**Изучение взаимосвязи энтальпии и механизма удерживания полярных соединений на аминофазе в режиме гидрофильной хроматографии**

***Ивакина К.В., Шемякина А.О.***

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E**-mail: kseniia.ivakina@chemistry.msu.ru*

Гидрофильная хроматография (ГИХ), использующаяся для разделения и определения полярных и заряженных аналитов, представляет собой метод, в основе которого лежит совокупность механизмов удерживания. Ключевая особенность ГИХ – образование насыщенного водой слоя на поверхности сорбента. В зависимости от структуры неподвижной фазы, природы аналита и состава подвижной фазы варьируется вклад каждого из механизмов удерживания – распределительного, адсорбционного и ионообменного. Преобладание того или иного механизма можно приближенно оценить с помощью моделей, разработанных для других вариантов ВЭЖХ, варьируя долю сильного растворителя или концентрацию элюирующего иона в подвижной фазе. Альтернативным способом, позволяющим судить о механизме удерживания вещества, является определение термодинамических величин, которое проводят с помощью уравнения Вант-Гоффа температурной зависимости натурального логарифма фактора удерживания от обратной температуры [1]:

где Δ*H⁰*, Δ*S⁰* – стандартная мольная энтальпия, энтропия переноса вещества из подвижной фазы в неподвижную; *Vs* – объём, занимаемый неподвижной фазой; *Vm* – мёртвый объём.

В данной работе определили энтальпии удерживания соединений различных классов (азотистых оснований, четвертичных аммониевых солей, сульфокислот, слабых кислот и основания) на 3-аминопропилсиликагеле в гидрофильном режиме, изменяя температуру колонки в диапазоне от 25 до 55 °C. Эксперимент проводили, используя подвижную фазу, в которой варьировали pH и концентрацию элюирующего иона: ацетонитрил с формиатным (pH 2,85) или ацетатным (pH 5,76) буферным раствором, 90/10 об.%. В данных условиях аминогруппы неподвижной фазы протонированы, что обеспечивает положительный заряд на поверхности сорбента и определяет возможные взаимодействия аналитов с неподвижной фазой.

Для сульфокислот было отмечено нетипичное для режима ГИХ увеличение времен удерживания с ростом температуры. Для ксантина и бензиламина получены практически нулевые значения энтальпии при рН 2,85, для остальных веществ – отрицательные величины энтальпии, указывающие на экзотермичность процесса переноса вещества из подвижной фазы в неподвижную. На основании полученных результатов установлен преобладающий вклад ионного обмена в удерживание сульфокислот в соответствии с [2], энтропийно-контролируемый процесс для ксантина и бензиламина, а также сочетание распределительного механизма и адсорбции для остальных модельных соединений. Различное влияние температуры колонки на времена удерживания аналитов привело к изменению селективности разделения смеси веществ разных классов. Также отмечено увеличение эффективности колонки с ростом температуры.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20‑13‑00140.*

**Литература**

1. L.G. Gagliardi, M. Tascon, C.B. Castells, Effect of temperature on acid-base equilibria in separation techniques (Review). // Analytica Chimica Acta*.* 2015. P. 1–70.
2. Logotheti M., Theochari K., Kostakis M., Pasias I.N., Thomaidis N.S. Development and validation of a HILIC-UV method for the determination of nucleotides in fish samples. // Food Chem. 2018. V. 248. P. 70–77.