

УДК 544.72.02

# ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ В СОРБЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

© 2021 г. Г. В. Лисичкин<sup>a,\*</sup>, А. Ю. Оленин<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского Российской академии наук,  
Москва, 119991 Россия

\*e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2021 г.

После доработки 15 марта 2021 г.

Принято к печати 20 марта 2021 г.

В обзоре кратко рассмотрены основные сведения о получении пористых кремнеземов, на поверхности которых ковалентно закреплены органические лиганды, специфически взаимодействующие с молекулами аналита. Последовательно обсуждены одностадийные (иммобилизация модификатора) и двухстадийные (сборка на поверхности) методы их синтеза. Приведены данные о применении таких сорбентов в качестве коллекторов неорганических, органических и биологически-активных веществ. Продемонстрированы многочисленные примеры применения этих материалов в сорбционно-инструментальных методах анализа и показано, что этот класс сорбентов наиболее предпочтителен.

**Ключевые слова:** сорбция, химический анализ, инструментальные методы анализа, кремнезем, модифицирование поверхности

DOI: 10.31857/S0044460X21050188

1. Введение	794
2. Получение химически модифицированных кремнеземов	795
3. Химически модифицированные кремнеземы как коллекторы микроэлементов	798
4. Химически модифицированные кремнеземы как коллекторы органических соединений	803
5. Химически модифицированные кремнеземы как коллекторы биологических молекул	806
6. Сорбционно-инструментальные методы с использованием химически модифицированных кремнеземов	811
7. Заключение	811

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гибридные методы анализа – сочетание методов разделения смесей и определения компонентов – одно из важных направлений развития аналитической химии [1, 2]. Такие методы одновременно реализуются в аналитическом приборе,

например в хроматографе или хромато-масс-спектрометре, в которых разделенные на хроматографической колонке компоненты определяют с помощью различных детекторов. Разновидностью гибридных методов являются сорбционно-инструментальные методы анализа, когда аналит сначала

концентрируется сорбентом, а затем детектируется непосредственно в фазе сорбента подходящим инструментальным методом. Сорбционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения последующего инструментального определения, увеличить его селективность, сократить продолжительность анализа. Особенно эффективно применение сорбционно-инструментальных методов в тех случаях, когда сорбент способен селективно извлекать аналит из исходной пробы.

Среди многочисленных классов сорбционных материалов наибольшей селективностью обладают поверхностно-модифицированные сорбенты. Абсолютной селективностью отличаются аптамеры – олигонуклеотидные или пептидные молекулы, специфически связывающиеся со строго определенными молекулами-мишенями. Аптамеры, иммобилизованные на поверхности носителей с развитой поверхностью, это уникальные сорбционные материалы, которые пока труднодоступны для массового потребителя.

В настоящее время широкое распространение получили сорбционные материалы, представляющие собой минеральный или полимерный носитель, способный к селективному взаимодействию с аналитом. Следует упомянуть, например, о хелатирующих полимерных сорбентах [3], пенополиуретане [4], наночастицах благородных металлов [5, 6], модифицированном графене [7], углеродных нанотрубках [8], наноалмазе детонационного синтеза [9, 10]. Однако наиболее важный класс таких материалов – химически модифицированные кремнеземы – пористый диоксид кремния, на поверхности которого ковалентно закреплены органические лиганды, специфически взаимодействующие с молекулами аналита. Обширная номенклатура химически модифицированных кремнеземов коммерчески доступна, также как доступны разнообразные сорта кремнеземных носителей, отличающихся размером и объемом пор, удельной площадью поверхности, механической прочностью и т. д. В последнее десятилетие несколько компаний организовали производство модификаторов кремнезема, позволяющих в одну стадию синтезировать сорбент практически с любыми заданными функциональными группами.

Следует отметить, что разработанный В.Б. Александровым, С.И. Кольцовым, их учениками и последователями метод молекулярного наслаивания на поверхность оксидных подложек летучих и легко гидролизующихся неорганических соединений позволяет получить материалы, пригодные для использования в тонкопленочных газовых сенсорах [11]. Однако эта тематика заслуживает отдельного и специального рассмотрения.

Предлагаемая читателям статья посвящена обзору исследований, опубликованных, главным образом, после 2000 г., касающихся получения химически модифицированных кремнеземов и некоторых их аналогов, их использованию в гибридных сорбционно-инструментальных методах химического и биохимического анализа.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Как было упомянуто выше, химически модифицированные кремнеземы коммерчески доступны. Так, в нашей стране довольно широкий ассортимент химически модифицированных кремнеземов выпускает ЗАО «БиоХимМак СТ» [12]. В случае необходимости химически модифицированные кремнеземы, требуемые для решения конкретной аналитической задачи, нетрудно синтезировать самостоятельно на базе рядовой химической лаборатории. Методики модифицирования поверхности кремнезема функциональными органическими соединениями успешно разрабатываются уже полвека и к настоящему времени описаны тысячи химически модифицированных кремнеземов. В работах [13, 14] подробно изложены и обобщены методы синтеза химически модифицированных кремнеземов и некоторых других поверхностно-модифицированных материалов. Тем не менее, очень кратко остановимся на нескольких ключевых моментах.

– Привитый слой должен быть прочно закреплен на поверхности минерального носителя, поэтому в качестве модификаторов необходимо использовать кремнийорганические соединения, образующие с силанольными группами поверхности кремнезема сравнительно гидролитически устойчивую систему связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}-$ .

– Для использования в гибридных методах анализа предпочтительно использовать химически

Таблица 1. Примеры кремнийорганических модификаторов поверхности кремнезема

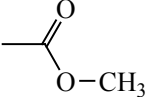
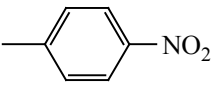
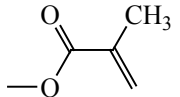
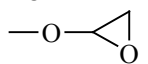
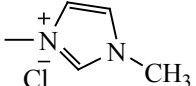
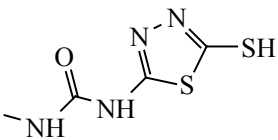
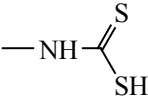
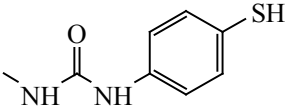
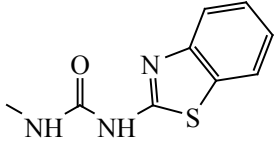
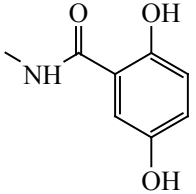
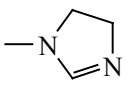
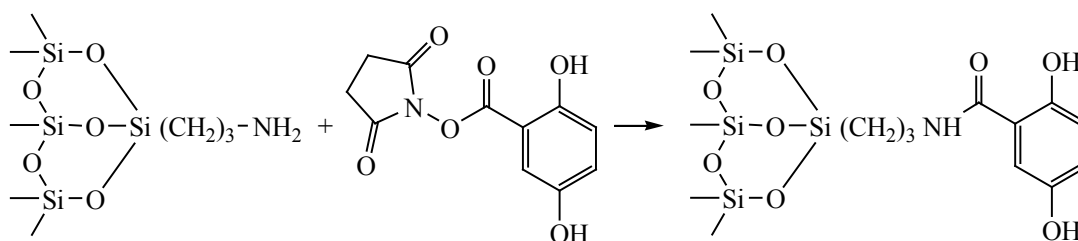
X <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -R			Ссылка
X	n	R	
CH <sub>3</sub> O	3	Cl	[16–19]
CH <sub>3</sub> O	3	NH <sub>2</sub>	[20–25]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3	NH <sub>2</sub>	[26–33]
CH <sub>3</sub> O	3	SH	[34]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2	CN	[35]
Cl	2		[36]
Cl	2		[36]
CH <sub>3</sub> O	3		[37]
CH <sub>3</sub> O	3		[38–41]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3		[42]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3		[43–45]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3		[44, 45]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3		[44, 45]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3		[44, 45]
CH <sub>3</sub> O	3		[46]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3		[47]

Схема 1.



модифицированные кремнеземы с привитым мономолекулярным слоем функциональных групп. Такие материалы вследствие жесткости каркаса и малой толщины привитого слоя обладают высокой скоростью массообмена и, следовательно, быстрой установления сорбционного равновесия (1–5 мин при концентрации ионов в растворе порядка  $10^{-5}$  М., скорость до 100 мл/мин·см<sup>2</sup>), что выгодно отличает их от органо-полимерных сорбентов.

– Если определяющую роль играет емкость сорбента, а не скорость установления сорбционного равновесия, следует использовать химически модифицированные кремнеземы, модифицированные более или менее толстым слоем функционализированного полимера, который может быть химически связан с поверхностью или зафиксирован на ней за счет сшивок между макромолекулами.

– Высокой сорбционной емкостью обладают объемно-модифицированные кремнеземы, которые получают путем гидролитической поликонденсации функциональных кремнийорганических мономеров. Однако их строение (величину удельной площади поверхности, объем пор и распределение пор по размерам) трудно регулировать в процессе синтеза.

– Одностадийный метод модифицирования поверхности кремнезема (метод иммобилизации) предпочтительнее двух- или трехстадийного метода поверхностной сборки. Он позволяет получить сорбент, покрытый единственным типом привитых функциональных групп, тогда как вследствие неполноты протекания реакций на поверхности в результате сборки всегда получается полифункциональная поверхность.

– Важное преимущество химически модифицированных кремнеземов по сравнению с другими оксидными и органополимерными подлож-

ками состоит в том, что коммерчески доступен весьма широкий набор кремнеземов, отличающихся структурными характеристиками. При выборе конкретного носителя необходимо учитывать средний размер пор (он должен быть примерно на порядок больше размера молекул аналита) и величину удельной площади поверхности, которая определяет емкость сорбента.

