

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*****III. 較正曲線作成用標準試料の相違について**

森 定雄[✉]**, 高山 森**, 後藤幸孝**, 永田公俊**, 絹川明男**, 宝崎達也**, 矢部政実**, 高田かな子**, 清水 優**, 大島伸光**, 杉谷初雄**, 大関 博**, 中橋計治**, 日比清勝**, 中村茂夫**, 杉浦健児**, 田中 鍛**, 萩原誠司**

Report on cooperative determination of molecular weight averages of polymers by size exclusion chromatography
III. On the polymer standards for calibration

S. MORI, S. TAKAYAMA, Y. GOTO, M. NAGATA, A. KINUGAWA, T. HOUSAKI, M. YABE, K. TAKADA, M. SHIMIDZU, N. OOSHIMA, H. SUGITANI, H. OOZEKI, K. NAKAHASHI, K. HIBI, S. NAKAMURA, K. SUGIURA, T. TANAKA and S. OGAWARA

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 20 November 1995, Accepted 31 January 1996)

The weight average molecular weight (M_w) of polystyrene samples determined in the first round robin test (RR-1) was compared with those in the second round robin test (RR-2) to analyse the difference in polystyrene standards for calibration. The data were divided into two groups: data determined at laboratories that used the standards obtained by the identical vendor in both RRs (case 1) and those using the standards of different vendors for RR-1 and RR-2 (case 2). The RR-1: RR-2 ratios for M_w in case 1 were 1.03~1.04 in average, but the maximum was 1.17 and the minimum 0.95. By careful adjustment of calibration conditions, the RR-1: RR-2 ratios for M_w were reduced to 1.01~1.03. In case 2, as long as a calibration was constructed by passing through most data points smoothly, there was no distinct difference in calculated M_w among standards from different vendors. The relative standard deviation of these data, obtained carefully as mentioned above, were 3.9%.

Keywords : size exclusion chromatography; molecular weight averages; round robin test; polystyrene; standards for calibration.

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

* 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3報）。前報は森 定雄ほか、分析化学、45, 95 (1996)

** 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

酸メチル (PMMA) 試料 2 種類について、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。RR-2 が RR-1 と異なるところは、RR-2 では較正曲線作成用標準試料を配布し、若干の測定条件を規制したことである。RR-1 と比較し、相対標準偏差 (RSD) が改善された様子は認められなかったが、測定条件の不備による、大きくかけ離れたデータがなくなった意義は大きかった。RSD が改善されなかった理由の一つは、ベースラインの引き方の統一が完全でなかったことであり、数平均分子量のばらつきが大きい理由と考えられる。

現在較正曲線作成用ポリスチレン標準試料は 6 社 (東ソー、昭和電工、Waters, Pressure Chemical, Polymer Laboratory, Polymer Standard Service) から市販されている。中には同一試料もあるが、多くは分子量が異なっている。この中から数点を選んで較正曲線を作成するのであるが、すべての測定点を通るスムーズな曲線を描き、又近似式を得ることは容易ではない。今回は RR-1 と RR-2 の結果から、供給会社の異なる標準試料を用いた場合に平均分子量測定値がどのように影響するかを比較検討したので報告する。

2 比較検討要領

較正曲線作成用標準試料が異なると平均分子量測定値がどのように変化するか、以下の制限のもとで検討した。

- (1) 比較検討は PS 試料 (PS-1, PS-2, PS-3) についてのみ行う。
- (2) 重量平均分子量 (M_w) の測定値についてのみ検討する。
- (3) 検出器として示差屈折計によって得られた測定値のみについて検討する。
- (4) RR-1, RR-2 において棄却した、測定機関 No. 1, 2, 5, 11, 15, 17 のデータは除外する。
- (5) カラムが RR-1 と RR-2 とで異なる測定機関 No. 19, 20 のデータは除外する。
- (6) RR-1 不参加測定機関 No. 23, 28, 29 は除外する。

3 結 果

Table 1 には RR-1 と RR-2 において東ソーの標準試料を用いて較正曲線を作成している測定機関の測定条件 (濃度、注入量) を示す。標準試料の使用数は同一の場合もあるが、若干少ない場合もあった。Table 2 には

Table 1 Operational variables at laboratories that constructed a calibration curve in RR-2 using standards of the identical vendor as those in RR-1

