорганические каркасы (МОК) все чаще используются в качестве новых материалов в аналитической химии [103, 104]. Применению металлоорганических каркасов в ДТФЭ посвящен обзор [49] и отдельные разделы в обзорах [47, 53–55]. В этих обзорах приведена классификация металлоорганических каркасов и композитов на их основе, нашедших применение в ДТФЭ, обсужден механизм взаимодействия с сорбируемыми соединениями, приведены многочисленные примеры использования этих сорбентов для выделения органических соединений из самых разнообразных объектов.

Полимерные материалы. В настоящее время разработано большое количество коммерческих полимерных сорбентов, нашедших применение не только в ТФЭ, но и в ДТФЭ [53, 54, 105]. Полимерные пористые сорбенты относят к универсальным сорбентам, применимым для выделения различных классов органических соединений. Их преимущества перед другими пористыми материалами заключаются в присущем им функциональном разнообразии и физико-химической устойчивости, особенно к воде, при очень большой площади поверхности, высокой гидрофобности, легкости элюирования, легкости и полноте термодесорбции.

Среди коммерческих полимерных сорбентов, следует отметить наиболее широко применяемые на данный момент бифункциональные сорбенты марки Oasis (Oasis HLB, Oasis MCX, Oasis MAX) – сополимеры с высокой степенью сшивки неполярных стирола, дивинилбензола и полярного винилпирролидона [105]. Аббревиатура HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) в названии сорбента Oasis HLB отражает два его важных уникальных свойства: способность смачиваться водой и способность сорбировать и удерживать большое число полярных и неполярных молекул. Сорбент Oasis MCX (Mixed-mode Cation eXchange sorbent for bases) содержит на своей поверхности сильные катионообменные сульфогруппы и является полимером со смешанной обращенно-фазовой и катионообменной функциональностью. По сравнению с сорбентом Oasis HLB он обладает особой избирательностью к основным веществам. Напротив, сорбент Oasis MAX (Mixed-mode Anion eXchange sorbent for acids), на поверхности которого расположены сильные анионообменные четвертичные аммониевые группы, является полимером со смешанной обращенно-фазовой и анионообменной

функциональностью. Главное различие между Oasis HLB и Oasis MAX – особая избирательность последнего к органическим молекулам с кислотными свойствами.

Примером еще одного вида полимеров с высокой степенью сшивки сополимеров стирола и дивинилбензола являются сверхсшитые полистиролы (ССПС) [106, 107]. Сверхсшитые полистиролы отличаются необычайно жесткой нанопористой структурой с большой площадью удельной поверхности (до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$) в сочетании с аномально высокой площадью поверхности, приходящейся на микропоры ($513 \text{ м}^2/\text{г}$) (у остальных сорбентов $7\text{--}24 \text{ м}^2/\text{г}$). Эти особенности позволяют обеспечить так называемую структурную селективность: энергия взаимодействия органических соединений с поверхностью сорбента в микропорах, размеры которых сопоставимы с размерами молекул сорбата, выше, чем на поверхности мезо- и макропор. Другое уникальное свойство ССПС заключается в том, что он представляет собой так называемый материал ограниченного доступа. Его поры диаметром $1.5\text{--}3 \text{ нм}$ доступны большинству низкомолекулярных веществ, но недоступны для таких крупных молекул, как белки, гликопротеины или полисахариды. Более подробно со свойствами ССПС и примерами их использования для сорбционного концентрирования не только гидрофобных, но и гидрофильных органических соединений можно ознакомиться в обзоре [107].

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) относятся к числу наиболее перспективных материалов, предложенных в последнее время для селективного выделения и концентрирования органических соединений. Это новое поколение сорбентов, которые принципиально отличаются от других сорбентов способами синтеза, структурой и свойствами. Благодаря наличию в составе этих сорбентов высокоспецифичных центров связывания (сайтов молекулярного распознавания), комплементарных по размеру, форме и структуре определенным органическим молекулам, ПМО способны селективно связывать, “узнавать” эти молекулы среди множества других и удерживать их за счет нековалентных взаимодействий различной природы. Растущее внимание со стороны исследователей, работающих в области сорбционного концентрирования, к этим новым материалам связано с рядом достоинств, которыми они обладают. Прежде всего, эти полимеры можно рассматривать в качестве синтетических рецепторов, принцип действия которых основан на эффекте молекулярного распознавания. Технология

молекулярного импринтинга позволяет получать сорбенты, обладающие управляемой и высокой селективностью по отношению, в принципе, к любому органическому соединению. В отличие от более сложных биологических рецепторов, ПМО обладают высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям: их можно хранить в течение нескольких лет без потери памяти сайтов молекулярного распознавания. Эти материалы отличаются простотой получения и относительно низкой стоимостью. Применению ПМО в ДТФЭ посвящен обзор [56] и отдельные разделы в обзорах [47, 53–55, 108]. В этих обзорах рассмотрены общие подходы к синтезу ПМО, а именно: к выбору мономеров, сшивающих агентов и молекул-темплатов, а также приведены примеры их применения для селективного выделения различных органических соединений методом ДТФЭ.

Практическое применение. В химическом анализе дисперсионную твердофазную экстракцию применяют, как уже упоминалось ранее, в двух вариантах: в методе QuEChERS – для очистки экстрактов, получаемых в процессе пробоподготовки различных объектов, и в формате дисперсионной твердофазной экстракции – для сорбционного выделения и концентрирования органических соединений, основанного на использовании небольших количеств микро- и наносорбентов.

В обзорах, посвященных методу QuEChERS [98–100], можно найти информацию о способах осуществления пробоподготовки QuEChERS, а также о сорбентах, нашедших применение для очистки ацетонитрильных экстрактов, получаемых в процессе пробоподготовки анализируемых проб. Отмечается, что наряду с аминсорбентом PSA для очистки экстрактов методом ДТФЭ можно применять и другие сорбенты: оксид алюминия, графитированную сажу, C18, многостенные углеродные трубки и ряд других.

В рамках настоящего обзора мы проанализировали обзоры, посвященные дисперсионной твердофазной экстракции (табл. 1). В этих обзорах и отдельных разделах других обзоров, в таблицах приведены примеры применения ДТФЭ для концентрирования органических соединений из объектов окружающей среды [47, 48, 50, 53, 54, 56, 57], пищевых продуктов [47, 48, 50, 53, 54, 56, 109], биологических объектов [47, 50, 53, 54, 56, 57]. Отдельные обзоры и разделы в обзорах посвящены применению ДТФЭ для концентрирования ветеринарных лекарств [48,], ПАУ [55], полифенолов [110, 111], пестицидов [112], бисфенолов [113]. Как правило, ДТФЭ органических соединений применяют

в качестве эффективного способа пробоподготовки разнообразных по составу и сложности объектов с последующим определением органических соединений методами газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии или капиллярного электрофореза.

МАГНИТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

В последние годы наблюдается заметное увеличение количества публикаций не только оригинальных статей, но и обзоров, посвященных магнитной твердофазной экстракции, что свидетельствует о популярности этого метода среди аналитиков. В настоящей статье мы обобщили обзоры, в которых обсуждаются не только способы синтеза магнитных сорбентов, их классификация, но и особенности их применения в МТФЭ для выделения и концентрирования различных органических соединений. Эти обзоры в хронологическом порядке перечислены в табл. 2. Историческая справка о развитии метода МТФЭ дана в обзорах [70, 72, 77, 89]. Поскольку МТФЭ имеет много общего с ДТФЭ, то в последнее время наряду с термином “магнитная твердофазная экстракция” все чаще встречается и термин “дисперсионная магнитная твердофазная экстракция”.

Общая характеристика и способы осуществления. Магнитная твердофазная экстракция представляет собой усовершенствованную версию ДТФЭ. Пробоподготовка с использованием МТФЭ включает несколько стадий: активацию магнитного сорбента промыванием подходящим растворителем, встряхивание сорбента с анализируемым раствором в течение определенного времени, отделение сорбента при помощи магнита, его промывание для удаления остатков анализируемого раствора, элюирование целевых компонентов и повторное отделение с помощью внешнего магнитного поля (рис. 2). Увеличение площади контакта фаз за счет равномерного распределения магнитного сорбента в растворе обеспечивает быстрый массоперенос, а применение магнитной сепарации вместо стадии центрифугирования или фильтрации заметно упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки по сравнению не только с ТФЭ, но и с ДТФЭ.

В большинстве случаев МТФЭ проводят в режиме офлайн добавлением сравнительно небольшого количества магнитного сорбента (4–250 мг) к водному раствору анализируемой пробы (10–250 мл) и последующим перемешиванием. Начали появляться работы, в которых диспергирование

магнитного сорбента осуществляют пузырьками углекислого газа [102]. Кроме того, в последние годы магнитные сорбенты используют и в сочетании с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией [68, 80, 85]. На первом этапе к анализируемому раствору добавляют смесь экстрагента (органического растворителя, плохо или совсем не смешивающегося с водой) и диспергирующего растворителя (органического полярного растворителя, хорошо смешивающегося с водой и способного растворять экстрагент) и встряхивают образующуюся эмульсию несколько минут. Затем к эмульсии добавляют магнитный сорбент, на котором и выделяют аналиты. В ряде случаев в качестве экстрагентов на первом этапе используют ионные жидкости [114] или глубокие эвтектические растворители [115]. В режиме онлайн концентрирование проводят методом капиллярной магнитной ТФЭ (magnetic in-tube solid-phase microextraction) на магнитной капиллярной колонке, которую помещают в петлю инжектора жидкостного хроматографа [116].

Экспериментальные параметры. В процессе МТФЭ варьируют такие параметры, как количество магнитного сорбента, состав и объем анализируемого раствора, тип и количество растворителя, используемого на этапе элюирования. В информативных таблицах, приведенных в обзорах [59, 60, 63, 67, 69, 77, 80, 84, 87, 89, 90, 92, 93, 95], указаны количества магнитных сорбентов, которые в зависимости от объема анализируемого раствора (10–500 мл) изменяются от 5 до 300 мг. В отдельных случаях, например при анализе биологических жидкостей, масса сорбента может быть уменьшена до 0.5–1 мг, а объем пробы – до 0.5–1 мл. Не менее важным является выбор подходящего типа и количества растворителя, используемого для элюирования аналитов. Растворитель должен иметь достаточную элюирующую способность для количественного удаления небольшого количества аналитов с поверхности сорбента. В качестве элюентов применяют ацетонитрил, метанол, ацетон, гексан и ряд других растворителей [59, 60, 63, 66, 69, 70, 71, 77, 87, 91, 95]. В обзоре [84] на примере извлечения стойких органических загрязнителей подробно рассмотрено влияние на сорбцию таких параметров, как рН, ионная сила, присутствие гуминовых и фульвокислот.

Несмотря на значимость каждого из перечисленных ранее параметров, все же главным действующим лицом в МТФЭ является магнитный сорбент, от правильного выбора которого зависят эффективность и селективность выделения

органических соединений. Очевидно, что в первую очередь сорбент должен быть суперпарамагнитным и иметь высокое значение намагниченности насыщения, что обеспечит соответственно легкость его редиспергирования и быстрое отделение от растворов проб с помощью внешнего магнитного поля. После снятия поля суперпарамагнитный сорбент мгновенно теряет свои магнитные свойства и вновь переходит в суспензию. В качестве магнитного материала для создания сорбентов в методе МТФЭ в основном применяют наночастицы магнетита (Fe_3O_4), что обусловлено относительной простотой их синтеза, возможностью управлять их размерами путем варьирования условий синтеза и высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками, а также низкой токсичностью. С различными способами синтеза наночастиц Fe_3O_4 можно ознакомиться в обзорах [63, 64, 67, 95]. Кроме того, в ряде обзоров перечислены и другие преимущества МТФЭ, обусловленные применением магнитных сорбентов на основе наночастиц Fe_3O_4 [60, 63, 68, 71, 77]. Отмечается, что магнитные наносорбенты, нашедшие применение в практике МТФЭ, отличаются большим разнообразием, что связано с практически неограниченной возможностью изменения сорбционных свойств наночастиц оксидов железа путем модифицирования их поверхности различными молекулами и функциональными группами, а также получения композитных материалов, содержащих наночастицы Fe_3O_4 . Наноразмерные магнитные сорбенты обладают большой площадью поверхности, высокой адсорбционной емкостью и высокой скоростью адсорбции, поэтому требуется небольшое количество сорбента и короткое время для извлечения аналитов из больших объемов анализируемых образцов. Кроме того, магнитные сорбенты отличаются легкой диспергируемостью в водном растворе, относительной химической инертностью, возможностью долгого хранения в водных растворах и повторного использования. В перечисленных ранее обзорах можно найти ссылки на оригинальные статьи, в которых влияние этих факторов рассмотрено более подробно. Ограничения метода магнитной ТФЭ связаны с тем, что синтез некоторых магнитных сорбентов отличается сложностью и длительностью.

Основные типы сорбентов для магнитной твердофазной экстракции. Общая схема синтеза магнитных сорбентов включает стадию получения наночастиц оксидов железа и ряд последующих стадий, связанных либо химическим модифицированием (функционализацией) их поверхности,

либо с получением магнитных композитов за счет внедрения (инкапсулирования) наночастиц Fe_3O_4 в матрицы различных материалов.

Направленное модифицирование поверхности наночастиц Fe_3O_4 позволяет повысить их агрегативную устойчивость, придать им заданные сорбционные свойства, а значит, обеспечить селективность метода. К настоящему времени известно много магнитных сорбентов со структурой ядро – неорганическая/органическая оболочка, синтезированных путем нековалентной или ковалентной иммобилизации на поверхности предварительно полученных наночастиц оксидов железа различных неорганических или органических соединений. К магнитным сорбентам со структурой ядро – неорганическая оболочка относят наночастицы оксидов железа, функционализированные оксидами металлов, углеродом ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) или оксидом кремния ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$). К магнитным сорбентам со структурой ядро–органическая оболочка относят наночастицы оксидов железа, функционализированные поверхностно-активными веществами, низкомолекулярными органическими соединениями, синтетическими или природными полимерами, ионными жидкостями. Более подробно с различными способами синтеза сорбентов со структурой ядро–оболочка можно ознакомиться в обзорах [59, 60–62, 67, 75, 81, 84].