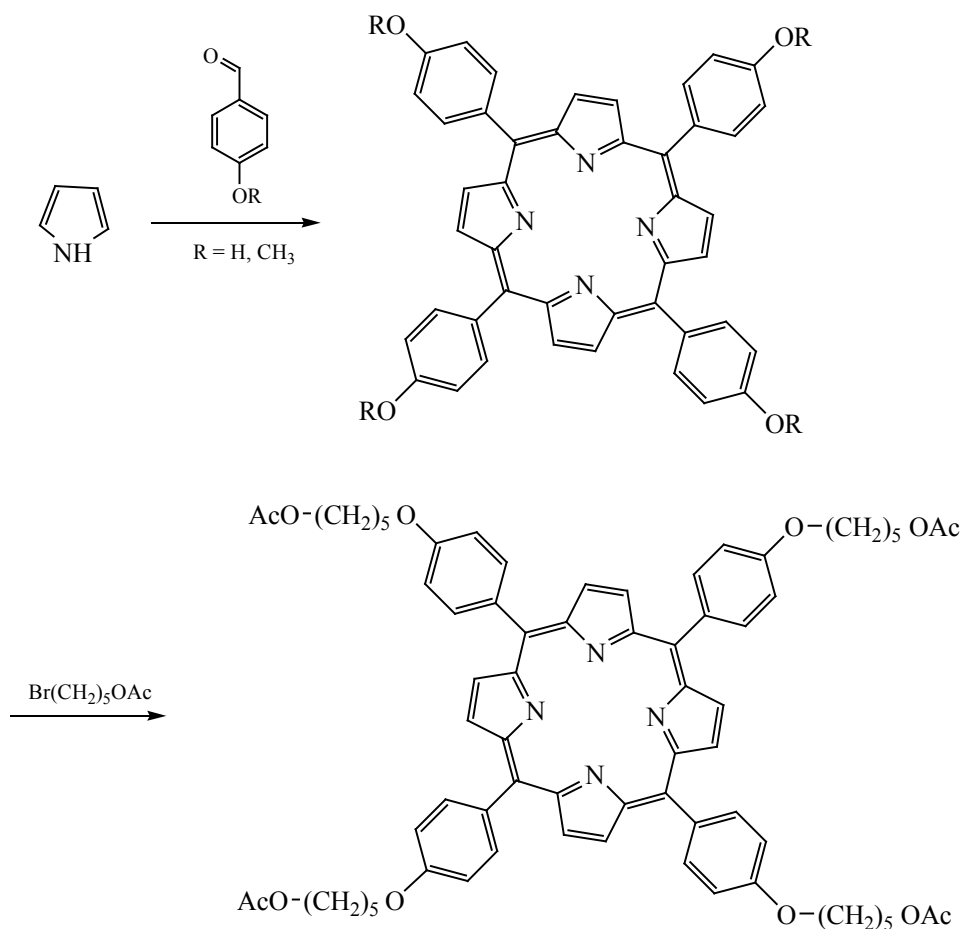
В настоящее время несколько компаний (см., например, [15]) специально для модифицирования поверхности производят обширную номенклатуру кремний-, фосфор- и сероорганических соединений, содержащих самые разнообразные терминальные функциональные группы. Наибольшее распространение получили кремнийорганические модификаторы поверхности общей формулы  $X_3-Si-(CH_2)_n-R$ .

В табл. 1 приведены примеры таких модификаторов, большая часть которых коммерчески доступна.

В тех случаях, когда требуется применить магнитную сепарацию сорбента, в качестве подложки используют магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Для модифицирования магнетита обычно используют те же кремнийорганические соединения, что и для кремнезема, поскольку поверхность оксидов покрыта реакционноспособными гидроксильными группами. Кроме того, частицы магнетита нетрудно покрыть слоем кремнезема путем гидролиза тетраэтоксисилана с последующим химическим модифицированием внешнего слоя [48].

Многие задачи химического анализа могут быть решены путем применения химически модифицированных кремнеземов, синтезированных в одну стадию методом иммобилизации органического соединения, содержащего необходимую терминальную функциональную группу. Однако неред-

Схема 2.



ко приходится использовать двухстадийный метод сборки привитого слоя. Так, модификатор, содержащий гидрохиноновые фрагменты, представляет собой эффективный медиатор электронов. Чувствительный его слой может быть синтезирован в две стадии (схема 1): на первой кремнезем аминируют 3-аминопропилтриалкоксисиланом, на второй получают требуемый продукт [46].

Используя метод поверхностной сборки, необходимо помнить, что не все функциональные группы, привитые на первой стадии, реагируют на второй, т. е. поверхность химически модифицированного кремнезема бифункциональна.

Понятно, что в случае прививки к поверхности носителя сложных модификаторов их приходится предварительно синтезировать [49] (схема 2).

Фиксация чувствительного порфиринасодержащего слоя происходит за счет многоцентрового

связывания модификатора с силанольными группами гидроксированного диоксида кремния (схема 3).

### 3. ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ КАК КОЛЛЕКТОРЫ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Химически модифицированные кремнеземы успешно используются для концентрирования неорганических аналитов. Терминальная функциональная группа модификатора (L), образует соединение с ионом металла (M). Селективность взаимодействия определяется средством пары M-L.

Химически модифицированные кремнеземы, содержащие амино- [50–52], тиольную [34, 53–56] или дисульфидную [55, 57] группы, могут быть использованы напрямую для хемосорбции ионов металлов из растворов или летучих соединений из

**Таблица 2.** Химически модифицированные кремнеземы, полученные методом поверхностной сборки из прекурсоров, содержащих привитые слои с внешними хлор-, эпокси- и аминогруппами

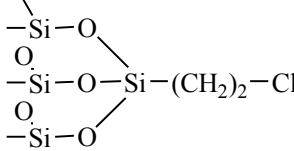
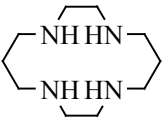
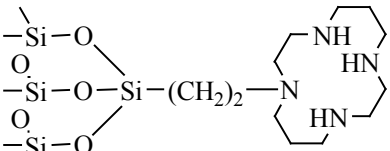

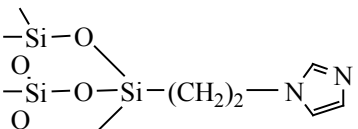
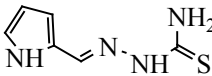
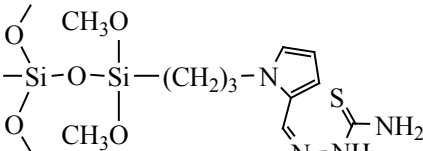
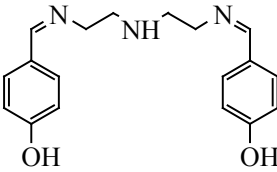
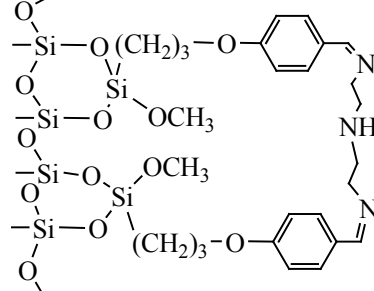
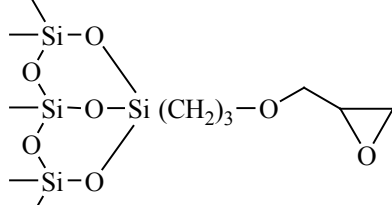
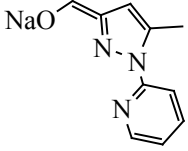
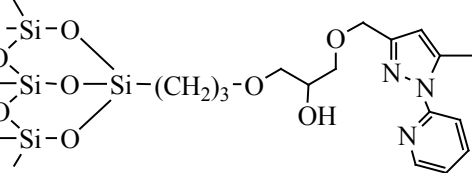
Модификатор	Строение поверхностного слоя	Извлекаемые компоненты	Ссылка
<p>Исходный химически модифицированный кремнезем</p>			
		Pb(II)	[58]
		Cd(II)	[19]
		Cu(II), Ni(II), Co(II)	[16]
		Cr(VI)	[17]
<p>Исходный химически модифицированный кремнезем</p>			
		Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)	[38]

Таблица 2. (Продолжение)

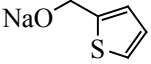
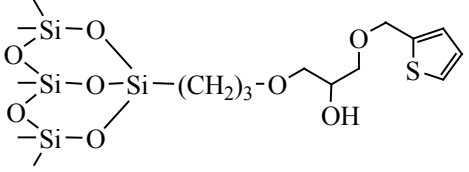
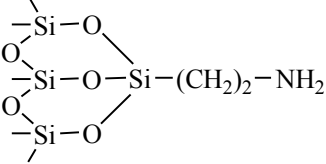
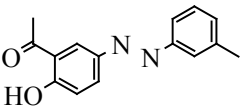
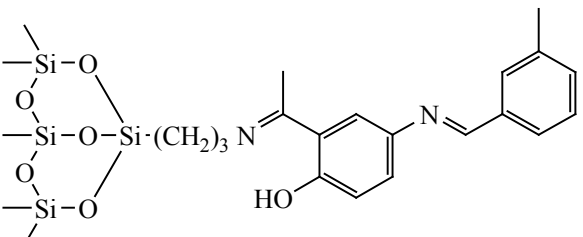
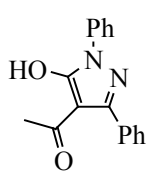
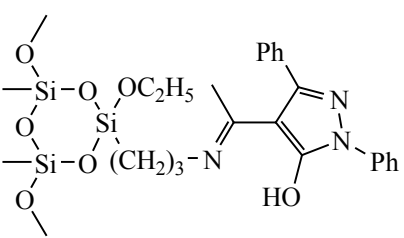
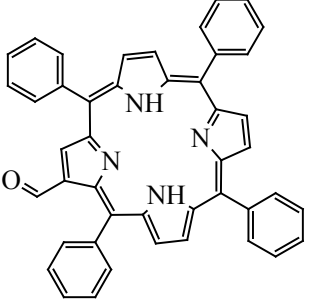
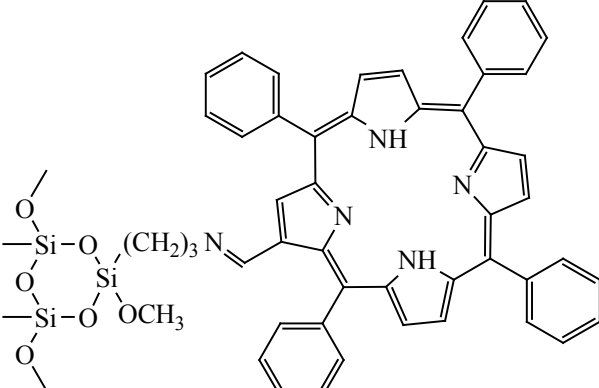
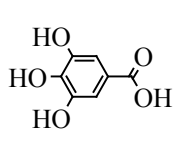
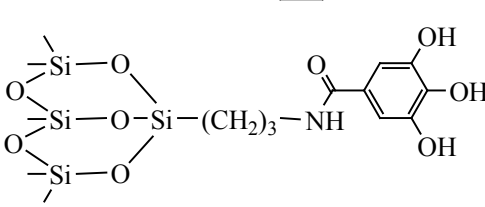
Модификатор	Строение поверхностного слоя	Извлекаемые компоненты	Ссылка
		Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)	[39]
<p>Исходный химически модифицированный кремнезем</p> 			
		Pb(II)	[26]
		Pb(II)	[33]
		Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II)	[20]
		Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II)	[23]

Таблица 2. (Продолжение)

