

Hamielec 法による GPC クロマトグラムの広幅化の補正

岡本高洋・北村進一・久下 喬

TAKAHIRO OKAMOTO, SHINICHI KITAMURA and TAKASHI KUGE

Correction of instrumental spreading for GPC chromatograms by Hamielec method

要旨：市販の標準プルランを用いて測定したモデル的な GPC クロマトグラムに対して Hamielec 法を適用し、クロマトグラムの広幅化の補正を行なった。補正後のクロマトグラムから算出した平均分子量および分子量分布を表わすパラメータ (M_w/M_n) が、絶対測定法による測定値にかなり近づくことがわかった。また、いくつかの標準プルランを混合した試料を用いて測定したクロマトグラムでは、クロマトグラムの広幅化を補正することによって、混合前の各標準試料に対応する位置に鋭いピークが現われた。以上のことから、Hamielec 法によって得られる補正クロマトグラムは、測定試料の真の分子量分布をよく反映していると考えられる。

緒 言

高速GPC 法は、高分子の分子量分布を迅速に測定する方法として広く用いられている。しかしながら、この方法で得られるクロマトグラムは、装置によるピークの広がりや溶出過程における軸分散によって広幅化されており、測定試料の真の分子量分布を直接反映したものではない。したがって、測定されたクロマトグラムから真の分子量分布を得るためには、クロマトグラムの広幅化を補正する必要がある。

この補正の方法は、Tung^{1),2)}によって初めて示されたが、Tungの方法に従ってクロマトグラムを補正すると、補正クロマトグラムに正負の振動が生じることが多く、振動が著しい場合には、補正クロマトグラムから計算される分子量等が異常な値を示す。そこで、ChangとHuang^{3),4)}、Hamielec⁵⁾らは、上述の振動を小さくする補正法を提案してきた。特に、Hamielecの第二の方法は、補正クロマトグラムに全く負の値を与えない方法であり、ChangとHuangの方法やHamielecの第一の方法と比べて、より実用的であると思われる。

本報では、市販の分子量マーカーを用いて得られたクロマトグラムをHamielecの第二の方法で補正して、この補正法の有効性を検証するとともに、実際の試料のクロマトグラムを補正する際に注意すべきいくつかの点について考察を加えた。補正の計算に際しては、これを効率的に遂行するために、コンピュータプログラムを作成した。

実 験

1. Hamielec の第二の補正法

一般に、GPC法で得られるクロマトグラムは、真の分子量分布に比べて広幅化されている。この広幅化を表わす方程式は、Tungによって以下のように与えられ¹⁾、クロマトグラムの広幅化補正法における基本式になっている。

$$F(v) = \int_{v_a}^{v_b} \sqrt{h/\pi} W(y) \exp(-h(v-y)^2) dy \quad (1)$$

ここで、 $F(v)$ と $W(y)$ は実測のクロマトグラムと真のクロマトグラムを表わす関数であり、 h は広幅化パラメータ(分解能係数)、 v, y は溶出量、 v_a, v_b はクロマトグラムの始点と終点である。

Hamielec らは、式(1)に基き、 $W(y)$ を $F(v)$ から求める方法を提案した⁵⁾。まず、記述を簡単にするために、式(1)を以下のように書きかえる。

$$F(v) = G\{W(y)\} \quad (2)$$

ここで、 $G\{\}$ は式(1)の積分演算子である。真のクロマトグラムは、実測のクロマトグラムよりも幅が狭いはずなので、以下の式を仮定して $W(y)$ を順次改良してゆけば、算出される $W(y)$ は真のクロマトグラムに近づくことが期待される。

$$W'_{i+1}(y) = F(v) W_i(y) / G\{W_i(y)\} \quad (3)$$

$$W_{i+1}(y) = N\{W'_{i+1}(y)\} \quad (4)$$

ここで、 $N\{\}$ は面積についての規格化演算子、また i は $W(y)$ を改良した回数である。計算は $W_1(y) = F(v)$ から出発し、次式が成り立つまで計算を繰り返す。

$$\Delta S_i < \varepsilon \quad (5)$$

$$(\Delta S_i = \int |F(v) - G\{W_i(y)\}| dv)$$

ここで、 ε は計算の収束を判定する基準値で、0に近い正の数値である。

計算には、当研究室で作成したコンピュータープログラム(付録参照)を用いた。プログラムの作成および実行には、京都大学大型計算機センターのFACOM M-382をTSS端末を介して利用した。

2. 広幅化パラメータ(h)

