

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) による 分子量測定精度への測定条件の影響

山 崎 浩 行
坂 根 建 一
中 村 孝 司

Effect of Operating Conditions on Measurement Accuracy in Size Exclusion Chromatography (SEC)

Hiroyuki YAMASAKI
Kenichi SAKANE
Koji NAKAMURA

Size exclusion chromatography (SEC) has been employed widely as a means of determining the molecular weight and molecular weight distribution of polymers. The accuracy of molecular weight determination in SEC is affected by measurement conditions such as sample concentration, injection volume of sample, and measurement temperature. Based on the results from the round robin tests performed several times, the factors affecting on the molecular weight determination have been specified. The packing materials for the column used for the round robin test were obtained by mixing several kinds of packing materials of different pore size distribution in order to make the calibration curves straight. When polymers are analyzed on the present column, distortion may sometimes be observed on the chromatograms depending on the test samples. Such distortion seems to arise from the inflection point of calibration curves caused by mixing packing materials of different pore size distribution. In order to solve this, TSKgel MultiporeH_{XL}-M has been developed and commercialized, which possesses a broad distribution of particle pore sizes and gives more straight calibration curves as compared with conventional packing materials. The measurement conditions on TSKgel MultiporeH_{XL}-M have been optimized and the accuracy of molecular weight determination of polymers has been checked against polymer samples from ten laboratories, which has resulted in considerable improvement of both RSD of M_n and M_w of measured polymers over those obtained by conventional columns.

1. はじめに

高分子の物性は、高分子の分子量、分子量分布に依存することが良く知られており¹⁾、種々の方法で平均分子量の測定がなされている。それらの中で、SECは、

分子量、分子量分布が比較的簡便に測定できるため広く普及してきた²⁾。SECは、試料と充填剤との間に相互作用が無い状態で充填剤の細孔を利用して分子サイズにより試料分子を分離する手法である³⁾。SECによる分子量の測定は、標準ポリマーを用いて較正曲線を

作成し、測定した試料の溶出容量から、分子量を求めることができるが、種々の測定条件の影響を受ける⁴⁾。また、同一測定施設においては、良好な再現性が得られるが、異なる測定施設間では、同一試料の各種平均分子量の測定値が異なるため、ラウンドロビンテストが実施され、SECにおける分子量測定値に影響を与える因子が検討された。その結果として、測定カラム、校正曲線用標準ポリマー、測定条件、データの解析条件を統一することにより施設間で求まる平均分子量の相対標準偏差 (RSD) が改善されることが報告されている^{5)~11)}。

ラウンドロビンテストで用いられたミックスカラム¹⁰⁾は、細孔分布の異なる数種類の充填剤を混合しているため、混合した充填剤の排除限界分子量付近で校正曲線に変曲点が生じ、ポリマー測定時、Fig. 1に示すようなクロマトグラムに歪みが観察され、正確な分子量分布が反映されない。一方、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mは、単一粒子内に幅広い細孔径分布を持ち、校正曲線の直線性に優れた充填剤^{12), 13)}であり、一種類の充填剤で広い分子量分画範囲を有していることから、クロマトグラムに歪みが生ずること無く測定を行うこ

← Inflections of the chromatograms

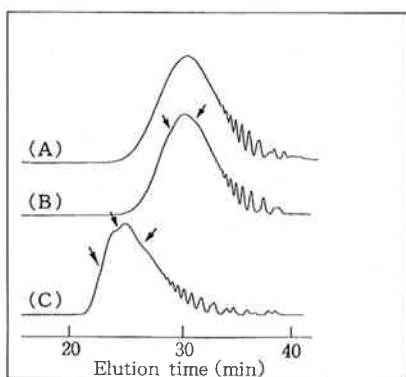


Fig. 1 Chromatograms of epoxyresin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and conventional columns.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
(B) TSKgel GMH_{HR}-M
(C) TSKgel G4000H_{XL}+G3000H_{XL}+G2500H_{XL}+G2000H_{XL}

Column size : 7.8mmID×30cm×4

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Epoxyresin(Epikote 1009)

