

核を持つ多孔質粒子の液体クロマトグラフィー用充填剤としての特徴

クロマニック テクノロジーズ

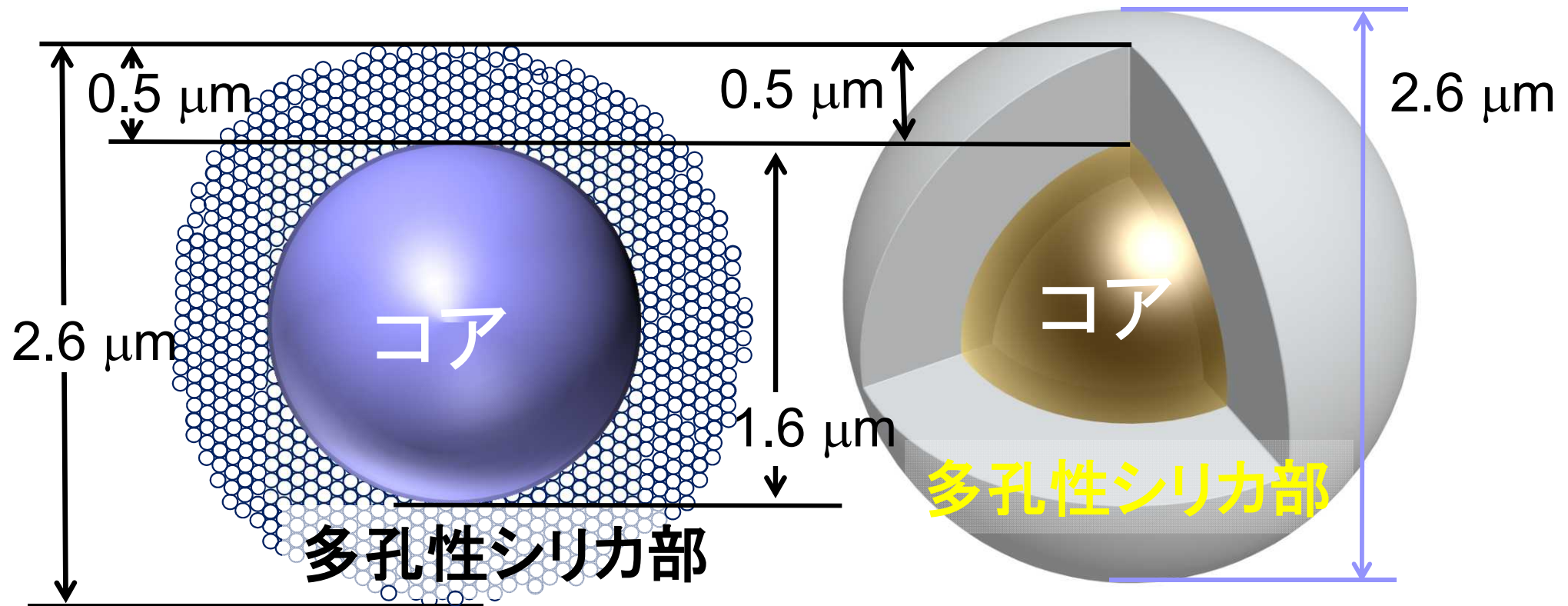
○長江 徳和、塚本 友康

Norikazu Nagae, Tomoyasu Tsukamoto

Email: info@chromanik.co.jp

<http://chromanik.co.jp>

SunShellシリカのコアシェル構造の概略図



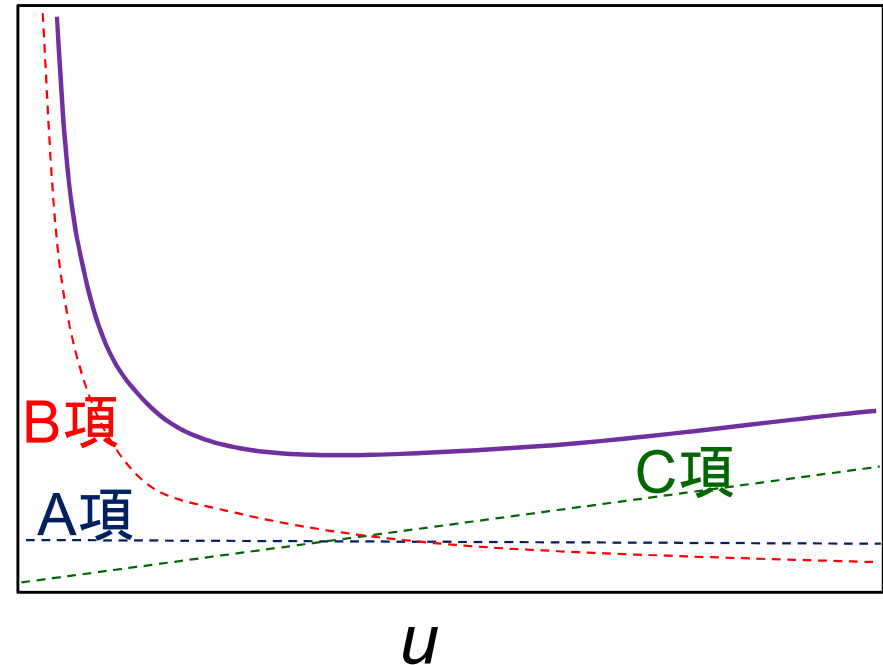
モノレイヤー(単層)多孔質構造

粒子径: $2.6 \mu\text{m}$, コア径: $1.6 \mu\text{m}$, 多孔質層の厚さ: $0.5 \mu\text{m}$
 細孔容積: 0.30 mL/g , 比表面積: $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 細孔径: 9 nm
 多孔性シリカの体積の割合: 77%