式(1)の h はカラムに固有のパラメータである。Hamielec と Ray は、溶出量に対する分子量の検量線が直線の場合に、次式が成り立つことを示した⁶⁾。

$$M_w/M_n = (M_w/M_n)_h \exp(-D^2/2h) \quad (6)$$

ここで、 M_w/M_n は試料の真の分子量分布から計算される重量平均分子量と数平均分子量の比、 $(M_w/M_n)_h$ は実測のクロマトグラムから計算される重量平均分子量と数平均分子量の比であり、 D は検量線の傾き、 h は広幅化パラメータである。式(6)を用いれば、標準試料を用いて測定されるクロマトグラムと検量線から、 h を計算することができる。

3. GPC 測定および測定試料

GPC 測定は、東洋曹達工業 HLC 装置 802R 型に二本のカラム(東洋曹達工業, G6000PW, G3000PW)を連結したカラム系を装着して行なった。カラム内の圧力を 10 Kg cm^{-2} に保ち、恒温槽内の温度を 40°C 、溶出速度を $0.7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ として溶出を行なった。

測定試料は、昭和電工の標準プルラン(Shodex, Standard P-82)の八種類の試料(P-800, P-400, P-200, P-100, P-50, P-20, P-10, P-5)、およびそ

れらの混合試料、P-4010(P-400+P-100), P-401051(P-400+P-100+P-50+P-10)を調整して用いた。溶媒には 0.25 mol dm^{-3} KCl を用い、注入溶液量は 10^{-1} cm^3 、溶液濃度は 3 mg cm^{-3} とした。

結果および考察

1. 広幅化パラメータ(h)

Fig. 1 に標準プルランで決定した分子量の検量線を示す。検量線は、その両端で折れ曲る傾向を示したので三本の直線で表わした。また、Fig. 2 に、 h の溶出カウントに対するプロットを示す。各点の溶出カウントは、対応する標準プルランで測定したクロマトグラムのピークの溶出カウントである。 h の値は、標準試料の溶出範囲の両端でばらついているが、全体としてほぼ一定の値をとっている。したがって、今回の測定に用いたカラム系の h は、全溶出体積にわたって一定であるとみなした。すなわち、 h の値を全標準プルランの平均値(0.311)として補正計算を行なった。

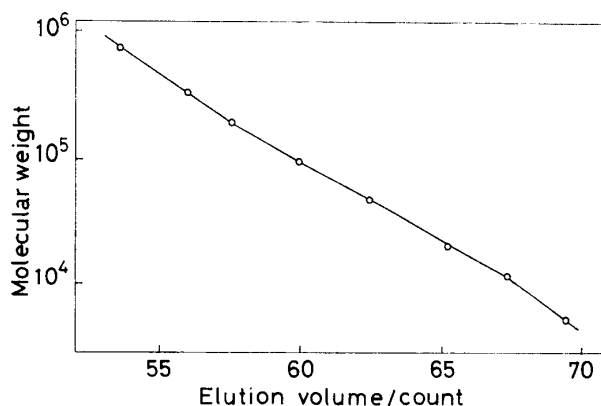


Fig. 1. Molecular weight calibration curve for pullulan in 0.25 mol dm^{-3} KCl at 40°C . The three lines were determined by the least square regression.

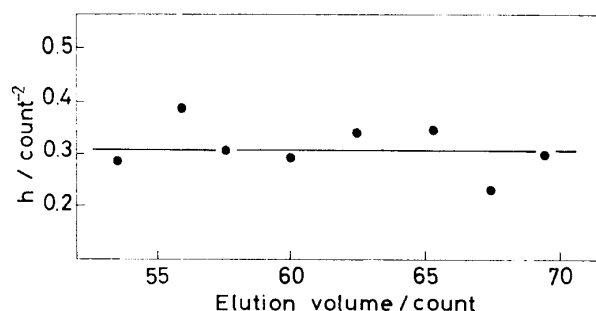


Fig. 2. Plot of h vs. elution count. The linear line represents the mean of h values for all points.

2. 補正クロマトグラム

P-200, P-4010, P-401051 について得られた未補正および補正クロマトグラムを Fig. 3, 4, 5 に示す。補正計算の終了までに要したループ回数は、それぞれ12回, 5回, 11回である。P-200, P-4010, P-401051 のいずれのクロマトグラムについても、補正後のピークが補正前に比べて鋭くなっていることがわかる。また、複数の標準試料を混合した P-4010, P-401051 では、補正によってピークの分離がよくなっている。特に、P-401051 のクロマトグラムでは、補正することによって不明瞭な肩の領域にピークが生じ、混合した四個の標準試料に対応するピークが分離されていること