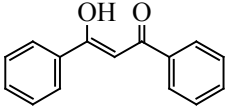
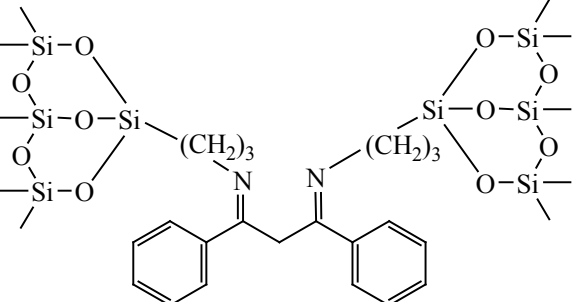
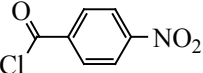
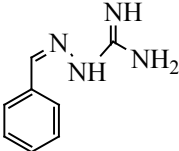
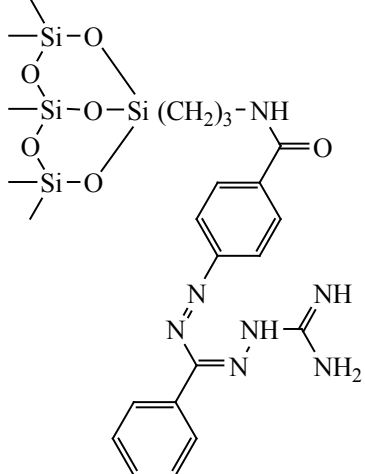
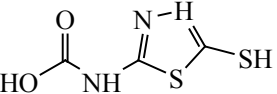
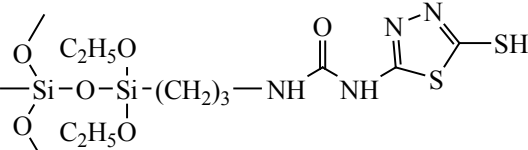
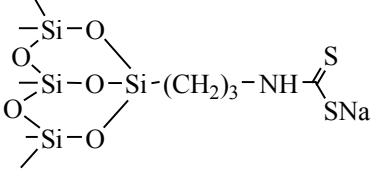
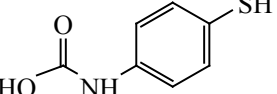
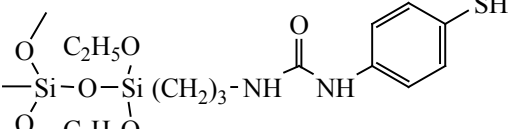
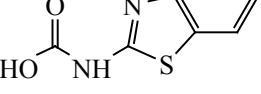
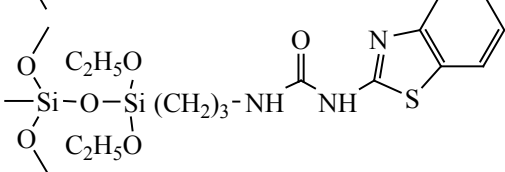
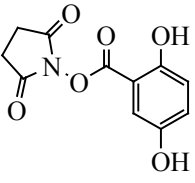
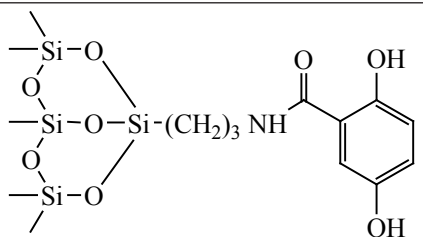
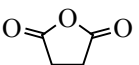
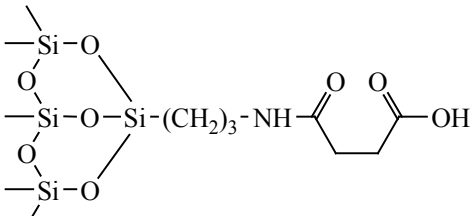
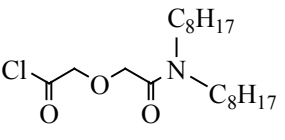
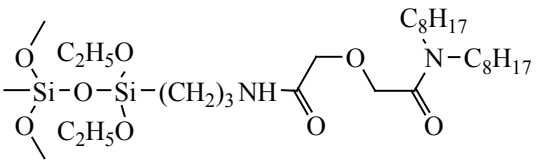
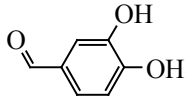
Модификатор	Строение поверхностного слоя	Извлекаемые компоненты	Ссылка
		<p>Cd(II), Hg(II), Cu(II)</p>	<p>[59]</p>
<p>1. </p> <p>2. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>3. NaNO<sub>2</sub>, HCl</p> <p>4. </p>		<p>Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)</p>	<p>[29]</p>
		<p>Au(III), Ag(I), Pt(IV), Pt(II) Re(VIII)</p>	<p>[43–45]</p>
<p>CS<sub>2</sub>, NaOH</p>		<p>Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)</p>	<p>[24, 25, 44, 45]</p>
		<p>Pt(IV), Pt(II), Re(VIII), Os(VIII)</p>	<p>[44, 45]</p>
			



Таблица 2. (Продолжение)

Модификатор	Строение поверхностного слоя	Извлекаемые компоненты	Ссылка
		Ru(III)	[46]
		U(VI)	[60]
		Катионы РЗЭ	[32]
		U(VI)	[27]

газовой фазы. Образование поверхностных комплексов в большинстве случаев не является высокоспецифичным и соответствует аналогичным процессам для гомогенных аналогов.

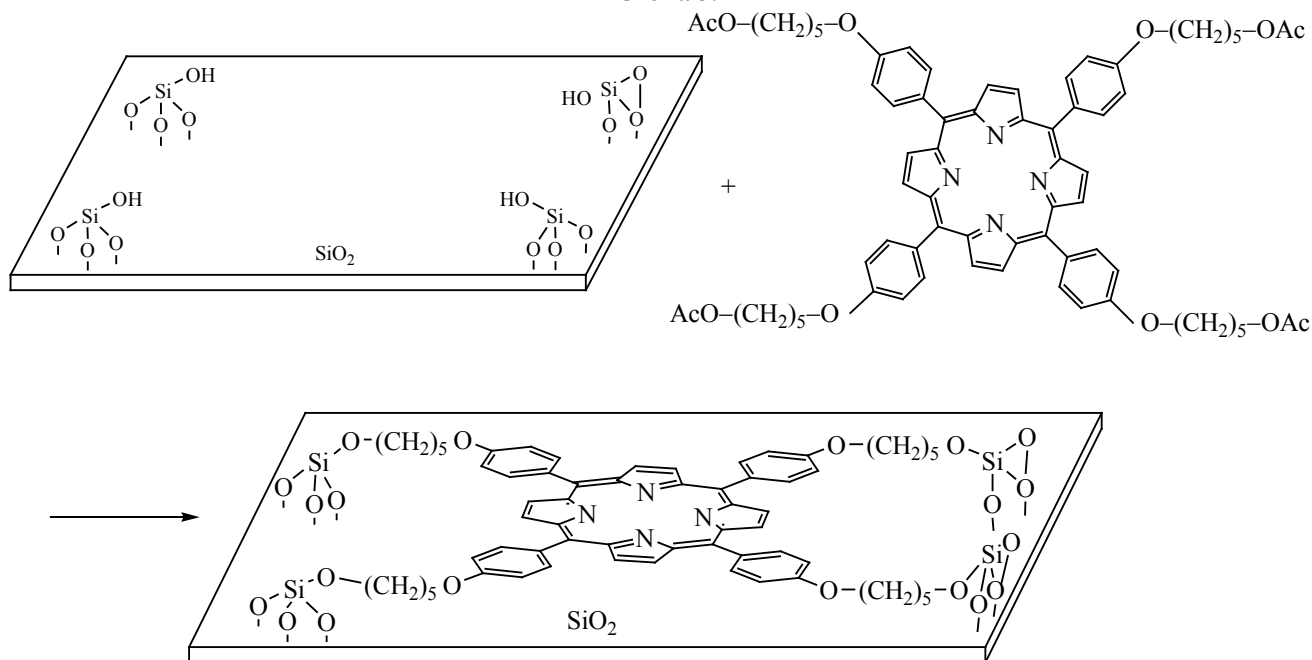
Для повышения селективности сорбции используют химически модифицированные кремнеземы, содержащие лиганды, способные к специфическому взаимодействию с ионами металлов. Получают такие сорбенты методом поверхностной сборки, исходя из аминированных, эпоксицированных или галогенированных химически модифицированных кремнезёмов. Примеры сорбентов такого рода приведены в табл. 2.

Прочность удерживания ионов на химически модифицированном кремнеземе определяется константами устойчивости соответствующих поверхностных комплексов. Полнота сорбции и селективность извлечения аналита зачастую противоречат друг другу. Если характеристики физико-химического метода анализа сорбата позволяют

определять целевой компонент в смеси подобных ему, то приоритет должен быть отдан полноте сорбции, если нет – селективности.

Применение химически модифицированных кремнезёмов в сорбционно-инструментальных методах анализа ограничено гидролитической устойчивостью привитого слоя. Кремнеземы, модифицированные кремнийорганическими соединениями, кинетически устойчивы в интервале pH 1–9. Кратковременно они могут использоваться и в более широком диапазоне pH. Несколько менее стабильны химически модифицированные кремнеземы, полученные методом поверхностной сборки из аминированного кремнезема и карбонильных фрагментов молекул вторичного модификатора, так как образующиеся основания Шиффа довольно легко гидролизуются. Высокую гидролитическую стабильность химически модифицированных кремнезёмов демонстрирует работа [51], авторы которой успешно использовали

Схема 3.



химически модифицированные кремнеземы для извлечения соединений благородных металлов из сильноокислых растворов.

Описаны успешные попытки применения химически модифицированных кремнезёмов для концентрирования токсичных металлов из водных систем (см., например, [17]). Очистка сточных вод от соединений Cr(VI), Hg(II), Cd(II) может быть вполне эффективной, вопрос только в возможности реализации достаточно крупного промышленного производства соответствующих химически модифицированных кремнезёмов.

#### 4. ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ КАК КОЛЛЕКТОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для сорбции неполярных и слабополярных органических соединений с целью их дальнейшего определения используются гидрофобные химически модифицированные кремнеземы, содержащие привитый слой обычно длинноцепочечных алкильных групп. Понятно, что сорбция в этом случае не отличается селективностью. Так, неселективная сорбция полициклических ароматических соединений из водных объектов приводит к их концентрированию на поверхности диоксида кремния, содержащего химически привитые ли-

нейные углеводородные радикалы C<sub>30</sub>. С использованием этого подхода разработана методика определения 16 индивидуальных полициклических ароматических соединений при их содержании в водной среде на уровне 0.01–10 мкг/л [61]. Аналогичный сорбент, содержащий химически привитые углеводородные радикалы C<sub>18</sub>, успешно использован для определения содержания полициклических ароматических соединений в водных средах, донных отложениях, морепродуктах [62]. Подобные методики эффективны в случае использования высокоселективного физического метода анализа, например, флуоресцентного [63] или хромато-масс-спектрального [61, 62], требующего дорогой аппаратуры и высокой квалификации персонала.