Магнитные нанокompозитные материалы, в которых наночастицы оксидов железа внедрены в немагнитные матрицы, в последнее время находят все более широкое применение в качестве сорбентов в методе МТФЭ [78, 92, 117]. Они сочетают сорбционные свойства исходных материалов с возможностью управлять процессом сорбции при помощи магнитного поля. В зависимости от типа основной матрицы, занимающей большую часть объема нанокompозитного материала, различают магнитные композитные сорбенты на основе углеродсодержащих материалов [66, 69, 74, 76, 79], полимеров с молекулярными отпечатками [72, 73, 91, 94], металлоорганических каркасов [71, 86, 96], пористых органических каркасов [83] или циклодекстринов [68, 89].

Сравнительная характеристика наиболее широко используемых магнитных сорбентов, нашедших применение в химическом анализе, включающая методы синтеза, преимущества, ограничения, возможные взаимодействия и области применения, приведена в обзорах [85, 92]. В обзорах [94, 95] перечислены современные подходы, которые применяют для характеристики магнитных сорбентов, такие как оценка размера, формы и морфологии

частиц сорбента; определение элементного состава и удельной поверхности; оценка наличия и природы функциональных групп; оценка магнитных свойств. Далее более подробно рассмотрены сорбенты, методам синтеза и применению в анализе которых посвящены отдельные обзоры и большие разделы в других обзорах.

Магнитные углеродсодержащие материалы. Для получения магнитных нанокompозитных сорбентов особый интерес представляют такие углеродсодержащие материалы, как углеродные нанотрубки [60, 61, 66–68, 78, 80, 84, 117], графен или оксид графена [61, 68, 69, 74, 78–80, 84, 117] и графитированный нитрид углерода [69, 74, 78, 80, 84]. Их сорбционные свойства обусловлены высокой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, гидрофобностью и рядом уникальных физико-химических характеристик, присущих углеродсодержащим материалам, таких, например, как способность к π – π -взаимодействиям между молекулами сорбата и поверхностью сорбента.

Можно выделить два основных подхода, нашедших применение для получения магнитных углеродсодержащих сорбентов. Первый заключается в формировании магнитных частиц Fe_3O_4 в матрице различных углеродных материалов, а второй – в адсорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на поверхности этих материалов [67]. В соответствии с первым подходом синтез наночастиц Fe_3O_4 в порах углеродных сорбентов осуществляют химическим соосаждением железа (II) и (III) водным раствором аммиака или сольвотермальным способом путем диспергирования определенного количества углеродных сорбентов и хлорида железа (III) в этиленгликоле в присутствии ацетата натрия с последующим нагреванием полученной смеси в автоклаве при 200 °С в течение 16–18 ч. Согласно второму подходу навеску предварительно синтезированных наночастиц Fe_3O_4 диспергируют в различных органических растворителях и перемешивают с углеродными нанотрубками или графеном с помощью ультразвукового диспергатора в течение 5–15 мин.

Магнитные полимеры с молекулярными отпечатками, состоящие из неорганического магнитного ядра и импринтированной оболочки, обладают значительными преимуществами перед другими магнитными сорбентами, так как сочетают в себе селективность, обеспечиваемую ПМО, и эффективность процесса, обеспечиваемую наличием в их составе магнитной составляющей [61, 67, 72, 73, 78, 80, 91, 94]. Согласно классификации, приведенной в обзоре [91], различают три основных

подхода к получению магнитных материалов, содержащих полимеры с молекулярными отпечатками. В соответствии с первым подходом магнитные ПМО получают, проводя реакцию полимеризации в присутствии функционального мономера, сшивающего агента, инициатора, молекулы-темплата и свежеприготовленных наночастиц Fe_3O_4 . На заключительном этапе из полимерной сетки магнитного сорбента удаляют темплат многократным промыванием органическими растворителями. Несмотря на кажущуюся простоту этого подхода, он не всегда обеспечивает равномерность отпечатков на поверхности сорбента, его достаточную адсорбционную способность и гидрофильность. В соответствии со вторым подходом, который применяют чаще, в процессе синтеза магнитных ПМО в реакцию полимеризации вводят наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные различными активными группами, в том числе участвующими в полимеризации. В плане повышения эффективности процесса определенным интересом представляет третий подход, согласно которому импринтированный слой ПМО формируют на поверхности углеродсодержащих (углеродные нанотрубки, графен и др.) и ряда других материалов предварительно функционализированных наночастицами Fe_3O_4 . В перечисленных ранее обзорах приведены схемы многостадийного синтеза магнитных ПМО и примеры их использования в анализе реальных объектов.

Несмотря на ряд существенных преимуществ магнитных ПМО, нельзя не отметить и имеющиеся недостатки. По сравнению с другими магнитными сорбентами процедура получения большинства магнитных ПМО сложна и дорогостояща; импринтированные участки распределяются на поверхности сорбента не всегда равномерно; существуют проблемы с удалением из синтезированных материалов молекул-темплатов.

Магнитные металлоорганические каркасы представляют собой новые функциональные материалы, появившиеся в последние годы, но уже завоевавшие популярность исследователей, занимающихся проблемами концентрирования органических соединений, о чем свидетельствует информация, опубликованная в обзорах [71, 86, 118, 119]. Магнитные композиты на основе металлоорганических каркасов обладают всеми преимуществами, присущими этим высокопористым материалам с регулярной кристаллической структурой и однородным распределением пор по размеру и форме, а наличие магнитных наночастиц Fe_3O_4 в их составе облегчает отделение сорбентов от растворов анализируемых образцов с помощью внешнего магнитного поля.

Разнообразие металлов и органических линкеров — полидентатных органических молекул, используемых для получения микро- и мезопористых каркасов МОК, и различные подходы к приданию им магнитных свойств открывают почти безграничные возможности для использования этих композитов в качестве сорбентов в методе МТФЭ.