No. of Lab.	RR-1 C. C.		RR-1 Sample		RR-2 Sample	
	Conc., %	Inj./ ml	Conc., %	Inj./ ml	Conc., %	Inj./ ml
3	0.05	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1
4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1
9	0.8	0.01	2.4	0.01	0.25	0.1
10	0.01~0.1	0.5	0.1	0.5	0.10	0.4
12	0.033	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
14	0.1~0.3	0.1	1.0	0.1	0.5	0.1
16	0.05	0.1	0.2	0.1	0.16	0.2
21	0.02~0.05	0.02	0.1	0.02	0.3	0.05
24	0.005~0.05	0.1	0.03	0.1	0.1	0.5

C. C.: calibration curve; Conc.: concentration;
Inj.: injection volume

Table 2 Operational variables at laboratories that constructed a calibration curve in RR-2 using standards of different vendors from those in RR-1

No. of Lab.	RR-1 C. C.		RR-1 Sample		RR-2 Sample	
	Conc., %	Inj./ ml	Conc., %	Inj./ ml	Conc., %	Inj./ ml
6	0.01~0.05	0.1	0.2	0.2	0.05	0.2
7	0.02	0.4	0.1	0.4	0.2	0.25
8	0.014~0.06	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
13	0.025~0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
18	0.05~0.1	0.25	0.2	0.25	0.12	0.25
22	0.05~0.25	0.15	1	0.15	0.3	0.2
27	3~4	0.02	1	0.02	1	0.02

RR-1 において東ソー以外の供給会社の標準試料を用いている場合の測定条件を示す。この中には東ソー製の試料を混ぜて使用している場合もあった。Table 3, 4 は PS-1, PS-2, PS-3 各測定試料について、RR-1 と RR-2 において得られた平均分子量測定値とその比を示したもので、Table 3 は Table 1 の測定機関の、又 Table 4 は Table 2 の測定機関の測定値を示したものである。

4 考 察

RR-2 で規定した測定条件から外れている測定機関は No. 6, 12, 13, 27 の 4 機関であった。規定した測定条件は試料溶液濃度と注入量の積はカラム長さに比例するとしたものであり、これから試料濃度は No. 6 では

Table 3 Weight average molecular weights ($\times 10^{-5}$) of polystyrene samples measured in RR-1 and RR-2 and their ratios obtained at the laboratories listed in Table 1

No. of Lab.	PS-1			PS-2			PS-3		
	RR-1	RR-2	ratio	RR-1	RR-2	ratio	RR-1	RR-2	ratio
3	3.94	3.92	1.01	2.51	2.40	1.05	1.73	1.63	1.06
4	4.42	3.77	1.17	2.62	2.25	1.16	1.81	1.61	1.12
9	3.98	3.98	1.00	2.30	2.42	0.95	1.58	1.66	0.95
10	4.24	3.79	1.12	2.50	2.31	1.08	1.73	1.50	1.15
12	3.67	3.86	0.95	2.24	2.37	0.95	1.62	1.65	0.98
14	3.48	3.22	1.08	2.15	2.18	0.99	1.57	1.54	1.02
16	3.94	4.14	0.95	2.53	2.55	0.99	1.72	1.74	0.99
21	3.97	3.95	1.01	2.44	2.38	1.03	1.69	1.64	1.03
24	4.31	3.96	1.09	2.47	2.30	1.07	1.64	1.58	1.04
Ave	3.99	3.84	1.04	2.42	2.35	1.03	1.68	1.62	1.04
RSD(%)	7.07	6.34		6.00	4.29		4.48	4.11	
except 14 for RR-2									
Ave		3.92			2.38			1.63	
RSD(%)		2.82			3.61			3.96	
except 4, 10, 14, 24 for RR-1									
Ave		3.90		2.40			1.67		
RSD(%)		2.97		4.78			3.50		

Table 4 Weight average molecular weights ($\times 10^{-5}$) of polystyrene samples measured in RR-1 and RR-2 and their ratios obtained at the laboratories listed in Table 2