Van Deemterの式

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

H



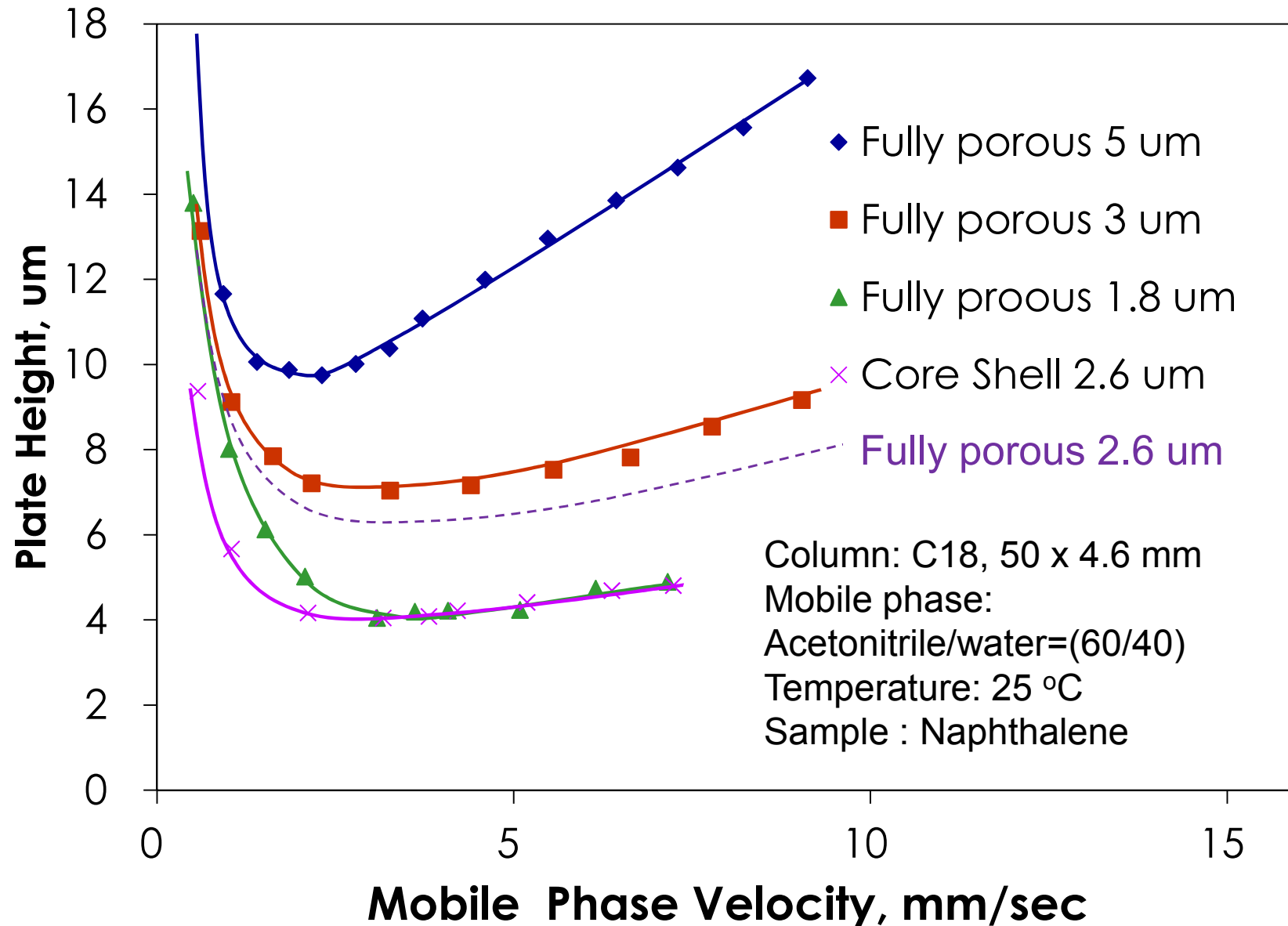
A項 : 多流路拡散、渦巻き拡散 : 粒径を d_p

B項 : カラム軸方向への拡散、アナライトの移動相中の拡散係数を D_m

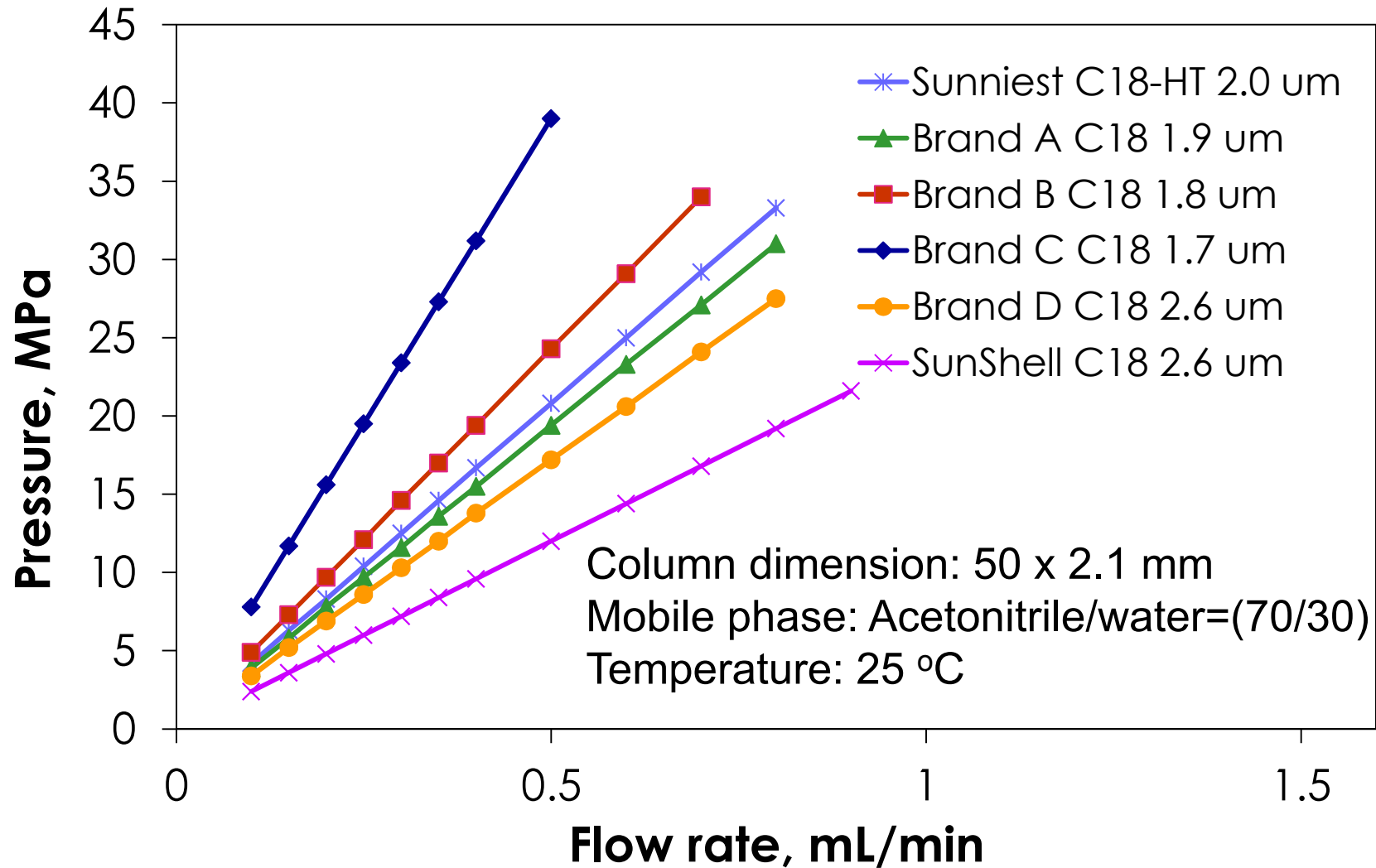
C項 : 物質移動の項 : 固定相-移動相での物質移動、粒子内での
拡散による物質移動に依存