В обзоре [86] перечислены основные группы МОК, которые использовали для создания магнитных МОК, описаны способы их получения и последующего применения для извлечения пестицидов методом МТФЭ. Кроме того, методам синтеза магнитных композитов МОК посвящены отдельные разделы в обзорах [61, 71, 78, 82, 117–119]. Согласно данным, приведенным в этих обзорах, для получения магнитных МОК используют несколько подходов. Простейший способ заключается в смешивании предварительно синтезированных МОК и наночастиц Fe_3O_4 в растворе образца при обработке ультразвуком. За счет электростатических взаимодействий магнитные наночастицы прикрепляются к поверхности МОК, что позволяет извлекать МОК из матрицы образца под действием внешнего магнита. Согласно второму подходу магнитные МОК получают диспергированием выбранного МОК в смеси, содержащей реагенты для синтеза наночастиц Fe_3O_4 . Более сложные синтетические приемы заключаются в синтезе МОК в присутствии предварительно синтезированных и функционализированных наночастиц Fe_3O_4 , которые добавляют в раствор, содержащий как неорганические, так и органические предшественники целевого МОК. В зависимости от условий роста МОК морфология продукта может быть различной: от дискретных тонких покрытий на отдельных магнитных наночастицах до множества магнитных наночастиц, инкапсулированных в более крупные кристаллы МОК. И, наконец, один из самых сложных и длительных синтетических приемов заключается в послойном формировании каркаса (оболочки) МОК на наночастицах Fe_3O_4 , модифицированных анионообменными или хелатообразующими группами: сначала с функционализированным слоем связываются ионы металла, к которым затем присоединяются органические лиганды из раствора. После насыщения магнитных наночастиц раствором прекурсора металла их промывают чистым растворителем для удаления избытка несвязавшегося металла. После этого цикл завершают, повторяя ту же процедуру с использованием раствора прекурсора органического линкера.

Магнитные пористые органические каркасы. Пористые органические каркасы представляют собой новое поколение пористых материалов, построенных из органических мономеров посредством ковалентных связей. К пористым органическим каркасам относят сверхсшитые полимеры, ковалентные органические каркасы, пористые ароматические каркасы, ковалентные триазиновые каркасы, полимеры с собственной микропористостью, сопряженные микропористые полимеры и ряд других полимеров [83, 120, 121]. В различных областях аналитической химии в основном используют ковалентные органические каркасы [122]. В отличие от других типов пористых органических каркасов, ковалентные органические каркасы представляют собой двумерные и трехмерные упорядоченные кристаллические пористые структуры с очень высокой пористостью и большой удельной поверхностью, сравнимой в ряде случаев с металлоорганическими каркасами, но имеют более низкую плотность, чем последние. Отличительные особенности этих материалов, такие как большая площадь поверхности, контролируемый размер пор, высокая термическая и химическая устойчивость и ряд других, способствовали тому, что в последнее десятилетие эти материалы все чаще начали применять в качестве сорбентов в методах пробоподготовки [83, 123–125]. С различными способами получения магнитных ковалентных органических каркасов и примерами их применения в МТФЭ можно ознакомиться в обзорах [78, 83, 96, 117, 123–125].

Магнитные сорбенты на основе циклодекстринов. Циклодекстрины (ЦД) представляют собой циклические олигосахариды, молекулы которых имеют гидрофильную внешнюю часть и относительно гидрофобную центральную полость. Эта специфическая структурная особенность ЦД позволяет им образовывать комплексы включения хозяин–гость с соединениями надлежащего размера посредством слабых ван-дер-ваальсовых сил, гидрофобных взаимодействий и водородных связей. Благодаря этим уникальным свойствам, а также нетоксичности, биоразлагаемости, низкой стоимости и другим интересным свойствам, ЦД нашли применение в аналитической химии в качестве хиральных селекторов для проведения хроматографического или электрофоретического хирального разделения [126], а в последнее время и в качестве сорбентов для различных вариантов ТФЭ [127].

Следует отметить, что вследствие хорошей растворимости в воде в качестве сорбентов используют не сами ЦД, а композитные материалы на

их основе. В аналитической практике в основном используют β -циклодекстрин, так как размеры полости его молекулы в большей степени соответствуют размерам молекул органических веществ, и его растворимость ниже по сравнению с другими ЦД. Для получения композитов ЦД иммобилизуют на различных носителях (кремнеземе, углеродных нанотрубках, оксиде графена и др.), или проводят полимеризацию со специфическими сшивающими агентами с образованием так называемых наногубок на основе ЦД [127]. Согласно данным, приведенным в обзоре [89], существует несколько способов получения магнитных циклодекстрино-содержащих композитных материалов: иммобилизация на наночастицах Fe_3O_4 ; иммобилизация на наночастицах Fe_3O_4 , модифицированных кремнеземом; прививка ЦД к поверхности магнитных углеродных материалов; смешивание ЦД с магнитными полимерными материалами. Более подробно со способами получения магнитных композитных сорбентов на основе циклодекстринов и различными примерами их применения в МТФЭ можно ознакомиться в обзорах [68, 89, 127].

Магнитные сорбенты модифицированные ионными жидкостями (ИЖ). Уникальные свойства ИЖ предопределили их широкое использование в различных областях аналитической химии [128]. В методах пробоподготовки ИЖ с успехом используют в качестве растворителей в современных вариантах жидкостно-жидкостной микроэкстракции, а также в качестве функционализаторов сорбентов в различных вариантах ТФЭ [129]. Применению ИЖ в МТФЭ посвящены обзоры [90, 93] и отдельные разделы в обзорах [84, 129]. Функционализированные ИЖ магнитные сорбенты получают путем нековалентной или ковалентной иммобилизации ИЖ на поверхности предварительно синтезированных наночастиц Fe_3O_4 или магнитных нанокompозитных материалов. По сравнению с нековалентной иммобилизацией метод химического связывания позволяет получать более устойчивые магнитные наночастицы. Известно много синтетических приемов, позволяющих осуществить прививку ИЖ к поверхности различных материалов, с которыми более подробно можно ознакомиться в обзорах [84, 93]. В обзоре [93] перечислены основные типы функционализированных ионными жидкостями магнитных сорбентов, синтезированных к настоящему времени: на основе немодифицированных наночастиц Fe_3O_4 , кремнеземных материалов, углеродных наноматериалов, полимеров с молекулярными отпечатками, металлоорганических каркасов и некоторых других материалов. Примеры практического

применения таких магнитных сорбентов освещены в обзорах [84, 90, 93].

Практическое применение. Анализ обзорных работ, проведенный в рамках настоящего обзора, указывает на то, что МТФЭ нашла широкое применение в химическом анализе в качестве эффективного способа пробоподготовки различных по составу и сложности объектов с последующим определением органических соединений хроматографическими методами. Магнитную твердофазную экстракцию применяют для выделения и концентрирования органических соединений из объектов окружающей среды [58, 59, 63, 66, 67, 69, 73, 78, 80, 84, 89, 90, 91, 117], пищевых продуктов [63, 66, 67, 73, 75, 76, 81, 82, 89, 91, 95, 96], биологических объектов [63, 67, 70, 72, 76, 89, 91] и растений [87]. Отдельные обзоры и большие разделы в обзорах посвящены применению МТФЭ для концентрирования пестицидов [64, 65, 74, 76, 77, 86, 94, 112], стойких органических загрязнителей [84], ПАУ [77], лекарств [70, 72, 74, 77], соединений, разрушающих эндокринную систему [74, 77], токсинов [77], полифенолов [110], бисфенолов [113]. В цитируемых ранее обзорах приведены информативные таблицы, в которых указаны не только анализируемые объекты и аналиты, но и тип используемого магнитного сорбента, его количество, объемы анализируемых проб, природа и объемы элюента, степени выделения аналитов и диапазоны определяемых содержаний. Вопросам автоматизации процедуры МТФЭ посвящены отдельные разделы в обзорах [66, 71, 80, 85, 92].

