

# コアシェル型充填剤カラムの特性

長江 徳和, 塚本 友康

## Characteristics of Superficially Porous (Core Shell) Particle Column

Norikazu Nagae and Tomoyasu Tsukamoto

*ChromaNik Technologies Inc.*

*6-3-1 Namiyoke, Minato-ku Osaka, 552-0001 Japan*

---

### Abstract

Superficially porous particle (core shell particle) has been available as an alternative to using sub-2 $\mu$ m particle for HPLC or UHPLC. Core shell particles are composed of a 1.2 to 1.9  $\mu$ m solid core encircled a 0.25  $\mu$ m to 0.5  $\mu$ m porous layer. Especially a 2.6  $\mu$ m or 2.7  $\mu$ m core shell particle shows a half back pressure and the almost same efficiency to compare with sub-2  $\mu$ m particle because of a large particle and reducing mass transfer due to a thin porous silica layer. In this study, separation characteristics of a core shell particle column was compared with 2  $\mu$ m and sub 2  $\mu$ m particle columns.

*Key words:* Superficially porous particle, core shell, C18,

---

### 1. 緒言

1969年にカーランドにより発表されたHPLCに用いられていた充填剤はペリキュラー型シリカと呼ばれていた表面多孔性シリカであった。これは直径30 $\mu$ mの核の表面に約0.5 $\mu$ mの多孔質層が存在するシリカで、多孔質層が薄く、物質移動が速く達成されるため、当時は高性能な分離が期待された。しかし数年後には粒子径10 $\mu$ mの全多孔性シリカが多用されるようになり、表面多孔性シリカは試料負荷量や理論段数が高くないためほとんど使用されることはなくなった。その後2000年に再び

カーランドらにより、直径4 $\mu$ mの核とその表面に細孔径30nmの多孔質層を0.5 $\mu$ mの厚さで形成させた粒子径5 $\mu$ mの粒子がタンパク質の高速分離に有効であると発表され[1]、再度表面多孔性充填剤が注目を浴びるようになった。しかしこれらの表面多孔性粒子は粒子全体に対する多孔質部の割合が低く、全多孔性粒子に比べ分離場として作用する表面積が小さく、試料負荷量が少ない欠点が指摘されていた。三度カーランドのグループは2007年に核の直径を1.7 $\mu$ mにまで小さくし、0.5 $\mu$ mの厚さの多孔質層を有する表面多孔性粒子の有用性を発表した[2]。細孔径が9nmで低分子化合物の分離に適していることと、多孔質層の粒子全体に対する割合が75%と高いため、従来低い試料負荷量で問題視されていた欠点を克服した。この粒子径2.7 $\mu$ m

の表面多孔性充填剤はサブ 2 $\mu\text{m}$  の全多孔性充填剤とほぼ同じ理論段数が得られ、カラム背圧はサブ 2 $\mu\text{m}$  充填剤の半分以下となり、従来の全多孔性充填剤と大きく異なった性能が報告されている。この表面多孔性粒子は Superficially porous particle または Core shell particle(コアシェル粒子) と呼ばれている。現在数社から粒子径 2.6 $\mu\text{m}$  や 2.7 $\mu\text{m}$  の表面多孔性であるコアシェル型の充填剤を充填したカラムが市販されている。本報告ではコアシェル型充填カラムの分離特性について全多孔性 C18 との比較を交え述べる。

## 2. コアシェル粒子の構造

コアシェル粒子は中心部の核 (Core) と外側の多孔質層 (Shell) から構成される。Advanced Materials Technology (AMT)社のコアシェルシリカである Halo 粒子の構造を Figure 1 に示す。これは 2007年にカークランドらにより発表されたものであり、1.7 $\mu\text{m}$  のフーズドシリカの核とその周りの厚さ 0.5 $\mu\text{m}$  のシリカゲル層の二つの異なるシリカから粒子が構成される。Figure 2 にはこのコアシェル粒子(Halo)の電子顕微鏡写真を示す。この電子顕微鏡写真から一般的な全多孔性粒子に比べ、コアシェル粒子は粒子径分布が狭いことが確認できる。また、半分にスライスされた粒子の状態から、核としてのフーズドシリカとその外側の表面多孔性シリカが確認される。Figure 3 ではコアシェル粒子と一般的な全多孔性粒子の粒子径分布を比較した。粒子径分布はベックマンコールター社製マルチサイザーⅢを用い測定した。両者の標準偏差

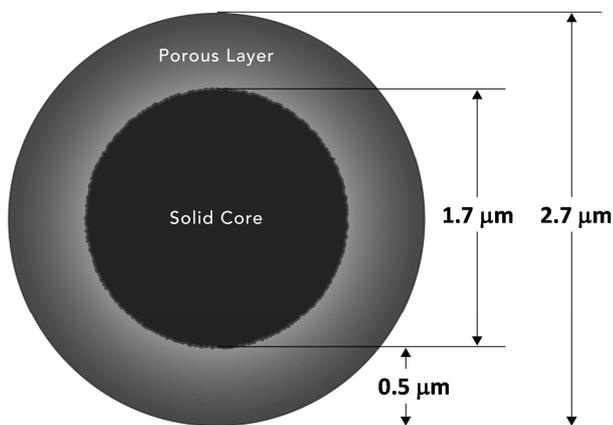


Figure 1. Structure of HALO particle (Core shell).  
Courtesy of AMT.