No. of Lab.	PS-1			PS-2			PS-3		
	RR-1	RR-2	ratio	RR-1	RR-2	ratio	RR-1	RR-2	ratio
6	4.44	4.21	1.05	2.53	2.55	0.99	1.71	1.78	0.96
7	3.87	3.97	0.97	2.41	2.35	1.03	1.73	1.66	1.04
8	4.05	4.05	1.00	2.45	2.38	1.03	1.69	1.65	1.02
13	4.03	4.03	1.00	2.39	2.35	1.02	1.70	1.68	1.01
18	3.94	3.59	1.10	2.48	2.11	1.18	1.76	1.51	1.17
22	3.92	3.64	1.08	2.48	2.22	1.12	1.76	1.57	1.12
27	4.41	3.61	1.22	2.55	2.06	1.24	1.69	1.44	1.17
Ave	4.09	3.87	1.06	2.47	2.29	1.08	1.72	1.61	1.07
RSD(%)	5.30	6.04		2.20	6.87		1.64	6.56	
except 18, 22, 27 for RR-2									
Ave		4.07			2.41			1.69	
RSD(%)		2.18			3.46			3.05	

0.15%, No. 12 では 0.3%, No. 13 では 0.3%, No. 27 では 1.5% となる。後から考察するように、No. 27 を除いて RR-1 と RR-2 の各測定値の比は 1.0 に近く、濃度ないし注入量の若干の偏位は測定値に影響しないようである。No. 27 では注入量は少ないが、濃度が極端に大きく、測定値に及ぼす影響は大きいと言える。

Table 3 では同一供給会社の標準試料を用いた場合の RR-1 と RR-2 の測定値の比較を示したものである。

RSD は RR-1 では 4.5~7.1%, RR-2 で 4.1~6.3% で、既報¹⁾の Table 3, 4, 5, 既報²⁾の Table 2, 3 の値と比べて若干よくなっている程度である。RR-1 と RR-2 の各平均値（9 測定機関の測定値の平均値）の比は RR-1 のほうが 4% ほど高いことを示している。このうち測定機関 No. 4, 10 は RR-1 のほうが RR-2 より 10~17% 高いことが分かる。No. 24 も若干高い。しかし異常値の検定では棄却に相当しなかった。又、No. 14

はいずれも平均値より低いところに位置していることが分かる。

測定機関 No. 4 における RR-1 と RR-2 の値の相違について考察する。RR-1 で使用している標準試料は TSK の A2500～F128 まで 10 点でこれを 4 個ずつに分けて測定している。このことは望ましい方法であるが、濃度がいずれも 0.1% になっている。このため RR-2 のときに比べ、高分子量側で較正曲線のこう配が高くなっている。従って RR-1 における平均分子量測定値は RR-2 の値に比べ大きくなつたものと推定される。実際、RR-1 の値は全体の平均値より大きく、一方 RR-2 における値は平均値に近い値になっている。又、分子量の大きい試料ほど RR-1 における数値も大きい。測定機関 No. 9 も RR-1 では較正曲線作成時の濃度が 0.8% と高いが、この場合は注入量が 0.01 ml と約十分の一であり、又標準 PS NBS706 による補正を較正曲線に施しているので、測定値の変化は小さいものと推定される。

測定機関 No. 10 では RR-1 において、較正曲線作成年月は 1994 年 5 月であり、RR-1 用 PS 試料の平均分子量測定年月は同年 8 月で、この間約 3 か月の開きがある。測定日が異なると較正曲線にずれが認められることがある。時々のチェックは不可欠である。RR-2 における平均分子量測定値は平均値に近くなっていることからも、RR-1 での値が大きくなつた理由として、この較正曲線作成日と試料測定日の大きな相違が影響を与えているものと推定される。

測定機関 No. 14 において試料 PS-1 の RR-1 の値と RR-2 の値の比が大きいのはカラム組み合わせの問題であろうと考えられる。使用カラムはオリゴマー用と中分子用のカラムの組み合わせであり、分子量 10^5 以上で較正曲線は立ち上がっている。分子量の大きい PS-1 では較正曲線作成用標準試料の組み合わせの相違による較正曲線のわずかな差の影響は特に顕著に現れる。又 PS-2, PS-3 を含め、RR-1, RR-2 いずれも分子量測定値は平均値より下方に位置している。PS-1 の RR-2 の値は Dixon の検定法による棄却に相当する値であった。