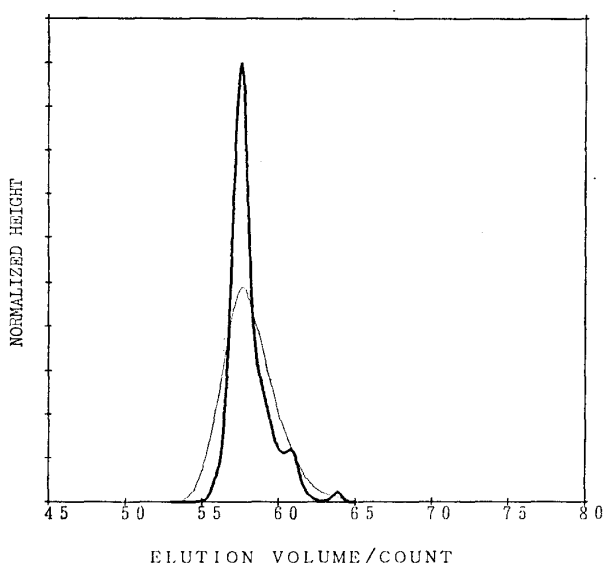


Fig. 3. Uncorrected (—) and corrected (---) chromatograms for P-200.

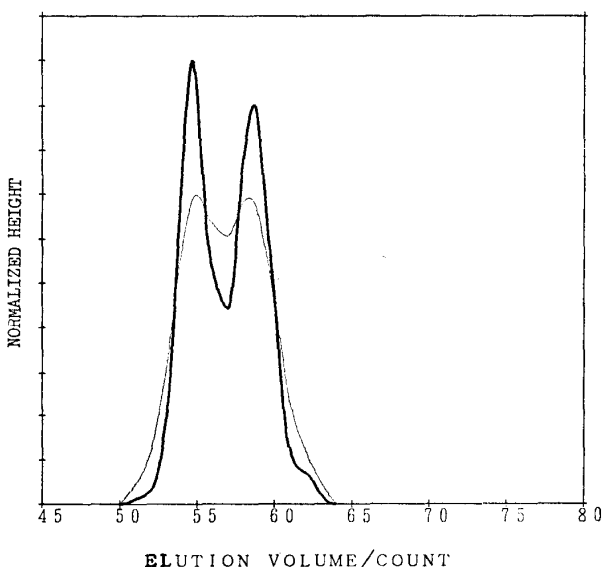


Fig. 4. Uncorrected (—) and corrected (---) chromatograms for P-4010.

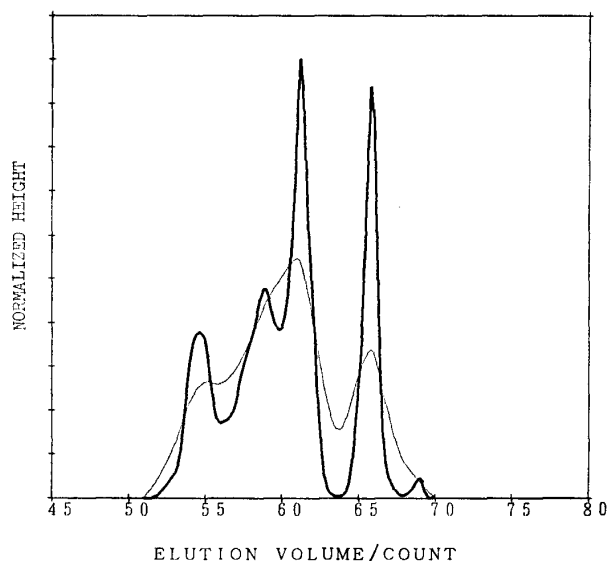


Fig. 5. Uncorrected (—) and corrected (---) chromatograms for P-401051.

がわかる。

P-4010 と P-401051 の補正結果を定量的に議論するために、Table 1 で P-4010 と P-401051 のクロマトグラムのピークの位置を混合前の標準試料、P-400, P-100, P-50, P-10 のピークの位置と比較した。P-4010 の補正後のピークの位置は、混合前の標準試料のピークの位置ときわめてよく一致している。このことは、P-4010 のクロマトグラムにおける二個のピークが、補正によってほぼ完全に分離され、クロマトグラムが真のクロマトグラムにかなり近づいたことを示している。P-401051 の場合には、補正後のピークの位置が各標準試料のピークの位置とよく一致しているが、P-

Table 1. Peak counts of corrected and uncorrected chromatograms for mixtures of pullulan standards compared with peak counts for the original standards.

Sample	Peak count of mixtures		Peak count ^c (Original standard)
	Uncorrected	Corrected	
P-4010 ^a	55.2	54.7	54.7(P-400)
	58.4	58.7	58.7(P-100)
P-401051 ^b	55.2	54.6	54.7(P-400)
	61.0	59.0	58.7(P-100)
	65.8	61.2	61.2(P-50)
		65.8	65.8(P-10)

^aThe mixture of P-400 and P-100.

^bThe mixture of P-400, P-100, P-50 and P-10.

^cDetermined from the uncorrected chromatograms.

Table 2. Values of M_w and M_w/M_n calculated from uncorrected and corrected chromatograms compared with values measured by the manufacturer.

