技術論文

サイズ排除クロマトグラフィーによる高分子平均分子量共同測定*

VI. 第3回ラウンドロビンテスト結果報告

永田 公俊^{®**}, 森 定雄^{**}, 後藤 幸孝^{**}, 矢部 政実^{**},
高田加奈子^{**}, 大島 伸光^{**}, 大関 博^{**}, 杉浦 健児^{**}

Report on the cooperative determination of the molecular-weight
averages of polymers by size-exclusion chromatography

VI. A report on a third round-robin test

M. NAGATA, S. MORI, Y. GOTO, M. YABE, K. TAKADA, N. OOSHIMA, H. OOZEKI and K. SUGIURA *

*Section of Special Study on SEC, Research Committee of Polymer Analysis, The Japan Society
for Analytical Chemistry, 1-26-2, Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141

(Received 19 September 1996, Accepted 5 November 1996)

A third round-robin test of three polystyrene samples by size-exclusion chromatography (SEC) was performed at seven laboratories using the same SEC columns under the same experimental conditions of the second round-robin test. After rejecting suspected results of one laboratory, the relative standard deviations (RSD) of the number-average molecular weight (M_n) were between 7.4 and 11%, and those of the weight-average molecular weight (M_w) were between 2.6 and 3.4%. These values can be regarded as the RSD of the molecular-weight averages obtained at different laboratories using the same columns under the same experimental conditions. A recalculation of the chromatographic data obtained at seven laboratories by the same person using the same data processor gave better RSD values of M_n as 2.3~6.1% including the suspected data. The use of the same data processor operated by the same person was capable of a standardization of the determination of the baseline and the cutoff molecular weight, which resulted in an improvement in the RSD of M_n . A careful determination and data processing can decrease RSD to these values. Magnification of chromatograms on the data processor makes the determination of the baseline easy, and can give the precision and accuracy of the detector used.

Keywords : size exclusion chromatography; molecular weight averages; round robin test; polystyrene; relative standard deviation.

1 はじめに

本会高分子分析研究懇談会では、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) に関する種々の問題点を共同研究する目的で SEC 専門部会を発足させ、活動に入っている。ポリスチレン (PS) 試料 3 種類, ポリメタクリル

酸メチル (PMMA) 試料 2 試料について、傘下 26 測定機関において共同測定を実施し、その結果については第 1 回ラウンドロビンテスト (RR-1) 報告 (その 1)¹⁾, 第 2 回ラウンドロビンテスト (RR-2) 報告 (その 1)²⁾ として既に報告した。又、RR-1 と RR-2 の結果を基に、平均分子量計算値に与える較正曲線作成用標準試料

* サイズ排除クロマトグラフィーによる高分子平均分子量の共同測定 (第 6 報)。前報は森 定雄ほか, 分析化学, **46**, 81 (1997)。

** 日本分析化学会高分子分析研究懇談会 SEC 専門部会: 141 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号

の相違³⁾, ベースライン設定の問題⁴⁾, 検出器の相違⁵⁾についてそれぞれ検討結果を報告した。

RR-1においては, 被検試料の測定条件と較正曲線作成条件は各測定機関で常時行っている要領で行うこととした。その結果, 望ましい測定条件からかけ離れているデータを除外した場合, PS の相対標準偏差 (RSD) は数平均分子量 (M_n) で 13.6~15.5%, 重量平均分子量 (M_w) で 6.0~9.4% であった。RR-2 では, 較正曲線作成用 PS 標準試料を配布し, 被検試料溶液の濃度及び注入量を規定するとともに, クロマトグラムのベースラインの引き方を統一し, 較正曲線は 3 次式近似とした。しかし, かけ離れた数値を棄却した場合でも, PS 試料の RSD は M_n で 13.7~15.8%, M_w で 5.0~5.8% であり, RR-1 と比較して M_w の RSD は若干小さくなったが, M_n では RSD が改善された様子は認められなかった。