* * *

Методы дисперсионной твердофазной экстракции и магнитной твердофазной экстракции представляют собой экологически безопасные, недорогие, быстрые и простые подходы к пробоподготовке, которые успешно используются для эффективного выделения органических соединений из различных объектов. Эти методы характеризуются минимальным количеством применяемых сорбентов и растворителей, простотой реализации процесса, высокими коэффициентами концентрирования. Развитие данных методов, очевидно, будет связано не только с расширением круга сорбируемых органических соединений, но и с дальнейшим поиском, синтезом и применением в анализе современных наноразмерных сорбентов, таких как металлоорганические каркасы, пористые органические каркасы, слоистые двойные гидроксиды, материалы с ограниченным доступом [54] или мезопористые кремнеземные материалы [142].

Несомненный интерес представляет получение и применение в анализе магнитных композитных материалов как на основе перечисленных ранее сорбентов, так и на основе экологически безопасных биологических материалов, таких как хитозан, циклодестрины [54, 85, 92, 117, 127] или аптамеры [85]. Еще одним направлением в области МТФЭ является получение новых магнитных сорбентов с высокой адсорбционной емкостью для одновременного выделения большого числа органических соединений. Общей и до конца не решенной проблемой является разработка автоматизированных систем, позволяющих проводить пробоподготовку и определение в режиме онлайн.

Методы ДТФЭ и МТФЭ отвечают большинству требований, предъявляемых к зеленым аналитическим методам [77, 138, 139]. Более того, эти методы вписываются в современную концепцию белой аналитической химии (White Analytical Chemistry) — усовершенствованную версию зеленой аналитической химии, учитывающую, кроме экологической составляющей, аналитические характеристики метода (область применения, пределы обнаружения и определения, точность и воспроизводимость результатов), а также его экономическую составляющую (общая стоимость анализа и т.п.), оперативность (наименьшее общее время анализа) и эксплуатационную простоту (максимально возможный уровень миниатюризации, интеграции, автоматизации) [140, 141].

Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № АААА-А21-121011990021-7. Авторы выражают благодарность Междисциплинарной научно-образовательной школе Московского университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pawliszyn J., Pedersen-Bjergaard S. Analytical microextraction: current status and future trends // J. Chromatogr. Sci. 2006. V. 44. P. 291.
2. Carasek E., Morés L., Merib J. Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples // Trends Environ. Anal. Chem. 2018. V. 19. Article e00060.
3. Jalili V., Barkhordari A., Ghiasvand A. Bioanalytical applications of microextraction techniques: A review of reviews // Chromatographia. 2020. V. 83. P. 567.
4. Soares da Silva Burato J., Medina D.A.V., de Toffoli A.L., Maciel E.V.S., Lanças F.M. Recent advances

- and trends in miniaturized sample preparation techniques // *J. Sep. Sci.* 2020. V. 43. P. 202.
5. Hansen F.A., Pedersen-Bjergaard S. Emerging extraction strategies in analytical chemistry // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. P. 2.
 6. Pena-Pereira F., Bendicho C., Pavlović D.M., Martín-Esteban A., Díaz-Álvarez M., Pan Y., Cooper J., Yang Z., Safarik I., Pospiskova K., Segundo M.A., Psillakis E. Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – A review // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1158. Article 238108.
 7. Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E., Halvorsen T.G. Liquid–liquid extraction procedures for sample enrichment in capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 902. P. 91.
 8. Luque de Castro M.D., Priego-Capote F. Ultrasound assistance to liquid–liquid extraction: A debatable analytical tool // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 583. P. 2.
 9. Clement R.E., Hao C. Liquid–liquid extraction: Basic principles and automation / *Comprehensive Sampling and Sample Preparation.* 2012. V. 2. P. 51.
 10. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шведене Н.В. Новые направления применения ионных жидкостей в аналитической химии. 1. Жидкостная экстракция // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. №7. С.483.
 11. Buszewski B., Szulika M. Past, present, and future of solid phase extraction: A review // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2012. V. 42. P. 198.
 12. Płotka-Wasyłka J., Szczepańska N., de la Guardia M., Namieśnik J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 77. P. 23.
 13. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerda V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. Part II // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 80. P. 655.
 14. Zhang C., Xing H., Yang L., Fei P., Liu H. Development trend and prospect of solid phase extraction technology // *Chin. J. Chem. Eng.* 2021. V. 42. P. 7600.
 15. Loh S.H., Yahaya N., Ishak S.M., Wan Mohd Khalik W.M.A., Che Abdullah N.S., Aboul-Enein H.Y., Ong M.C. Recent trends in adsorbent-based microextraction of micropollutants in environmental waters // *Curr. Pollut. Rep.* 2021. V.7. P. 89.
 16. 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.
 17. Campillo N., Gavazov K., Viñas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction: Update May 2016 to December 2018 // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2019. V. 55. P. 307.
 18. Rutkowska M., Płotka-Wasyłka J., Sajid M., Andruch V. Liquid–phase microextraction: A review of reviews // *Microchem. J.* 2019. V. 149. Article 103989.
 19. Yamini Y., Rezaeizadeh M., Seidi S. Liquid-phase microextraction – The different principles and configurations // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 112. P. 264.
 20. Jalili V., Barkhordari A., Ghiasvand A. New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews // *Microchem. J.* 2020. V. 153. Article 104386.
 21. Kannouma R.E., Hammad M.A., Kamal A.H., Mansour F.R. Miniaturization of liquid-liquid extraction; the barriers and the enablers // *Microchem. J.* 2022. V. 182. Article 107863.
 22. Płotka-Wasyłka J., Szczepańska N., de la Guardia M., Namieśnik J. Miniaturized solid-phase extraction techniques // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 73. P. 19.
 23. Dugheri S., Mucci N., Cappelli G., Trevisani L., Bonari A., Bucaletti E., Squillaci D., Arcangeli G. Advanced solid-phase microextraction techniques and related automation: A review of commercially available technologies // *J. Anal. Methods Chem.* 2022. Article 8690569.
 24. 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. С. 163.
 25. Płotka-Wasyłka J., Jatkowska N., Paszkie M., M. Caban, Fares M.Y., Dogan A., Garrigues S., Manousi N., Kalojiouri N., Nowak P.M., de la Guardia S.M. Miniaturized solid phase extraction techniques for different kind of pollutants analysis: State of the art and future perspectives – PART 1 // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 162. Article 117034.
 26. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. С. 675. (Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Liquid–liquid extraction of organic compounds into a single drop of the extractant: Overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 8. P. 907.)
 27. Kailasa S.K., Koduru J.R., Park T.J., Singhal R.K., Wu H.-F. Applications of single-drop microextraction in analytical chemistry: A review // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2021. V. 29. Article e00113.
 28. Esrafilii A., Baharfar M., Tajik M., Yamini Y., Ghambarian M. Two-phase hollow fiber liquid-phase microextraction // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 108. P. 314.
 29. Gjelstad A. Three-phase hollow fiber liquid-phase microextraction and parallel artificial liquid membrane extraction // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 25.
 30. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 10. С. 867. (Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Dispersive liquid–liquid microextraction of organic compounds: An overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 10. P. 1237.)

