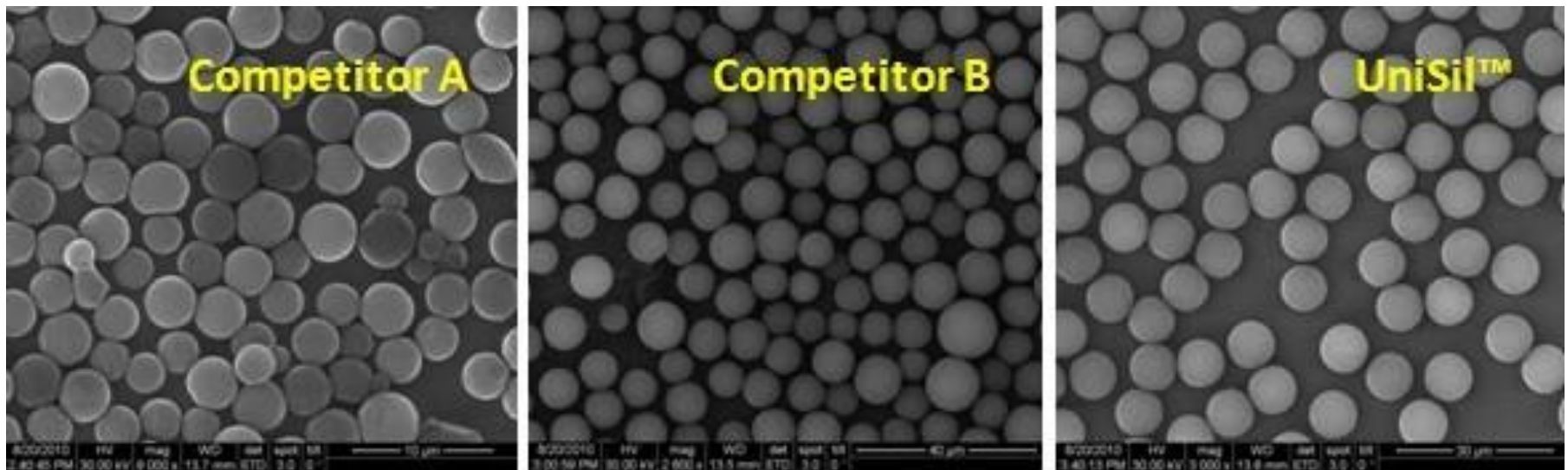


HPLC用単分散シリカのVan Deemter プロットを用いた性能評価

Evaluation of Monodispersion Silica for High Performance
Liquid Chromatography using Van Deemter Plot

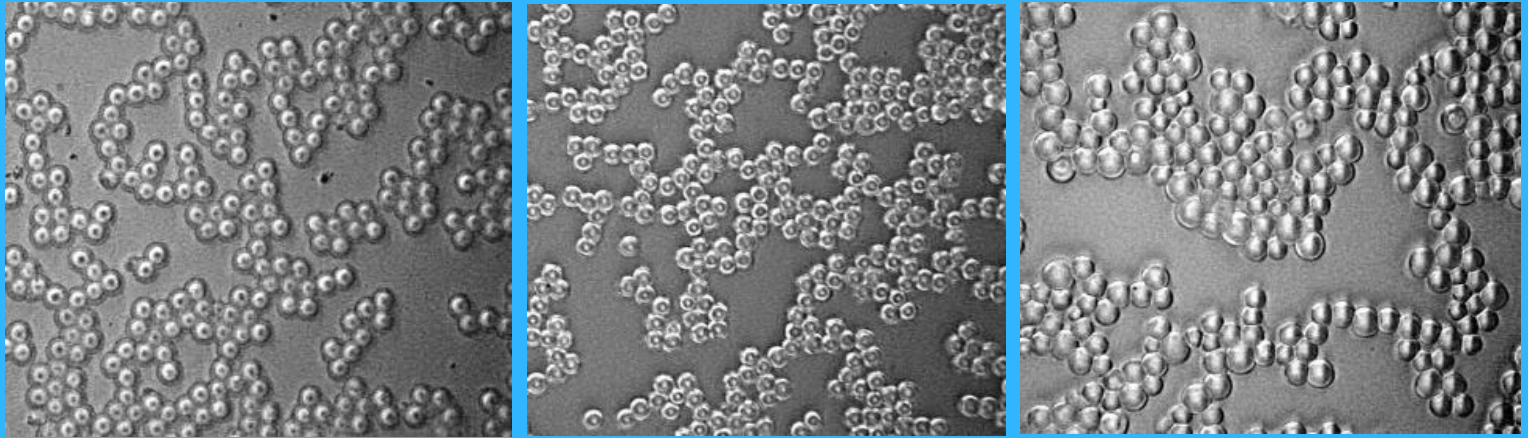
(クロマニックテクノロジーズ) ○長江 徳和, 塚本 友康
email: nagae@chromanik.co.jp

単分散全多孔性シリカ



Nano-Micro Technology Company のwebsiteより引用

使用したシリカの物性比較



シリカ	コアシェルシリカ	単分散全多孔性シリカ	通常の全多孔性シリカ
平均粒子径	2.78 μm	2.81 μm	3.19 μm
分布幅	$D_{90}/D_{10}=1.11$	$D_{90}/D_{10}=1.09$	$D_{90}/D_{10}=1.48$
細孔径	9 nm	10 nm	12 nm