(Standard Deviation) はそれぞれ 6%と 19%となり、コアシェル粒子は全多孔性粒子に比べ粒子径分布の標準偏差が 1/3 以下であり、非常に狭い粒子径分布である。コアシェル型充填剤充填カラムは AMT 以外にも数社から販売されており、1.2 $\mu\text{m}$  から 1.9 $\mu\text{m}$  の核と 0.25 $\mu\text{m}$  から 0.5 $\mu\text{m}$  の表面多孔質層の粒子が利用可能である。これらのコアシェル粒子特有な狭い粒子径分布については AMT 社の Halo 粒子に限らず、他社のコアシェル粒子も同様である。コアシェル型充填剤充填カラムは SunShell (クロマニックテクノロジーズ), Halo (AMT), Ascentis Express (シグマアルドリッチ), PoroShell (アジレントテクノロジー), Accucore (サーモフィッシャー), Kinetex (フェノメネックス), Nucleoshell (ナーゲル), Brownlee SPP (パーキンエルマ), Capcell core (資生堂) および BlueShell (クナウアー) の 10 種類が現在 (2012 年) 利用可能である。

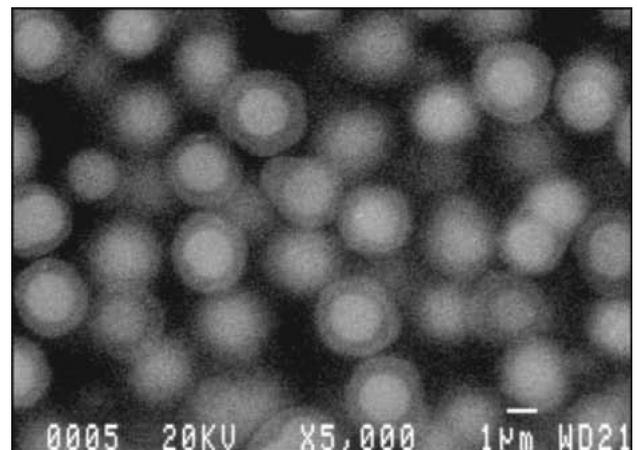


Figure 2. Scanning electron microscope (SEM) photograph of HALO particles. Courtesy of AMT.

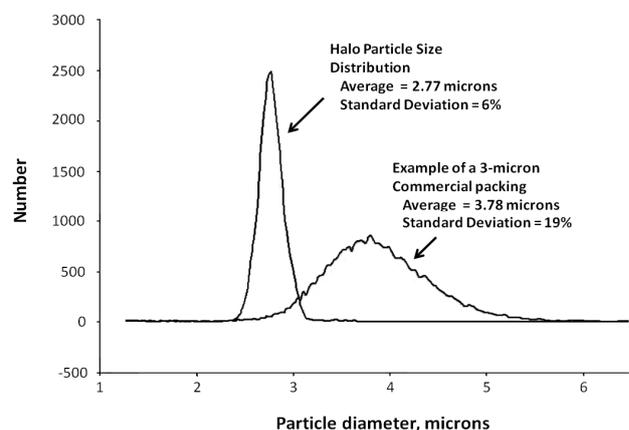


Figure 3. Comparison of particle distribution.  
Courtesy of AMT.

### 3. 理論段高さとカラム背圧

5 $\mu\text{m}$ , 3.5 $\mu\text{m}$  および 1.8 $\mu\text{m}$  の全多孔性 C18 シリカと 2.7 $\mu\text{m}$  コアシェル型 C18 シリカ (Halo C18) の理論段高さと移動相線流速の関係 (Van Deemter Plot) を Figure 4 に示す。Van Deemter の式は以下の様に表される。

$$H = Ad_p + B \frac{D_m}{u} + C \frac{d_p^2}{D_m} u$$

H,  $d_p$ , u および  $D_m$  はそれぞれ理論段高さ, 粒子径, 移動相の線流速およびアナライトの移動相中の拡散係数である。A 項は多流路拡散・渦巻き拡散, B 項はカラム軸方向への拡散, C 項は物質移動の項であり, 特に C 項は固定相-移動相での物質移動, 粒子内での拡散による物質移動に依存する。Van Deemter の式に示される様に, A 項は粒子径に比例し, C 項は粒子径の二乗に比例する。これは粒子径が小さくなるほど理論段高さは低くなり, カラム長を理論段高さで除した値の理論段数は高くなることを表している。全多孔性の C18 充填剤では粒子径が小さいほど理論段高さは低くなる。しかしながらコアシェル型 C18 は粒子径が 2.7 $\mu\text{m}$  でありながら, 1.8 $\mu\text{m}$  の全多孔性 C18 よりやや低い理論段高さを示す。粒子径のみが異なり他の物性が同じ全多孔性 C18 は A 項・B 項。C 項の定数 A・B・C は同じ値であると考えられるが, コアシェル型 C18