とができる。また、校正曲線への測定流速依存性及び測定温度依存性が小さく、測定応用範囲が広いことも報告されている¹²⁾。

今回、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと、このカラムを用いてMpを決定した校正曲線用標準ポリスチレンとを組み合わせて分子量測定を行うことにより施設間における分子量測定精度が向上すると考え、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mでの分子量測定条件の最適化と施設間の測定精度について検討を行ったので報告する。

2. 実験

〔1〕 試料及び試料調製方法

分子量測定用ポリマーには、市販のポリスチレン SRM706 (以下PS SRM706とする)、ポリスチレン SRM705 (以下PS SRM705とする) (National Institute of Standards and Technology製)、ポリブタジエン (以下PBとする)、ポリカーボネート (以下PCとする)、ポリメチルメタクリレート (以下PMMAとする) (Scientific Polymer Products製) を用いた。市販の各ポリマーを秤量後、PS SRM706、PS SRM705及びPMMAは、メチルエチルケトン (MEK) (特級) 20mlに、PB、PCは、クロロホルム (特級) 20mlに20時間室温放置溶解し、2.5mlを褐色瓶 (内容量13.5ml) に入れ、減圧乾燥により溶媒を除去した。測定に際しては、測定溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) を任意の濃度になるように加え、室温にて24時間以上静置溶解して使用した。

校正曲線用標準ポリスチレン (以下標準Ps.とする) は、F-128 (MW109万) からA-500 (MW593) までの12種類をA、Bの2組に分け、各標準Ps.が各2mg/mlになるようにMEKで溶解し、6種類の標準Ps.各1ml及びMEK4mlを加え全量を10mlにする。2.5mlを褐色瓶 (内容量13.5ml) に入れ、減圧乾燥により溶媒を除去した。測定に際しては、測定溶媒であるTHFを任意の濃度になるように加え、室温にて24時間以上静置溶解して使用した。標準Ps.のピークトップ分子量 (Mp) のキャラクタリゼーションを行うための校正曲線は、市販の標準ポリスチレン (Ps.) 19種類 (東ソー製11種類、PL製8種類) のMpを用いて作成した。Mpの表示のされていないPs. (東ソー製) は、次式によりMpを算出した。

$$M_p = M_w / (M_w / M_n)^{1/2} \quad (1)$$

〔2〕 測定条件

標準Ps.のキャラクタリゼーション及び各種ポリマー

の分子量測定は、測定装置としてHLC-8120GPC (東ソー製) を使用し、分析カラムとしてTSKgel MultiporeH_{XL}-M (7.8mmI.D.×30cm) (東ソー製) を用いた。その他測定条件は、溶離液THF、流速1.0ml/min、注入量100 μ l、測定温度40 $^{\circ}$ C、検出器RIを基本条件として必要に応じて各パラメータの変更を行った。また、各種検討での分子量測定は、1試料3回測定して3回の平均値を用いた。

各施設における分子量測定精度の検討は、配布したPS SRM706 (試料濃度0.86mg/ml)、PS SRM705 (試料濃度0.3mg/ml)、PC (試料濃度0.625mg/ml)、PB (試料濃度1.21mg/ml)、PMMA (試料濃度1.24mg/ml) を測定試料とした。分析カラムは、TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2本とした。校正曲線は、標準Ps.-A及びBを配布し、校正曲線の近似式を1次式と指定した。また、測定装置以外の測定条件が同じとなるように測定温度40 $^{\circ}$ C、試料注入量100 μ lに指定して分子量測定を行った。また、分子量計算でのベースラインの引き方については、特に指定は行わなかった。

3. 結果及び考察

[1] 標準Ps.のキャラクタリゼーション

溶液中のポリマー濃度が高くなると近接した分子が互いに反発し溶液中での分子サイズが小さくなるため、SECでは溶出容量が増加する。分子量100万以下の標準Ps.における溶出容量への濃度の影響について試料濃度0.002%~0.1%の範囲で検討を行った結果を