Sample	Uncorrected		Corrected		Manufacturer	
	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n
P-800	82.3	1.45	78.7	1.27	75.8	1.18
P-400	33.3	1.35	31.7	1.17	33.8	1.16
P-200	19.1	1.33	18.1	1.18	19.4	1.10
P-100	9.88	1.27	9.60	1.14	9.54	1.10
P- 50	4.75	1.22	4.16	1.10	4.67	1.08
P- 20	2.07	1.20	1.92	1.07	2.08	1.06
P- 10	1.19	1.30	1.03	1.14	1.20	1.08

100に対応するピークについて若干のずれがみられる。しかし、P-100は、その溶出位置がP-50と近接しているので、これをP-50と混合すればピークの位置がP-50側にシフトするはずである。このことを考慮すれば、P-401051の補正後のピークの位置は、真の位置をよく反映していると結論できる。

以上のように、GPCクロマトグラムの広幅化を補正することによって、クロマトグラムの不明瞭な肩やピークが正確に評価できることがわかった。したがって、複数のピークや肩を有する複雑な形状のクロマトグラムの解析には、クロマトグラムの広幅化の補正が必要であり、補正することによってクロマトグラムに対するより定量的な議論が可能になると考えられる。

Table 2は、補正前と補正後のクロマトグラムから計算した平均分子量の値をメーカーによる測定値と比較したものである。試料の多分散性を示す M_w/M_n の値は、クロマトグラムを補正することによって大幅に改善され、超遠心法による測定値に近づいていることがわかる。また、P-800とP-100の M_w の値は、補正によって実測値に近づいているが、その他の試料の M_w の値は実測値に比べてわずかに小さくなっており、過剰の補正の効果が認められる。しかし、 M_w/M_n の大幅な改善を考慮すれば、補正クロマトグラムから計算した平均分子量の値は真の値とよく一致していると結論できる。

ところで、Fig. 3, 4, 5の補正クロマトグラムの低分子量領域には、小さなピークや肩が見られる。これは、補正前のクロマトグラムが低分子量側に尾を引いているためである。しかし、GPCでは、その溶出過程においてクロマトグラムにテイリングが生じることが多く、また、クロマトグラムの両端のデータは、ベースラインの引き方に大きく影響されるために誤差が大きい。したがって、これらの小ピークや肩が真の分

子量分布を反映しているか否かを補正クロマトグラムだけから論じることとはできない。

3. 補正計算の収束判定

Hamielec法によるクロマトグラムの広幅化の補正では、計算の収束を式(5)で判定する。したがって、実際に補正を行なう際には、収束判定の基準である ε の値の設定が重要である。

Hamielec法では、Hamielec自身が述べているように ΔS が必ずしも0に収束しない。したがって、 ε の値に小さな値をとりすぎると式(5)が満足されず、補正計算が発散することがある。しかし、 ε の値を必要以上に大きくすると、補正クロマトグラムが真のクロマトグラムに近づく前に計算が終了し、十分な補正結果が得られない。したがって、補正の計算の際には、式(5)が満足され、かつ補正クロマトグラムが真のクロマトグラムに十分近づくように、 ε の値を決定する必要がある。このためには、標準試料のように分子量があらかじめわかっている試料について、いくつかの ε の値のもとで補正計算を行ない、最良の結果を与える ε の値を試行錯誤的に選択する方法が最も有効であると考えられる。この場合に解析者は、式(5)が満足されたか、前もってわかっている試料の知見に照らして補正クロマトグラムが適当か、実験誤差が必要以上に拡大されていないか、等の点を吟味し、補正結果を総合的に判定しなければならない。

今回の解析では、標準プルラン (Shodex, Standard P-82) について、 $\varepsilon'=0.01, 0.05, 0.1$ のもとで補正を行ない、 $\varepsilon'=0.05$ の結果を最良の結果として選択した。ここで、 ε' は収束の判定条件 ε および試料のクロマトグラムの面積 S と $\varepsilon=\varepsilon' \times S$ で関係づけられるパラメータである(付録参照)。そして、 $\varepsilon'=0.05$ のもとで混合試料、P-4010, P-401051について補正を行な

ったところ, Fig. 4, 5に示したように適切な補正クロマトグラムが得られた。このことは, 同一のカラム系では, 標準試料で決定した ε' の値が未知の試料のクロマトグラムの補正にも使用できることを示しており, 最適の ε' の値がカラムに固有の値であることを示唆している。以上のことから, 標準試料によって ε' の値を決めておけば, Hamielec法によって実際の試料のクロマトグラムが効率よく補正できると考えられる。

付録 コンピュータープログラム

本報の補正結果は, 当研究室で作成したコンピュータープログラムを実行して得られたものである。プログラム作成の際に採用した基本方針を以下に列記する。なお, 式の番号は, 本文中の式の番号に対応する。