31. *Sajid M.* Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 152. Article 116636
32. *Дмитриенко С.Г., Апыри В.В., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Золотов Ю.А.* Гомогенная жидкостная микроэкстракция органических соединений // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. С. 963. (*Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Yu A.* Homogeneous liquid-liquid microextraction of organic compounds // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 11. P. 1371.)
33. *Ramezani A.M., Ahmadi R., Yamini Y.* Homogeneous liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvents // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 149. Article 116566.
34. *Bordin D.C.M., Alves M.N.R., de Campos E.G., de Martinis B.S.* Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art: Sample preparation // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 1168.
35. *Turoňová D., Kujovská Krčmová L., Švec F.* Application of microextraction in pipette tips in clinical and forensic toxicology // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 143. Article 116404.
36. *Carasek E., Mores L., Huelsmann R.D.* Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions // *Anal. Chim. Acta.* 2022. V. 1192. Article 339383.
37. *Reyes-Garces N., Gionfriddo E., Gomez-Rios G.A., Alam M.N., Boyaci E., Bojko B., Singh V., Grandy J., Pawliszyn J.* Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. P. 302.
38. *Jalili V., Barkhordari A., Ghiasvand A.* A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews // *Microchem. J.* 2020. V. 152. Article 104319.
39. *Nolvachai Y., Amaral M.S.S., Herron R., Philip J. Marriott.* Solid phase microextraction for quantitative analysis – Expectations beyond design? // *Green Anal. Chem.* 2023. V. 4. Article 100048.
40. *David F., Ochiai N., Sandra P.* Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 112. P. 102.
41. *Hasan C.K., Ghiasvand A., Lewis T.W., Nesterenko P.N., Paull B.* Recent advances in stir-bar sorptive extraction: Coatings, technical improvements, and applications // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1139. P. 222.
42. *Šafaříková M., Šafařík I.* Magnetic solid-phase extraction // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 194. P. 108.
43. *Anastassiades M., Lehotay S.J., Štajnbaheř D., Schenck F.J.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “Dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce // *J. AOAC Int.* 2003. V. 86. P. 412.
44. *Yang L., Said R., Abdel-Rehim M.* Sorbent, device, matrix and application in microextraction by packed sorbent (MEPS): A review // *J. Chromatogr. B.* 2017. V. 1043. P. 33.
45. *Pereira J.A.M., Gonçalves J., Porto-Figueira P., Figueira J.A., Alves V., Perestrelo R., Medina S., Câmara J.S.* Current trends on microextraction by packed sorbent – Fundamentals, application fields, innovative improvements and future applications // *Analyst.* 2019. V. 144. P. 5048.
46. *Socas-Rodríguez B., Herrera-Herrera A.V., Asensio-Ramos M., Hernández-Borges J.* Dispersive solid-phase extraction / *Analytical Separation Science.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 1525.
47. *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.
48. *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. Article 8215271.
49. *Rocio-Bautista P., González-Hernández P., Pino V., Pasán J., Afonso A.M.* Metal-organic frameworks as novel sorbents in dispersive-based microextraction approaches // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 90. P. 114.
50. *Ghorbani M., Aghamohammadhassan M., Chamsaz M., Akhlaghi H., Pedramrad T.* Dispersive solid phase microextraction // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 793.
51. *Chisvert A., Cárdenas S., Lucena R.* Dispersive micro-solid phase extraction // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 112. P. 226.
52. *Büyüktiryaki S., Keçili R., Hussain C.M.* Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & Prospects // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 127. Article 115893.
53. *Ghorbani M., Aghamohammadhassan M., Ghorbani H., Zabihi, A.* Trends in sorbent development for dispersive micro-solid phase extraction // *Microchem. J.* 2020. V. 158. Article 105250.
54. *Ścigalski P., Kosobucki P.* Recent materials developed for dispersive solid phase extraction // *Molecules.* 2020. V. 25. Article 4869.
55. *Sajid M., Nazal M.K., Ihsanullah I.* Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1141. P. 246.
56. *Jayasinghe G.D.T.M., Moreda-Piñeiro A.* Molecularly imprinted polymers for dispersive (micro)solid phase extraction: A review // *Separations.* 2021. V. 8. P. 99.
57. *Mohamed A.H., Noorhishamac N.A., Bakar K., Yahaya N., Mohamad S., Kamaruzaman S., Osman H.* Synthesis of imidazolium-based poly(ionic liquids) with diverse substituents and their applications in dispersive solid-phase extraction // *Microchem. J.* 2020. V. 178. Article 107363.