使用したシリカの性能比較

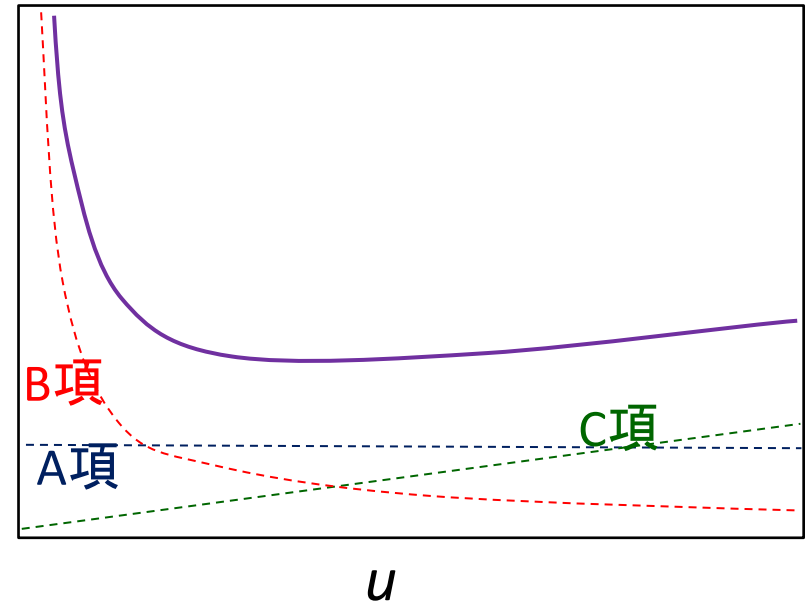
	コアシェルシリカ	単分散全多孔性シリカ	通常の全多孔性シリカ
平均粒子径	2.78 μm	2.81 μm	3.19 μm
分布幅	$D_{90}/D_{10}=1.11$	$D_{90}/D_{10}=1.09$	$D_{90}/D_{10}=1.48$
理論段数 ^a	20,500	16,000	12,200
理論段高さ(H)	4.88 μm	6.25 μm 16% up	8.20 μm
還元理論段高さ ($h=H/d$)	1.75	2.22	2.57
保持時間(ブチルベンゼン)	7.8 min	9.6 min	9.8 min

a: カラム, C18処理 100 x 2.1 mm; 移動相, アセトニトリル・水 (60:40); 流速, 0.3 mL/min; カラム温度, 25°C; 試料, ブチルベンゼン

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

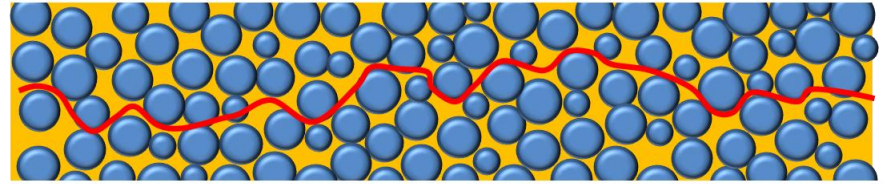
B項 : カラム軸方向への拡散、アナライトの移動相中の拡散係数を D_m

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

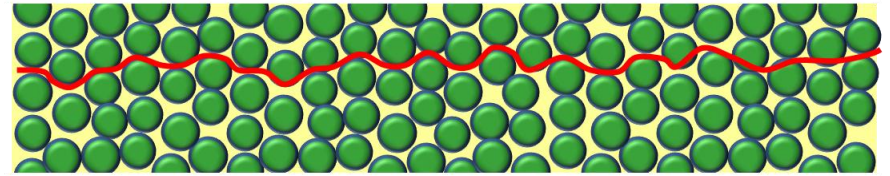
1. F. D. Antia and C. Horvath, *J. Chromatogr.*, 435 (1988) 1-15.

Van Deemterの式

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%)



粒度分布の狭い充填剤 (コアシェルシリカ, 粒子間空隙率: 30%~35%)