ではこの定数の値が異なっていると考えられる。

Figure 4 の Van Deemter プロットを比較すると, 2.7 $\mu\text{m}$  のコアシェル型 C18 と 1.8 $\mu\text{m}$  の全多孔性 C18 の最低理論段高さが同程度であることから 2.7 $\mu\text{m}$  のコアシェル型 C18 の方が定数 A 値は小さくなっていると考えられる。さらにコアシェル型粒子の粒子径分布とその構造からも Van Deemter の式の定数 A・C が小さくなると推測される。粒子径分布が狭いほどカラム内の粒子間での多流路拡散・渦巻き拡散が小さくなり, A 項の値が小さくなる。またコアシェル型粒子は核を内包しており, 表面の多孔質層内のみならず試料成分は拡散するため, 粒子内に入り込み, その後出てくるまでの時間が全多孔性粒子よりも短くなる。つまり粒子内での拡散による物質移動時間が短くなるので, C 項の値が小さくなると考えられる。

Figure 5 にはサブ 2 $\mu\text{m}$  の全多孔性 C18 と 2.7 $\mu\text{m}$  のコアシェル型 C18 (Halo) のカラム背圧の比較を示す。理論通り粒子径が小さいほどカラム背圧は高くなっており, 2.7 $\mu\text{m}$  コアシェル型粒子は 1.7 $\mu\text{m}$  の約 1/3, 1.8 $\mu\text{m}$  粒子の約 1/2 のカラム背圧であった。

このような結果から, コアシェル型充填剤はその構造や狭い粒子径分布により, 同じ粒子径の全多孔性充填剤の 1.5 倍の性能を発揮でき, カラム背圧は 1/2 から 1/3 しかかからないことが確認された。

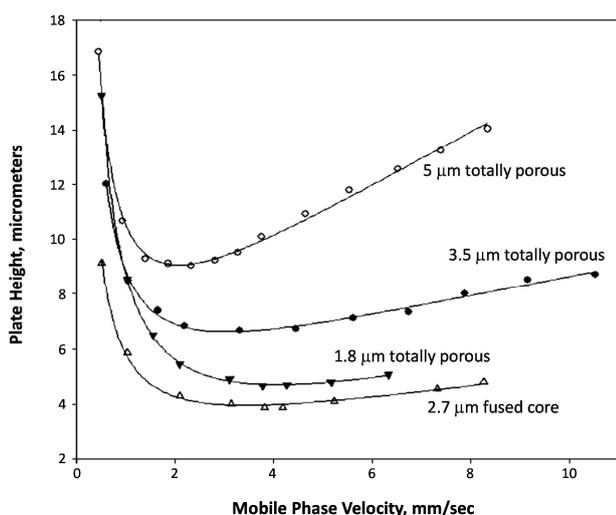


Figure 4. Comparison of Van Deemter plots. Columns: 50 x 4.6 mm, Ace 5-C18, 5  $\mu\text{m}$ ; Zorbax XDB-C18, 3.5  $\mu\text{m}$ ; Zorbax XDB-C18, 1.8  $\mu\text{m}$ ; Halo C18, 2.7  $\mu\text{m}$ . Solute: naphthalene. Mobile phase: 60% ACN/40% water. Temperature: 24°C. Courtesy of AMT.

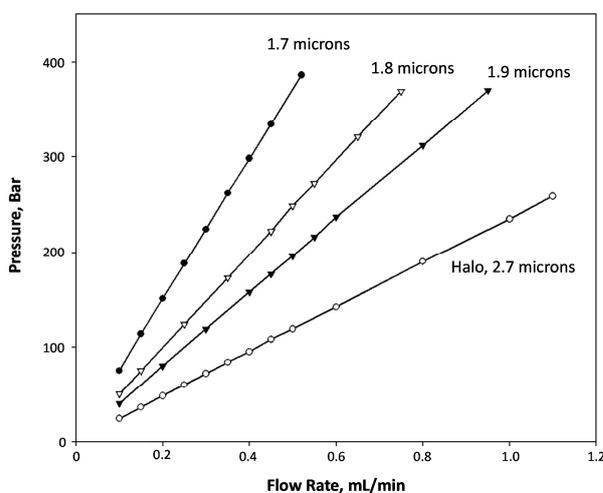


Figure 5. Back pressure plots for high-speed columns. Columns: 50 x 2.1 mm, C18. Mobile Phase: 70% ACN, 30% Water. Temperature: 24°C. Instrument: Agilent 1100. Courtesy of AMT.