58. *Lin J.-H., Wu Z.-H., Tseng W.-L.* Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials // *Anal. Methods*. 2010. V. 2. P. 1874.
59. *Chen L., Wang T., Tong J.* Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // *Trends Anal. Chem.* 2011. V. 30. P. 1095.
60. *Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G.* Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 406. P. 377.
61. *Huang D., Deng C., Zhang X.* Functionalized magnetic nanomaterials as solid phase extraction adsorbents for organic pollutants in environmental analysis // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 7130.
62. *Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н.* Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2014. Т. 14. № 4. С. 27.
63. *Wierucka M., Bizjuk M.* Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples // *Trends Anal. Chem.* 2014. V. 59. P. 50.
64. *Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K.* Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review // *J. Sep. Sci.* 2014. V. 37. P. 1805.
65. *Wan Ibrahim W.A., Nodeh H.R., Aboul-Enein H.Y., Sanagi M.M.* Magnetic solid-phase extraction based on modified ferum oxides for enrichment, preconcentration, and isolation of pesticides and selected pollutants // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2015. V. 45. P. 270.
66. *Herrero-Latorre C., Barciela-Garcia J., Garcia-Martin S., Pena-Crecente R.M., Otarola-Jimenez J.* Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 892. P. 10.
67. *Толмачева В.В., Аняри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г.* Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. С. 339. (*Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G.* Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. P. 321.)
68. *Faraji M.* Recent analytical applications of magnetic nanoparticles // *Nanochem. Res.* 2016. V. 1. P. 264.
69. *Speltini A., Sturini M., Maraschi F., Profumo A.* Recent trends in the application of the newest carbonaceous materials for magnetic solid-phase extraction of environmental pollutants // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2016. V. 10. P. 11.
70. *Vasconcelos I., Fernandes C.* Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 89. P. 41.
71. *Maya F., Cabello C.P., Frizzarin R.M., Estela J.M., Palomino G.T., Cerdà V.* Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 90. P. 142.
72. *Ansari S., Karimi M.* Recent configurations and progressive uses of magnetic molecularly imprinted polymers for drug analysis // *Talanta*. 2017. V. 167. P. 470.
73. *Ansari S.* Application of magnetic molecularly imprinted polymer as a versatile and highly selective tool in food and environmental analysis: recent developments and trends // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 90. P. 89.
74. *Li N., Jiang H.L., Wang X.L., Wang X., Xu G.J., Zhang B.B., Wang L.J., Zhao R.S., Lin J.M.* Recent advances in graphene-based magnetic composites for magnetic solid-phase extraction // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 102. P. 60.
75. *Jiang H.L., Li N., Cui L., Wang X., Zhao R.S.* Recent application of magnetic solid phase extraction for food safety analysis // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 120. Article 115632.
76. *Li W., Shi Y.* Recent advances and applications of carbon nanotubes based composites in magnetic solid-phase extraction // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 652.
77. *Capriotti A.L., Cavaliere C., La Barbera G., Montone C.M., Piovesana S., Laganà A.* Recent applications of magnetic solid-phase extraction for sample preparation // *Chromatographia*. 2019. V. 82. P. 1251.
78. *Yu M., Wang L., Hu L., Li Y., Luo D., Mei S.* Recent applications of magnetic composites as extraction adsorbents for determination of environmental pollutants // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 119. Article 115611.
79. *Manousi N., Rosenberg E., Deliyanni E., Zachariadis G.A., Samanidou V.* Magnetic solid-phase extraction of organic compounds based on graphene oxide nanocomposites // *Molecules*. 2020. V. 25. Article 1148.
80. *Di S., Ning T., Yu J., Chen P., Yu H., Wang J., Yang H., Zhu S.* Recent advances and applications of magnetic nanomaterials in environmental sample analysis // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 126. Article 115864.
81. *Li W.K., Shi Y.P.* Recent advances of magnetic extractants in food analysis // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 129. Article 115951.
82. *Socas-Rodriguez B., Herrera-Herrera A.V., Asensio-Ramos M., Rodriguez-Delgado M.A.* Recent applications of magnetic nanoparticles in food analysis // *Processes*. 2020. V. 8. Article 1140.
83. *Wang Q., Gao T., Hao L., Guo Y., Liu W., Guo L., Wang C., Wang Z., Wu Q.* Advances in magnetic porous organic frameworks for analysis and adsorption applications // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 132. Article 116048.
84. *Wu A., Zhao X., Wang J., Tang Z., Zhao T., Niu L., Yu W., Yang C., Fang M., Lv H., Liu S., Wu F.* Application of solid-phase extraction based on magnetic nanoparticle adsorbents for the analysis of selected persistent organic pollutants in environmental water:

- A review of recent advances // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 51. P. 1.
85. *Faraji M., Shirani M., Rashidi-Nodeh H.* The recent advances in magnetic sorbents and their applications // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 141. Article 116302.
 86. *Musarurwa H., Chimuka L., Tavengwa N.T.* Metal organic framework-based magnetic solid phase extraction of pesticides in complex matrices // *Microchem. J.* 2021. V. 171. Article 106907.
 87. *Yin S.-J., Zhao J., Yang F.-Q.* Recent applications of magnetic solid phase extraction in sample preparation for phytochemical analysis // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2021. V. 192. Article 113675.
 88. *Soylak M., Ozalp O., Uzcan F.* Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2021. V. 29. Article e00109.
 89. *Majd M., Yazdanpanah M., Bayatloo M.R., Nojavan S.* Recent advances and applications of cyclodextrins in magnetic solid phase extraction // *Talanta.* 2021. V. 229. Article 122296.
 90. *Моходоева О.Б., Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М.* Модифицированные ионными жидкостями магнитные наночастицы в анализе объектов окружающей среды // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. С. 483. (*Mokhodoeva O.B., Maksimova V.V., Dzheloda R. Kh., Shkinev V.M.* Magnetic nanoparticles modified by ionic liquids in environmental analysis // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 6. P. 675.)
 91. *Cui Y., Ding L., Ding J.* Recent advances of magnetic molecularly imprinted materials: From materials design to complex sample pretreatment // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 147. Article 11651.
 92. *Zhang S., Ange K.U., Ali N., Yang Y., Khan A., Ali F., Sajid M., Tian C.T., Bilal M.* Analytical perspective and environmental remediation potentials of magnetic composite nanosorbents — A review // *Chemosphere.* 2022. V. 304. Article 135312.
 93. *Chen R., Qiao X., Liu F.* Ionic liquid-based magnetic nanoparticles for magnetic dispersive solid-phase extraction: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2022. V. 1201. Article 339632.
 94. *Farooq S., Wu H., Nie J., Ahmad S., Muhammad I., Zeeshana M., Khan R., Asim M.* Application, advancement and green aspects of magnetic molecularly imprinted polymers in pesticide residue detection // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 804. Article 150293.
 95. *Yu X., Zhong T., Zhang Y., Zhao X., Xiao Y., Wang L., Liu X., Zhang X.* Design, preparation, and application of magnetic nanoparticles for food safety analysis: A review of recent advances // *J. Agric. Food Chem.* 2022. V. 70. P. 46.
 96. *Wang N., Zhou X., Cui B.* Recent advances and applications of magnetic covalent organic frameworks in food analysis // *J. Chromatogr. A.* 2023. V. 1687. Article 463702.
 97. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонетов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
 98. *Kim L., Lee D., Cho H.-K., Choi S.-D.* Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2019. V. 22. Article e00063.
 99. *Santana-Mayor Á., Socas-Rodríguez B., Herrera-Herrera A.V., Rodríguez-Delgado M.Á.* Current trends in QuEChERS method. A versatile procedure for food, environmental and biological analysis // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 116. P. 214.
 100. *Lehotay S.S.* The QuEChERSER Mega-Method // *LCGC North America.* 2022. V. 40. P. 13.
 101. *Albero B., Tadeo J.L., Pérez R.A.* Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 739.
 102. *Lasarte-Aragón G., Lucena R., Cárdenas S.* Effervescence-assisted microextraction—one decade of developments // *Molecules.* 2020. V. 25. Article 6053.
 103. *Rocío-Bautista P., Pacheco-Fernández I., Pasán J., Pino V.* Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase microextraction coatings? — A review // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 939. P. 26.
 104. *Shi W., Li W., Nguyen W., Chen W., Wang J., Chen M.* Advances of metal organic frameworks in analytical applications // *Mater. Today Adv.* 2022. V. 15. Article 100273.
 105. *Fontanals N., Marcé R.M., Borrull F., Cormack P.A.G.* Mixed-mode ion-exchange polymeric sorbents: Dual-phase materials that improve selectivity and capacity // *Trends Anal. Chem.* 2010. V. 29. P. 765.
 106. *Цюрупа М.П., Блиникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А.* Сверхсшитый полистирол — первый нанопористый полимерный материал // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4. С. 109.
 107. *Дмитриенко С.Г., Тихомирова Т.И., Апяри В.В., Толмачева В.В., Кочук Е.В., Золотов Ю.А.* Применение сверхсшитых полистиролов для концентрирования и разделения органических соединений и ионов элементов // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. С. 830. (*Dmitrienko S.G., Tikhomirova T.I., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Kochuk E.V., Zolotov Yu.A.* Application of hypercrosslinked polystyrenes to the preconcentration and separation of organic compounds and ions of elements: A review. // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. P. 1053.)
 108. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А.* Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии.* 2004 Т. 59. С. 902. (*Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Kuznetsova A. Yu., Zolotov Yu. A.* Use of molecular imprinted polymers for the separation and