今回の第 3 回ラウンドロビンテスト (RR-3) の特徴は, 被検試料 (3 種類の PS), 較正曲線作成用標準試料, 試料溶液の濃度, 注入量, 及びベースラインの引き方は前回の RR-2 と同じとし, これらに加えて新たに同一のカラムを用いて各測定機関が順番に測定を実施することであり, RR-2 と RR-3 を比較することにより RSD に対するカラムの影響を評価することができる。又, RR-2 及び RR-3 ではベースラインの引き方を規定しているが, 必ずしも規定どおり処理されていない場合があり, この問題を解決するため, 較正曲線作成用標準試料及び被検試料のクロマトグラムを, 同一のデータ処理装置で再計算可能なデータ形式で提出することとした。そしてこのデータを, 同一のオペレーターが同一のデータ処理装置を使って再計算することにより, 平均分子量の RSD に及ぼすベースラインの引き方及びピーク処理等の影響を調べた。なお“受け渡しを行うカラムが問題なく接続できること”及び“同一のデータ処理装置で再計算可能な形式でクロマトグラムのデータを提出できること”の二つの制約から RR-3 への参加は 7 測定機関となった。

2 第 3 回ラウンドロビンテスト実施要領

2.1 カラム

カラムは, 東ソー製 TSK-gel GMH_{HR}-H (7.8 mm×30 cm, 排除限界分子量: 約 4×10^6) 2 本を用いた。各測定機関での測定所要期間は 1 週間とし, 測定が終了しだい, 次の測定機関にカラムを送付した。又, 最後の測定機関が測定を終了した後に, 最初の測定機関にカラムを戻し, 試料を再度測定することで, RR-3 実施中のカ

Table 1 Concentration and injection volume of tested polystyrene samples

Lab.	Concent., %	Inj. vol./ml
A	0.10	0.1
B	0.30	0.1
C	0.15	0.2
D	0.30	0.1
E	0.25	0.1
F	0.30	0.1
G	0.10	0.3

ラム性能の変化を確認した。RR-3 は, 1995 年 8 月 7 日から開始し, 1995 年 10 月 27 日に終了した。

2.2 被検試料及び較正曲線の作成

RR-2 に用いた試料のうち, ポリスチレン試料 3 種類 (PS-1, PS-2, PS-3) を被検試料とした。較正曲線の作成方法に関しては RR-2 と同様とした。

2.3 その他

カラム温度は 40°C, 移動相溶媒はテトラヒドロフラン (THF), 移動相流量は 1 ml/min とした。今回も RR-2 と同様に, 注入量の範囲 (0.05~0.5 ml) と被検試料濃度の範囲 (0.1~0.3%) を規定した。各機関の被検試料濃度及び注入量を Table 1 に示す。被検試料濃度と注入量の積は測定機関 A 及び E を除き, 規定どおりになっている。

3 共同測定の結果と考察

3.1 RR-3 前後でのカラム性能の変化

測定機関 A では, RR-3 の開始時と終了時に PS 標準 14 種類を 2 回測定した。このデータを基に, RR-3 実施前後の理論段数と分離能を計算し, RR-3 実施前後におけるカラムの劣化の有無を調べた。その結果, 理論段数と分離能に大きな違いはなく, 今回の RR-3 を通してカラム性能に変化はなかったと判断した。

3.2 PS 標準試料の測定結果

各測定機関での PS 標準試料の保持容量を Table 2 に示した。測定機関が異なっても PS 標準試料の保持容量に大きな差はなく, その RSD は 0.92~1.33% であった。この差には試料溶液注入部からカラム, カラムから検出器までの配管の長さの違いも含まれる。Table 2 で注目すべきは, ラウンドロビンテスト開始時と終了時の測定機関 A の測定結果である。約 3 か月間のラウンド