Table 1 に示す。分子量2万以下の標準Ps.では、0.002%~0.1%の濃度範囲で溶出容量の変化が認められないが、分子量3万以上では、0.05%以上の試料濃度で溶出容量の遅れが認められた。溶出容量への濃度依存性は、分子量が高くなるほど低濃度領域(0.01%以上)より顕著に認められ、分子量100万の標準Ps.では、最大1.6%の溶出容量が増加した。このことから、標準Ps.のキャラクタリゼーションに用いるPs.及び標準Ps.の濃度は、溶出容量が変化しない試料濃度0.005%を用いた。標準Ps.A及びBのMpを測定した結果、6回測定における各標準Ps.のMpのC.V.値が、0.36~0.78%の範囲と良好な再現性を示すことから、6回測定の平均値を各標準Ps.のMpとした。

Table 2 に各標準Ps.のMpを示す。

[2] 測定条件の影響

2-1 各種ポリマーにおける濃度の影響

標準Ps.同様、測定するポリマーも試料濃度により溶出容量が変化することが考えられる。各種ポリマーを用いて試料濃度の影響を調べた結果をFig. 2 に示す。ポリマーの種類により若干異なるが、ポリマー濃度が、0.1~0.25%以上で徐々に溶出容量が増加し、試料濃度0.0125%と0.625%を比較してピークトップの分子量が最大18.6~43.4%小さく算出され、一般的に用いられる0.1~0.2%の試料濃度でも、0~8.2%小さい値であった。また、平均分子量Mnについては、試料濃度0.0125%と0.172%を比較して6.9~44.5%大きくなり、Mwは、1.9~19.8%小さい値となった。PBにつ

Table 1 The effect of sample concentration on the elution volume

Ps. (Mp)	Elution volume [ml]					
	0.002%	0.005%	0.01%	0.02%	0.05%	0.10%
1.13E+06	10.27	10.27	10.29	10.30	10.38	10.44
7.24E+05	10.81	10.81	10.82	10.84	10.87	10.95
4.31E+05	11.45	11.46	11.47	11.47	11.53	11.76
1.93E+05	12.42	12.43	12.43	12.44	12.46	12.48
9.54E+04	13.28	13.27	13.28	13.28	13.30	13.30
3.90E+04	14.35	14.35	14.35	14.35	14.36	14.38
1.86E+04	15.24	15.24	15.25	15.24	15.25	15.25
1.09E+04	15.89	15.90	15.90	15.90	15.90	15.91
6.36E+03	16.55	16.54	16.55	16.55	16.56	15.56
2.66E+03	17.60	17.61	17.61	17.61	17.61	17.61
1.02E+03	18.72	18.73	18.73	18.72	18.71	18.71
4.74E+02	19.77	19.77	19.78	19.78	19.78	19.78
2.66E+02	20.67	20.66	20.65	20.64	20.64	20.64

Table 2 Mp of Polystyrene standards for calibration curve

No.	Ps.Std.A		Ps.Std.B	
	Ps.Std.	Mp	Ps.Std.	Mp
1	F-128	1.13E+06	F-80	7.24E+05
2	F-40	4.31E+05	F-20	1.93E+05
3	F-10	9.54E+04	F-4	3.90E+04
4	F-2	1.86E+04	F-1	1.09E+04
5	A-5000	6.36E+03	A-2500	2.66E+03
6	A-1000	1.02E+03	A-500	—*)