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

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

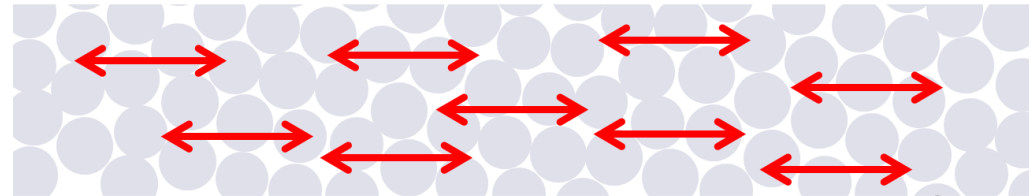
u

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

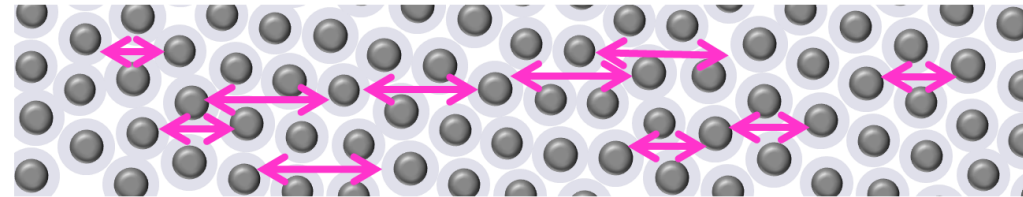
Van Deemterの式

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



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

A項 : 多流路拡散、渦巻き拡散 : 粒径を d_p

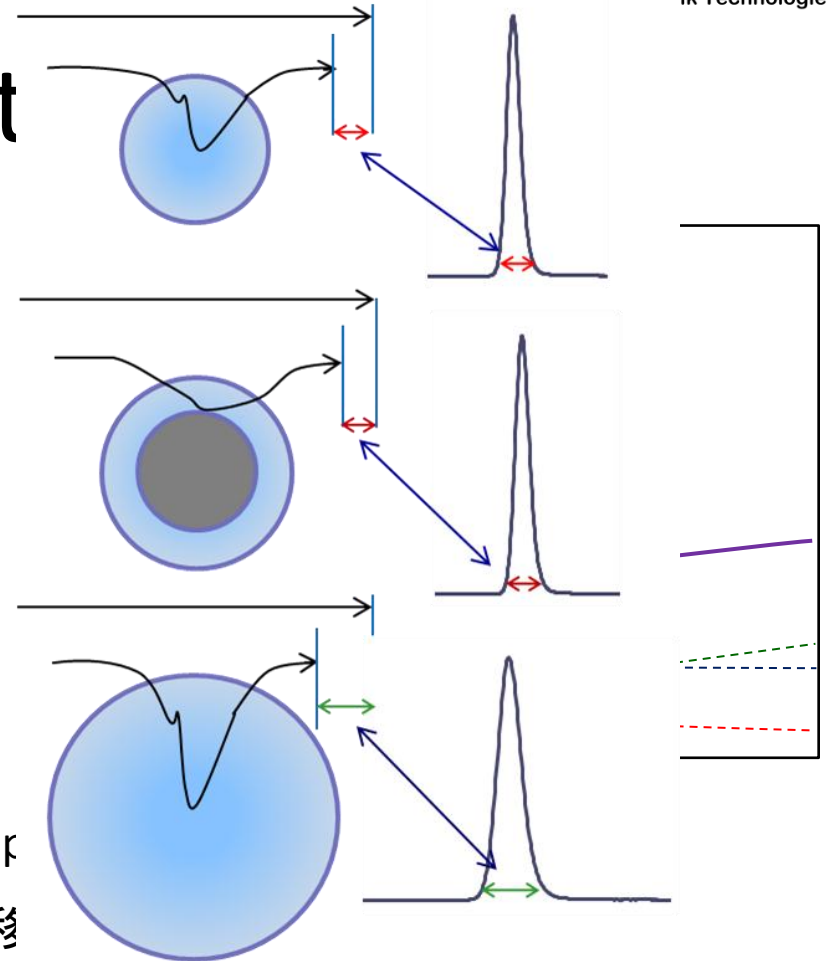
B項 : カラム軸方向への拡散、アナライトの移動相中の拡散係数を D_m

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

u