- (1) プログラムの実行は, TSS 端末から 会話形式で行なう。
- (2) 使用言語は, FACOM FORTRAN GE (自由形式)⁷⁾ とする。
- (3) クロマトグラムのデータは 1 カウントごとに入力

する。

- (4) 式(1)の積分は, シンプソン則を用いて行なう。
- (5) シンプソン則の精度を考慮し, クロマトグラムのデータ数を補間法によって80個以上に保つ。
- (6) 式(5)の ε の値は, クロマトグラムの面積 S と以下の式によって関係づける。

$$\varepsilon = \varepsilon' \times S$$

- (7) 式(5)による収束の判定をプログラムの利用者が制御できるように, ε' の値を利用者側から与えるようにする。

作成したプログラムのフローチャートを Fig. 6 に, ソースプログラムを Program list に示し, Fig. 6 のフローチャートにそってプログラムを解説する。括弧内の数字は, ソースプログラムの行番号を示す。

1. データの入力 (100~320)

入力するデータは, 試料名, クロマトグラムのデータ, ε' などである。

2. 補間法によるデータの生成 (360~650)

準エルミート補間式によって, クロマトグラムの入力データを補間する。補間後のデータの数は, 常に80個以上になるようにプログラムを組んだ。準エルミート補間式の算出には, 京都大学大型計算機センターのプログラムライブラリである SSL II (富士通作成) のサブルーチン, AKMIN⁸⁾ を用いた。

- 3~8. Hamielec の補正法による真のクロマトグラムの計算

3. 変数の初期設定 (820~900)

4. 式(1)によるクロマトグラムの広幅化 (970~1030)

クロマトグラムの面積および式(1)の積分の計算には, SSL II のサブルーチン, SIMP 1⁹⁾ を用いた。

- 5, 6. 収束の判定 (1040) ~ (1110)

- 7, 8. 式(3), (4)による W の改良 (1130~1220)

9. 補正クロマトグラムの極大点と極小点の選択 (1440~1660)

補正クロマトグラムは, 80個以上の点で代表されているので, 数字の並びを書き出しても一目ではクロマトグラムの形がつかめない。そこで, クロマトグラムの極大点と極小点のデータを選択的に書き出して, クロマトグラムの形の見当がつくようにした。

10. 補正結果の書き出し (1700~2080)

必要に応じて, 詳しい出力と簡単な出力の二種類が選択できる。

なお, 今回作成したプログラムは, 分枝高分子の GPC 解析用のプログラムおよびクロマトグラムの作画用のプログラムと組み合わせるために, 入出力文が多少複雑になっていることを付記しておく。

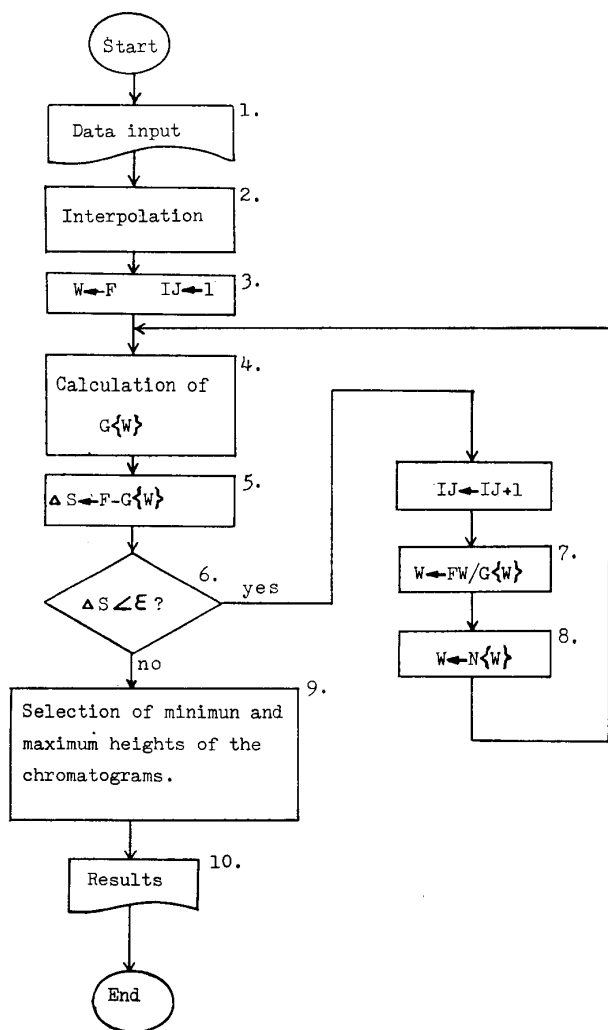


Fig. 6. Flow-chart of the computer program.