測定機関 No. 24 では RR-1 において較正曲線作成時に分子量 500 から 8.42×10^6 までの標準試料を 8 点使用している。しかし試料の主要分子量範囲である 10^4 と 10^5 の各領域では標準試料は各 1 点用いられているのみであった。このためか RR-1 における較正曲線はこの分子量範囲で曲線に近似されている。一方 RR-2 においては 10^4 ～ 10^6 の間に直線に近い曲線となつてゐる。このことが RR-1 と RR-2 における両者の比が大きくなつている原因と考えられる。

他の測定機関においては RR-1 において標準試料を混合して用いる際の 1 溶液中の標準試料数は 4 点以下であり、濃度も 0.1% より低い。又、高分子量領域では低分子量領域の標準試料より濃度を低くしている。このような条件下で較正曲線を作成することにより、RR-1 と RR-2 の各測定値を互いによく一致させることができるとえよう。カラム組み合わせが不適切な No. 14 を除外したときの RR-2 の 8 測定値の平均値の RSD は 2.8～3.9% と非常に低くなつた。又、No. 4, 10, 14, 24 を除外したときの RR-1 の測定値の平均値は RR-2 の測定値の平均値に接近していることが分かる。そのときの両者の比は 1.06～0.94 の範囲であった。

次に RR-1 において異なる供給会社の標準試料を用いて較正曲線を作成した場合の RR-1 と RR-2 の測定値の比較について検証する。まず RSD については RR-1 (7 測定機関) の値の平均値の RSD は既報¹⁾における全測定値の RSD より著しく小さくなっているのに対し、RR-2 の場合には既報²⁾のそれより大きくなっている。RR-1 と RR-2 の平均値の比は Table 3 より大きい。又、測定機関 No. 6, 7, 8, 13 の測定値は平均値より大きく、No. 18, 22, 27 では小さい。更に後者では RR-1 と RR-2 の測定値の比が大きい。以下に個々の測定機関の測定値について比較する。

測定機関 No. 6 では RR-1 において、Pressure Chemical と東ソーの 2 社の標準試料 5 点 (分子量 3000～ 8.42×10^6) を混合して使用している。No. 7 では Pressure Chemical の標準試料 6 点 (分子量 500～ 3.8×10^6) を混合して使用している。No. 8 では No. 6 と同じ 2 社の標準試料 11 点 (分子量 1700～ 3.84×10^6) を二つに分け、混合して使用している。No. 13 は上記 2 社のほか、昭和電工と Waters 2 社の標準試料を合わせ 11 点を 3 種類ずつ混合して使用している。これら 4 測定機関の測定値は RR-1, RR-2 いずれもよく一致しているとともに、いずれの較正曲線も測定点を通過するスムーズな曲線になつてゐる。又、RR-2 における各測定値は残り 3 測定機関の測定値より大きくなっている。

測定機関 No. 18 は RR-1 において Pressure Chemical の標準試料 7 点 (分子量 2000～ 1.8×10^6) を 1 点ずつ測定している。しかし RR-2 における較正曲線が測定点を適切に通過しておらず、特に 10^5 ～ 10^6 の間で下方にシフトしていることが測定値を低くしている原因と考えられる。ここで用いられているカラムは高分子用であるが、他の測定機関での測定例はなく、今までの検討経過からカラムと標準試料の不適合性が原因と考えられる。又、標準 PS NBS706 の測定値も標準値より低くな

っており、この測定機関のデータについては今後の検討課題としたい。

測定機関 No. 22 は RR-1 において Waters, 東ソー, Pressure Chemical 3 社の標準試料 7 点 (分子量 $5000 \sim 2.0 \times 10^6$) を用いて 2~3 点ずつ混合して使用し、そのときの較正曲線は直線であった。一方 RR-2 では規定により三次式近似となっている。しかし分子量 $10^4 \sim 10^6$ の間では測定点は直線に近似できるにもかかわらず三次式としたため測定点を適切に通過せず、特に分子量 $10^5 \sim 10^6$ の間で較正曲線は測定点より下方にシフトしている。このことが No. 18 と同様測定値を低くした原因と考えられる。測定機関 No. 22 の RR-1 及び RR-2 における較正曲線を Fig. 1 に示す。RR-2 の較正曲線が RR-1 の較正曲線より下方にシフトしているのは測定時の流量や室温の変動によるものと推定され、いずれの測定機関においても認められた。