*) separates to oligomerpeak

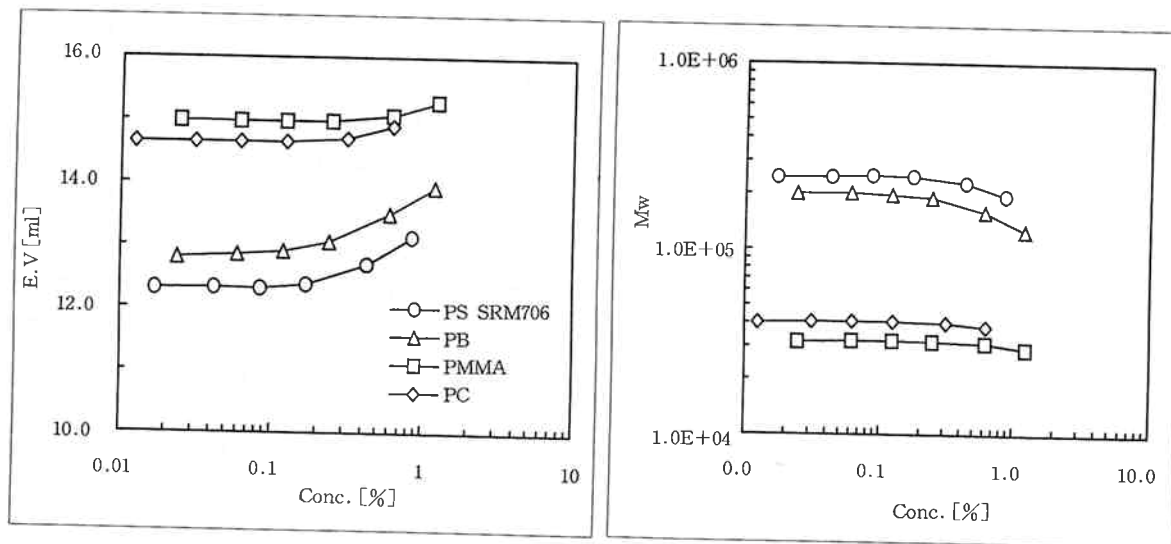


Fig. 2 The effect of sample concentration on elution volume and Mw.

ConditionsColumn : TSKgel MultiporeH_{XL}-M × 2

Column size : 7.8mm I.D. × 30cm × 2

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Inj. Volume : 100 μl

Temp. : 40°C

いては、0.1%以下の低濃度領域においても溶出容量が変化した。

2-2 試料注入量の影響

標準Ps.を用い試料注入量の較正曲線への影響について調べた結果をTable 3に示す。各注入量において試料の絶対量が同じになるように試料濃度を変更して検討を行った。試料注入量の増加により標準Ps.の溶出容量は増加するが、試料注入量50~500 μlの範囲では、1次の近似式による較正曲線の傾き、切片及び標準Ps.測定値に対する相関係数は、ほとんど変化しなかった。TSKgel MultiporeH_{XL}-Mは、注入量20 μl以上で注入量の増加による広がり影響で分離能

(PS F-10/PS F-2)が低下することが報告されている。PS SRM706での試料注入量の溶出容量および分子量への影響について検討した結果をFig. 3に示す。ポリマーにおいても標準Ps.同様注入量により溶出容量が変化した。較正曲線測定時と同じ注入量でポリマーの測定を行うことにより、注入量の分子量への影響は、M_nで各平均分子量の平均値に対して-50%~1.31%変動し、M_wで-7.1%~6.9%変動した。しかしながら、注入量の増加による平均分子量の増減に一定の傾向は認められなかった。

2-3 測定温度の影響

分子量の測定温度の影響をTable 4に示す。今回用い

Table 3 The effect of injection volume on the calibration curve

Inj. volume	Slope	Intercept	r ²
50	-0.3548	9.6662	0.9996
100	-0.3555	9.6869	1.0000
200	-0.3562	9.7119	0.9999
300	-0.3582	9.7577	0.9999
500	-0.3593	9.7913	0.9999
Ave (113000-266)	-0.3568	9.7228	0.9999
RSD%	0.53	0.53	0.014
Ave (113000-1000)	-0.3614	9.7832	1.0000
RSD%	0.25	0.23	0.001