Table 2 Retention volume of PS standards

Molecular weight	Laboratory								Ave.	RSD, %
	A	B	C	D	E	F	G	A [†]		
4.48×10^6	11.53	11.55	11.60	11.76	11.87	11.58	11.76	11.66	11.61	1.33
2.89×10^6	11.86	11.90	11.93	12.11	12.20	11.88	12.08	11.99	11.94	1.32
1.09×10^6	12.84	12.90	12.89	13.09	13.19	12.88	13.07	12.99	12.93	1.24
7.06×10^5	13.35	13.40	13.39	13.58	13.68	13.35	13.56	13.49	13.42	1.21
3.55×10^5	13.96	14.02	14.00	14.22	14.30	13.97	14.18	14.12	14.04	1.20
1.90×10^5	14.53	14.57	14.58	14.81	14.88	14.57	14.75	14.71	14.62	1.14
9.64×10^4	15.13	15.20	15.17	15.42	15.47	15.17	15.36	15.31	15.22	1.14
3.79×10^4	15.93	16.00	15.95	16.22	16.26	15.95	16.13	16.10	16.01	1.05
1.81×10^4	16.63	16.67	16.65	16.92	16.95	16.62	16.83	16.82	16.70	1.04
9.10×10^3	17.17	17.23	17.19	17.47	17.48	17.18	17.38	17.37	17.25	1.02
5.97×10^3	17.67	17.73	17.69	17.97	17.97	17.67	17.88	17.87	17.75	0.99
2.63×10^3	18.43	18.50	18.43	18.71	18.71	18.40	18.63	18.63	18.49	0.96
8.90×10^2	19.08	19.13	19.09	19.36	19.35	19.05	19.28	19.29	19.14	0.93
4.43×10^2	19.54	19.58	19.55	19.83	19.79	19.50	19.74	19.75	19.60	0.92

† the second test

Table 3 Molecular weight averages and relative standard deviations for sample PS-1, PS-2 and PS-3

Lab.	PS-1				PS-2				PS-3			
	Number-average		Weight-average		Number-average		Weight-average		Number-average		Weight-average	
	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	RSD, %	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	RSD, %	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	RSD, %	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	RSD, %	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	RSD, %	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	RSD, %
A ^{a)}	1.53	0.0	4.05	0.0	8.30	0.6	2.46	0.2	4.17	0.3	1.71	0.6
B	1.47	1.6	3.70	0.0	7.68	0.9	2.30	0.0	3.83	3.3	1.60	1.0
C	1.12	7.6	3.82	0.2	6.71	0.9	2.33	0.0	3.43	0.2	1.60	0.0
D	0.41	13	3.82	0.5	2.55	10	2.29	0.4	1.70	24	1.56	0.7
E	1.53	4.5	3.93	0.4	6.45	1.0	2.40	0.2	3.69	2.4	1.61	0.7
F	1.49	1.0	3.78	0.8	8.20	3.4	2.39	1.1	3.80	2.6	1.67	0.9
G	1.42	2.1	3.94	0.3	7.62	2.0	2.44	0.2	3.55	0.7	1.63	0.4
A ^{b)}	1.59	0.0	4.04	0.0	8.01	0.2	2.46	0.0	4.16	0.3	1.72	0.0
Over-all average	1.32	30	3.89	3.2	6.94	27	2.38	2.9	3.54	22	1.64	3.5
Over-all average excluded Lab. D	1.45	11	3.89	3.4	7.57	9.5	2.40	2.6	3.80	7.4	1.65	3.1

a) the first test, b) the second test

ロビンテストの結果, 保持容量が 0.13~0.21 ml 増加している。この値は, 分子量の相対的誤差にすると 12~31% となり, 同一の校正曲線を長期間使用することに対する危険性を示唆している。校正曲線は, 試料を測定する前に必ず作成するべきである。高分子量の PS 標準ほど RSD が大きくなっているのは, クロマトグラムのピークトップが丸くなり, ピークトップの検出に誤差が生じるためであると考えられる。なお, 測定機関 E と F は検出器に紫外検出器 (UV) と示差屈折計 (RI) を

併用しているが, これまでの検討結果から²⁾, UV と RI による保持時間及び平均分子量計算結果を同列で比較することは無意味であると判断し, 本報告書では RI のデータ及び RI のデータから得られた計算結果のみを議論の対象とした。

3・3 PS 被検試料の測定結果

各測定機関から提出された PS 被検試料 3 種類の平均分子量計算結果を Table 3 に示す。記載の平均分子量

Table 4 Recalculated molecular weight averages and relative standard deviations for sample PS-1, PS-2 and PS-3