1. F. D. Antia and C. Horvath, *J. Chromatogr.*, 435 (1988) 1-15.

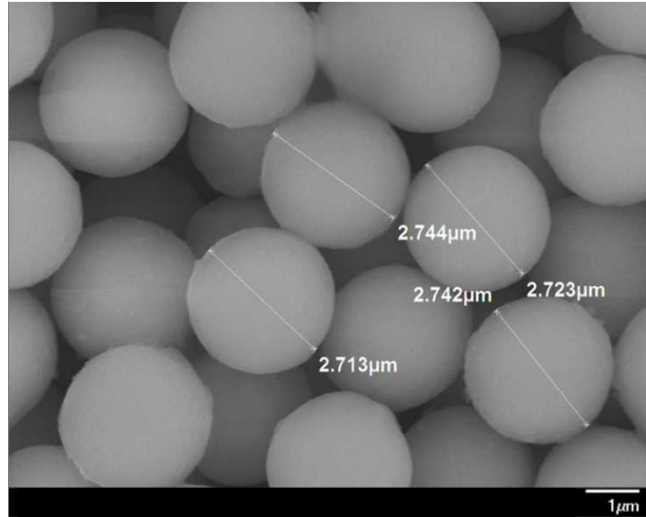
全多孔性とコアシェル型の理論段高さの比較



Sub2 μ mカラムとコアシェル型カラムとの圧力比較

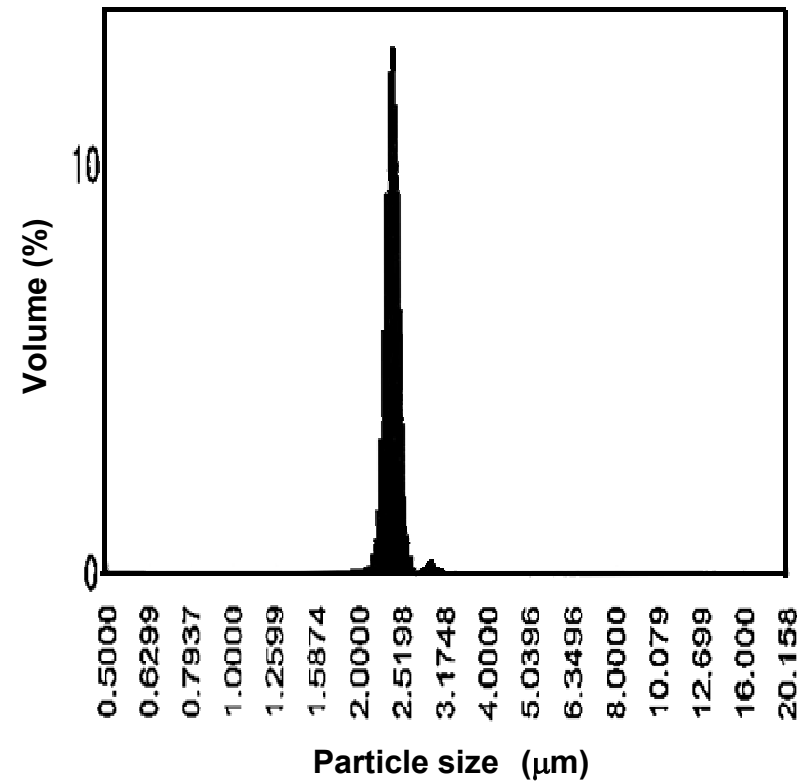
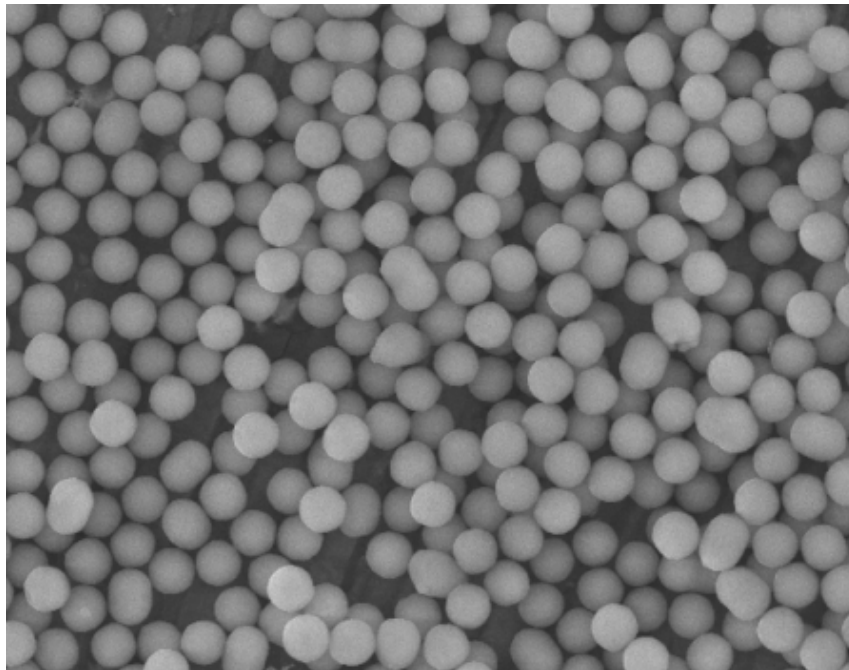