#### 4. キネティックプロット

Van Deemter の式からも分かるように、充填剤の粒子径を小さくすればするほど性能が上がるが、それ以上にカラム背圧の上昇も招いてしまう。HPLC または UHPLC は使用できる圧力に限界があり、現在 1.5 $\mu\text{m}$  未満の粒子径の充填剤はほとんど使用することができないと言われている。現実的に装置の使用上限圧以上で操作することはないため、ある一定圧力下での充填剤の性能を評価するキネティックプロットが提唱されている[3]。Figure 6 には横軸を理論段数 (N)、縦軸をインピーダンスタイム

( $t_0/N^2$ ) とし両対数で表したキネティックプロットを示す。縦軸のインピーダンスタイムはある一定圧力下でのカラムに保持しない成分の溶出時間  $t_0$  をそのカラムの理論段数の二乗  $N^2$  で除した値である。ある一定圧力条件下での比較として、長さ 150mm カラムの段数を 2 倍にするためにカラム長さを 2 倍の 300mm にした場合に、カラム体積が 2 倍になるため  $t_0$  は 2 倍になる。またカラム長さを 2 倍にすることはカラム背圧も同様に 2 倍になるため、カラム背圧が一定である条件を満たすために、流速を 1/2 にすると、 $t_0$  はさらに 2 倍になる。つまり一定圧力条件下では理論段数 N を 2 倍にすると、 $t_0$  は 4 倍になり、 $t_0$  は  $N^2$  に比例していることになる。この比例関係の係数がインピーダンスタイム

( $t_0/N^2$ ) に相当する。Figure 6 には 1.4 $\mu\text{m}$ 、2 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$  および 5 $\mu\text{m}$  の全多孔性粒子の計算値によるプロットと 2.7 $\mu\text{m}$  のコアシェル粒子の実測値から推定したプロットを示している。縦軸の  $t_0/N^2$  値に横軸の N 値を 2 回乗した値は  $t_0$  になり、 $t_0$  が 1 秒から 10000 秒までのラインも図中に示している。理論段数 N が 10,000 の場合には、全多孔性粒子は粒子径が小さいほど高速分離ができることを示している。また、カラム長を長くすることにより理論段数は増加するが、カラム背圧が一定であるため、流速は遅くなる。Van Deemter のプロットからも分かるように流速が遅くなりすぎると理論段数は急激に低下するため、それぞれの粒子径で発揮される理論段数には限界があり、この理論段数の限界値は粒子径が大きいほど高くなっている。全多孔性粒子のプロットから、それぞれの粒子径のインピーダンスタイムの最小値は全て約 30 ナノ秒であり、これは全多孔

性粒子のインピーダンスタイムの限界値が約 30 ナノ秒であることを示している。しかしコアシェル粒子のインピーダンスタイムは、全多孔性粒子より下回っており、実用分析時間としての 10 秒から 100 秒の  $t_0$  の範囲においては、コアシェル粒子は全多孔性粒子より高速分離ができ、さらに  $t_0$  が 100 秒の分析時間では 2 $\mu\text{m}$  の全多孔性粒子よりも 2.7 $\mu\text{m}$  のコアシェル粒子の方が高い理論段数が得られることが示されている。つまり、このキネティックプロットは、コアシェル粒子が全多孔性粒子の限界値を超えた性能を有していることを表している。

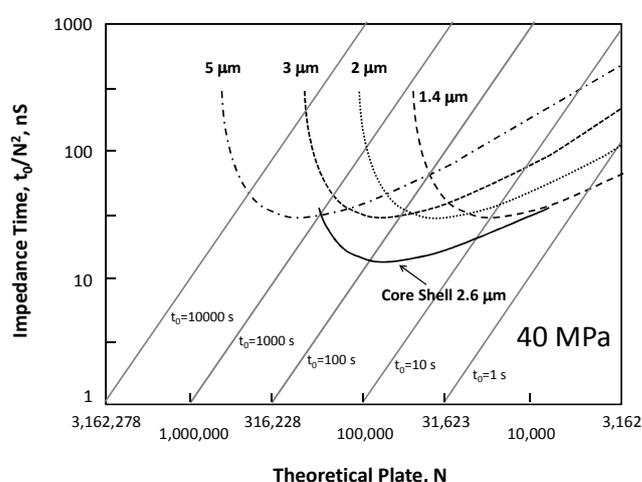


Figure 6. Kinetic plot analysis at 40 MPa.

The curves for particulate columns were obtained by assuming  $\eta=0.00046$  Pa s,  $\phi=700$ ,  $D_m=2.22 \times 10^{-9}$   $\text{m}^2/\text{s}$ , Knox equation,  $h=0.65v^{1/3}+2/v+0.08v$ ,  $D_p$ , totally porous 1.4, 2.0, 3.0, 5.0  $\mu\text{m}$ .