Lab.	PS-1				PS-2				PS-3			
	Number-average		Weight-average		Number-average		Weight-average		Number-average		Weight-average	
	$M_n \times 10^{-5}$	RSD, %	$M_w \times 10^{-5}$	RSD, %	$M_n \times 10^{-4}$	RSD, %	$M_w \times 10^{-5}$	RSD, %	$M_n \times 10^{-4}$	RSD, %	$M_w \times 10^{-5}$	RSD, %
A ^{a)}	1.42	1.6	4.04	0.3	6.51	4.0	2.44	0.2	3.46	0.6	1.70	0.6
B	1.44	0.7	3.73	0.2	7.05	3.9	2.32	0.0	3.43	3.1	1.60	0.7
C	1.31	3.4	3.82	0.3	6.81	1.6	2.33	0.0	3.44	0.7	1.60	0.0
D	1.53	1.0	3.79	0.4	6.66	—	2.26	0.9	2.43	3.7	1.54	0.0
E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	1.34	4.4	3.75	0.9	6.40	15	2.36	1.3	3.30	3.2	1.65	1.4
G	1.39	2.0	3.95	0.4	7.42	3.1	2.43	0.0	3.46	0.7	1.62	0.4
A ^{b)}	1.39	0.0	4.03	0.1	6.23	7.1	2.44	0.0	3.55	0.6	1.71	0.0
Over-all average	1.40	5.1	3.88	3.3	6.73	6.1	2.37	3.0	3.30	12	1.63	3.7
									Excluded Lab. D			
									3.44	2.3		

a) the first test, b) the second test

は各測定機関で各 3 回測定した値の平均値で示し、RSD は 3 回の測定値から求めた値である。

M_w の RSD は RR-2 (5.0~5.8%) に比べて良い結果 (2.9~3.5%) となっているが、 M_n の RSD は RR-2 (13.7~15.8%) よりも悪い結果 (22~30%) となった。Table 3 において、 M_n の RSD が大きくなったのは測定機関 D の値が原因であり (理由は後述)、測定機関 D のデータを棄却することにより RSD が大幅に向上した。その値は M_n で 7.4~11%, M_w で 2.6~3.4% である。この結果は、同一のカラムを用い、較正曲線作成用標準試料も同じものを用い、試料濃度及び注入量を規定したことによって得られる RSD とみなすことができる。

複数の測定機関が同一の試料を測定し、その結果を照合できる場合には、特定の測定機関の結果が異常値であることは容易に判断できる。しかし、日常的に行う測定では他測定機関との照合を行うことはなく、計算結果が異常値であることを判断することは困難である。例えば、測定機関 D の測定値から、 M_n の RSD は 10~24% とかなり大きな値となっていることは分かるが、 M_n が 7 測定機関の平均値の 1/2~1/3 であることは判断できない。

3・4 PS 被検試料の再計算結果

各測定機関から提出された M_n の集計結果 (Table 3) では異常値が存在した。これは、測定機関でのデータ処理に問題があると判断され、各測定機関から提出さ

れた PS 標準試料及び PS 被検試料のクロマトグラムデータを用いて、同一オペレーター・同一データ処理装置による再計算を行った。再計算に際しては、ベースライン及びピーク終了点の設定に特に注意した。主ピークをフルスケールとするクロマトグラムでは、ピーク終了点がベースラインに戻っていることの確認が不可能であるため、クロマトグラムを 25 倍に拡大し、ピーク終了点のベースラインへの戻りを確認した。各測定機関から提出されたすべてのクロマトグラムにおいて、計算の対象となる主ピークの終了点はベースラインに戻らず、低分子量成分の小さなピークと重なっていた。そこで、溶媒に起因するピークが出終わりベースラインが安定した点と主ピークの開始点とを直線で結んでベースラインとし、主ピークと溶媒起因ピークとの谷の部分の主ピークの終点とした。低分子量成分のピークが小さく、谷の部分が確認できないクロマトグラムに関しては、分子量 500 以下は計算に用いないこととした。

再計算の結果を Table 4 に示す。再計算において、理由は後述するが、測定機関 E の値は表に記載していない。 M_n の RSD は 5.1~12%, M_w の RSD は 3.0~3.7% となった。測定機関 D の PS-3 の M_n は他測定機関の値に比べ著しく低く、有意差検定の Q テストにより、有意水準 10% で棄却に相当する値である。この数値を棄却すると、 M_n は 3.44×10^4 , RSD は 2.3% となった。又、同じ測定機関の PS-2 の 3 個の M_n のうち、1 個は Q テストにより棄却に相当する値であったので、それを除いて平均値を示してある。従って RSD