測定機関 No. 27 は RR-1 においては Polymer Stan-

dard Service の標準試料を用い、較正曲線は測定点を適切に通過している。しかし RR-2 では測定点のばらつきが認められ、スムーズな較正曲線になっていない。特に分子量 10^5 以上で測定点より三次曲線が下に位置しているので、分子量計算値が低くなっているものと推定される。その様子を Fig. 2 に示す。

Table 4 において測定機関 No. 18, 22, 27 を除いたときの RR-2 における RSD は 2.2~3.5% であった。PS 標準試料として、本共同測定では RR-1 において東ソー、昭和電工、Pressure Chemical, Waters, Polymer Standard Service の 5 社の標準試料が用いられているが、供給元の異なるいずれの標準試料を用いても、測定点を通るスムーズな直線ないし三次式の較正曲線が描かれる限り、測定値に影響を与えないことが分かった。Fig. 3 はその一例であり、測定機関 No. 8 のデータである。RR-1 と RR-2 の場合で必ずしも同じ形を示していないが、分子量測定値はよい一致を示している。

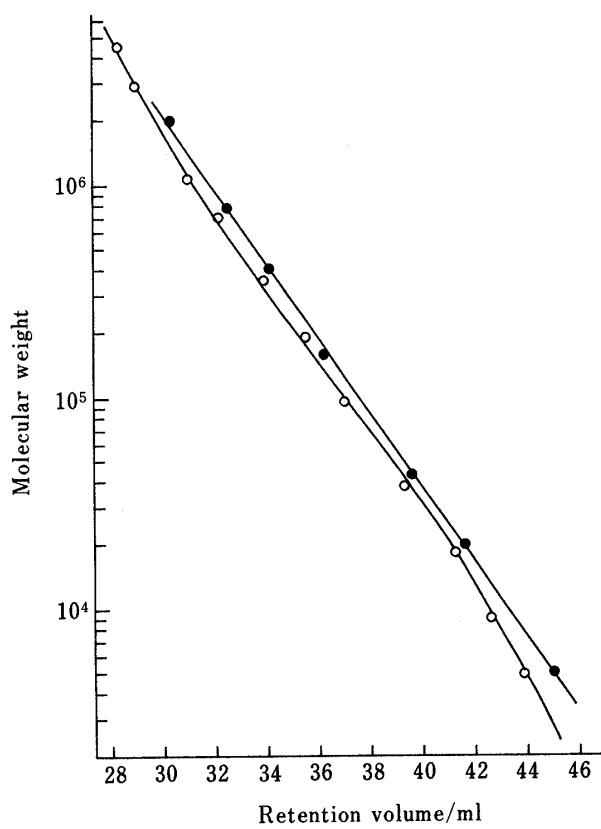


Fig. 1 Calibration curves in RR-1 and RR-2 obtained at laboratory No. 22

●: RR-1 using PS standards obtained at Waters, Tosoh and Pressure Chemical; ○: RR-2 using Tosoh standards