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

Van Deemt



H

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

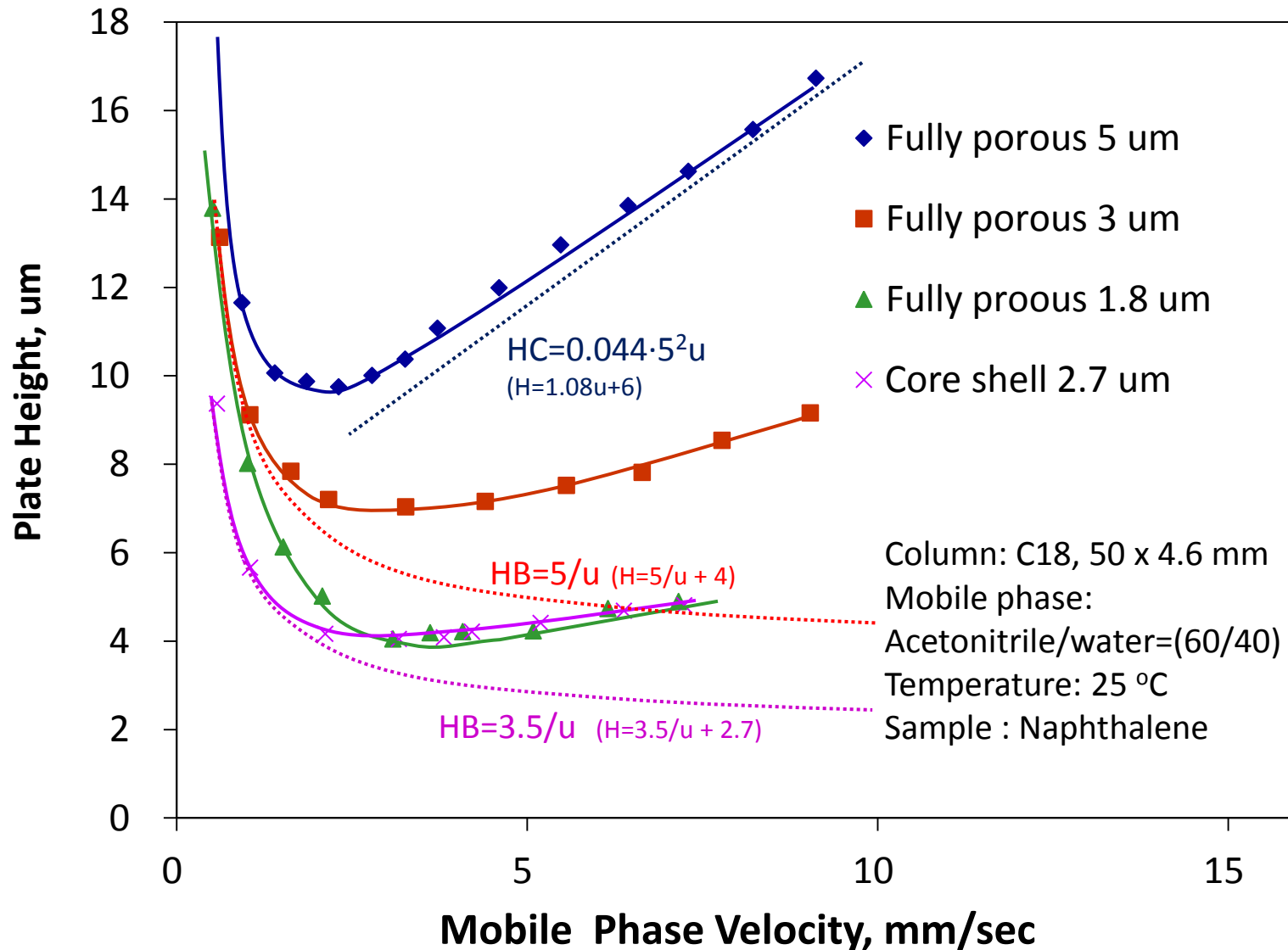
A項 : 多流路拡散、渦巻き拡散 : 粒径を d_p

B項 : カラム軸方向への拡散、アナライトの移

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.

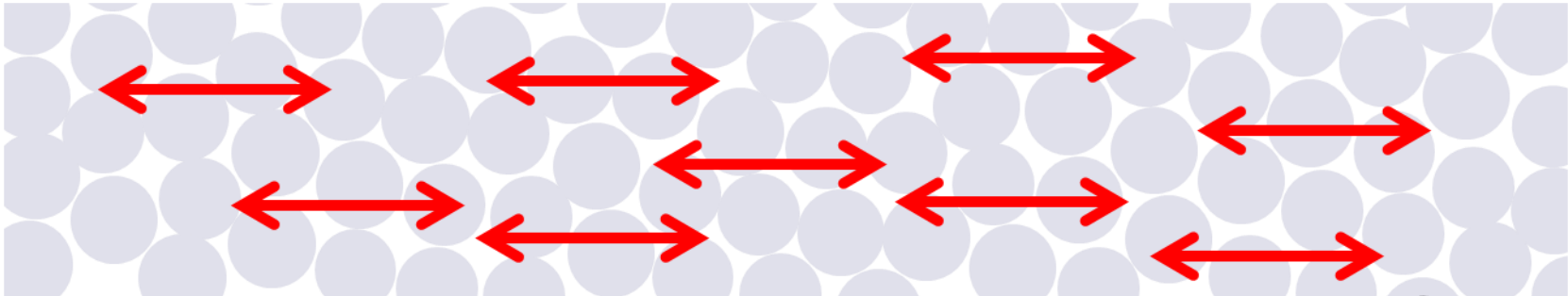
Van Deemter Plotの比較



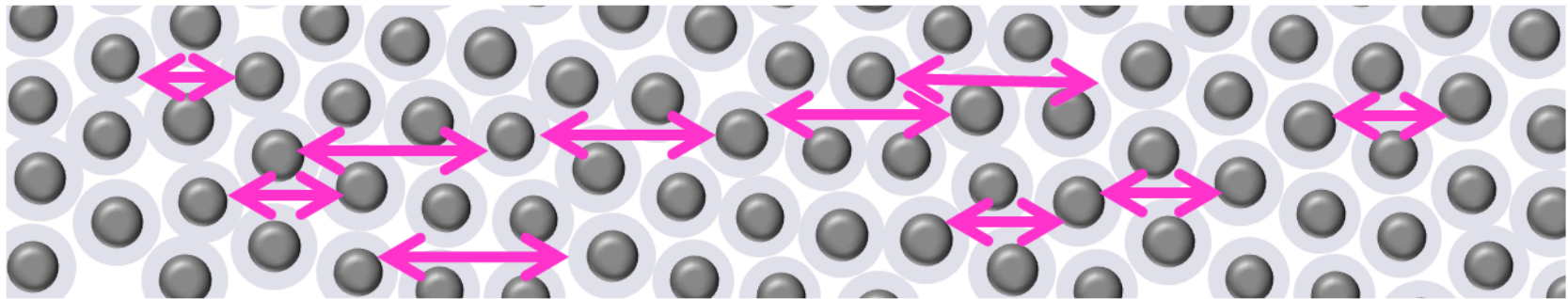
カラム軸方向への拡散の差1

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



面積で30%がコア

細孔のないコアの存在『面積で30%』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(70%)