#### 5. コアシェル型充填剤の試料負荷量

コアシェル型充填剤は内部に細孔のない核が存在しており、この核は体積分率として 20% から 40% 程度である。この核自体は分離場として寄与しないと考えられるため、全多孔性充填剤と比較し、コアシェル型充填剤は分離場が 20% から 40% 少なくなり、試料の溶出時間や試料負荷量が減少すると考えられる。Table 1 に全多孔性充填剤とコアシェル型充填剤の保持時間、保持指数を示す。全多孔性充填剤の Sunniest C18 (クロマニックテクノロジー社製) と SunShell C18 (クロマニックテクノロジー社製) は同じ表面処理を施した C18 充填剤であり、両充填剤はシリカ基剤の違いのみを反映している。また Kinetex C18 (フェノメネックス社製)

Table 1. Comparison of retention between totally porous and core shell C18 columns.

	Totally porous silica C18 Sunniest C18, 5 $\mu\text{m}$		Core shell silica C18 SunShell C18, 2.6 $\mu\text{m}$		Core shell silica C18 Kinetex C18, 2.6 $\mu\text{m}$	
Specific surface area	340 $\text{m}^2/\text{g}$		150 $\text{m}^2/\text{g}$		Effective 200 $\text{m}^2/\text{g}$	
	Retention time ( $t_R$ )	Retention factor (k)	Retention time ( $t_R$ )	Retention factor (k)	Retention time ( $t_R$ )	Retention factor (k)
Uracil	1.70	0	1.35	0	1.36	0
Caffeine	1.90	0.12	1.47	0.09	1.49	0.1
Phenol	2.17	0.28	1.65	0.22	1.61	0.18
Butylbenzene	13.35	6.85	10.01	6.41	6.19	3.55
o-Terphenyl	19.19	10.29	14.24	9.55	8.15	4.99
Amylbenzene	19.96	10.74	15.09	10.18	8.75	5.43
Triphenylene	24.35	13.32	20.33	14.06	9.44	5.94

Column dimension: 150 x 4.6 mm. Mobile phase: Methanol/water = 75/25. Flow rate: 1.0 mL/min. Temperature: 40 °C.

の値も参考値として表示した。全多孔性シリカ (Sunniest C18) の比表面積は 340 $\text{m}^2/\text{g}$  であるのに対し、コアシェル型シリカ (SunShell C18) は 150 $\text{m}^2/\text{g}$  であり、大きな差があるが、コアシェル型充填剤は見かけの比重が高く、同じサイズのカラムへの充填重量は全多孔性充填剤の約 1.8 倍であるので、150 $\text{m}^2/\text{g}$  の 1.8 倍の 270 $\text{m}^2/\text{g}$  として比較すべきある。全多孔性充填剤の比表面積 340  $\text{m}^2/\text{g}$  とコアシェル型充填剤の換算比表面積 270  $\text{m}^2/\text{g}$  は約 20%の差があり、この差が保持時間の差となっている。しかし、コアシェル型充填剤は細孔のない核を内包しており、細孔容積も小さくなっているため、 $t_0$ であるウラシルの溶出時間も短くなり、保持指数で比較すると両者はほぼ同じ値になった。つま

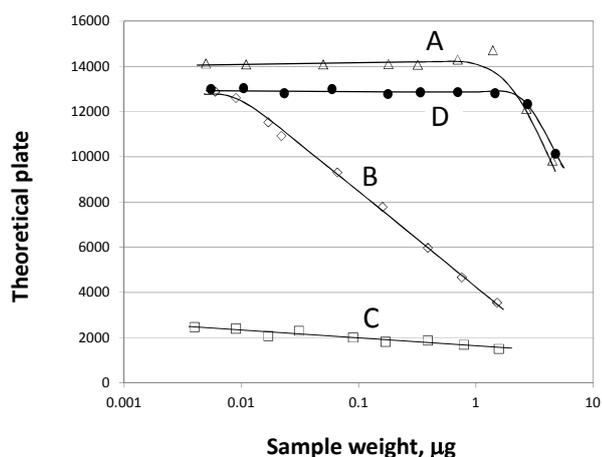


Figure 7. Loading capacity of amitriptyline. Column: A) SunShell C18 2.6  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.), B) kinetex C18 2.6  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.), C) Brand A core shell C18 2.7  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.), D) Totally porous Sunniest C18 3  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.). Mobile phase: Acetonitrile/20mM phosphate buffer pH7.0=60/40. Flow rate: 1.0 mL/min. Temperature: 40 °C.

り同じ線流速での分離効率では全多孔性充填剤の Sunniest C18 とコアシェル型充填剤の SunShell C18 は同じであると言える。また同じコアシェル型充填剤である Kinetex C18 が保持時間および保持指数とも SunShell C18 の半分程度であったのは、コアシェル型シリカ基剤そのものの差、および C18 固定相の表面処理の差によるものと考えられる。中性化合物の試料負荷量は保持時間に影響される割合が大きく、コアシェル型充填剤の SunShell C18 は全多孔性充填剤の Sunniest C18 の 20%減の試料負荷量であると推測されるが、この 20%減の