Program list

```

00000010"
00000020"***** CORRECTION OF INSTRUMENTAL SPREADING IN GPC *****
00000030"
00000040"   DIMENSION DFF(500),Y(500),HH(500),W(500),F(500),GW(500),V(500),DELTAS(100),WW(500,100),DF(500) -
00000050"   ,VDASH(500),X(100),C(100),D(100),E(100),T(18),ITOP(100),WTOP(100),IBTM(100),WBTM(100)
00000060"   REAL INTPLN(500)
00000070"
00000080"   ----- DATA INPUT -----
00000090"
00000100"   READ(7,1000)(T(I),I=1,18)
00000110"   READ(7,*) N,VA,VB
00000120"   READ(7,*)(F(I),I=1,N)
00000130"   READ(7,*) VISOSBS
00000140"   READ(7,*) EPSDSH,ICYCLE
00000150"   READ(10,*) A0,A1,A2
00000160"
00000170"   ----- PRINT OF INPUT DATA -----
00000180"
00000190"   DO 10 I=1,N
00000200"       10 V(I)=(VA*FLOAT(N-I)+VB*FLOAT(I-1))/FLOAT(N-1)
00000210"   WRITE(6,1040)
00000220"   WRITE(6,1040)
00000230"   WRITE(6,1030)
00000240"   WRITE(6,1035)(T(I),I=1,18)
00000250"   WRITE(6,1050)
00000260"   WRITE(6,1060) A0,A1,A2
00000270"   WRITE(6,1070) N,VA,VB
00000280"   WRITE(6,1080)
00000290"   WRITE(6,1090)(I,V(I),F(I),I=1,N)
00000300"   WRITE(6,1100) EPSDSH,ICYCLE
00000310"   WRITE(6, 1130)
00000320"   WRITE(6,1110)
00000330"
00000340"   -----INTERPOLATION -----
00000350"
00000360"   IF(N.GT.100) GO TO 400
00000370"   IF(N.GE.20) GO TO 410
00000380"   IF(N.GE.10) GO TO 420
00000390"   IF(N.GE.5) GO TO 430
00000400"   WRITE(6,1010)
00000410"   STOP
00000420"
00000430" 400 WRITE(6,1020)
00000440"   STOP
00000450" 410 M=5
00000460"   GO TO 440
00000470" 420 M=10
00000480"   GO TO 440
00000490" 430 M=20
00000500"   GO TO 440
00000510"
00000520" 440 NN=(N-1)*M+1
00000530"   DO 20 I=1,NN
00000540"       20 VDASH(I)=(VA*FLOAT(NN-I)+VB*FLOAT(I-1))/FLOAT(NN-1)
00000550"   DO 30 I=1,N
00000560"       X(I)=V(I)
00000570"       Y(I)=F(I)
00000580"   30 CONTINUE
00000590"   CALL AKMIN(X,Y,N,C,D,E,ICON)
00000600"   DO 40 I=1,N
00000610"       DO 40 J=1,M
00000620"           K=(I-1)*M+J
00000630"           XX=VDASH(K)-V(I)
00000640"           INTPLN(K)=Y(I)+(C(I)+(D(I)+E(I)*XX)*XX)*XX
00000650"   40 CONTINUE
00000660"
00000670"   ----- INITIAL CONDITIONS OF VALUABLES -----
00000680"
00000690"   N=NN
00000700"   DELTAV=(VB-VA)/FLOAT(N-1)
00000710"   DO 50 I=1,N
00000720"       F(I)=INTPLN(I)
00000730"       V(I)=VDASH(I)
00000740"       HH(I)=A0+(A1+A2*V(I))*V(I)
00000750"   50 CONTINUE
00000760"
00000770"   READ(3,*) JUDGE
00000780"   IF(JUDGE.NE.1) GO TO 630
00000790"
00000800"   ----- CORRECTION BY HAMIELEC METHOD2 -----
00000810"
00000820"   DO 60 I=1,N
00000830"       W(I)=F(I)
00000840"       Y(I)=F(I)
00000850"   60 CONTINUE
00000860"   H=DELTAV
00000870"   CALL SIMP1(Y,N,H,S,ICON)
00000880"   AREA1=S
00000890"   AREA2=AREA1
00000900"   EPS=EPSDSH*S
00000910"
00000920"   WRITE(6,1190)
00000930"   READ(5,*) JUDGE
00000940"   IF(JUDGE.EQ.1) WRITE(6,1200)
00000950"
00000960"   IJ=1
00000970" 500 DO 70 J=1,N
00000980"       DO 75 I=1,N