В последние 10 лет в рассматриваемой области наблюдается интенсивный рост числа экспериментальных исследований. Происходит это вследствие разработки методов повышения селективности выделения аналитов из смесей за счет целевого формирования сорбционных центров на поверхности химически модифицированных кремнезёмов.

Так, например, определение низких концентраций тетрациклина в бутилированной воде включает последовательное химическое модифициро-

Схема 4.

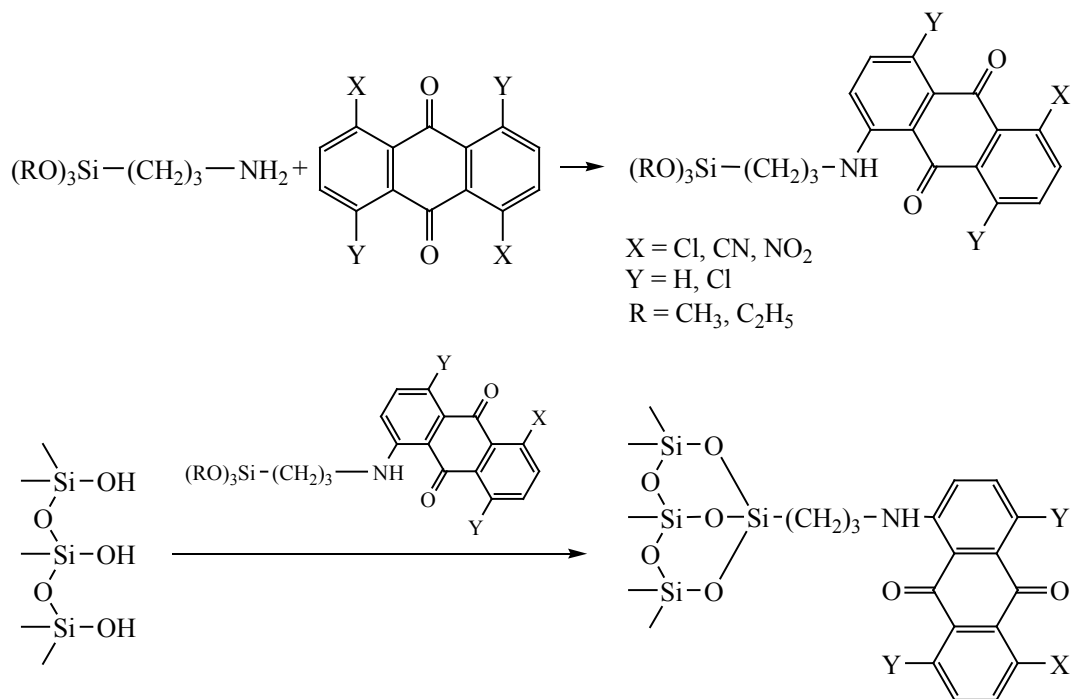
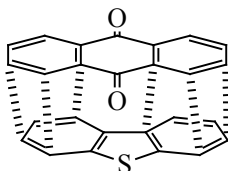


Схема 5.



вание кремнезема с внешней сульфогруппой, его реакцию с этилендиаминтриацетатными группами и дальнейшее флуоресцентное детектирование [64].

Модифицирование кремнезема продуктом взаимодействия 3-аминопропилтриметоксисилана с галогенпроизводными антрахинонов приводит к получению высокоспецифичных сорбентов дибензотиофенов [22] (схема 4).

В основе селективного взаимодействия сорбента с сорбатом лежит формирование  $\pi$ - $\pi$  комплексов между ними (схема 5).

Мезопористый диоксид кремния, имеющий на поверхности химически привитые 2-меркаптопиримидиновые группы, способен селективно извлекать из водной среды, содержащей сложную смесь органических и биоорганических соединений, алкалоиды, например скополамин [18] (схема 6).

По мнению авторов, в исследуемой системе происходит координация спиртовой группы скополамина и атома азота пиримидинового фрагмента модификатора поверхности кремнезема. Тем не менее, нельзя исключить  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия бензольного кольца сорбата с пиримидиновым гетероциклом сорбента.

Схема 6.

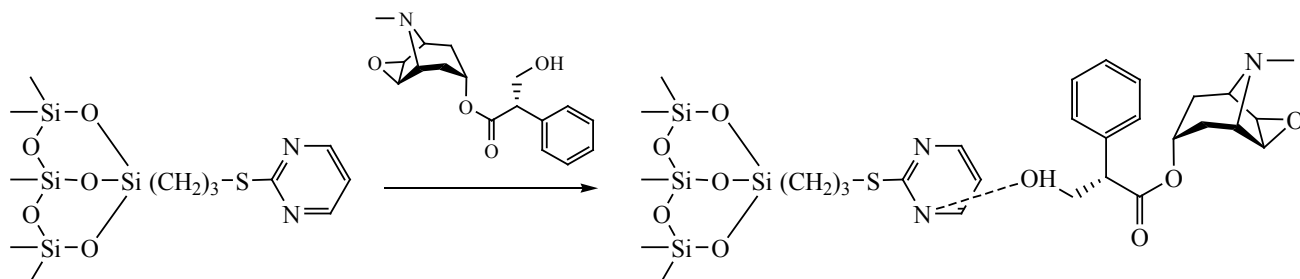
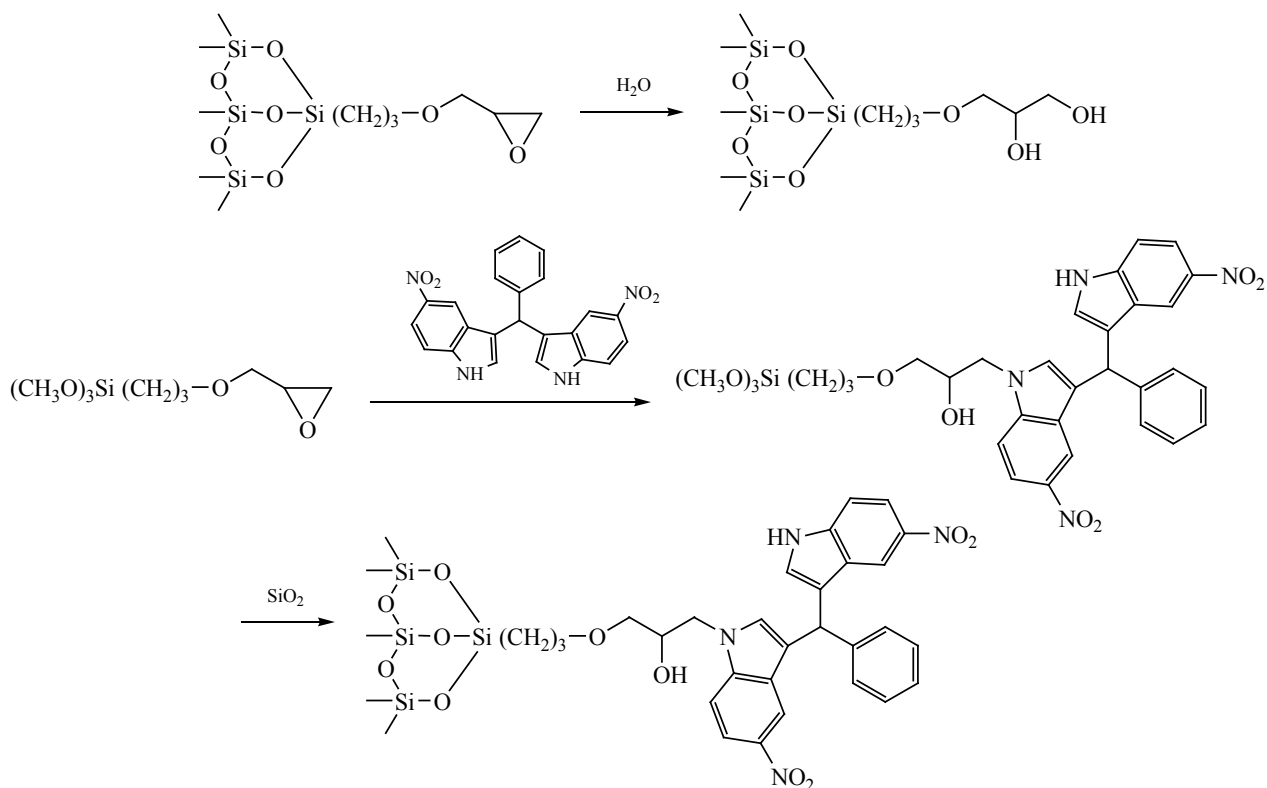


Схема 7.



На основе химически модифицированных кремнезёмов с эпоксидным фрагментом могут быть получены эффективные сорбенты флавоноидов с этилендиольными группами или их производными [40] (схема 7).

В основе эффекта селективной сорбции также лежит образование межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -связей. С использованием такого рода сорбентов из водной среды могут быть извлечены такие флавоноиды как мирицетин, кверцетин, лютеолин, камферол и апигенин.

Авторами [31] исследовано взаимодействие эконазола – вещества, обладающего ярко выраженным противогрибковым эффектом, с аминированным кремнезёмом. По данным ИК спектроскопии с преобразованием Фурье, в продукте наблюдается снижение интенсивности полос, характерных для терминальных  $\text{NH}_2$ -групп, атомов хлора, связанных с бензольным кольцом с одновременным увеличением поглощения мостиковых  $\text{-NH-}$  фрагментов. Вероятный продукт представлен на схеме 8. В случае достаточно высокой плотности прививки

Схема 8.

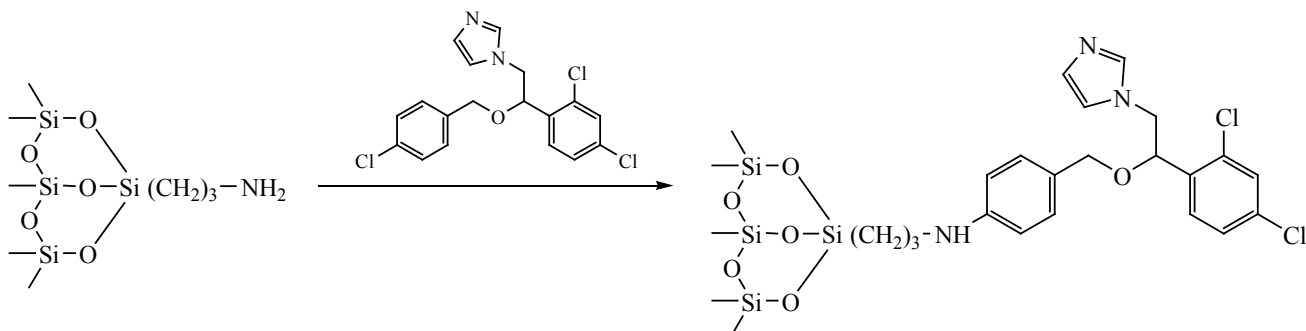
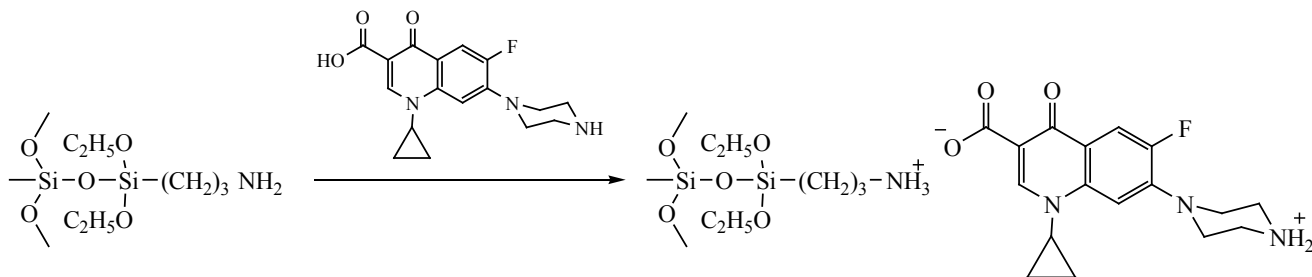


Схема 9.