Van Deemterの式のパラメータ

1) コアシエルと全多孔性シリカの B/D_m の比を7/10と仮定する。

2) 全多孔性の $B \cdot D_m$ を5と、また、コアシエルの $B \cdot D_m$ を3.5と仮定する。

3) 粒度分布が狭くなるとA項の係数Aは小さくなり、同じ分布であれば係数Aは同じ値になる。

4) C項は粒子径の2乗に比例する。

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

5) 全多孔性シリカの C/D_m を0.044と仮定する。また、 $1.8 \mu\text{m}$ の全多孔性シリカと $2.7 \mu\text{m}$ のコアシエルシリカの Cd^2/D_m 値は同じと仮定する。

6) 実験値のVandemterプロットと上記4)と5)の仮定値からA項の係数Aを1.33 ($D_{90}/d_{10}=1.48$)と1.00 ($D_{90}/d_{10}=1.1$)とする

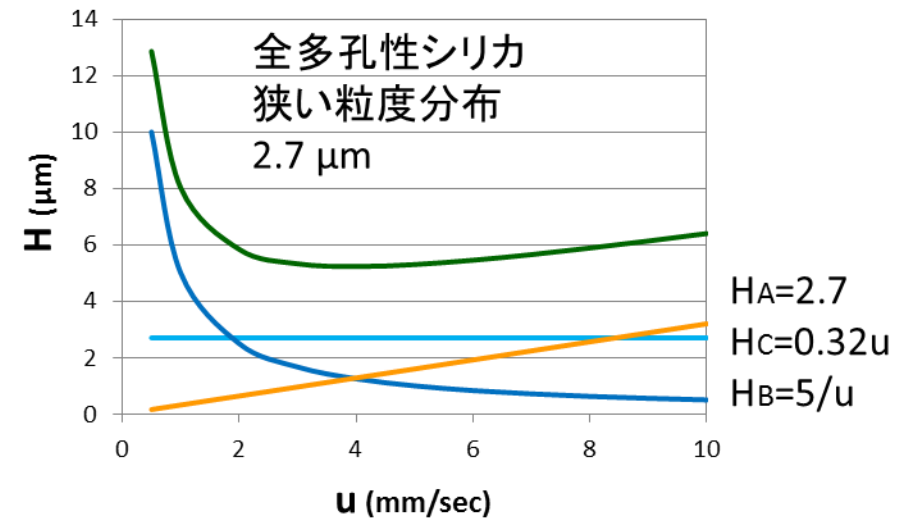
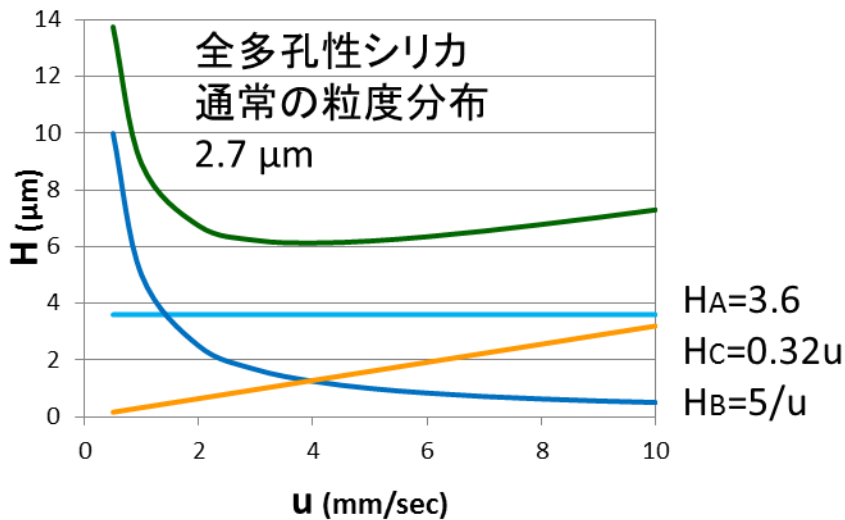
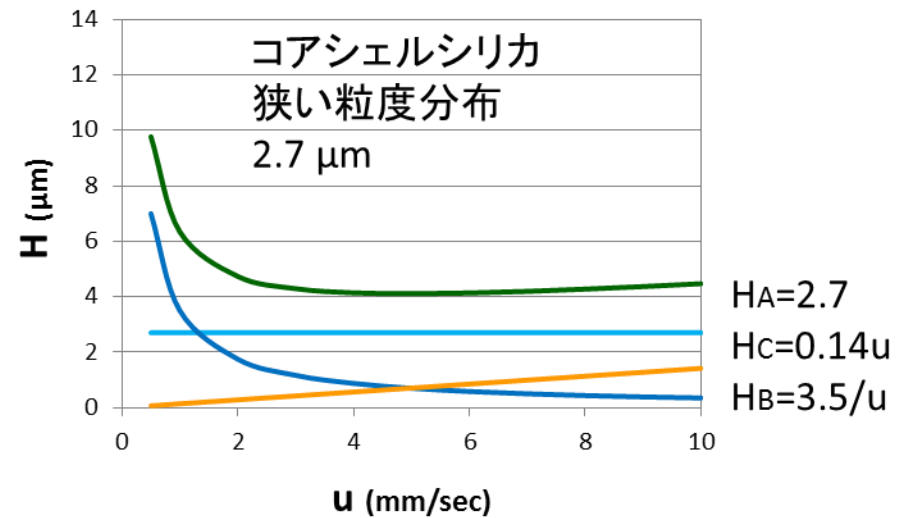
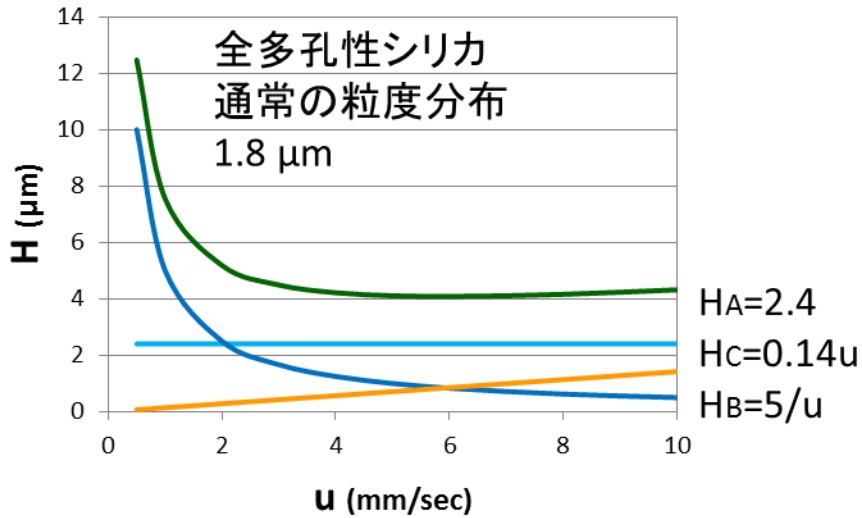
各シリカのパラメーター