```

```

00000990          75 Y(I)=0.5641895*SQRTHH(I))*W(I)*EXP(-HH(I)*(V(J)-V(I))**2)
00001000          CALL SIMP1(Y,N,H,S,ICON)
00001010          GW(J)=S
00001020          DF(J)=F(J)-GW(J)
00001030          70 CONTINUE
00001040          DO 80 I=1,N
00001050              80 Y(I)=ABS(DF(I))
00001060          CALL SIMP1(Y,N,H,S,ICON)
00001070          DELTA(IJ)=S
00001080          DS=S
00001090          IF(JUDGE.EQ.1) WRITE(6,1210) IJ,DS,AREA1,AREA2
00001100          IF(DS.LT.EPS) GO TO 530
00001110          IF(IJ.EQ.ICYCLE) GO TO 510
00001120          IJ=IJ+1
00001130          DO 90 I=1,N
00001140              W(I)=F(I)*W(I)/GW(I)
00001150              WW(I,IJ)=W(I)
00001160              Y(I)=ABS(W(I))
00001170          90 CONTINUE
00001180          CALL SIMP1(Y,N,H,S,ICON)
00001190          AREA2=S
00001200          DO 120 I=1,N
00001210              120 W(I)=AREA1*W(I)/AREA2
00001220          GO TO 500
00001230"
00001240" ----- SELECTION OF 'MINIMUM DELTAS' -----
00001250"
00001260          510 DSMIN=DELTAS(1)
00001270          DO 130 I=2,ICYCLE
00001280              IF(DELTAS(I).LT.DSMIN) GO TO 520
00001290              GO TO 130
00001300          520 DSMIN=DELTAS(I)
00001310              ICNT=I
00001320          130 CONTINUE
00001330          DO 140 I=1,N
00001340              140 W(I)=WW(I,ICNT)
00001350          IJ=ICNT
00001360          DS=DSMIN
00001370          WRITE(6,1220) ICYCLE
00001380          GO TO 540
00001390          530 WRITE(6,1260)
00001400          540 WRITE(6,1122)
00001410"
00001420" ----- SELECTION OF TOPS AND BOTTOMS -----
00001430"
00001440          WRITE(6,1226)
00001450          READ(5,*) JUDGE
00001460          IF(JUDGE.NE.1) GO TO 590
00001470          II1=1
00001480          II2=1
00001490          NOTOP=0
00001500          NOBTM=0
00001510          DO 150 I=2,N-1
00001520              D1=W(I)-W(I-1)
00001530              D2=W(I+1)-W(I)
00001540              IF(D1.GT.0.0.AND.D2.LT.0.0) GO TO 550
00001550              IF(D1.LT.0.0.AND.D2.GT.0.0) GO TO 560
00001560              GO TO 150
00001570          550 ITOP(II1)=I
00001580              WTOP(II1)=W(I)
00001590              II1=II1+1
00001600              NOTOP=NOTOP+1
00001610              GO TO 150
00001620          560 IBTM(II2)=I
00001630              WBTM(II2)=W(I)
00001640              II2=II2+1
00001650              NOBTM=NOBTM+1
00001660          150 CONTINUE
00001670"
00001680" ----- PRINT OF CORRECTION RESULTS -----
00001690"
00001700          WRITE(6,1140)
00001710          IF(NOBTM.GT.NOTOP) NOTOP=NOBTM
00001720          DO 160 I=1,NOTOP
00001730              IF(WBTM(I).EQ.0.0) GO TO 570
00001740              IF(WTOP(I).EQ.0.0) GO TO 580
00001750              WRITE(6,1150) ITOP(I),WTOP(I),IBTM(I),WBTM(I)
00001760              GO TO 160
00001770          570 WRITE(6,1160) ITOP(I),WTOP(I)
00001780              GO TO 160
00001790          580 WRITE(6,1180) IBTM(I),WBTM(I)
00001800          160 CONTINUE
00001810          590 READ(5,*) JUDGE
00001820          IF(JUDGE.EQ.1) GO TO 600
00001830          IF(JUDGE.EQ.2) GO TO 610
00001840          IF(JUDGE.EQ.3) GO TO 620
00001850          WRITE(6,1120)
00001860          GO TO 540
00001870"
00001880          600 WRITE(6,1170)
00001890          WRITE(6,1250) DS,EPS,IJ
00001900          DO 170 I=1,N,M
00001910              WRITE(6,1040)
00001920              WRITE(6,1230)
00001930              WRITE(6,1040)
00001940              DO 175 J=I,I+M-1
00001950                  WRITE(6,1240) J,V(J),HH(J),F(J),GW(J),DF(J),W(J)
00001960                  IF(V(J).EQ.0.0.AND.HH(J).EQ.0.0.AND.F(J).EQ.0.0) GO TO 620
00001970              175 CONTINUE
00001980          170 CONTINUE
00001990          GO TO 620