- preconcentration of organic compounds // *J. Anal. Chem.* 2004. V. 59. № 9. P. 808.)
109. *V. Soares Maciel E., de Toffoli A.L., Lanças F.M.* Recent trends in sorption based sample preparation and liquid chromatography techniques for food analysis // *Electrophoresis.* 2018. V. 39. P. 1582.
 110. *Casado N., Morante-Zarzero S., Pérez-Quintanilla D., Câmara J.S., Sierra I.* Two novel strategies in food sample preparation for the analysis of dietary polyphenols: Micro-extraction techniques and new silica-based sorbent materials // *Trends Food Sci. Technol.* 2018. V. 98. P. 167.
 111. *Peng L., Cao J.* Modern microextraction techniques for natural products // *Electrophoresis.* 2021. V. 42. P. 219.
 112. *Nasiri M., Ahmadzadeh H., Amiri A.* Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 123. Article 11577210.
 113. *Ali N.F.M., Sajid M., Halim W.I.A., Mohamed A.H., Zain N.N.M., Kamaruzaman S, Hanapi N.S.M., Ibrahim W.N.W., Yahaya N.* Recent advances in solid phase extraction methods for the determination of bisphenol A and its analogues in environmental matrices: An updated review // *Microchem. J.* 2022. V. 184. Article 108158.
 114. *González-Martín R., Lodoso-Ruiz E., Trujillo-Rodríguez M.J, Pino V.* Magnetic ionic liquids in analytical microextraction: A tutorial review // *J. Chromatogr. A.* 2022. V. 1685. Article 463577.
 115. *Aguirre M.A., Canals A.* Magnetic deep eutectic solvents in microextraction techniques // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 146. Article 116500.
 116. *Safari M., Yamini Y.* Application of magnetic nanomaterials in magnetic in-tube solid-phase microextraction // *Talanta.* 2020. V. 221. Article 121648.
 117. *Ali N., Hassan Riead M.M., Bilal M., Yang Y., Khan A., Ali, F., Iqbal H.M.N.* Adsorptive remediation of environmental pollutants using magnetic hybrid materials as platform adsorbents // *Chemosphere.* 2021. V. 284. Article 131279.
 118. *Zhao G., Qin N., Pan A., Wu X., Peng C., Ke F., Iqbal M., Ramachandraiah K., Zhu J.* Magnetic nanoparticles@metal-organic framework composites as sustainable environment adsorbents // *J. Nanomater.* 2019. Article 1454358.
 119. *Gao Y., Liu G., Gao M., Huang X., Xu D.* Recent advances and applications of magnetic metal-organic frameworks in adsorption and enrichment removal of food and environmental pollutants // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020. V. 50. P. 472.
 120. *He M., Ou X., Wang Y., Chen Z., Li D., Chen B., Hu B.* Porous organic frameworks-based (micro) extraction // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1609. Article 460477.
 121. *Zhang S., Yang Q., Wang C., Luo X., Kim J., Wang Z., Yamauchi Y.* Porous organic frameworks: Advanced materials in analytical chemistry // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. Article 1801116.
 122. *Chen L., Wu Q., Gao J., Li H., Dong S., Shi X., Zhao L.* Applications of covalent organic frameworks in analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 182.
 123. *González-Sálamo J., Jiménez-Skrzypek G., Ortega-Zamora C., González-Curbelo M. A., Hernández-Borges J.* Covalent organic frameworks in sample preparation // *Molecules.* 2020. V. 25. Article 3288.
 124. *Torabi E, Mirzaei M, Bazargan M, Amiri A.* A critical review of covalent organic frameworks-based sorbents in extraction methods // *Anal. Chim. Acta.* 2022. V. 1224. Article 340207.
 125. *Wang J., Feng J., Lian Y., Sun X., Wang M., Sun M.* Advances of the functionalized covalent organic frameworks for sample preparation in food field // *Food Chem.* 2023. V. 405. Article 134818.
 126. *Fakayode S.O., Lowry M., Fletcher K.A., Huang X., Powe A.M., Warner I.M.* Cyclodextrins host-guest chemistry in analytical and environmental chemistry // *Curr. Anal. Chem.* 2007. V. 3. P. 171.
 127. *Gentili A.* Cyclodextrin-based sorbents for solid phase extraction // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1609. Article 460654.
 128. *Trujillo-Rodríguez M. J., Nan H., Varona M., Emaus M., Souza I.D., Anderson J.L.* Advances of ionic liquids in analytical chemistry // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 505.
 129. *Feng J., Loussala H.M., Han S., Ji X., Li C., Sun M.* Recent advances of ionic liquids in sample preparation // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 125. Article 115833.
 130. *Giakisikli G., Anthemidis A.N.* Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 789. P. 1.
 131. *Hemmati M., Rajabi M., Asghari A.* Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances // *Microchim. Acta.* 2018. V. 185. P. 160.
 132. *Sherlala A.I.A., Raman A.A.A., Bello M.M., Asghar A.* A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption // *Chemosphere.* 2018. V. 193. P. 1004.
 133. *Filik H., Avan A.A.* Magnetic nanostructures for preconcentration, speciation and determination of chromium ions: A review // *Talanta.* 2019. V. 203. P. 168.
 134. *Kabeer M., Hakami Y., Asif M., Alrefaei T., Sajid M.* Modern solutions in magnetic analytical extractions of metals: A review // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 130. Article 1159872.
 135. *Ricardo A.I.C., Abujaber F., Bernardo F.J.G., Martín-Doimeadios R.C.R., Ríos A.* Magnetic solid phase extraction as a valuable tool for elemental speciation analysis // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2020. V. 27. Article e00097.

136. *Öztürk Er. E., Bozyiğit G.D., Büyükpınar Ç., Bakırdere S.* Magnetic nanoparticles based solid phase extraction methods for the determination of trace elements // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020. V. 52. Article 1797465.
137. *Ricardo A.I.C., Abujaber F., Bernardo F.J.G., Martín-Doimeadios R.C.R., Ríos A.* Magnetic solid phase extraction as a valuable tool for elemental speciation analysis // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2020. V. 27. Article e00097.
138. *Spietelun A., Marcinkowski Ł., de la Guardia M., Namieśnik J.* Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1321. P. 1.
139. *Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.* Greening sample preparation: An overview of cutting-edge contributions // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 30. Article 100481.
140. *Nowak P.M., Wietecha-Postuszny R., Pawliszyn J.* White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 138. Article 116223.
141. *Hussain C.M., Hussain C.G., Keçili R.* White analytical chemistry approaches for analytical and bioanalytical techniques: Applications and challenges // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 159. Article 116905.
142. *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.