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

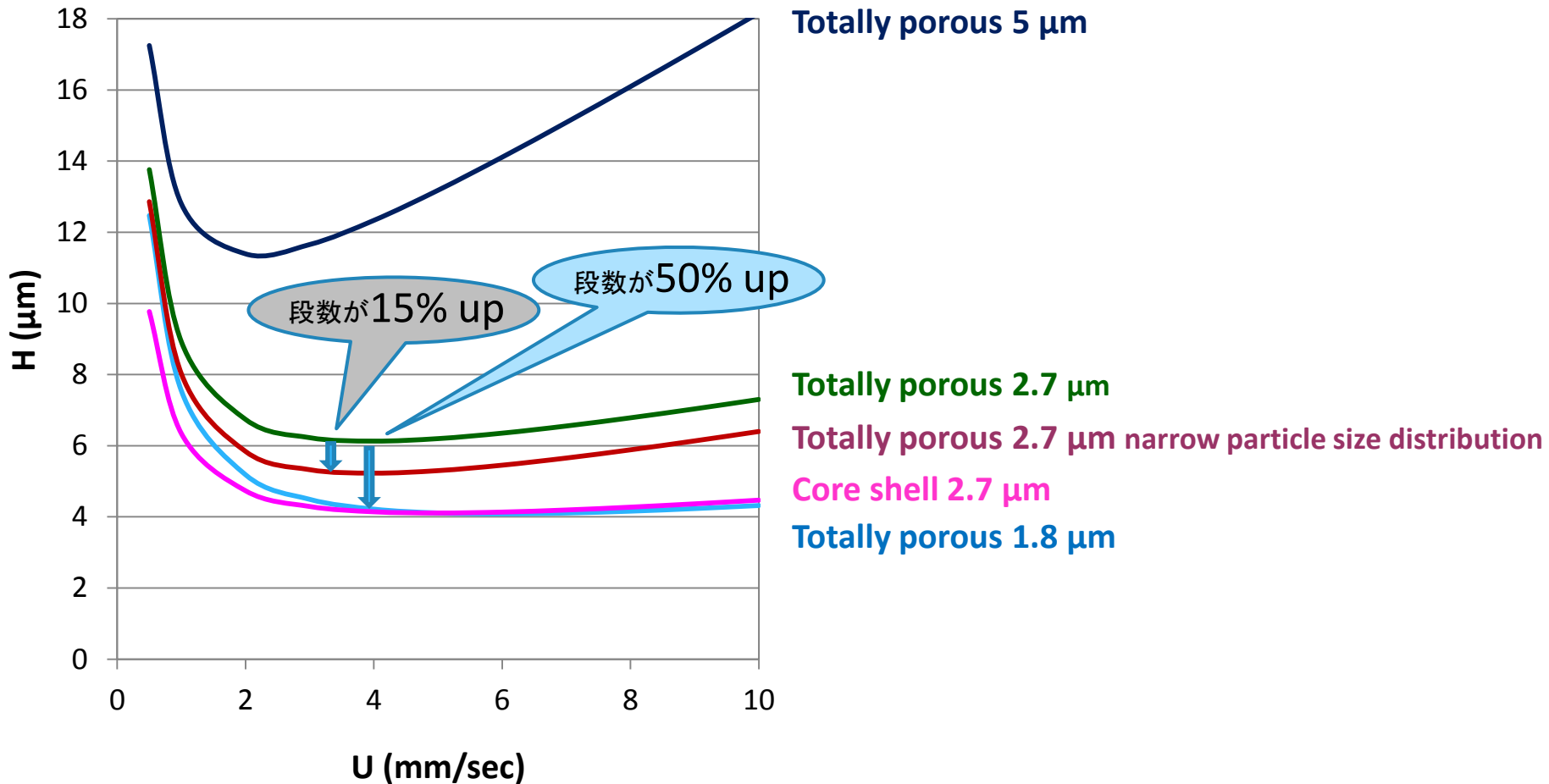
Particle	A·dp	B·Dm	(C/Dm)·dp ²
全多孔性シリカ 通常の粒度分布 1.8 μm	1.33x1.8=2.4 (Conventional distribution)	5 (Totally porous)	0.044x1.8 ² =0.14
コアシェルシリカ 狭い粒度分布 2.7 μm	1.00x2.7=2.7 (Narrow distribution)	3.5 (Core shell)	0.14 same as 1.8 um particle (Core shell)
全多孔性シリカ 狭い粒度分布 2.7 μm	1.00x2.7=2.7 (Narrow distribution)	5 (Totally porous)	0.044x2.7 ² =0.32
全多孔性シリカ 通常の粒度分布 2.7 μm	1.33x2.7=3.6 (Conventional distribution)	5 (Totally porous)	0.044x2.7 ² =0.32