```

```

00002000"
00002010 610 WRITE(6,1170)
00002020 WRITE(6,1250) DS,EPS,IJ
00002030 WRITE(6,1040)
00002040 WRITE(6,1230)
00002050 WRITE(6,1040)
00002060 DO 180 I=1,N,M
00002070 180 WRITE(6,1240) I,V(I),HH(I),F(I),GW(I),DF(I),W(I)
00002080 GO TO 620
00002090"
00002100 620 DO 190 I=1,N
00002110 190 F(I)=W(I)
00002120 GO TO 640
00002130 630 READ(5,*) JUDGE
00002140 READ(5,*) JUDGE
00002150 640 WRITE(8,*) N,M,VIS0BS
00002160 WRITE(8,*)(F(I),I=1,N)
00002170 WRITE(8,*)(V(I),I=1,N)
00002180 WRITE(6,1040)
00002190 STOP
00002200"
00002210" ----- FORMAT STATEMENTS -----
00002220"
00002230 1000 FORMAT(20A4)
00002240 1010 FORMAT(/5X,'** THE NUMBER OF DATA IS LESS THAN 5. END OF EXECUTION')
00002250 1020 FORMAT(/5X,'** THE NUMBER OF DATA IS MORE THAN 100. END OF EXECUTION ')
00002260 1030 FORMAT('*****')
00002270 1035 FORMAT(/5X,'++++ SAMPLE NAME : ',20A4)
00002280 1040 FORMAT(' ')
00002290 1050 FORMAT(/5X,'===== INPUT DATA FOR CHROMATOGRAM =====')
00002300 1060 FORMAT(/15X,'A0=',E15.7,5X,'A1=',E15.7,5X,'A2=',E15.7)
00002310 1070 FORMAT(/15X,'N=',I4,17X,'VA=',E15.7,5X,'VB=',E15.7)
00002320 1080 FORMAT(/22X,'NO.',5X,'V(I)',12X,'F(I)')
00002330 1090 FORMAT(20X,I4,3X,2E15.7)
00002340 1100 FORMAT(/5X,'EPS DASH =',E15.7,5X,'ICYCLE=',I4)
00002350"
00002360 1110 FORMAT(/5X,'----- END OF INTERPOLATION -----')
00002370 1120 FORMAT(/5X,'** INPUT DATA IS ABNOMAL. REENTER ! ')
00002380 1130 FORMAT(/5X,'----- START OF INTERPOLATION -----')
00002390 1140 FORMAT(/5X,' *** TOPS *** BOTTOMS ***')
00002400 1150 FORMAT(10X,2('W(',I3,')='),E15.7,5X)
00002410 1160 FORMAT(10X,'W(',I3,')='),E15.7)
00002420 1170 FORMAT(/5X,' *** CORRECTED CHROMATOGRAM ***')
00002430 1180 FORMAT(36X,'W(',I3,')='),E15.7)
00002440 1190 FORMAT(/5X,'----- START OF CORRECTION -----')
00002450 1200 FORMAT(/5X,'===== LIST OF CORRECTION PROCESS =====')
00002460"
00002470 1210 FORMAT(/10X,'COUNTER=',I3,3X,'DELTAS=',E15.7,3X,'AREA1=',E15.7,3X,'AREA2=',E15.7)
00002480 1220 FORMAT(/5X,'** COUNTER =',I4,' "MINIMUM DELTAS" HAS BEEN SELECTED.')
00002490 1222 FORMAT(/5X,'----- END OF CORRECTION -----')
00002500 1226 FORMAT(/5X,'===== RESULTS OF CORRECTION =====')
00002510 1230 FORMAT(10X,'NO.',2X,'V(I)',12X,'H(I)',12X,'F(I)',12X,'GW(I)',8X,'F(I)-GW(I)',9X,'W(I)')
00002520 1240 FORMAT(8X,I4,6E15.7)
00002530 1250 FORMAT(/22X,'DELTAS=',E15.7,5X,'EPS=',E15.7,5X,'COUNTER=',I4)
00002540 1260 FORMAT(/5X,'** "DELTAS" HAS BEEN LESS THAN "EPS".')
00002550"
00002560 END

```

引用文献

- 1) L.H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 375 (1966).
- 2) L.H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1271 (1966).
- 3) K.S. Chang, R.Y.M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1459 (1969)
- 4) K.S. Chang, R.Y.M. Huang, *J. Appl. Polym.*

Sci., **16**, 329 (1972).

- 5) T. Ishige, S. I. Lee, A.E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1607 (1971).
- 6) A.E. Hamielec, W.H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1319 (1969).
- 7) 富士通, "FACOM OS IV/F4 FORTRAN GE 使用手引書", (1978).
- 8) 富士通, "FACOM FORTRAN SSL II 使用手引書", (1976).

Summary

To examine the utility of Hamielec correction method for instrumental spreading in GPC, we applied the correction method to some model chromatograms using pullulan standard samples. It was found that the mean molecular weights calculated from the corrected chromatograms became close to measured values by the other method. The corrected

chromatograms obtained for mixtures of several standard samples became to show sharp peaks at positions corresponding to the peaks for the original samples. Therefore, it was concluded that the corrected chromatograms can well reflect true molecular weight distributions.