r : coefficient of correlation

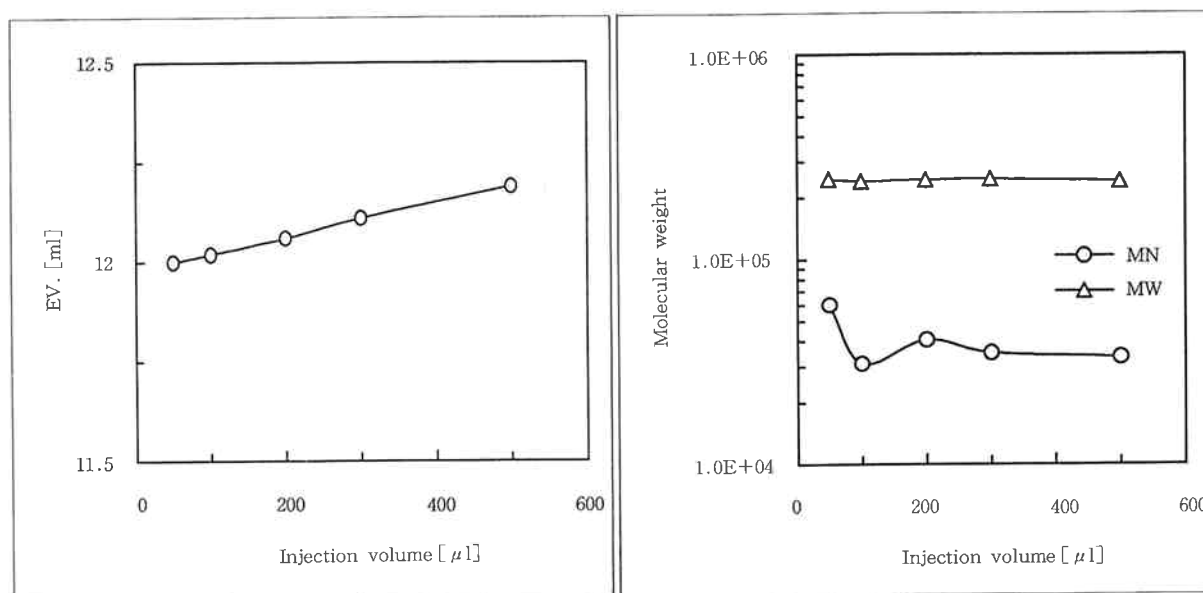


Fig. 3 The effect of injection volume on elution volume and molecular weight.

Conditions

Column : TSKgel MultiporeH_{XL}-M× 2
 Column size : 7.8mm I.D. × 30cm × 2
 Eluent : THF
 Flow rate : 1.0ml/min
 Temp. : 40°C
 Sample : Polystyrene SRM706

Table 4 The effect of the measurement temperature on Mn and Mw

Temperature [°C]	PS SRM706		PS SRM705		PC		PB		PMMA	
	Mn [×10 ⁻⁴]	Mw [×10 ⁻⁵]	Mn [×10 ⁻⁵]	Mw [×10 ⁻⁵]	Mn [×10 ⁻⁴]	Mw [×10 ⁻⁴]	Mn [×10 ⁻⁴]	Mw [×10 ⁻⁵]	Mn [×10 ⁻⁴]	Mw [×10 ⁻⁴]
35	2.99	2.44	1.56	1.73	1.47	4.12	3.76	1.95	1.59	3.13
40	2.64	2.41	1.55	1.74	1.33	4.05	3.77	1.93	1.60	3.13
45	3.07	2.47	1.55	1.74	1.36	4.08	3.75	1.95	1.64	3.18

た試料では、測定温度の影響は、Mwで分子量の平均値に対して±1.5%以下、Mnで5%以下と分子量の測定温度依存性は、特に認められなかった。

2-4 再現性

PS SRM706及びPCでの各濃度における繰り返し再現性をTable 5に示す。Mwは、PS SRM706、PCとも検討した試料濃度範囲で0.1~2.3%の良好なC.V.値が得られた。PCのMnは、試料濃度の増加により再現性の向上が認められ、0.1%以上の試料濃度において3.0%以下の良好なC.V.値となった。試料濃度の増加による再現性の向上は、試料濃度の増加により十分な感度のクロマトグラムが得られ、ベースライン変動等の影響を受け難くなるためと考えられる。PS SRM706のMnについても試料濃度の増加により再現性が向上するが、溶出容量の濃度依存性はほとんど受けない0.17%付近の濃度においてもC.V.値が8%程度の値とPCに比べ悪いC.V.値であった。PS SRM706は、低分子量領域に微量成分を含むために、低分子量領域の影響を受けやすいMnの再現性が悪くなったと考えられる。このような試料の測定では、再現性と濃度依存性を考慮して試料濃度を定める必要があると言える。

PS SRM706を測定試料として用いた場合のMw及びMnの日内、日差再現性の検討結果をTable 6に示す。日内再現性及び日差再現性は、Mwについて、日内、

日差再現性とも0.7%以下の良好な再現性が得られた。Mnについては、日内再現性が、10.3%、日差再現性が14.4%と若干、日差再現性が悪い値となった。他の平均分子量に比べMnのC.V.値が悪いのは、前述したように測定試料に含まれる微量の低分子量成分が影響していると考えられる。測定条件の最適化の検討を行った結果、各ポリマーの濃度は、ポリマーの種類により異なるが、溶出容量が試料濃度の影響を受けない、0.3~1.24%とした。試料注入量は、試料注入による広がりを抑えるために100~300 μ lが適当と考えられるが、測定ポリマーの試料濃度における各ポリマーの検出感度を考慮して100 μ lとした。また、測定温度は、40℃とした。