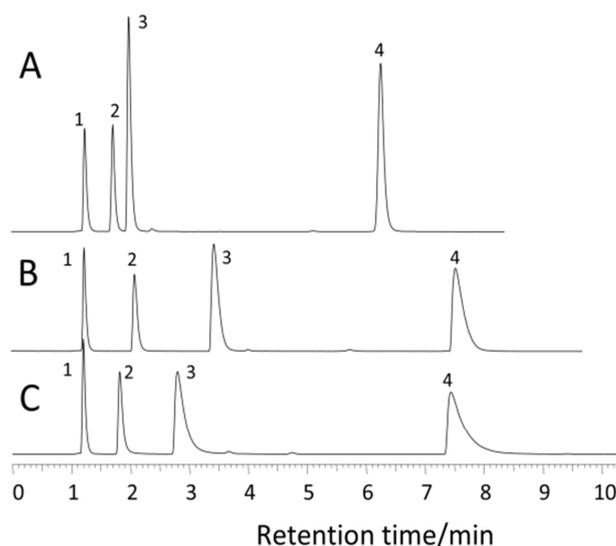


Figure 8. Separation of basic compounds. Column: A) SunShell C18 2.6  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.), B) kinetex C18 2.6  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.), C) Brand A core shell C18 2.7  $\mu\text{m}$  (150 x 4.6 mm i.d.). Mobile phase: Acetonitrile/20mM phosphate buffer pH7.0=60/40. Flow rate: 1.0 mL/min. Temperature: 40 °C. Detection: UV@250 nm. Sample: 1 = Uracil, 2 = Propranolol, 3 = Nortriptyline, 4 = Amitriptyline.

試料負荷量は分析目的では大きな意味を持たないと考えられる。Figure 7に全多孔性充填剤とコアシェル型充填剤の試料負荷量を示す。試料は残存シラノール基の影響を受けやすい塩基性化合物のアミトリプチリンを、また移動相はアセトニトリル/20mMリン酸緩衝液(pH7)=60/40を用いた。同じ表面処理を施した全多孔性 Sunniest C18 とコアシェル型 SunShell C18 の試料負荷量の差は20%程度であった。これはそれぞれの比表面積の差の20%が試料負荷量の差となったと推察される。Kinetex C18 と SunShell C18 は両者ともコアシェル型充填剤であるが、試料負荷量は100倍の差が認められた。両充填剤の保持時間は2倍程度の差があるため、中性化合物は2倍程度の試料負荷量の差がでると考えられるが、アミトリプチリンのような塩基性化合物は充填剤の表面処理方法で大きな試料負荷量差が出ると推察される。これはコアシェル型充填剤に限ったことではなく、全多孔性充填剤でも同様であり、エンドキャッピングを含めた表面処理の状態により塩基性化合物の溶出挙動は大きく変わることは良く知られている。また、Brand A core shell C18 は、試料負荷量が0.01 $\mu$ gから2 $\mu$ gまで理論段数は2000段前後であり、試料負荷量に関わらずアミトリプチリンピークはひどくテーリングし、残存シラノール基が多く存在していると推察される。Figure 8にはコアシェル型C18カラムを用いたウラシル、プロプラノロール、ノルトリプチリンおよびアミトリプチリンの分離を示す。アミトリプチリンの注入量は0.32 $\mu$ gであり、SunShell C18は試料過負荷になっておらず、シャープなピーク形状であるが、Kinetex C18は試料過負荷になっており、ピークはテーリングしている。Brand A core shell C18は試料負荷量が0.01 $\mu$ gから大きなテーリングを示し、理論段数も2,000段前後で低いいため、試料過負荷の状態であるかないかは判別できない。

## 6. 全多孔性5 $\mu$ mカラムとコアシェル型2.6 $\mu$ mカラムの比較

2.6 $\mu$ mのコアシェル型C18カラムは長さ100mm、内径4.6mmのサイズで、UHPLCを用いると約24000段の性能が発揮される。しかしUHPLCに比べ配管などのデッドボリュームが大きく、検出器のデータ