A社コアシェル粒子の粒度分布



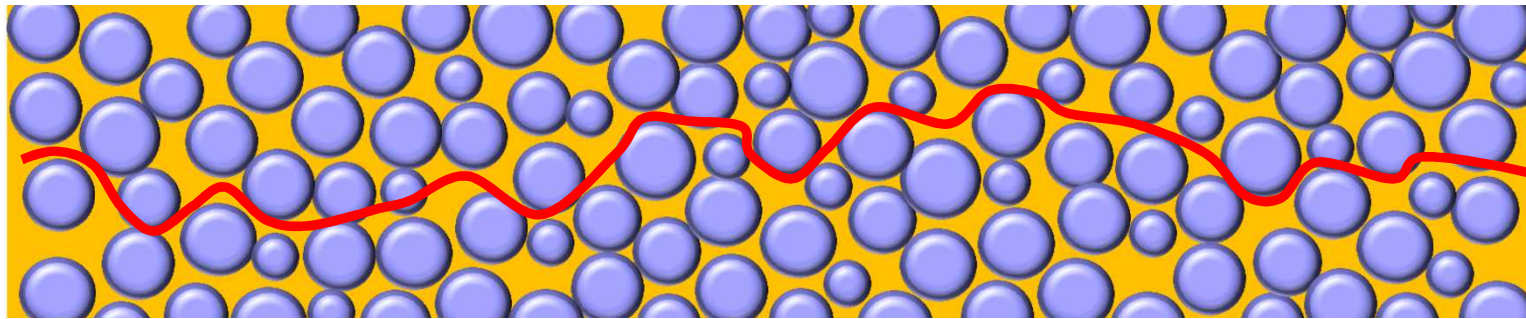
Coulter counter

$$D_{90}/D_{10}=1.12$$

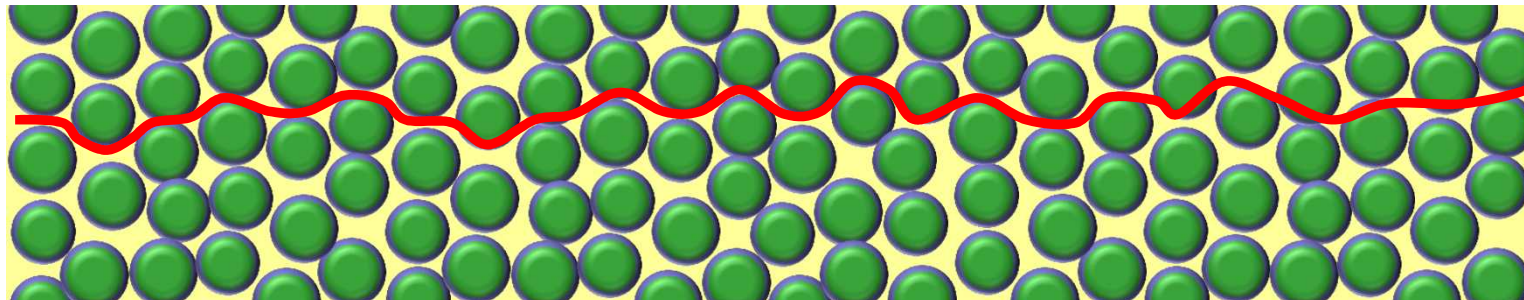


多流路拡散・渦巻き拡散が小さくなる

粒度分布の広い充填剤（一般的な全多孔性シリカ, 粒子間空隙率:35%~40%）



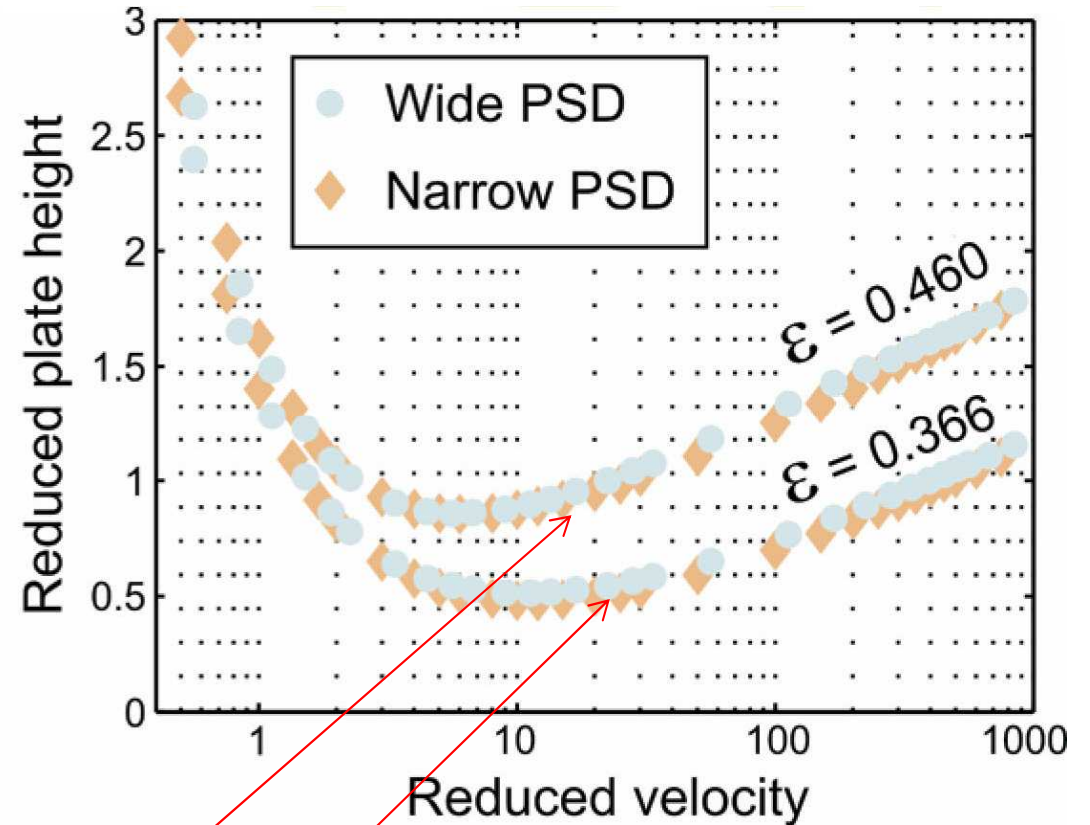
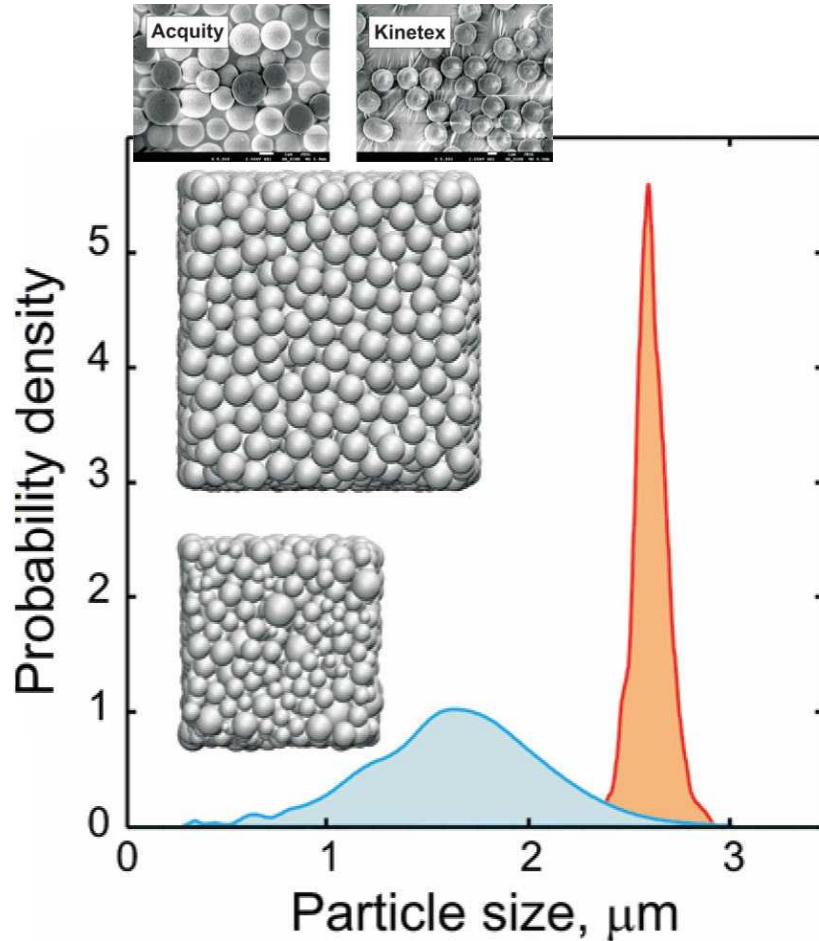
粒度分布の狭充填剤（コアシェルシリカ, 粒子間空隙率:30%~35%）



多流路拡散、渦巻き拡散が小さくなる → Ad_p のAが小さくなる

エディ拡散に対する粒度分布の影響

(多流路拡散, 渦巻き拡散)