аминопропильных групп возможно двухцентровое фиксирование молекулы эконазола.

Аминированный кремнезем способен в кислой среде к хемосорбции цiproфлоксацина – одного из наиболее применяемых в клинической практике антибиотиков [65] (схема 9).

Селективность определения антибиотика данофлорксацина в тканях животных может быть обеспечена за счет эффекта сенсibilизированной люминесценции. Этот эффект возникает при введении в систему, содержащую сорбированный на кремнеземе с химически привитыми углеводородными радикалами  $C_{18}$  антибиотик, соединений тербия [66].

Авторами [67] описана селективная обратимая сорбция ибупрофена на химически модифицированном кремнеземе, содержащем внешнюю этилендиаминовую группу. Высокая емкость по ибупрофену позволяет использовать такой сорбент в качестве средства целевой доставки препарата.

Таким образом, можно сделать заключение об эффективности использования химически модифицированных кремнезёмов как для группового, так и для индивидуального извлечения органических аналитов.

## 5. ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ КАК КОЛЛЕКТОРЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Химически модифицированные кремнеземы представляют собой перспективный класс материалов для сорбционно-инструментальных методов анализа биологически активных веществ [68–70]. Так же как для неорганических и органических аналитов, базовым принципом разработки методов анализа биологически активных веществ являются селективные взаимодействия функциональных

групп модификатора и определяемых соединений [71].

Образцы химически модифицированных кремнезёмов, содержащих внешние фенильную или аминогруппу, способны к селективному накоплению порфириновых соединений, например темпорфина [72].

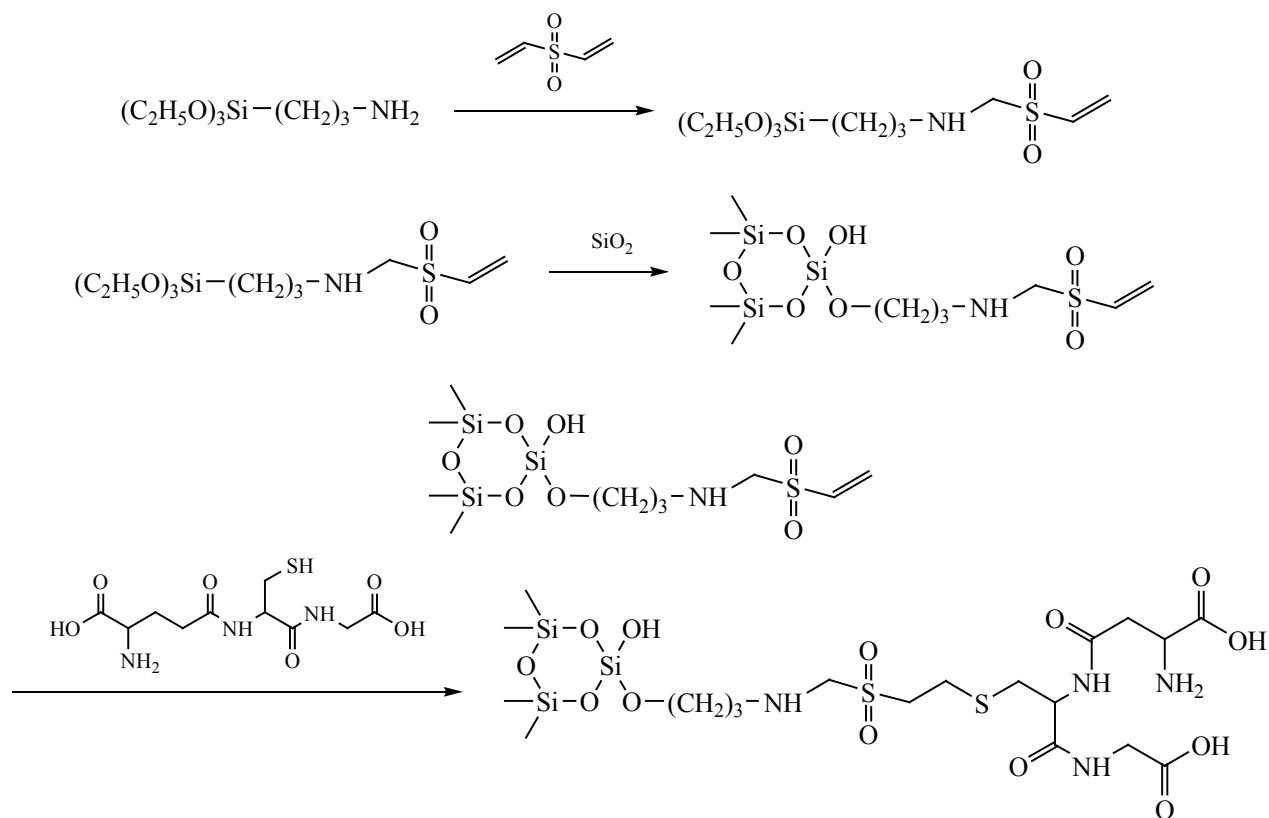
Химически модифицированный кремнезем, содержащий соли четвертичного аммония, позволяет селективно извлекать биоорганические соединений, например маркеры эндокринных нарушений [73]. В этой роли выступает довольно широкий ряд веществ, обладающих собственной интенсивной флуоресценцией, таких как *para*-замещенные алкилфенолы, бисфенол А, эстрон, 17-эстрадиол, эстриол.

Химически модифицированный кремнезем с привитыми 3,3'-бисиндонилметановыми группами способен селективно сорбировать флавоноиды [40]. В основе эффекта лежит  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие фрагментов молекул модификатора и аналитов.

Обработка мезопористого кремнезема, содержащего привитые фенольные или пиридиновые группы, доксорубицином приводит к получению сорбента, селективно накапливающего ферритин [74]. Подобные материалы могут быть использованы в качестве средства доставки противоопухолевых препаратов в органы и ткани.

Кремнезем с привитыми 3-глицидилоксипропильными группами, содержащий на поверхности краситель тионин, способен к реакции с *n*-аминофенилборной кислотой [75]. Полученный сорбент селективно взаимодействует с гликопротеинами карциноэмбрионного антигена. В результате получается высокоселективная и высокочувствительная тест-система обнаружения колоректальных

Схема 10.



злокачественных образований. Схожее поведение в отношении N-гликопептидов проявляет сорбент, полученный на основе кремнезема с привитым слоем полиэтиленimina [76].

Путем последовательных химических превращений авторами [77] синтезирован глутатион-содержащий химически модифицированный кремнезем, с использованием которого возможно извлечение из внешней среды сialiрированных N-гликопептидов (схема 10).

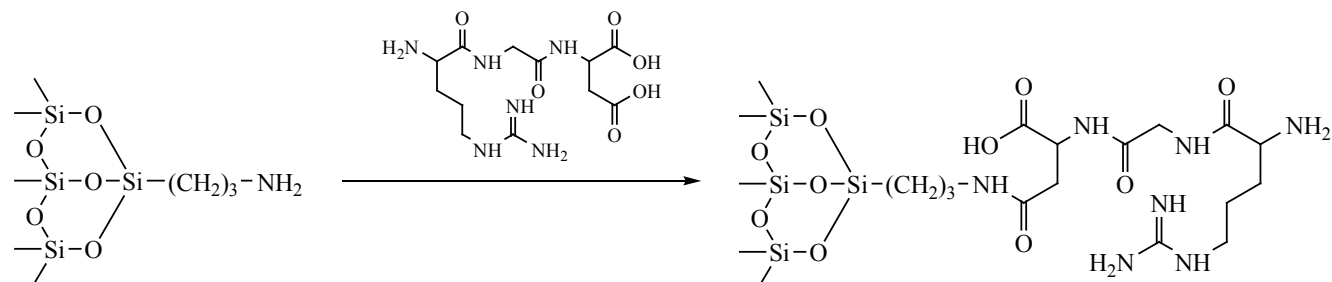
Гидрофильные взаимодействия адсорбат-адсорбент позволяют использовать полученный мате-

риал в качестве стационарной фазы в ВЭЖХ для разделения нуклеозидов и олигосахаридов.

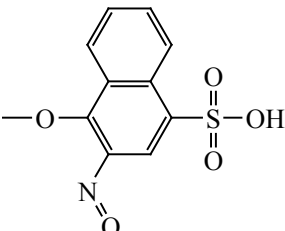
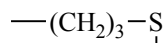
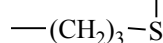
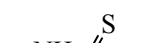

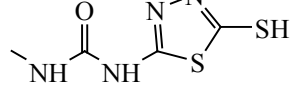
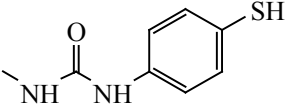
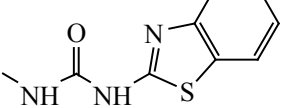
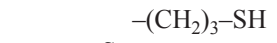
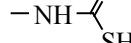
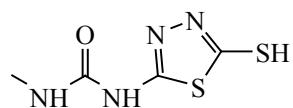
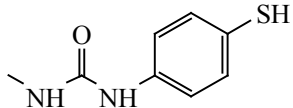
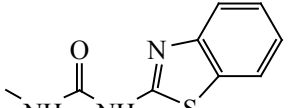
Обработка аминированного кремнезема глутаровым альдегидом приводит к образованию на поверхности привитых оснований Шиффа, вторая альдегидная группа которых способна к реакциям конденсации с биоорганическими соединениями, содержащими группы первичного амина. Полученный таким образом материал способен эффективно сорбировать ферменты, в частности пролин-специфическую эндопротеазу [78].

Аминированный кремнезем после реакции с аргинилглициласпарагиновой кислотой (Arg-Gly-

Схема 11.