[3] 施設間の測定精度

日本分析化学会高分子分析研究懇談会SEC専門部会において行われた、第3回ラウンドロビンテスト¹⁰⁾で、7測定機関を対象に測定カラム(TSKgel GMH_{HR-H})2本を用いて測定条件及び解析条件を統一した場合における、ポリスチレン(3種類)の分子量測定値の施設間差が検討され報告されている。この報告によると、「MwのRSDは、2.6~3.4%、MnのRSDが、7.4~11%となり、この値を同一カラム、同一の校正曲線作成用試料を用い、測定条件を規定したことにより得られるRSDとみなすことができる」としている。ラウンドロビンテストにおいて用いられた

Table 5 The effect of sample concentration in reproducibility of molecular weight measurement

C.V. [%]*)					
Conc. [%]	PS SRM706		Conc. [%]	PC	
	Mn	Mw		Mn	Mw
0.043	18.1	0.6	0.031	21.6	2.3
0.086	11.1	1.1	0.063	15.7	1.5
0.129	10.9	0.7	0.094	3.0	0.3
0.170	8.7	0.5	0.125	2.8	0.1

*) : C.V. was obtained with n=6.

Table 6 Results of repeatability and reproducibility for PS SRM706 on TSKgel MultiporeH_{XL}-M

	Repeatability		Reproducibility	
	Mn	Mw	Mn	Mw
Average	5.23E+04	2.45E+05	5.79E+04	2.45E+05
Standard deviation	5366	1633	8305	1663
C.V. %	10.3	0.7	14.4	0.7

TSKgel GMH_{HR}-Hは、細孔径の異なる数種類の充填剤を混合したミックスカラムである。一方、今回検討に用いたTSKgel MultuoireH_{XL}-Mは、単一粒子内に幅広い細孔径を持ち、従来のミックスカラムに比べより直線性に優れた較正曲線を有した充填剤である。このTSKgel MultiporeH_{XL}-Mと較正曲線用標準Ps.の組み合わせを用い、同一の測定条件で種々のポリマーの分子量測定を行った場合に、施設間の測定精度の向上が図れるかについて10施設を対象に検討を行った結果をTable 7に示す。TSKgel MultiporeH_{XL}-Mを用いた場合、ピークのベースラインの引き方などの解析方法が各施設一定で無いにもかかわらず、MwのRSDは、3.6%~9.6%、MnのRSDは、4.7~44.3%であった。異常値を示した施設C（流速変動が原因）の全データ及び施設HのPC、PBのデータ（クロマト異常）を削除することにより、RSDは、Mwで1.6~2.3%、Mnで2.4~47.5%に改善された。各施設のデータについて、ベースラインの引き方をピークの溶出が開始した位置と溶媒由来のピーク溶出後に、ベースラインが一定になった地点を結び、THFの安定剤由来のBHTピーク直前（Type 1）と分子量2000付近（Type 2）をピークエンドに統一して再解析を行っ

た結果をTable 8に示す。MwのRSDは、0.8~1.5%（Type 1）、0.9~1.4%（Type 2）にMnのRSDは、4.2~26.2%（Type 1）、1.8~9.7%（Type 2）とベースラインの引き方を統一しない時に比べ、大幅にRSDが改善した。MnのRSDがMwに比べ悪いのは、Mnが低分子量領域の影響を受けやすいため、PS SRM706やPBに含まれる微量な低分子量成分とベースラインの変動が影響していると考えられる。

測定に用いたポリマーが異なるが、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mでの施設間差は、Mwが0.9~1.4%、Mnが1.8~9.7%と従来のミックスカラムであるTSKgel GMH_{HR}-Hを用いた場合に比べ、施設間の測定精度の向上が認められた。TSKgel MultiporeH_{XL}-MにおけるMw及びMnのRSDが向上した理由は、従来のミックスカラムに比べ較正曲線の標準Ps.測定点に対する近似直線の相関係数が $r^2=0.99993$ （10施設の平均値）と直線性に優れたカラムに測定カラムを統一し、同一な測定条件を用いたためと言える。