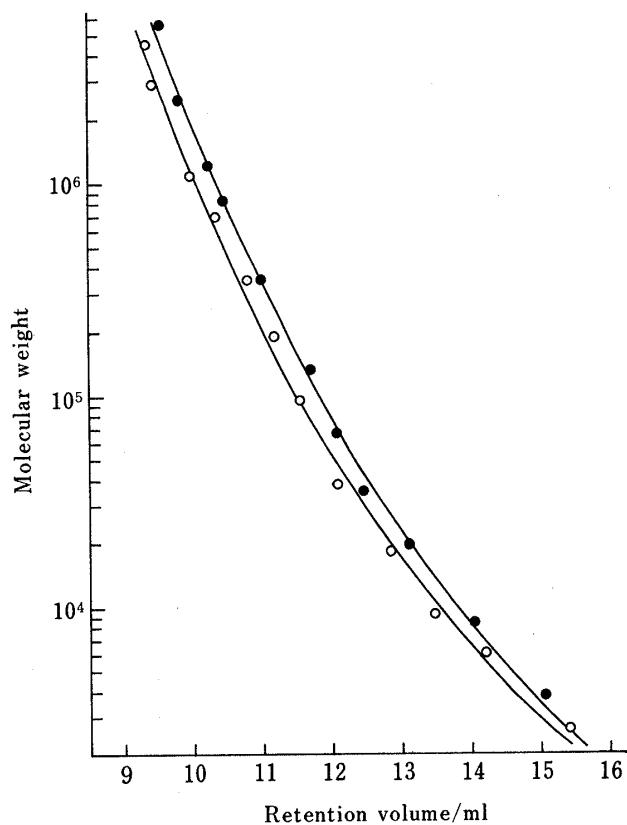


Fig. 2 Calibration curves in RR-1 and RR-2 obtained at laboratory No. 27

●: RR-1 using PS standards obtained at Polymer Standard Service; ○: RR-2 using Tosoh standards

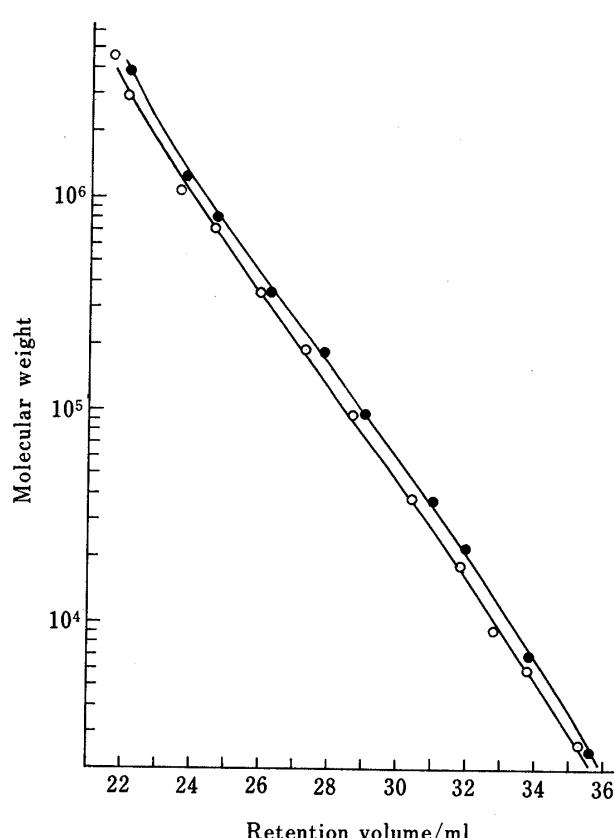


Fig. 3 Calibration curves in RR-1 and RR-2 obtained at laboratory No. 8

●: RR-1 using PS standards obtained at Pressure Chemical and Tosoh; ○: RR-2 using Tosoh standards

Table 3, 4 の測定機関 No. 14, 18, 22, 27 を除く RR-2 の平均値と RSD は次のようになつた。PS-1 3.97×10^5 , 3.1%; PS-2 2.38×10^5 , 3.6%; PS-3 1.65×10^5 , 4.1%。このことは同じ標準試料を用い、注意深く測定することにより、3~4% の誤差で測定が可能であることを示している。又、RR-2 の前述の測定機関と RR-1 における測定機関 No. 4, 10, 14, 24 を除く全平均値と RSD は次のとおりとなつた。PS-1 3.98×10^5 , 3.9%; PS-2 2.40×10^5 , 3.8%; PS-3 1.66×10^5 , 3.8%。このことは供給元の異なる標準試料を用いても、注意深い測定を行うことにより、4% 程度の RSD で測定が可能であることを示している。Table 3, 4 で棄却されたデータを除く RR-1 と RR-2 の比は 1.06~0.95 であり、供給元の異なる標準試料を用いても、あるいは標準試料使用数が異なる場合でも絶対値で ±6% の差は避けられないことを示している。又、棄却データを除く RR-1 と RR-2 における分子量値の最大値と最小値の比は極端な場合を

除き、1.13 程度となることも留意する必要がある。

既報²⁾ Table 5 に示されているように、PS-1, PS-2, PS-3 の RR-1 における重量平均分子量と RR-2 における重量平均分子量の間に有意差が認められており、これは較正曲線作成用標準試料の差によるものと判定した。しかし本報告における検討から、この有意差は標準試料の差によるのではなく、個々の測定機関における測定条件の不適切性やカラムと標準試料との不適合性及び較正曲線次数の不適切性などに起因することが分かった。又、既報²⁾において RR-2 のデータのほうが RR-1 のデータより低い値になっていることについて、これは較正曲線作成用標準試料の相違によるものではなく、本報告 Table 4 の測定機関 No. 6, 7, 8, 13 に対する No. 18, 22, 27 の値が低くなっていることと同じ理由によるものであると推定できる。