コンピュータ上で充填状態を作り出す

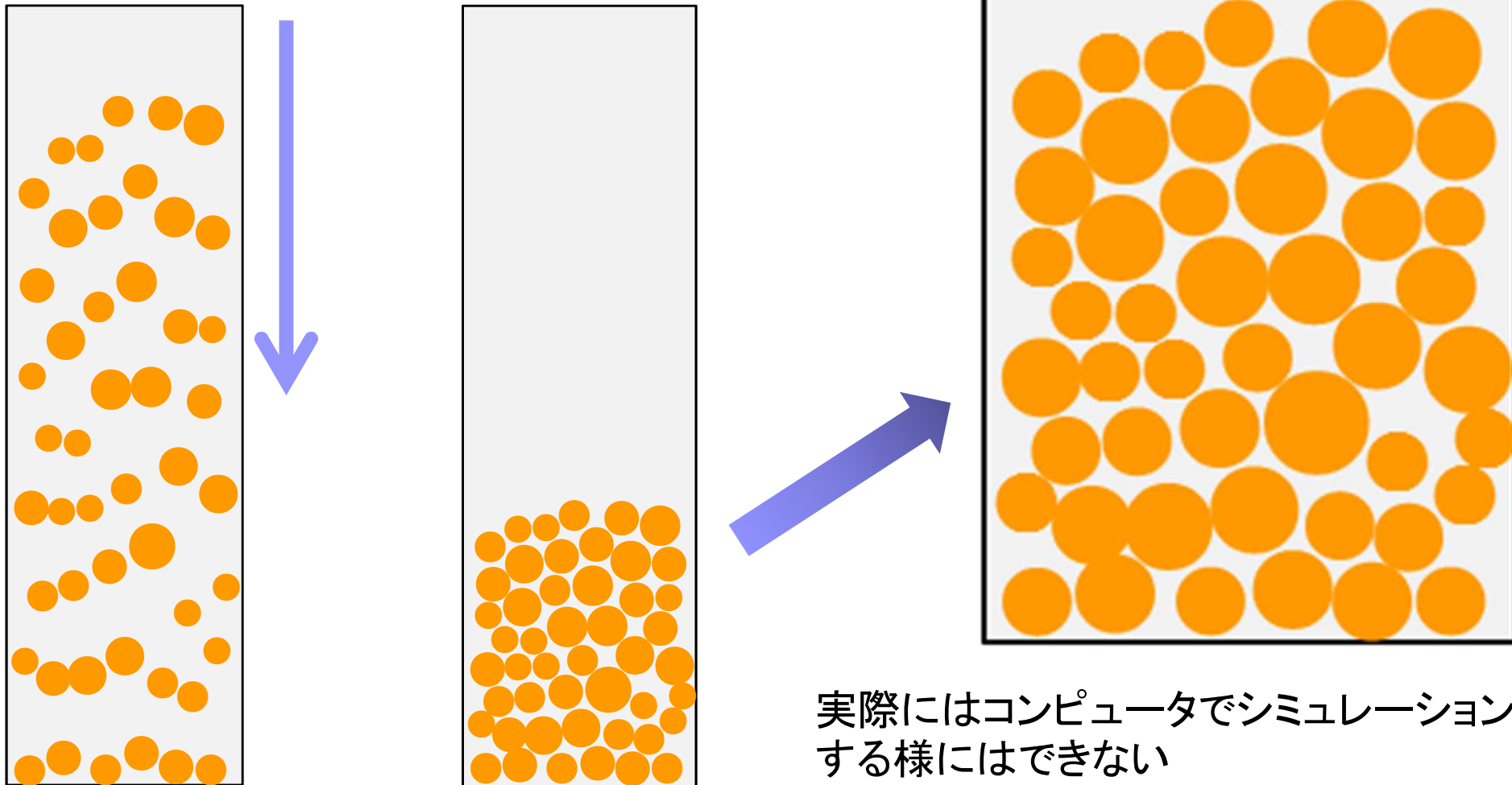
粗く充填

密に充填

粒度分布に関係なく
密な充填状態がエディ拡散を
小さくする

実際の充填

ランダムに粒子は分散
ポンプで加圧して、カラムに充填

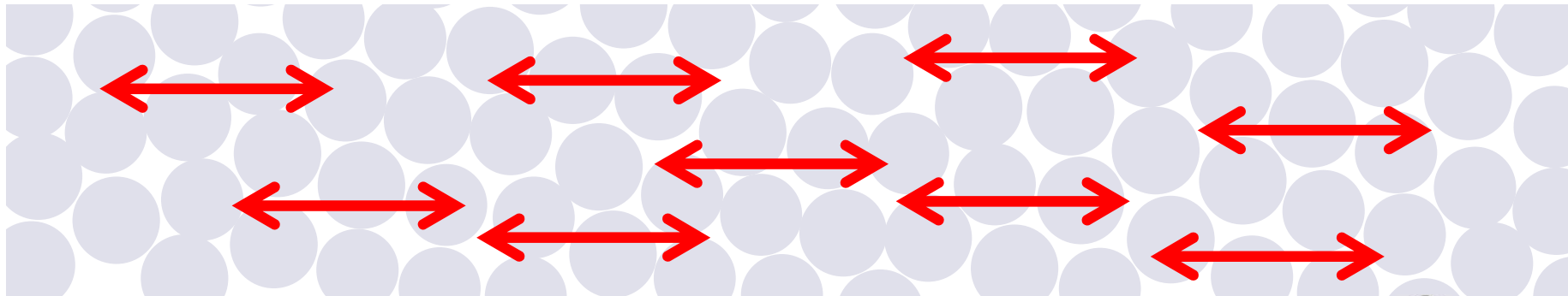


実際にはコンピュータでシミュレーション
する様にはできない

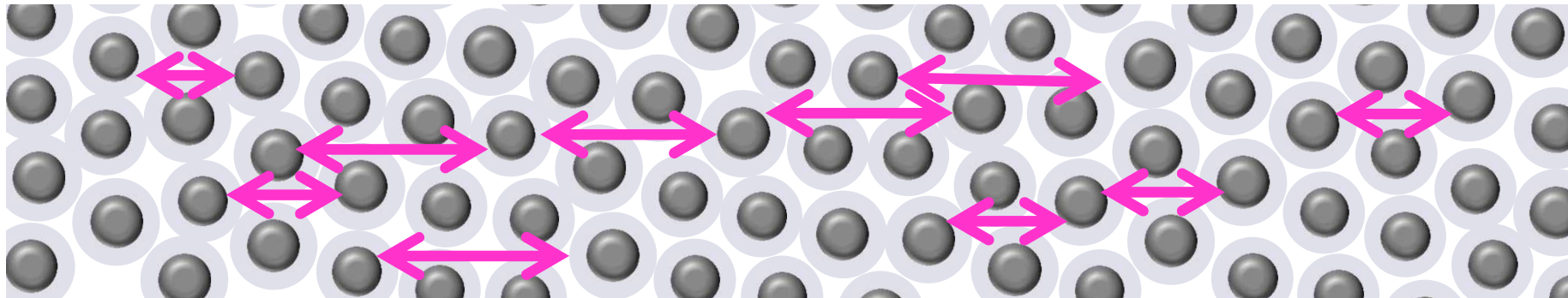
カラム軸方向への拡散の差