**Таблица 3.** Аналитические характеристики методик, использующих химически модифицированные кремнеземы и спектроскопию диффузного отражения

Функциональная группа сорбента	Аналит	Предел обнаружения	Область линейности	Ссылка
		моль/г <sub>сорб</sub> · мл <sub>обр</sub>		
Сорбция аналита из раствора				
	Pd(II)	$2.8 \times 10^{-10}$	$(0.9-90) \times 10^{-9}$	[80]
	Pd(II)	$4.7 \times 10^{-10}$	$(2-95) \times 10^{-9}$	[81, 82]
	Au(I)	$2.5 \times 10^{-10}$	$(1-50) \times 10^{-9}$	
	Ag(I)	$9.3 \times 10^{-10}$	$(5-95) \times 10^{-9}$	[45]
	Re(VII)	$5.4 \times 10^{-10}$	$(2-160) \times 10^{-9}$	
		$5.4 \times 10^{-10}$	$(2-540) \times 10^{-9}$	
		$1.6 \times 10^{-9}$	$(1.6-80) \times 10^{-8}$	
		$1.6 \times 10^{-9}$	$(1.6-160) \times 10^{-8}$	
Сорбция аналита из газовой фазы <sup>a</sup>				
	Os(VIII)	$1.3 \times 10^{-8}$	$(3-900) \times 10^{-8}$	[55]
	Os(VIII)	$5 \times 10^{-9}$	$(3-1300) \times 10^{-8}$	[44]
		$2.5 \times 10^{-9}$	$(3-800) \times 10^{-8}$	
		$5 \times 10^{-9}$	$(3-300) \times 10^{-8}$	
		$2.5 \times 10^{-8}$	$(8-300) \times 10^{-8}$	

<sup>a</sup> Аналитические характеристики нормированы по массе сорбента моль/г<sub>сорб</sub>.

**Таблица 4.** Аналитические характеристики методик, использующих химически модифицированные кремнеземы и люминесцентный анализ

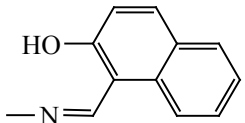
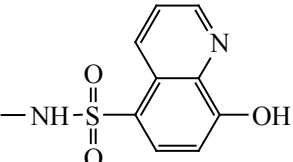
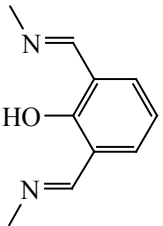
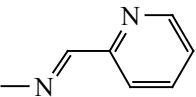
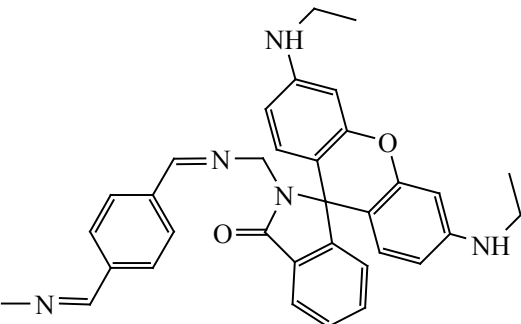
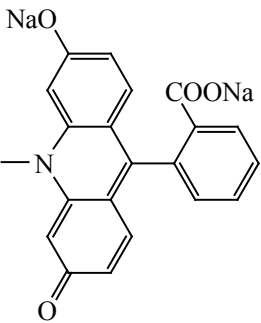
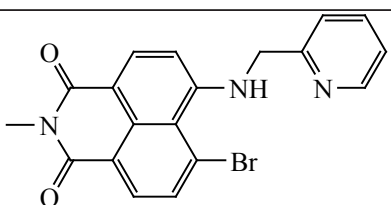
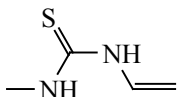
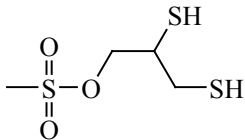
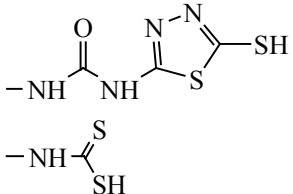
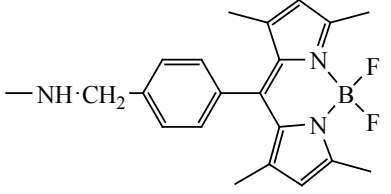
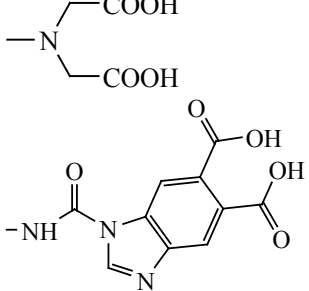
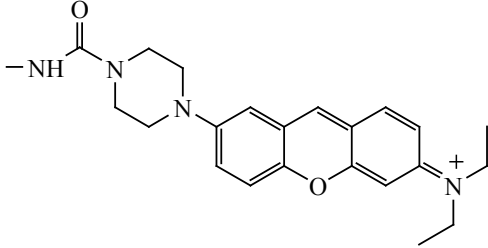
Функциональная группа модификатора	Аналит	Предел обнаружения	Область линейности	Ссылка
		моль/г <sub>сорб</sub> · мл <sub>обр</sub>		
	Al(III)	Нет данных	Нет данных	[83]
	Al(III) Lu(III)	Нет данных $8.2 \times 10^{-8a}$	Нет данных $(1.6-130) \times 10^{-7a}$	[84] [85]
	Zn(II)	$5 \times 10^{-6}$	$(5-35) \times 10^{-5}$	[86]
	Zn(II)	Нет данных	Нет данных	[87]
	Al(III) Cr(III) Fe(III)	Нет данных	Нет данных	[88]
	Ni(II)	$8.3 \times 10^{-10a}$	$(1-8) \times 10^{-9a}$	[89]



Таблица 4. (Продолжение)

Функциональная группа модификатора	Аналит	Предел обнаружения	Область линейности	Ссылка
		МОЛЬ/Г <sub>сорб</sub> · МЛ <sub>обр</sub>		
	Hg(II)	$4 \times 10^{-9}$	Нет данных	[90]
	Pt(IV)	$5.1 \times 10^{-10}$	$(1.5-750) \times 10^{-9}$	[91]
	Cu(II)	$1.6 \times 10^{-10}$	$(1.6-32) \times 10^{-9}$	[92]
	Ag(I)	$9.3 \times 10^{-10}$	$(4.6-280) \times 10^{-9}$	
	Au(III)	$2.6 \times 10^{-10}$	$(1.5-750) \times 10^{-9}$	
	Au(III)	$1.6 \times 10^{-9}$	$(5.1-250) \times 10^{-9}$	[43]
	Ag(I)	$4.6 \times 10^{-9}$	$(1.9-46) \times 10^{-8}$	
	Pt(II)	$2.6 \times 10^{-10}$	$(2.6-410) \times 10^{-8}$	
	Pt(II)	$2.6 \times 10^{-9}$	$(2.6-64) \times 10^{-8}$	[24]
	Cr(VI)	$6.4 \times 10^{-5a}$	$(6.3-63) \times 10^{-4a}$	[93]
	Eu(III)	$1.4 \times 10^{-9}$	$(5-500) \times 10^{-8}$	[94]
	Eu(III)	Нет данных	Нет данных	[95]
	Tb(III) H <sub>2</sub> S	$1 \times 10^{-6a}$	$(2-10) \times 10^{-5a}$	[96]
 - C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> + Tb <sup>3+</sup>	Данофлюксацин	$5.6 \times 10^{-10}$	$(5-500) \times 10^{-9}$	[66]

<sup>a</sup> Концентрация аналита, моль/л.

**Таблица 5.** Аналитические характеристики методик, использующих химически модифицированные кремнеземы и рентгенофлуоресцентный анализ

Функциональная группа модификатора	Аналит	Предел обнаружения	Область линейности	Ссылка
		моль/г <sub>сорб</sub> ·мл <sub>обр</sub>		
	Cu(II)	$4.7 \times 10^{-7}$	Нет данных	[29]
	Ni(II)	$6.1 \times 10^{-7}$	Нет данных	
	Co(II)	$6.7 \times 10^{-7}$	Нет данных	
	Cd(II)	$4.0 \times 10^{-7}$	Нет данных	

Asp-трипептидом) представляет собой сорбент, позволяющий обратимо удерживать на своей поверхности ДНК [79] (схема 11). При проведении реакции модифицирования авторы обнаружили интервал оптимальных значений плотности прививки, вне которого эффективность сорбции ДНК существенно снижается.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что методы органического синтеза на поверхности кремнезема позволяют получать высокоэффективные сорбенты биоорганических соединений. Такие сорбенты с успехом применяются для концентрирования аналитов, а также в ВЭЖХ. Перспективные направления их использования – адресная доставка лекарств, визуализация органов и тканей, медицинская диагностика.

## 6. СОРБЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Поскольку в литературе подробно освещены все известные разновидности сорбционно-инструментальных методов химического анализа, детально описаны их особенности и проанализированы преимущества и недостатки (см. например, [1–4]), в настоящей статье мы ограничимся лишь перечнем оригинальных работ, выполненных в последнее десятилетие.

Сводная информация о сорбционно-спектральном методе анализа с использованием химически модифицированных кремнеземов приведена в табл. 3. Опубликованные в последнее время примеры применения сорбционно-люминесцентного метода с использованием химически модифици-

рованных кремнеземов, их аналитические характеристики приведены в табл. 4. Аналитические характеристики методов рентгенофлуоресцентного анализа приведены в табл. 5. Приведенные примеры использования химически модифицированных кремнеземов в свидетельствуют о широкой применимости такого рода сорбентов в сорбционно-инструментальных методах анализа.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных, опубликованных за два последних десятилетия, показывает, что поверхностно-модифицированные сорбенты и, прежде всего, химически модифицированные кремнеземы заняли лидирующее положение в качестве сорбционных материалов, применяемых в сорбционно-инструментальных методах исследования. Необходимо отметить, что идея синтеза химически модифицированных кремнеземов, содержащих привитые комплексообразующие, в частности хелатирующие группы, с целью применения их в химическом анализе была реализована еще в середине 1970 годов (Д. Лейден, США), и тогда же в нашей стране синтез и исследование этих материалов были предприняты по рекомендации академика Ю.А. Золотова на химическом факультете МГУ Г.В. Эрлихом (Кудрявцевым) в лаборатории одного из авторов этой статьи. В дальнейшем работы в рассматриваемой области получили широкое распространение благодаря, в частности, усилиям А.К. Трофимчука и затем В.Н. Лосева, о чем свидетельствует библиографический список. Существенный вклад в работы по синтезу химически модифицированных кремнеземов с

привитыми функциональными группами внесли сотрудники Института химии поверхности НАН Украины, предложившие ряд сорбентов потенциально пригодных для связывания токсичных металлов [97–101].