4. おわりに

SECにおけるポリマーの分子量測定値は、較正曲線用Ps.の濃度、試料濃度、注入量などの測定条件で変

Table 7 Results of molecular weight averages and relative standard deviations for five kinds of polymers on TSKgel MultiporeH_{XL}-M

Labo.	PS SRM706		PS SRM705		PC		PB		PMMA	
	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-5}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-4}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-4}$]
A	3.30	2.52	1.55	1.77	1.49	4.19	5.14	2.00	1.73	3.26
B	6.11	2.52	1.56	1.75	1.67	4.13	5.39	1.98	1.69	3.20
C	9.96	2.82	1.75	1.97	2.43	4.77	10.30	2.20	2.08	3.60
D	8.12	2.58	1.52	1.78	1.66	4.22	9.16	2.00	1.77	3.23
E	0.98	2.49	1.56	1.75	2.00	4.24	3.32	1.91	0.70	3.12
F	9.73	2.62	1.54	1.74	1.59	4.19	4.36	1.98	1.74	3.24
G	8.42	2.57	1.48	1.7	1.57	4.06	8.97	1.97	1.71	3.12
H	11.9	2.65	1.54	1.74	1.24	3.15	1.01	2.29	1.70	3.27
I*)	11.4	2.65	1.62	1.8	1.54	4.11	9.12	2.02	1.70	3.09
J	10.2	2.63	1.53	1.77	2.07	4.27	9.03	2.02	1.75	3.28
Over-all average	8.01	2.61	1.57	1.78	1.73	4.13	6.58	2.04	1.66	3.24
RSD%	44.4	3.6	4.7	4.1	19.9	9.6	47.7	5.7	21.4	4.4
Ave	Excluded Labo. C		Excluded Labo. C		Excluded Labo. C and H		Excluded Labo. C and H		Excluded Labo. C	
	7.80	2.58	1.54	1.76	1.70	4.18	6.81	1.99	1.61	3.20
RSD%	47.4	2.3	2.4	1.6	12.7	1.7	36.6	1.8	21.3	2.3

*) The calibration curve was approximated by a cubic equation.

Table 8 Recalculated molecular weight averages and relative standard deviations for five kinds of polymers on TSKgel MultiporeH_{XL}-M

La	PS SRM706				PS SRM705				PC			
	Type 1		Type 2		Type 1		Type 2		Type 1		Type 2	
	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-5}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-5}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-4}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-4}$]
A	3.30	2.52	8.00	2.55	1.55	1.77			1.49	4.19	2.23	4.29
B	5.31	2.52	9.80	2.53	1.54	1.75			1.66	4.14	2.22	4.21
C	3.40	2.73	9.37	2.77	1.68	1.92			1.55	4.45	2.34	4.55
D	2.65	2.51	8.89	2.55	1.48	1.77			1.45	4.18	2.22	4.27
E	3.26	2.51	8.17	2.55	1.49	1.75			1.59	4.12	2.19	4.20
F	5.15	2.58	10.60	2.60	1.39	1.73			1.48	4.17	2.16	4.25
G	5.03	2.59	9.23	2.61	1.41	1.74			1.55	4.10	2.12	4.18
H	3.38	2.56	8.89	2.60	1.56	1.79			1.20	3.13	1.74	3.21
I	3.57	2.49	8.40	2.53	1.49	1.77			1.57	4.17	2.16	4.25
J												
Ave	Excluded Labo.C				Excluded Labo.C				Excluded Labo.C and H			
	3.96	2.54	9.00	2.57	1.49	1.76			1.54	4.15	2.19	4.24
RSD%	26.2	1.5	9.7	1.3	4.2	1.1			4.7	0.8	1.9	0.9