全多孔性充填剤

溶質は細孔内も粒子外と同様に拡散する



コアシェルシリカ

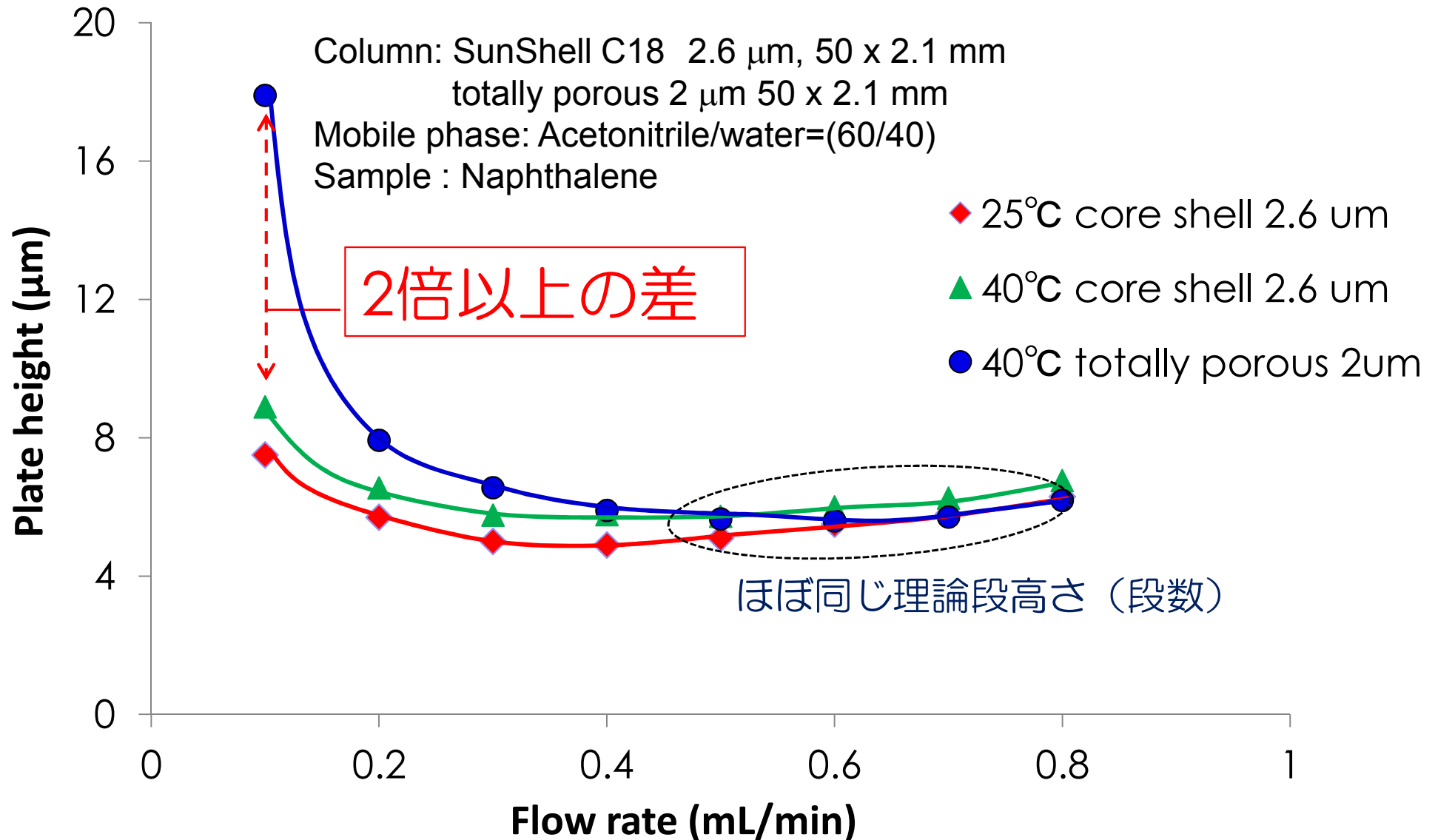


細孔のないコアの存在により、
カラム軸方向の拡散が阻害される

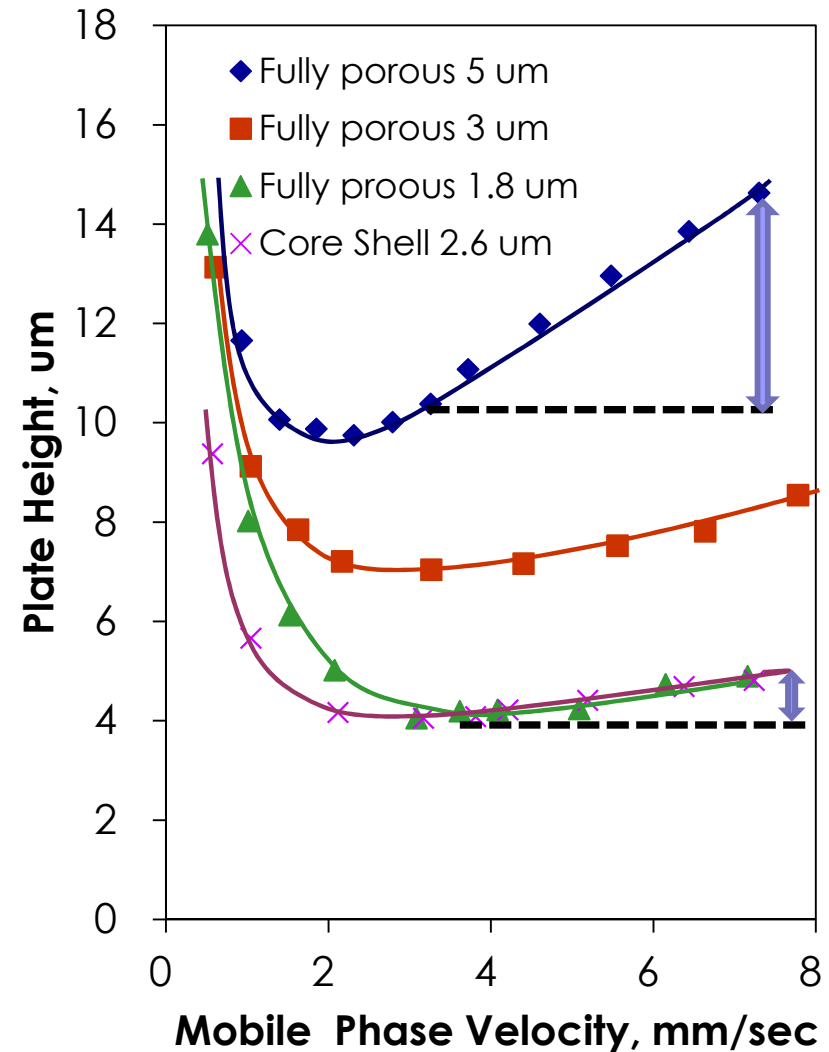
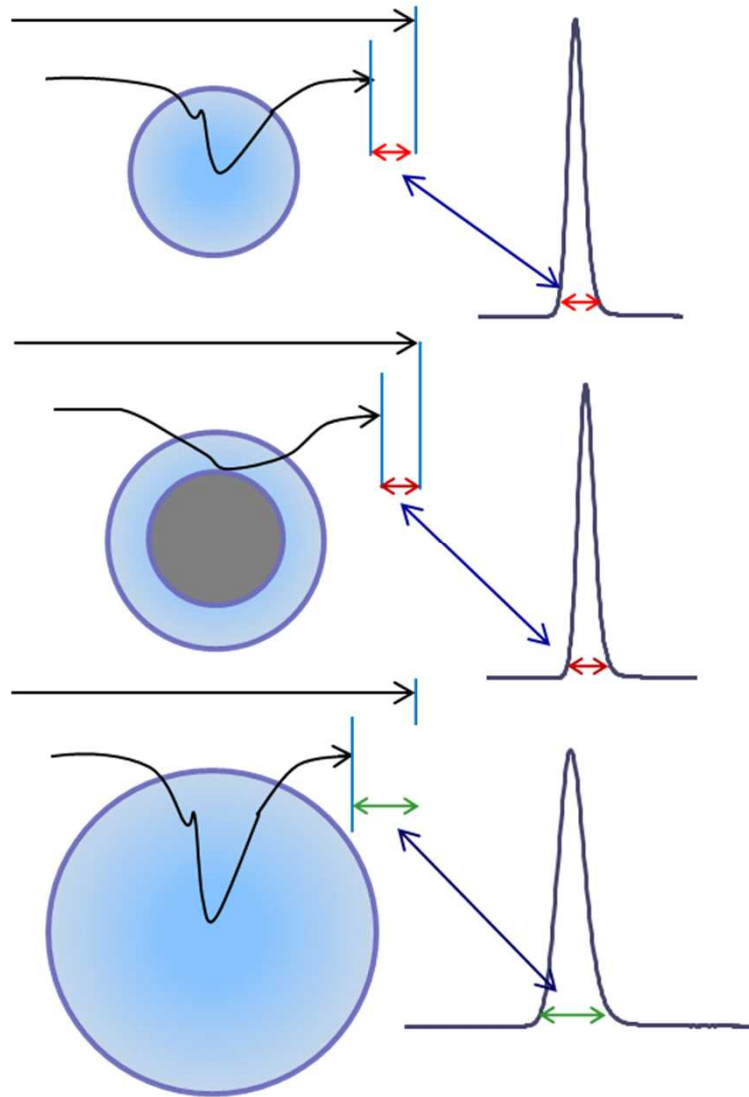


B項が小さくなる

低流速時の理論段高さ



『拡散による物質移動（の遅れ）』はC項 に 関係している



???