Table 5 Cutoff molecular weights of sample PS-1, PS-2 and PS-3

Lab.	PS-1		PS-2		PS-3	
	Reported $\times 10^{-3}$	Recalculated $\times 10^{-3}$	Reported $\times 10^{-3}$	Recalculated $\times 10^{-3}$	Reported $\times 10^{-3}$	Recalculated $\times 10^{-3}$
A ^{a)}	2.26	2.07	2.10	0.51	0.96	0.47
B	—	1.92	—	1.26	—	0.75
C	0.49	1.36	0.49	0.61	0.50	0.53
D	0.15	5.22	0.12	1.62	0.12	0.31
F	3.04	3.10	1.06	0.96	0.48	0.53
G	1.60	1.71	1.10	1.04	0.69	0.69
A ^{b)}	5.05	2.33	1.91	0.78	1.01	0.51

a) the first test, b) the second test

は計算されていない。この結果、同一人が同一データ処理装置で再計算することにより、 M_n の RSD は 2.3~6.1% と向上することが認められた。

各測定機関から提出されたデータ (Table 3) の再計算結果 (Table 4) により、特に測定機関 D の M_n が他の測定機関の値に近づいていることが分かる。測定機関 D から提出された M_n が異常に小さい理由は、主ピークの終了点を保持容量で約 21 ml (分子量で 120~150) に設定し、19~20 分付近の低分子量成分を計算に加えたためであると思われる。各測定機関及び再計算での主ピーク終了点の分子量 (3 回測定の平均値) (カットオフ分子量) を Table 5 に示したが、測定機関 D の報告値は小さな値となっている。

3.5 各測定機関のクロマトグラム

各測定機関の代表的なクロマトグラム及びその拡大クロマトグラムを示して、検出器からの信号及びデータ取り込み時間について考察する。

測定機関 A のクロマトグラム (Fig. 1) では、検出器からの信号が安定しており、装置的には問題ない。但し、ベースラインを正確に設定するためには、データの取り込み時間を更に 2~3 分長くする必要がある。測定機関 B (Fig. 2) では、クロマトグラムのベースラインはスムーズに引かれているが、若干ドリフトしているようである。これを拡大すると検出器からの信号のドリフトが大きく、Fig. 2(b) に示したクロマトグラムでは、検出器の電圧がデータ処理装置の信号検出下限 (-10 mV) を下回っている。このような状態では、ベースラインの設定は不可能であり、平均分子量の正確な測定も困難である。測定機関 D (Fig. 3) では、保持時間 18 分から 20 分にかけて第 2 のピークが大きく認められている。このピークは他の測定機関では認められていない

Fig. 1 Chromatogram obtained at laboratory A for PS-1

(a): normal scale; (b): expanded scale

か、小さなピークである。このピークは溶媒中の安定剤あるいは不純物に起因するピークであり、このピークが

Fig. 2 Chromatogram obtained at laboratory B for PS-1

(a): normal scale; (b): expanded scale

Fig. 3 Chromatogram obtained at laboratory D for PS-1

(a): normal scale; (b): expanded scale

著しく大きいため、測定機関 D の計算ではカットオフ分子量を小さく、再計算ではカットオフ分子量を大きく設定するという結果 (Table 5) になっている。又、データ取り込み時間が短く、ベースラインの戻りが確認できない。正確にベースラインを設定するためには、データ取り込み時間を 5~6 分延長する必要がある。なお、再計算に際しては、ピーク開始点から水平に直線を引いてベースラインとした。測定機関 E (Fig. 4) ではクロマトグラムはスムーズで、他測定機関と同様な結果が得られている。しかし拡大してみると、検出器からの信号に規則的な振れが認められる。これは、ポンプの圧力変化を反映していると考えられる。検出器のセル内に気泡が存在するとこのような現象が起きる。又、拡大に

より、特に主ピーク前のベースラインのドリフトが大きくなり、このような状態ではベースラインの設定と平均分子量の計算は不可能である。従って Table 4 の再計算では除外することにした。測定機関 G (Fig. 5) では、クロマトグラムは他測定機関と同様に良好であるが、拡大により検出器からの信号が不安定であり、ベースラインの設定時に支障が生じることが分かる。更に、測定機関 E と同様の信号の振れが観察され、ポンプの圧力変動の影響を受けていると思われる。なお、測定機関 C ではクロマトグラムの拡大により、わずかではあるが検出器信号にノイズが認められ、又測定機関 F は測定機関 G と同様な現象が認められている。