取り込み間隔もUHPLCほど短くなく、20Hz程度であるHPLCを用いても約20000段の性能が発揮される。つまり、2.6 $\mu$ mのコアシェル型C18カラムはUHPLCを用いれば、100%の性能が発揮され、全多孔性Sub-2 $\mu$ mC18と同等な段数であるが、HPLCを用いると80%の性能に留まることになる。Figure 9には5 $\mu$ mの全多孔性C18カラムと2.6 $\mu$ mのコアシェル型C18カラムの解熱沈痛剤のイソクラティック分離例を示す。カラムサイズは理論段数が同じ程度になるように5 $\mu$ mの全多孔性C18カラム(ACE C18 5 $\mu$ m)が長さ250mm・内径4.6mm、2.6 $\mu$ mのコアシェル型C18カラム(SunShell C18 2.6 $\mu$ m)は長さ100mm・内径4.6mmとした。分析条件は両カラムとも全く同じで、HPLCを用いた場合のインドメタシンの理論段数はそれぞれ19,313段と20,287段とほぼ同じであり、ほぼ同じ分離結果となった。コアシェル型C18カラムはカラム長が短いため、析時間は5 $\mu$ mの全多孔性C18カラムの1/3となった。つまり、一般的な5 $\mu$ mの全多孔性C18カラムを使用したルーチン分析を、分離条件を変更することなく、カラムのみをコアシェル型C18にすることにより、3倍の高速分離が達成される。HPLCからUHPLCに変更すると2.6 $\mu$ mのコアシェル型C18カラムのインドメタシンの理論段数は24,124段となり、HPLCを用いた場合よりも20%高い値となった。これはこのカラムの持つ性能が100%発揮された結果である。さらにコアシェル型C18カラムはfigure 3のVan Deemterのプロットが示しているように、全多孔性Sub-2 $\mu$ mC18よりも移動相の線流速の低い領域(1.5 mm/s)でも理論段高さが大きく増加していない。したがって、5 $\mu$ mの全多孔性C18の内径4.6mmカラムで多用される1.0 mL/minの流速(線流速:約1.5 mm/s)では、全多孔性Sub-2 $\mu$ mC18は理論段高さが高くなって段数が低下してしまうが、コアシェル型C18カラムは理論段高さに大きな差がなく、段数が大きく下がることはない。つまり、分離条件を変更することなく一般的な5 $\mu$ mの全多孔性C18カラムから移行する場合も、コアシェル型C18カラムは全多孔性Sub-2 $\mu$ mC18カラムよりも有利である。

## 7. コアシェル型C18カラムの高速分離

Figure 10にコアシェル型C18カラム(SunShell C18

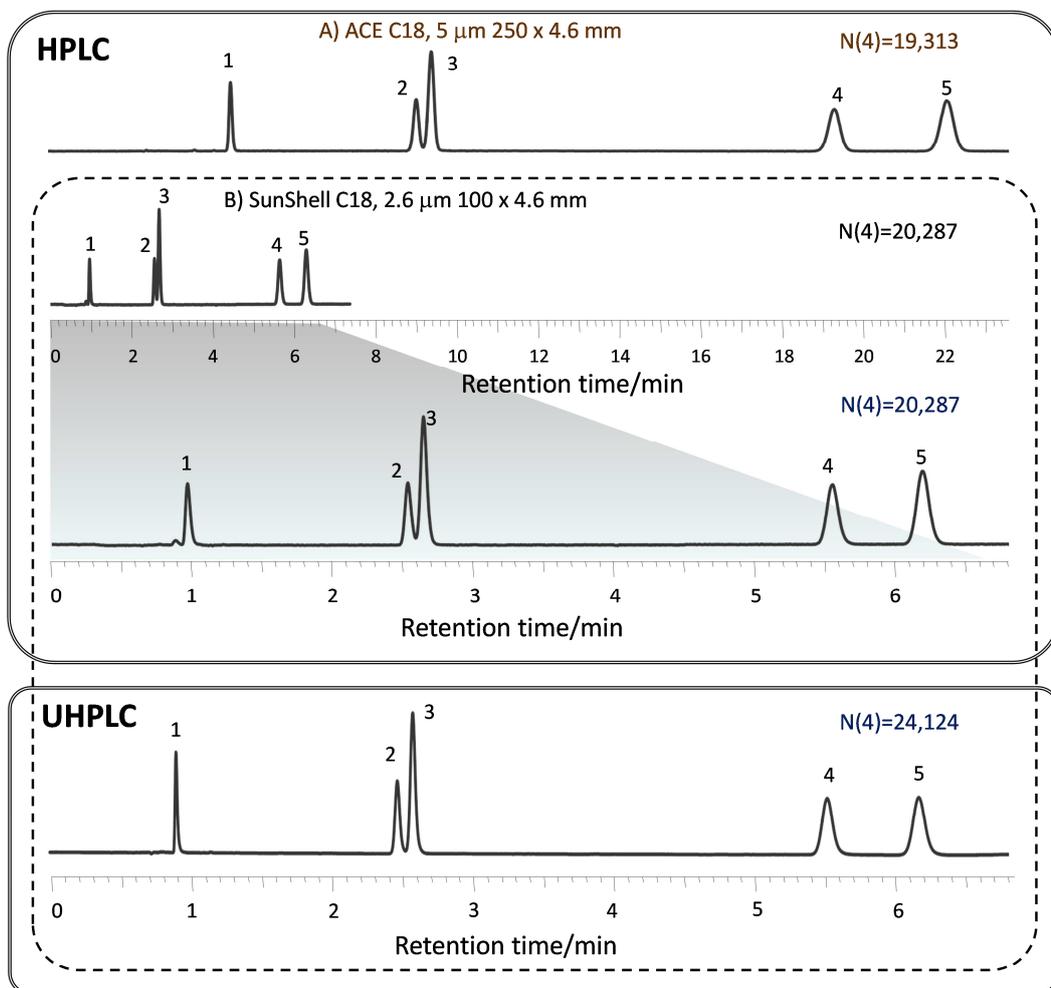


Figure 9. Separation of analgesics.