もし全多孔性シリカでも粒度分布が揃っていたら

はい Yes

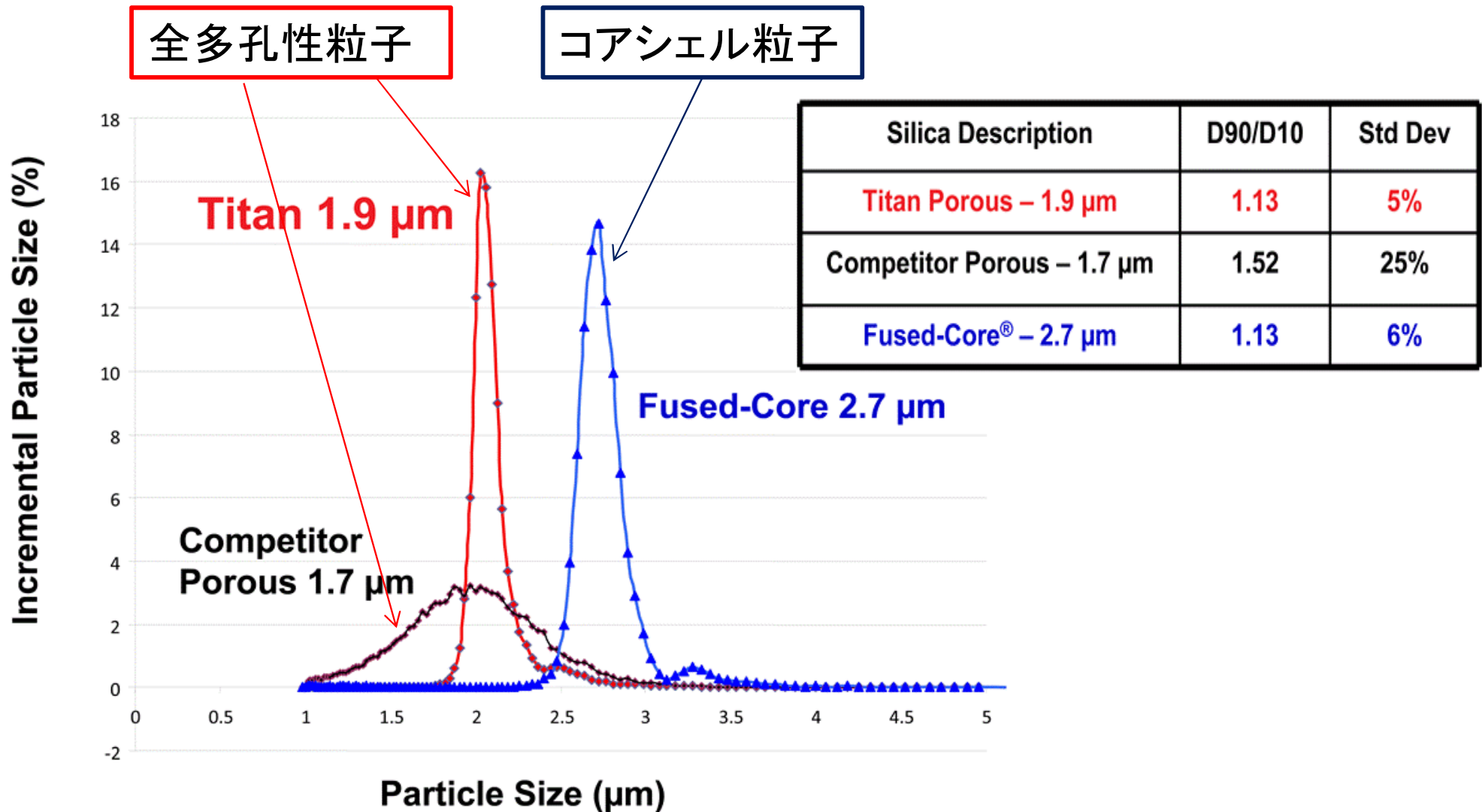
A項が小さくなり、理論段高さは下がるか（段数は上がるか）？

もしコアシェル粒子でも粗く充填したら（充填密度が低い場合には）

はい No

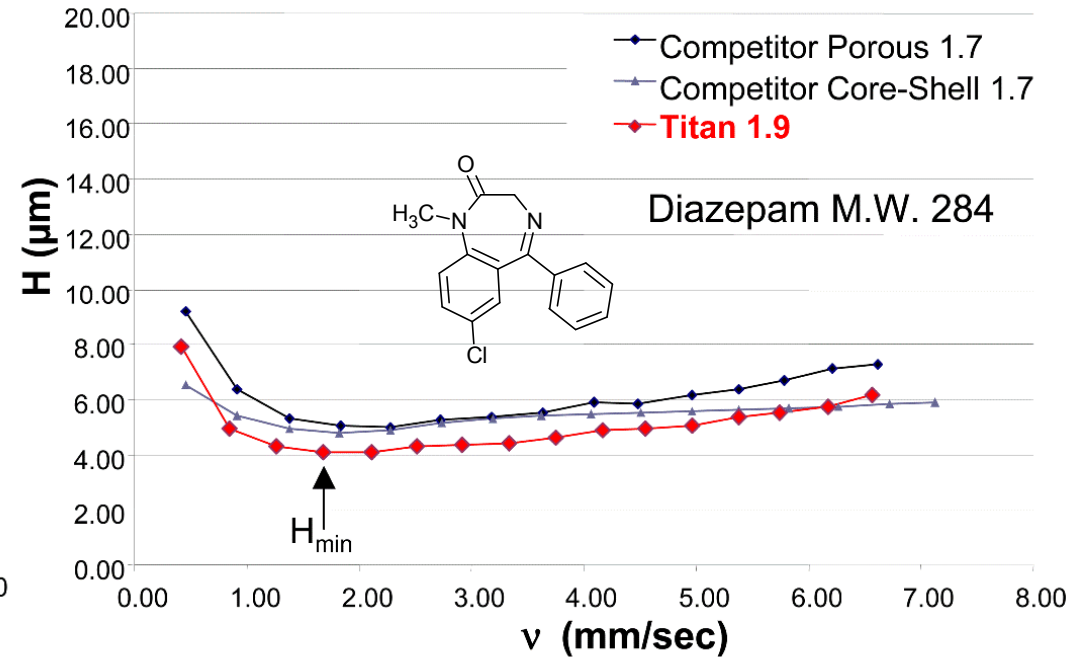
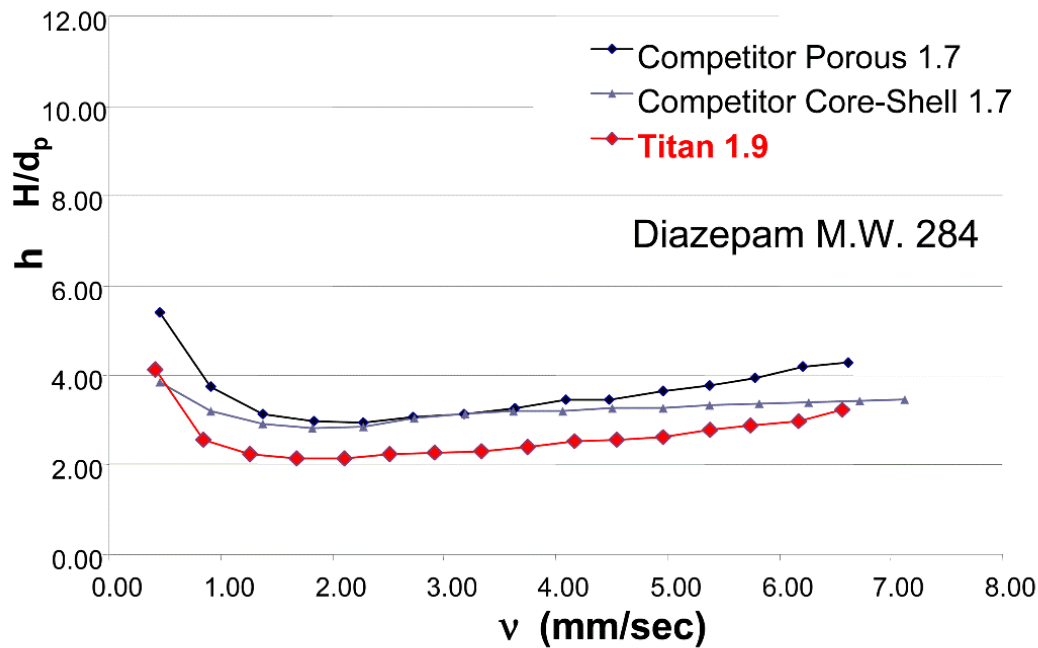
A項が大きくなり、理論段高さは下がらないのか（段数は上がらないのか）？

粒度分布の比較



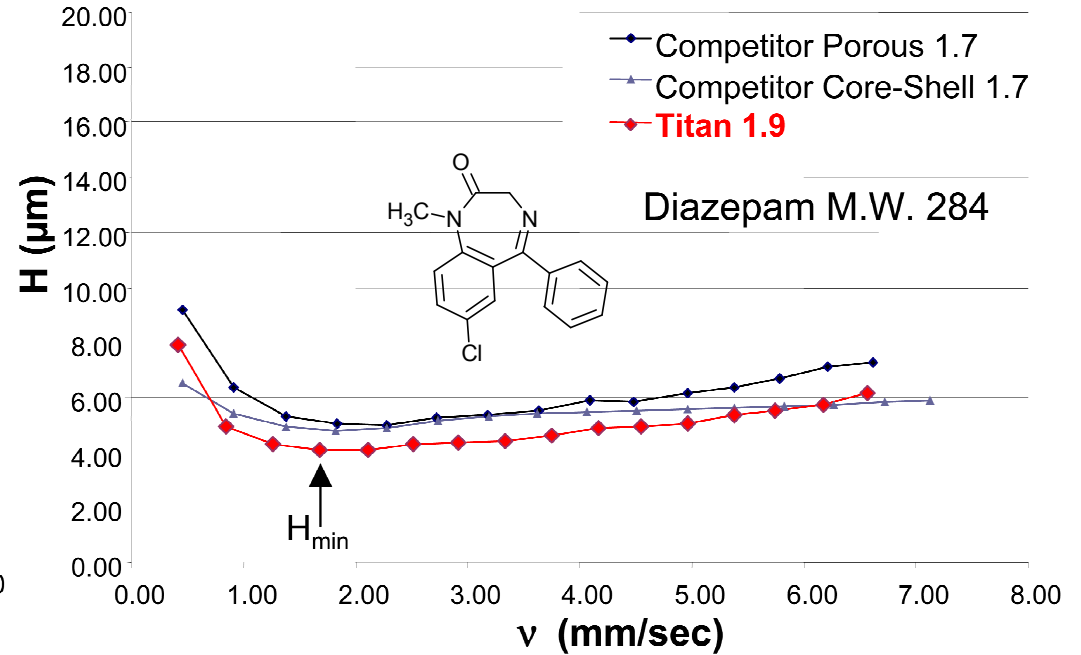
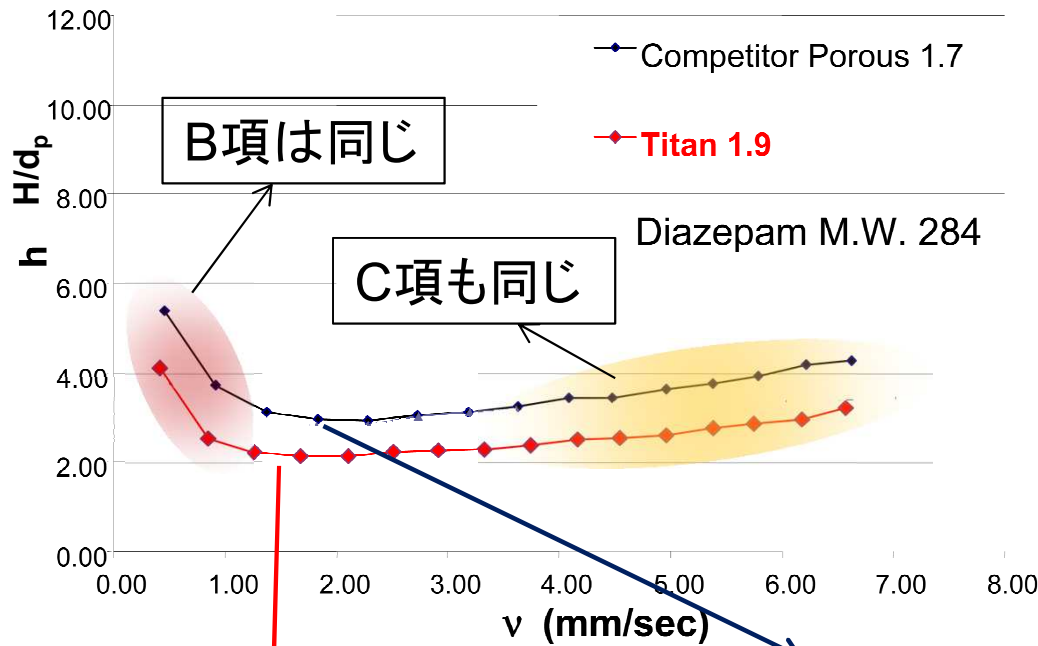
Van Deemter Plot の比較