Labo.	PB				PMMA			
	Type 1		Type 2		Type 1		Type 2	
	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-5}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-4}$]	Mn [$\times 10^{-4}$]	Mw [$\times 10^{-4}$]
A	5.14	2.00	9.34	2.01	1.73	3.26	1.92	3.27
B	5.67	1.99	9.16	2.00	1.66	3.20	1.88	3.22
C	4.49	2.14	9.72	2.15	1.61	3.42	1.98	3.45
D	4.92	1.99	9.00	2.00	1.51	3.21	1.88	3.24
E	4.35	1.92	8.43	1.93	1.65	3.14	1.82	3.16
F	3.52	1.97	8.96	2.00	1.51	3.23	1.88	3.27
G	7.53	2.00	8.90	2.01	1.66	3.19	1.85	3.21
H	3.40	2.25	9.45	2.28	1.33	3.21	1.86	3.27
I	4.72	1.97	9.51	1.98	1.57	3.15	1.82	3.18
J								
Ave	Excluded Labo.C and H				Excluded Labo.C			
	5.12	1.98	9.04	1.99	1.58	3.20	1.86	3.23
RSD%	24.5	1.4	3.8	1.4	8.0	1.2	1.8	1.3

動するため、最適な測定条件で測定する必要がある。また、分子量の施設間での測定精度は、分析カラム、較正曲線用標準Ps.、その他の測定条件を統一するだけでなく、データの解析条件を統一することにより大幅に向上することが可能となる。今回、検討を行った、単一粒子内に幅広い細孔分布を持ち、従来のミックスカラムに比べ較正曲線の直線性に優れたカラムである TSKgel MultiporeH_{XL}-Mを用いることにより測定誤

差を小さくできるだけでなく、各測定施設において TSKgel MultiporeH_{XL}-MでMpを決定した、較正曲線作成用標準Ps.を組み合わせることで統一された測定条件で分子量測定をすることにより、従来のカラムに比べ測定施設間での測定精度をさらに向上することが可能であった。また、細孔分布の異なる数種類の充填剤を混合して調整したミックスカラムに比べ充填剤のロット間のバラツキを小さくできることも期待される。

謝 辞

今回の検討に際し、各種ポリマーの測定にご協力頂きました、中原久恵氏、衣笠晋一氏（物質工学研究所）、後藤幸孝氏（三菱化学）、日比野清志氏（JSR）、松尾大輔氏（日東技術情報センター）、堀匡四郎氏（化学製品検査協会）、絹川明男氏（東レリサーチセンター）、宝崎達也氏（出光石油化学）、永田公俊氏（東ソー四日市研究所）、冨沢 洋氏（東ソー東京研究所）に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 高分子溶液, 高分子実験学講座, 共立出版
- 2) W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, MODERN SIZE-EXCLUSION LIQUID CHROMATOGRAPHY, WILEY-INTERSCIENCE
- 3) 森 定雄, サイズ排除クロマトグラフィー, 共立出版 (1991)
- 4) Y. V. Heyden, C. Hartmann, D. L. Massart, A. M. J. Hollands, P. Nuyten, P. Schoenmakers : *J. Chromatogr. A*, 756, 89 (1996)
- 5) 森 定雄ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 44, 497 (1995)
- 6) 森 定雄ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 45, 95 (1996)
- 7) 森 定雄ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 45, 447 (1996)
- 8) 森 定雄ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 45, 879 (1996)
- 9) 森 定雄ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 46, 81 (1997)
- 10) 永田公俊ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 46, 159 (1997)
- 11) 森 定雄ほか, 分析化学 (Bunseki Kagaku), 46, 837 (1997)
- 12) 徳永邦行, 東ソー研究報告, 48, (1997)
- 13) Masatoshi Nagata, Tadayo Kato, Haruyo Furutani, *J. LIQ. CHROM & REL. TECHNOL.*, 21 (10), 1471 (1998)



著 者

氏名 山 崎 浩 行
Hiroyuki YAMASAKI
入社 昭和54年3月16日
所属 ゲル製造部
品質管理グループ
副主任研究員



著 者

氏名 坂 根 建 一
Kenichi SAKANE
入社 昭和40年3月8日
所属 ゲル製造部
品質管理グループ
副主任研究員



著 者

氏名 中 村 孝 司
Koji NAKAMURA
入社 昭和55年4月1日
所属 ゲル製造部
品質管理グループ
グループリーダー