Column: A) ACE C18, 5  $\mu\text{m}$  250 x 4.6 mm i.d., B) SunShell C18, 2.6  $\mu\text{m}$  100 x 4.6 mm i.d.. Mobile phase:  $\text{CH}_3\text{CN}/20\text{mM}$  Phosphoric acid = 45/55. Flow rate: 1.0 mL/min. Temperature: 25  $^\circ\text{C}$ . Pressure: 9.5 MPa for ACE C18 5  $\mu\text{m}$ , 13.4 MPa for SunShell C18 2.6  $\mu\text{m}$ . Detection: UV@230 nm. Sample: 1 = Benzylamine, 2 = Ketoprofen, 3 = Naproxen, 4 = Indomethacin, 5 = Ibuprofen. IC instrument: HPLC; Hitachi LaChrom ELITE, UHPLC; Jasco X-LC.

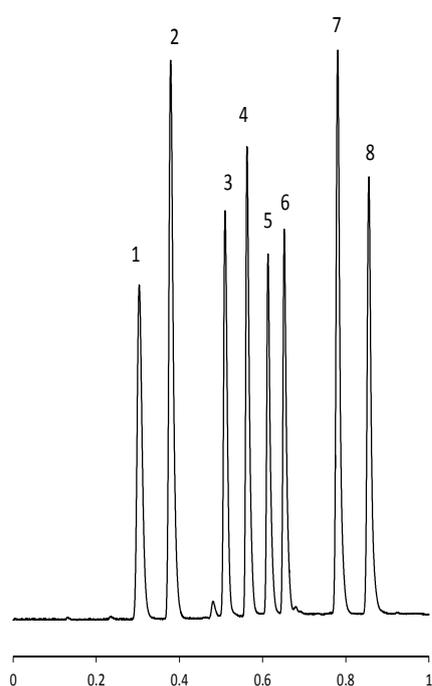


Figure 10. High-throughput separation

Column: SunShell C18 30 x 3.0 mm. Mobile phase: A) Water, B) Acetonitrile; Gradient (Acetonitrile %), 0.00 min - 35%, 0.40 min - 100%, 0.80 min - 100%, 0.85 min - 35%, 1 cycle; 1.8 min, (High-pressure gradient). Flow rate: 1.0 mL/min. Temperature: 40  $^\circ\text{C}$ . Injection Volume: 1  $\mu\text{L}$ . Wavelength: 200 - 500nm, CH-9, 215 - 500nm (Max Abs.). Sample: Mixture of ultraviolet absorbers, 1 = 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone, 2 = Ethyl *p*-aminobenzoate, 3 = 2,4-Dihydroxybenzophenone, 4 = 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 5 = 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, 6 = 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, 7 = 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazole, 8 = 4-*tert*-Butylphenyl salicylate.

Courtesy of Jasco.

2.6 $\mu$ m)を用いた高速分離を示す。内径3.0 mm, 長さ30 mmのカラムを用いて, グラジエント溶離を行った。8本のピークが1分以内に分離しており, それぞれのピークは1秒足らずのピーク幅で溶出している。全多孔性Sub-2 $\mu$ mC18カラムの高速分離はよく知られているが, 2.6 $\mu$ mのコアシェル型C18カラムでも同様に高速分離が達成されることが示された。

## 8. まとめ

コアシェル型充填剤は核とその周りの表面多孔質層の構造および狭い粒子径分布から全多孔性充填剤の1.5倍程度の理論段数を発揮することができる。つまり2.7 $\mu$ mコアシェル型充填剤はサブ2 $\mu$ m全多孔性充填剤と同じ性能であるが, カラム背圧はサブ2 $\mu$ m全多孔性充填剤の1/2から1/3しかかからない。近年高分離ハイスループット分析用に100MPa以上の耐圧性能を有するUHPLCおよびサブ2 $\mu$ m充填カラムが注目を集め, 研究分野で利用され始めているが, コアシェル型充填剤充填カラムを用いれば, 高価な超高压対応の送液ポンプは必要なく, 耐

圧50MPa程度の従来のHPLCポンプで十分である。また品質保証などの5 $\mu$ m粒子カラムを用いたルーチン分析分野でも, 2.6 $\mu$ mのコアシェル型充填剤充填カラムに変更するだけで現在使用のHPLCでハイスループット分析が可能となる。

## 9. 謝辞

本稿の執筆にあたり, コアシェル型充填剤関連資料および高速分離データを提供していただいたAdvanced Materials Technology の Mr Timothy LangloisとDr Joseph DeStefano, 日本分光株式会社の坊之下雅夫氏に感謝いたします。

## 10. 参考文献

- [1] Kirkland, J. J.; Truszkowski, F. A.; Dilks, C. H.; Engel, G. S. *J. Chromatogr., A* **2000**, 890, 3–13.
- [2] Kirkland, J. J.; Langlois, T. J.; DeStefano, J. J. *Am. Lab.* **2007**, 39, 18–21.
- [3] Desmet, G.; Clicq, D.; Gzil, P. *Anal. Chem.* **2005**, 77 (13), 4058–4070.