Van Deemter プロット

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

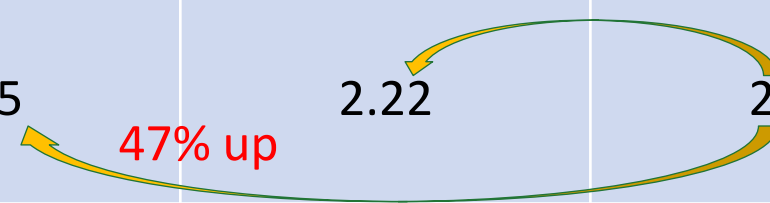


Van Deemter プロット



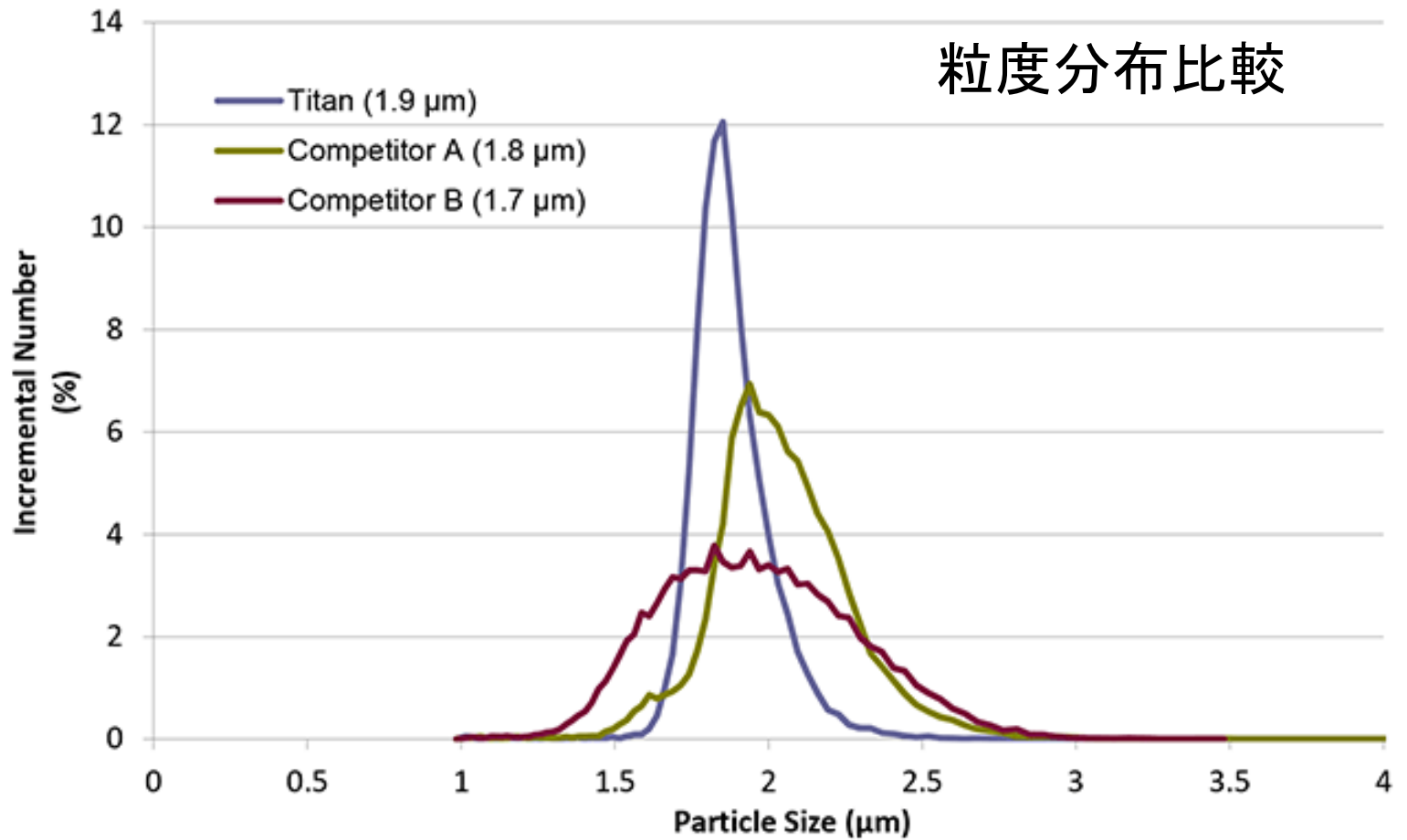
使用したシリカの性能比較

	コアシェルシリカ	単分散全多孔性シリカ	通常の全多孔性シリカ
平均粒子径	2.78 μm	2.81 μm	3.19 μm
分布比	$D_{90}/D_{10}=1.11$	$D_{90}/D_{10}=1.09$	$D_{90}/D_{10}=1.48$
理論段数 ^a	20,500	16,000	12,200
理論段高さ(H)	4.88 μm	6.25 μm	8.20 μm
理論段高さ(h=H/d)	1.75	2.22	2.57
保持時間(ブチルベンゼン)	7.8 min	9.6 min	9.8 min



a: カラム, C18処理 100 x 2.1 mm; 移動相, アセトニトリル・水 (60:40); 流速, 0.3 mL/min; カラム温度, 25°C; 試料, ブチルベンゼン

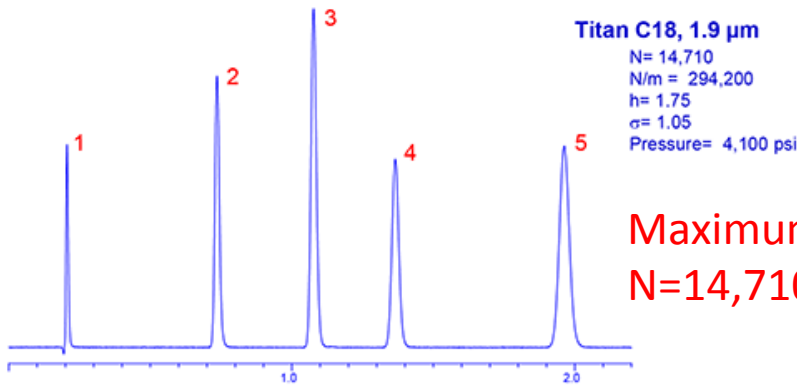
市販されている単分散シリカC18



Reference

<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/hplc/columns/titan.html>

市販されている単分散シリカC18