Химически модифицированные кремнеземы представляют собой уникальный класс сорбентов, уже сегодня включающий тысячи привитых поверхностных соединений, множество которых открыто. Поэтому понятно, что имеется принципиальная возможность синтеза селективных сорбентов для любых аналитов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Издательский центр «Академия», 2012. Т. 1. 384 с.
2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
3. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 172 с.
4. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
5. Оленин А.Ю. // ЖАХ. 2019. Т. 74. № 4. С. 254. doi 10.1134/S0044450219040091; Olenin A.Yu. // J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 4. P. 355. doi 10.1134/S1061934819040099
6. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 9. С. 1219. doi 10.1134/S0044461818090013; Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 9. P. 1393. doi 10.1134/S107042721809001X
7. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 10. С. 1601. doi 10.31857/S0044460X20100157; Kulakova I.I., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 10. P. 1921. doi 10.1134/S1070363220100151
8. Басова Т.В., Поляков М.С. // Макрогетероциклы. 2020. Т. 13. № 2. С. 91. doi 10.6060/mhc200710b
9. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И., Бочечка А.А., Ланчук Н.М., Myllymäki V., Vehanen A. // Усп. хим. 2020. Т. 89. № 12. С. 1428. doi 10.1070/RCR4924; Dolmatov V.Yu., Ozerin A.N., Kulakova I.I., Bochechka O.O., Lapchuk N.M., Myllymäki V., Vehanen A. // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. N 12. P. 1428. doi 10.1070/RCR4924
10. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Рос. хим. ж. 2012. Т. 56. № 3–4. С. 114
11. Захарова Н.В., Аккулева К.Т., Антипов В.В., Малыгин А.А., Мокрушин А.С., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Сб. докладов II Всерос. конгресса по сенсорному приборостроению. Санкт-Петербург, 2017. С. 25.
12. <https://www.biochemmack.ru>
13. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
14. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
15. <https://www.sikemia.com>
16. Çimen A., Bilgiç A., Yılmaz İ. // Desalin. Water Treat. 2015. Vol. 55. N 2. P. 420. doi 10.1080/19443994.2014.923336
17. Çimen A., Karakuş E., Bilgiç A. // Desalin. Water Treat. 2016. V. 57. N 16. P. 7219. doi 10.1080/19443994.2015.1014854
18. Gañán J., Morante-Zarcero S., Perez-Quintanilla D., Sierra I. // Microchem. J. 2020. Vol. 157. Art. 104877. doi 10.1016/j.microc.2020.104877
19. da Silveira T.F.S., Silvestrini Fernandes D., Barbosa P.F.P., do Carmo D.R. // Silicon. 2018. Vol. 10. N 2. P. 635. doi 10.1007/s12633-016-9506-9
20. Radi S., El Abiad C., Moura N.M.M., Faustino M.A.F., Neves M.G.P.M.S. // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 370. P. 80. doi 10.1016/j.jhazmat.2017.10.058
21. Muthusami R., Kesavan A., Ramachandran V., Vasudevan V., Kostova I., Rangappan R. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. Vol. 294. Art. 109910. doi 10.1016/j.micromeso.2019.109910
22. Armaghan M., Amini M.M., Khavasi H.R., Zhang W.-H., Ng S.W. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 88. P. 85381. doi 10.1039/c6ra17453a
23. Xie F., Lin X., Wu X., Xie Z. // Talanta. 2008. Vol. 74. N 4. P. 836. doi 10.1016/j.talanta.2007.07.018
24. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К., Легенчук А.В. // ЖАХ. 2012. Т. 67. № 9. С. 860; Losev V.N., Elsuf'ev E.V., Trofimchuk A.K., Legenchuk A.V. // J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 9. P. 772. doi 10.1134/S1061934812090067
25. Losev V.N., Parfenova V.V., Elsuf'ev E.V., Borodina E.V., Metelitsa S.I., Trofimchuk A.K. // Sep. Sci. Technol. 2020. Vol. 55. N 15. P. 2659. doi 10.1080/01496395.2019.1655454
26. Narula P., RuchiMutneja, Singh R., Kaur V. // Appl. Organomet. Chem. 2016. Vol. 30. N 10. P. 852. doi 10.1002/aoc.3513

27. Zhu L., Sun Y., Song L., Shi X., Chen S.-W., Wu W. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 310. N 1. P. 125. doi 10.1007/s10967-016-4779-4
28. Chen M., Cui J., Wang Y., Wang C., Li Y., Fan C., Tian M., Xu M., Yang W. // *Fuel*. 2020. Vol. 266. Art. 116960. doi 10.1016/j.fuel.2019.116960
29. Konshina D.N., Furina A.V., Temerdashev Z.A., Gurinov A.A., Konshin V.V. // *Anal. Lett.* 2014. V. 47. N 16. P. 2665. doi 10.1080/00032719.2014.917421
30. Quang D.V., Sarawade P.B., Hilonga A., Kim J.-K., Chai Y.G., Kim S.H., Ryu J.-Y., Kim H.T. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 6963. doi 10.1016/j.apsusc.2011.03.041
31. Montazeri M., Razzaghi-Abyaneh M., Nasrollahi S.A., Nafisi H.M.S. // *Bull. Mater. Sci.* 2020. Vol. 43. N 1. Art. 13. doi 10.1007/s12034-019-1974-2
32. Li J., Gong A., Qiu L., Zhang W., Shi G., Li X., Li J., Gao G., Bai Y. // *J. Chrom. (A)*. 2020. Vol. 1627. Art. 461393. doi 10.1016/j.chroma.2020.461393
33. Suhail F., Batool M., Din M.I., Khan M.A., Chotana G.A., Zubair I., Shah A.T. // *J. Por. Mater.* 2020. Vol. 27. N 5. P. 1491. doi /10.1007/s10934-020-00919-8
34. Chen S., Zi F., Hu X., Chen Y., Yang P., Wang Q., Qin X., Cheng H., Liu Y., He Y., Wang C., Hu D., Liu Y., Zhang Y. // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 393. Art. 124547. doi 10.1016/j.cej.2020.124547
35. Yin W., Liu L., Zhang H., Tang S., Chi R. // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 243. Art. 118688. doi 10.1016/j.jclepro.2019.118688
36. Fadeeva V.I., Tikhomirova T.I., Yuferova I.B., Kudryavtsev G.V. // *Anal. Chim. Acta.* 1989. Vol. 219. P. 201. doi 10.1016/S0003-2670(00)80351-7
37. Yismaw S., Ebbinghaus S.G., Wenzel M., Poppitz D., Gläser R., Matysik J., Bauer F., Enke D. // *J. Nanopart. Res.* 2020. Vol. 22. N 9. Art. 279. doi 10.1007/s11051-020-05006-2
38. Radi S., Attayibat A., Lekchiri Y., Ramdani A., Bacquet M. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 111. N 2–3. P. 296. doi 10.1016/j.matchemphys.2008.04.011
39. Radi S., Attayibat A. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2003. Vol. 185. N 10. P. 2003. doi 10.1080/10426500903440042
40. Wang N., Liang X., Li Q., Liao Y., Shao S. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 20. P. 15500. doi 10.1039/c4ra13861a
41. Rosen J.E., Gu F.X. // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. N 17. P. 10507. doi 10.1021/la201940r
42. Dasthaiah K., Selvan B.R., Suneesh A.S., Venkatesan K.A., Antony M.P., Gardas R.L. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 313. N 3. P. 515. doi 10.1007/s10967-017-5314-y
43. Лосев В.Н., Метелица С.И., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. // *ЖАХ*. 2009. Т. 64. № 9. С. 926; Losev V.N., Metelitsa S.I., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K. // *J. Anal. Chem.* 2009. Vol. 64. N 9. P. 903. doi 10.1134/S1061934809090056
44. Лосев В.Н., Парфенова В.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. // *ЖАХ*. 2015. Т. 70. № 7. С. 686. doi 10.7868/S0044450215070087; Losev V.N., Parfenova V.V., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K. // *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 7. P. 781. doi 10.1134/S1061934815070072
45. Лосев В.Н., Парфенова В.В., Елсуфьев Е.В., Буйко О.В., Дидух С.Л., Белоусов О.В., Максимов Н.Г. // *ЖАХ*. 2018. Т. 73. № 4. С. 243. doi 10.7868/S0044450218040011; Losev V.N., Parfenova V.V., Elsufov E.V., Buiko O.V., Didukh S.L., Belousov O.V., Maksimov N.G. // *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 4. P. 325. doi 10.1134/S106193481804007X
46. Rafiee M., Karimi B., Farrokhzadeh S., Vali H. // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 94. P. 198. doi 10.1016/j.electacta.2013.01.147
47. Darwish G.H., Asselin J., Tran M.V., Gupta R., Kim H., Boudreau D., Russ W. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12. N 30. P. 33530. doi 10.1021/acsami.0c09553
48. Khanna L., Verma N.K., Tripathi S.K. // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 752 P. 332. doi 10.1016/j.jallcom.2018.04.093
49. Minamijima N., Furuta N., Wakunami S., Mizutani T. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 2011. Vol. 84. N 7. P. 794. doi 10.1246/bcsj.20100317
50. Tomina V.V., Stolyarchuk N.V., Katelnikovas A., Misevicius M., Kanuchova M., Kareiva A., Beganskienė A., Melnyk I.V. // *Coll. Surf. (A)*. 2021. Vol. 608. Art. 125552. doi 10.1016/j.colsurfa.2020.125552
51. Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М., Аблицов А.А., Боднар Н.М., Эрлих Г.В. // *Изв. вузов. Сер. завед. цвет. мет.* 2016. № 3. С. 12. doi 10.17073/0021-3438-2016-3-12-19; Volchkova E.V., Boryagina I.V., Buslaeva T.M., Ablizov A.A., Bodnar N.M., Ehrlich H.V. // *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2016. Vol. 57. N 5. P. 405. doi 10.3103/S1067821216050175
52. Jang E.-H., Pack S.P., Kim I., Chung S. // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. N 1. Art. 5558. doi 10.1038/s41598-020-61505-1
53. Яновская Э.С., Карманов В.И., Слободяник Н.С. // *ЖАХ*. 2007. Т. 62. № 6. С. 611; Yanovskaya E.S., Karmanov V.I., Slobodyanik N.S. // *J. Analyt. Chem.* 2007. Vol. 62. N 6. P. 549. doi 10.1134/S1061934807060093
54. Guo B., Deng F., Zhao Y., Luo X., Luo S., Au C. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 292. P. 438. doi 10.1016/j.apsusc.2013.11.156
55. Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. // *ЖАХ*. 2004. Т. 59. № 8. С. 796; Losev V.N., Bakhvalov I.P., Kudrin Yu.V., Trofimchuk A.K. // *J. Analyt. Chem.* 2004. Vol. 59. N 8. P. 708. doi 10.1023/B:JANC.0000037272.46701.54