Fig. 3 を見る限り、較正曲線からずれた測定点も散見される。一方 Fig. 2 に見られるように、測定点のばらつきが大きい場合もある。しかし Fig. 2 に示されている RR-1 の較正曲線は測定点をスムーズに通っており、求められた平均分子量値は全体の平均値に近い値である。一部の標準試料の分子量値には不正確な場合も想定されるので、すべての市販標準試料について、統一された検定が必要であろう。今までの検討結果から、少なくともカラムに適合した標準試料の使用が望ましいと言える。又、標準試料の分子量値は数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、ピーク分子量 (M_p) などが示されているが、どの数値を用いるのが望ましいか、統一見解が必要である。

カラムの側からみれば、一度較正曲線の近似式が確定すれば、その後は必ずしも多数の標準試料を常に用いて較正曲線の作成及び近似式を求める作業は必要でなく、測定点がその較正曲線上に載る標準試料を数点用いればよいと考えられる。全測定領域を一つの近似式で表すのは適当でないこともあります、場合によっては 2 ないし 3 個の近似式で表すことも必要であろう。

カラムの細孔分布が連続していて広い範囲で較正曲線が直線ないし三次式などの関数で近似できると仮定できる場合、各測定点を滑らかに通過して直線ないし関数が描かれるような標準試料の選択が必要である。そのためにはカラム供給会社において、なるべく多くの標準試料を用いて較正曲線の形を決定された後、出荷されるのが望ましいと言える。又、較正曲線の次数も三次式が最適とは限らず、もっと高次数の曲線も検討することが必要であろう。

今回の比較検討のための測定への参加者と所属機関名は次のとおりである。森 定雄, 西村泰彦(三重大工), 高山 森, 後藤幸孝(三菱化学), 永田公俊(東ソー), 絹川明男(東レリサーチセンター), 宝崎達也(出光石油化学), 矢部政実, 清田光晴(関西ペイント), 高田かな子, 森 佳代(大日本インキ), 清水 優(日本石油), 大島伸光(ブリヂストン), 杉谷初雄(日立化成), 大関 博, 加々美菜穂美(旭化成工業), 中橋計治(日本分析工業), 日比清勝, 佐々木圭子(日本分光), 中村茂夫(神奈川大工), 杉浦健児,

福井明美(日東技術情報センター), 田中 鍛, 江尻優子(帝人), 萩原誠司(富士ゼロックス)。

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).

要 旨

較正曲線作成用標準試料の相違が平均分子量計算値にどのような影響を与えるかを比較し検討した。ここではポリスチレン(PS)試料の重量平均分子量(M_w)で、示差屈折計で得られた値のみについて比較した。較正曲線作成に同一供給会社の標準試料を用いた場合(9測定機関)の第1回ラウンドロビンテスト(RR-1)(分子)と第2回テスト(RR-2)(分母)の M_w の比は平均値で1.03~1.04となつた。このうち最も大きい比は1.17、最も小さい比は0.95であった。高分子領域の標準試料濃度を低くし、1溶液中の標準試料混合数は3~4点とし、同じけた数の分子量領域では標準試料使用数は少なくとも2点用い、適切なカラム組み合わせのもとで測定することによりこの比は1.01~1.03とすることができた。較正曲線作成用標準試料の供給元が異なっても、測定点を通るスムーズな直線ないし三次式が求められる限り、試料の分子量測定値に大きな差が認められないことが分かった。いいかえると、同一標準試料を用いても、測定点をスムーズに通らない較正曲線では分子量測定値に大きな差が認められた。比較検討の結果、不適切なデータを除いたRR-1とRR-2の全平均値のRSDは約3.9%となり、このときの三つのPS試料の M_w は次のようになった。PS-1 3.98×10^5 , PS-2 2.40×10^5 , PS-3 1.66×10^5 。これらの数値は標準試料の供給元の相違によらず、現時点における適切な測定条件を考慮して得ることができる平均分子量値とRSDであると結論付けられる。