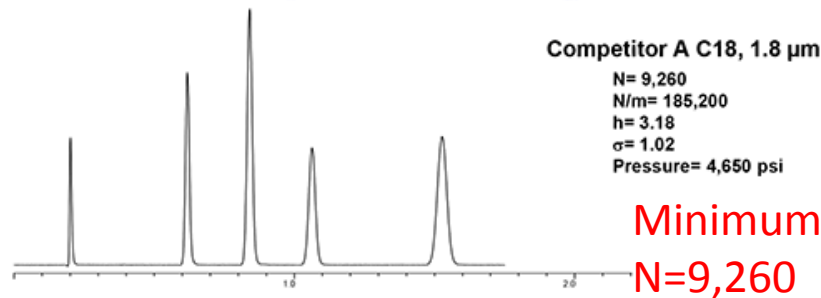


Maximumに近い?
 N=14,710

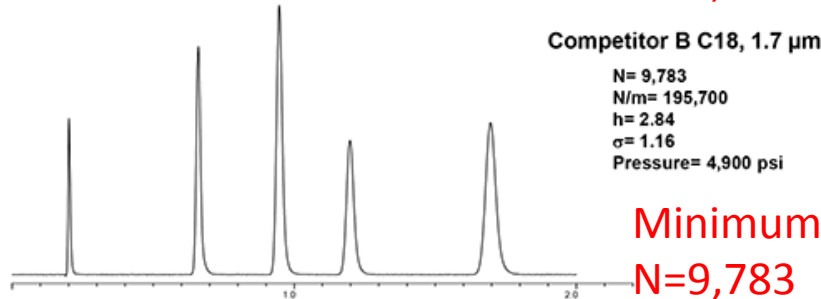
Conditions

column: 5 cm x 3.0 mm I.D.
mobile phase: 60% acetonitrile
flow rate: 0.9 mL/min
temp.: 35 ° C
det.: 254 nm

1. Uracil
2. Diazepam
3. Toluene
4. Naphthalene
5. Biphenyl



Minimumに近い?
 N=9,260



Minimumに近い?
 N=9,783

通常は12,000段から13,000段?

そうであれば14,710段は約18%アップ

Reference

<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/hplc/columns/titan.html>

まとめ

1. 単分散全多孔性シリカはコアシェルシリカと同様に狭い粒度分布であった。
2. カラムの段数の測定結果と理論値は、いくつかの仮定値が含まれるが、ほぼ一致した。
3. 狭い粒度分布はVan Deemter の式のA項を25%減少させ、通常の粒度分布の充填剤の係数Aは1.33であるのに対し、狭い粒度分布の充填剤の係数Aは1.00となった。その結果カラムの段数は15%から16%増加した。
4. コアシェルシリカC18はVan Deemterの式のA項だけでなく、B項およびC項も減少するため、カラムの段数は約50%増加した。

ご静聴ありがとうございました