56. *Leśniewska B., Arciszewska Ż., Wawrzyńczak A., Jarmolińska S., N wak I., Godlewska-Żyłkiewicz B.* // *Talanta*. 2020. Vol. 217. Art. 121004. doi 10.1016/j.talanta.2020.121004
57. *Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К.* // *ЖНХ*. 2006. Т. 51. № 4. С. 617; *Losev V.N., Buiko E.V., Elsufov E.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 51. N 4. P. 565 doi 10.1134/S0036023606040103
58. *Zare-Dorabei R., Darbandsari M.S., Moghimi A., Tehrani M.S., Nazerdeylami S.* // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. N 110. P. 108477. doi 10.1039/c6ra21895d
59. *Khalifa M.E., Abdelrahman E.A., Hassaniien M.M., Ibrahim W.A.* // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. Vol. 30. N 6. P. 2182. doi 10.1007/s10904-019-01384-w
60. *Amesh P., Suneesh A.S., Venkatesan K.A., Chandra M., Ravindranath N.A.* // *Coll. Surf. (A)*. 2020. Vol. 602. Art. 125053. doi 10.1016/j.colsurfa.2020.125053
61. *Liu Y., Li H.F., Zhang J.H., Maeda T., Lin J.M.* // *Chin. Chem. Lett.* 2010. Vol. 21. N 6. P. 730. doi 10.1016/j.cclet.2009.12.024
62. *Martinez E., Gros M., Lacorte S., Barceló D.* // *J. Chromatogr. (A)*. 2004. Vol. 1047. N 2. P. 181. doi 10.1016/j.chroma.2004.07.003
63. *Ncube S., Madikizela L., Cukrowska E., Chimuka L.* // *Trends Anal. Chem.* 2018. Vol. 99. P. 101. doi 10.1016/j.trac.2017.12.007
64. *Гончарова Л.А., Кобылинская Н.Г., Диас-Гарсия М.Е., Зайцев В.Н.* // *ЖАХ*. 2017. Т. 72. № 7. С. 618. doi 10.7868/S0044450217070064; *Goncharova L.A., Kobylinska N.G., Diaz-Garcia M.E., Zaitsev V.N.* // *J. Analyt. Chem.* 2017. Vol. 72. N 7. P. 724. doi 10.1134/S106193481707005X
65. *Lu D., Xu S., Qiu W., Sun Y., Liu X., Yang J., Ma J.* // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 264. Art. 121644. doi 10.1016/j.jclepro.2020.121644
66. *Chen G., Du Y.* // *J. Agricult. Food Chem.* 2011. Vol. 59. N 4. P. 1058. doi 10.1021/jf1038184
67. *Sivaguru J., Selvaraj M., Ravi S., Park H., Song C.W., Chun H.H., Ha C.-S.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. Vol. 15. N 7. P. 4784. doi 10.1166/jnn.2015.9811
68. *Carvalho A.M., Cordeiro R.A., Faneca H.* // *Pharmaceutics*. 2020. Vol. 12. N 7. Art. 649. doi 10.3390/pharmaceutics12070649
69. *Huang R., Shen Y.-W., Guan Y.-Y., Jiang Y.-X., Wu Y., Rahman K., Zhang L.-J., Liu H.-J., Luan X.* // *Acta Biomater.* 2020. Vol. 116. P. 1. doi 10.1016/j.actbio.2020.09.009
70. *Gubala V., Giovannini G., Kunc F., Monopoli M.P., Moore C.J.* // *Cancer Nanotechnol.* 2020. Vol. 11. N 1. Art. 1. doi 10.1186/s12645-019-0056-x
71. *Smith J.E., Wang L., Tan W.* // *Trends Anal. Chem.* 2006. Vol. 25. N 9. P. 848. doi 10.1016/j.trac.2006.03.008
72. *Brezániová I., Záruba K., Králová J., Sinica A., Adámková H., Ulbrich P., Poučková P., Hrubý M., Štěpánek P., Král V.* // *Photodiagn. Photodyn. Ther.* 2018. Vol. 21. P. 275. doi 10.1016/j.pdpdt.2017.12.014
73. *Zhang S., Lu F., Ma X., Yue M., Li Y., Liu J., You J.* // *J. Chromatogr. (A)*. 2018. Vol. 1557. P. 1. doi 10.1016/j.chroma.2018.05.011
74. *Cai Y., Deng T., Pan Y., Zink J.I.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. N 39. Art. 2002043. doi 10.1002/adfm.202002043
75. *Chi L., Xu C., Li S., Wang X., Tang D., Xue F.* // *Anal. Chim. Acta*. 2020. Vol. 1136. P. 91. doi 10.1016/j.aca.2020.08.029
76. *Peng Y., Fu D., Zhang F., Yang B., Yu L., Liang X.* // *J. Chromatogr. (A)*. 2016. Vol. 1460 P. 197. doi 10.1016/j.chroma.2016.07.028
77. *Fu D., Liu Y., Shen A., Xiao Y., Yu L., Liang X.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. Vol. 411. N 18. P. 4131. doi 10.1007/s00216-019-01661-0
78. *Zhao F., Hou T., Wang J., Jiang Y., Huang S., Wang Q., Xian M., Mu X.* // *Bioproc. Biosyst. Eng.* 2017. Vol. 40. N 1. P. 1. doi 10.1007/s00449-016-1669-7
79. *Niu B., Zhou Y., Wen T., Quan G., Singh V., Pan X., Wu C.* // *Coll. Surf. (A)*. 2018. Vol. 548. P. 98. doi 10.1016/j.colsurfa.2018.03.035
80. *Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К.* // *ЖАХ*. 2019. Т. 74. № 8. С. 574. doi 10.1134/S0044450219080061; *Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K.* // *J. Analyt. Chem.* 2019. Vol. 74. N P. 738. doi 10.1134/S1061934819080069
81. *Лосев В.Н., Бородина Е.В., Буйко О.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К.* // *ЖАХ*. 2014. Т. 69. № 5. С. 462. doi 10.7868/S0044450214030104; *Losev V.N., Borodina E.V., Buiko O.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K.* // *J. Analyt. Chem.* 2014. Vol. 69. N 5. P. 413. doi 10.1134/S1061934814030101
82. *Лосев В.Н., Буйко О.В., Бородина Е.В., Трофимчук А.К.* // *ЖАХ*. 2015. Т. 70. № 4. С. 365. doi 10.7868/S0044450215040106; *Losev V.N., Buiko O.V., Borodina E.V., Trofimchuk A.K.* // *J. Analyt. Chem.* 2015. Vol. 70. N 4. P. 431 doi 10.1134/S1061934815040085
83. *Das T., Roy A., Uyama H., Roy P., Nandi M.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 22. P. 7317. doi 10.1039/c7dt00369b
84. *Badie A., Goldoos H., Ziarani G.M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. N 11. P. 4912. doi 10.1016/j.apsusc.2010.12.146
85. *Hosseini M., Ganjali M.R., Rafiei-Sarmazdeh Z., Faridbod F., Goldoos H., Badiei A., N urozi P., Ziara-*

- ni G.M.* // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 771. P. 96. doi 10.1016/j.aca.2013.01.064
86. *Sarkar K., Dhara K., Nandi M., Roy P., Bhaumik A., Banerjee P.* // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. N 2. P. 223. doi 10.1002/adfm.200800888
87. *Shamel A., Salemnoush T.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. Vol. 89. N 3. P. 500. doi 10.1134/S10704272160030228
88. *Singha D., Das T., Satyanarayana L., Roy P., Nandi M.* // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43. N 39. P. 15563. doi 10.1039/c9nj03010g
89. *Shah M.T., Balouch A., Alveroglu E.* // *J. Mater. Chem. (C)*. 2018. Vol. 6. N 5. P. 1105. doi 10.1039/c7tc04298a
90. *Meng Q., Zhang X., He C., Zhou P., Su W., Duan C.* // *Talanta*. 2011. Vol. 84. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.talanta.2010.12.008
91. *Лосев В.Н., Барцев В.Н., Кравцов И.А., Трофимчук А.К.* // *ЖАХ*. 2001. Т. 56. № 5. С. 491; *Losev V.N., Bartsev V.N., Kravtsov I.A., Trofimchuk A.K.* // *J. Analyt. Chem.* 2001. Vol. 56. N 5. P. 433. doi 10.1023/A:1016622902536
92. *Losev V.N., Metelitsa S.I., Trofimchuk A.K., Siryk O.O.* // *Meth. Obj. Chem. Anal.* 2017. Vol. 12. N 1. P. 5. doi 10.17721/moca.2017.5-11
93. *Bilgic A., Cimen A.* // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 312. Art. 113398. doi 10.1016/j.molliq.2020.113398
94. *Воронина Р.Д., Зоров Н.Б.* // *ЖАХ*. 2007. Т. 62. № 3. С. 230; *Voronina R.D., Zorov N.B.* // *J. Analyt. Chem.* 2007. Vol. 62. N 3. P. 206. doi 10.1134/S1061934807030021
95. *Zhang D., Wang X., Qiao Z.-A., Tang D., Liu Y., Huo Q.* // *J. Phys. Chem. (C)*. 2010. Vol. 114. N 29. P. 12505. doi 10.1021/jp1042156
96. *Gao Z., Qiao M., Tan M., Peng H., Ding L.* // *Coll. Surf. (A)*. 2020. Vol. 586. Art. 124194. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.124194
97. *Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю.* // *Хім. фіз. техн. поверхн.* 2012. Т. 3. № 3. С. 227
98. *Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю.* // *Ж. прикл. спектр.* 2008. Т. 75. № 3. С. 299
99. *Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Швец А.Н.* // *Хим. техн. воды*. 2014. Т. 36. № 2. С. 105.
100. *Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю.* // *ЖФХ*. 2014. Т. 88. № 3. С. 480. doi 10.7868/S0044453714030030; *Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu.* // *Rus. J. Phys. Chem. (A)*. 2014. Vol. 88. N 3. P. 489 doi 10.1134/S0036024414030030
101. *Fetisova Yu.S., Dudarko O.A., Bauman M., Lobnik A., Sliesarenko V.V.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. Vol. 88. N 1. P. 66. doi 10.1007/s10971-018-4692-0

## Chemically Modified Silica in Sorption-Instrumental Analytical Methods

G. V. Lisichkin<sup>a,\*</sup> and A. Yu. Olenin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: [lisich@petrol.chem.msu.ru](mailto:lisich@petrol.chem.msu.ru)

Received March 12, 2021; revised March 15, 2021; accepted March 20, 2021

The review briefly discusses the basic information on the preparation of porous silicas, on the surface of which organic ligands are covalently fixed, specifically interacting with analyte molecules. One-stage (immobilization of the modifier) and two-stage (assembly on the surface) methods of their synthesis are consistently discussed. The data on the use of such sorbents as collectors of inorganic, organic and biologically active substances are presented. Numerous examples of the use of these materials in sorption-instrumental analytical methods are demonstrated, and it is shown that this class of sorbents is the most preferable.

**Keywords:** sorption, chemical analysis, instrumental methods of analysis, silica, surface modification