各測定機関の拡大クロマトグラムから算出した RI の

Fig. 4 Chromatogram obtained at laboratory E for PS-1

(a): normal scale; (b): expanded scale

Fig. 5 Chromatogram obtained at laboratory G for PS-1

(a): normal scale; (b): expanded scale

ノイズレベルとドリフト値を Table 6 に示した。又、比較値として、使用した RI 検出器の性能仕様から引用したノイズレベル及びドリフト値を併記した。なお、性能仕様書に記載されたノイズレベルは、THF 封入時の値であり、溶媒が流れている使用時の値と単純に比較することはできない。一方、ドリフト値は THF の流量が 1 ml/min、室温変動が $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内の値である。実験室の室温変動を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に抑えることは不可能に近いが、1 試料の測定時間内 (約 30 分間) の室温変動が $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であれば、試料注入時にベースラインのゼロ補正を行うことで十分達成できる値である。

平均分子量の計算結果に対して、ノイズレベル及びドリフト値がどの程度影響を及ぼすかは明確でないが、測

Table 6 Noise and drift values obtained from chromatograms

Lab.	Noise/mV	Drift/mV min ⁻¹
A	0.04	<0.01
B	0.10	0.08~0.5
C	0.10	0.04
D	0.10	— ^{a)}
E	0.40	— ^{a)}
F	0.10	<0.01
G	0.14	0.02
(Reference) ^{b)}	0.01	0.05

a) not calculated, b) from specification

定機関 E のようなノイズレベル (約 0.4 mV) では、ピークの開始点及び終了点の設定が困難になる。又、ドリフトは、ベースラインが設定可能であれば問題ないとも言えるが、検出器の性能仕様から大きく離れていることは望ましいことではない。

4 おわりに

以上の結果は、各測定機関で計算した M_n 及び M_w と、クロマトグラムデータを基に再計算した M_w 及び M_n とを比較することで、ラウンドロビンテストにおいて RSD が大きくなる原因の一つとして、ベースライン及びピーク設定の違いが考えられることを示したものである。今後のラウンドロビンテストでは、クロマトグラムを十分に拡大して、正確にベースラインを引き、ルールどおりにピークを処理することで RSD は更に向上すると思われる。もちろん、装置の性能が基本性能から大きく外れた状態で測定していないことが前提条件である。ラウンドロビンテストに限らず、日常の SEC 測定においても、測定を開始する前に溶媒のみを注入し、十分に拡大したクロマトグラムを観察して、信号のノイズ、ドリフト及び種々の異常の有無を確認することを心

掛けるべきである。

付記

今回の測定への参加者と所属機関名は次のとおりである。

大島伸光 (ブリヂストン), 大関 博, 藤沢 操 (旭化成), 後藤幸孝 (三菱化学), 杉浦健児, 大松明美 (日東技術情報センター), 矢部政実, 清田光晴 (関西ペイント), 高田加奈子, 森 佳代 (大日本インキ), 永田公俊 (東ソー)

文 献

- 1) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会 SEC 専門部会: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 497 (1995).
- 2) 森 定雄ほか: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 95 (1996).
- 3) 森 定雄ほか: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 447 (1996).
- 4) 森 定雄ほか: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 879 (1996).
- 5) 森 定雄ほか: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 81 (1997).

要 旨

第 2 回ラウンドロビンテストと同じ要領の下で、7 測定機関による同一カラムでの測定を実施して、カラムの相違の影響を除いた形での平均分子量測定値の相対標準偏差 (RSD) を求めた。又、各測定機関から提出されたクロマトグラムデータを用いて、同一オペレーター、同一データ処理装置による再計算を行い、平均分子量計算値の RSD に対するベースラインの引き方やピーク処理の影響について調べた。問題のある一測定機関のデータを棄却することにより、数平均分子量 (M_n) の RSD は 7.4~11%, 重量平均分子量 (M_w) の RSD は 2.6~3.4% であった。これは同一カラム、同一測定条件の下で、異なる測定機関で得られた RSD とみなすことができる。同一データ処理装置で同一人が再計算することにより、問題のあったデータを含めて M_n の RSD を 2.3~6.1% と改善することができた。この理由はベースラインの設定と主ピーク終点の判定を統一していることにあり、注意深い測定とデータ処理により、この程度まで精度を向上できることが分かった。更にクロマトグラムを拡大処理することにより、ベースライン設定の可否はもとより、検出器の信頼性を明らかにすることができた。