Columns: C18, 5 cm x 3.0 mm (40:60 acetonitrile:water + 0.1% formic acid, 35 °C)



Van Deemter Plot の比較

Columns: C18, 5 cm x 3.0 mm (40:60 acetonitrile:water + 0.1% formic acid, 35 °C)



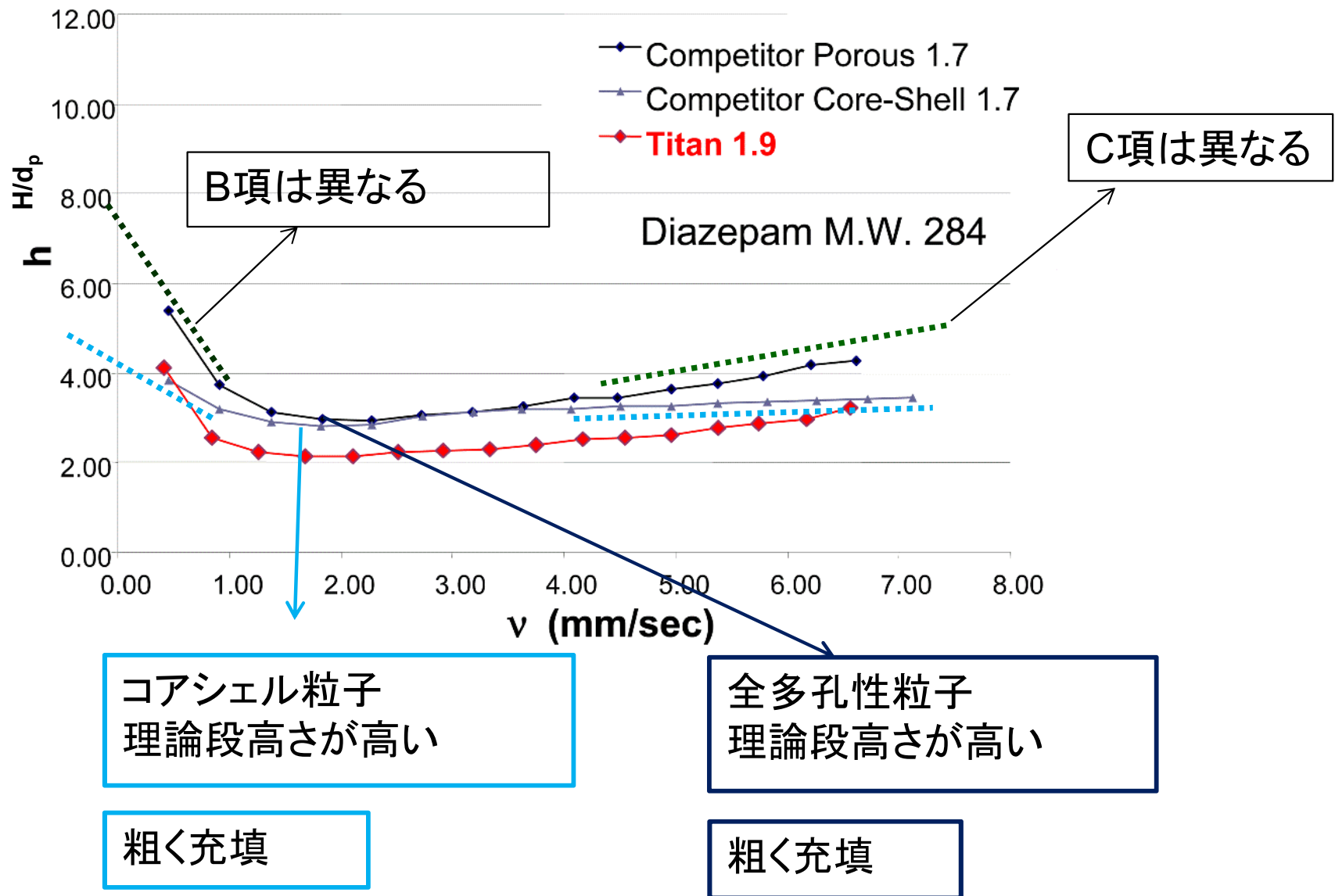
理論段高さが低い

密に充填

理論段高さが高い

粗く充填

Van Deemter Plot の比較



コアシェル構造の利点

Van Deemter の式のA項, B項およびC項が小さくなる

非常に狭い粒度分布の核（フューズドシリカ）が入手できるため、コアシェル粒子は粒度分布が狭く、密な充填が比較的簡単にできる。この密な充填がA項を小さくする

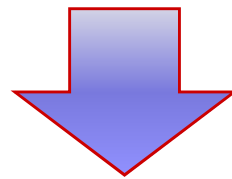
コアが溶質の拡散を妨害し、溶質のカラム軸方向への拡散が抑えられるため、B項が小さくなる

多孔質層が薄く、多孔質内での溶質の拡散距離（移動距離）が短くなるため、C項が小さくなる

コアシェル構造の欠点

コアには分離場としての細孔がない

表面多孔質層の厚みにより変動するが、多孔質層の粒子全体に対する割合は80%から60%であり、保持や試料負荷量が全多孔性に比べ20%から40%減少する



しかし分析用途に限れば、過負荷になるほど試料注入する事は希であり、問題になることは少ない

まとめ

- コアシェル型充填剤は多孔質シリカ内部に核を持っており、この核の粒度分布が狭いため、コアシェル粒子は非常に狭い粒度分布になり、高い充填密度が達成されるため、Van Deemter の式のA項が小さくなる
- また、この核の存在がカラム内での溶質の拡散を妨ぐため、Van Deemter の式のB項が小さくなる
- さらに、核の存在により、核の回りの多孔質シリカ層は薄く、同じ粒子径の全多孔性シリカより多孔質内での物質移動距離が短くなり、Van Deemter の式のC項が小さくなる
- コアシェル型充填剤は全多孔性充填剤の約1.4倍の理論段数が発揮される