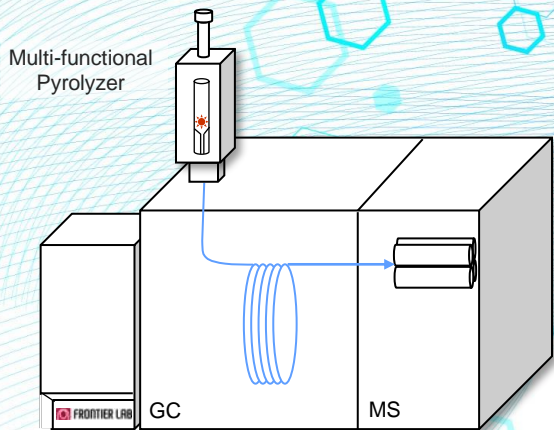
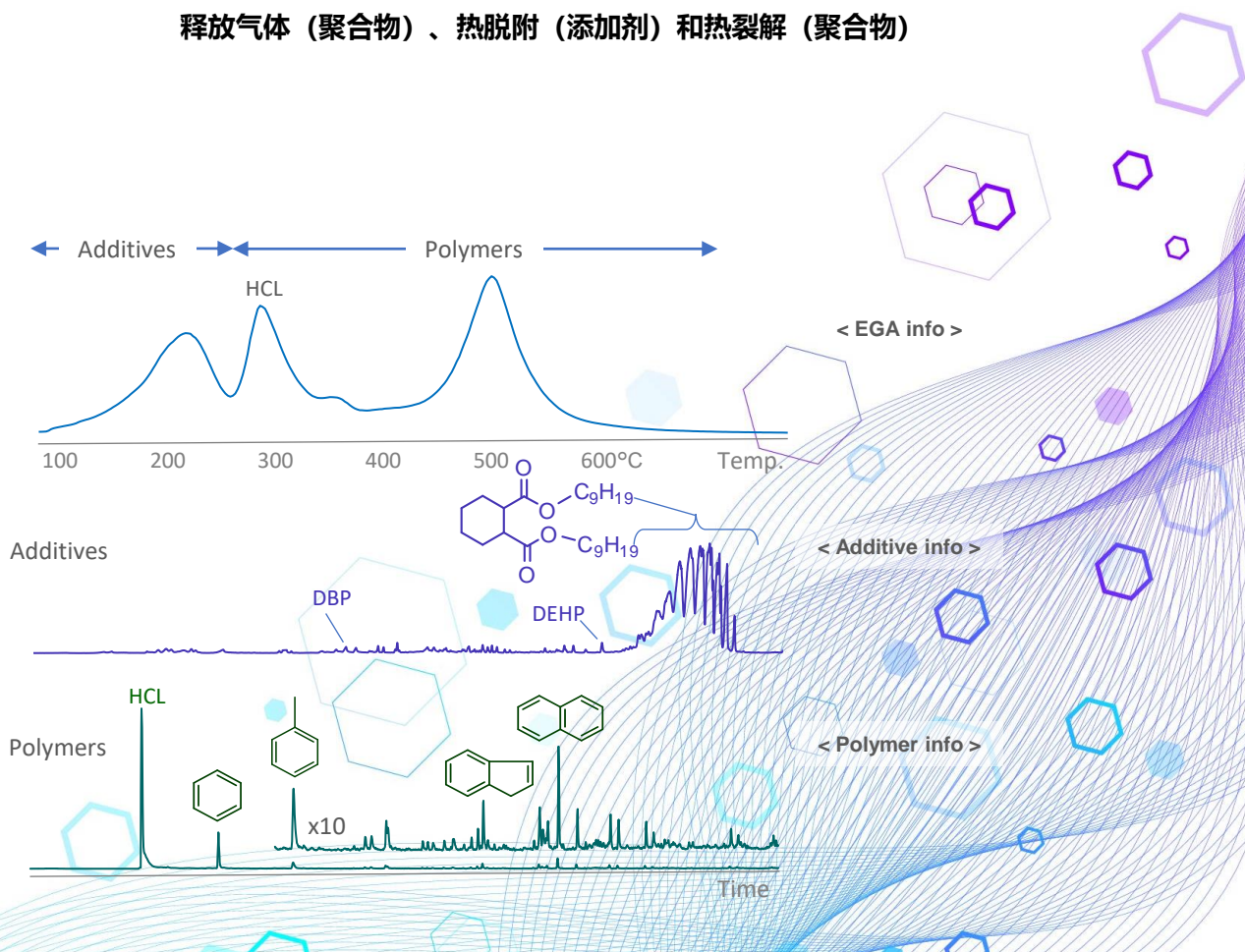


F-Search 系统

支持聚合物分析的搜索软件F-Search (Ver.3.7) 和各种类型的数据库:
 释放气体 (聚合物)、热脱附 (添加剂) 和热裂解 (聚合物)



Multi-functional Pyrolysis System



F-Search System

“F-Search 系统” (聚合物和添加剂检索程序)

使用多种方法对未知聚合物材料进行定性分析，例如 IR、NMR、热分析和热裂解 (Py)-GC。对于含有交联或网络聚合物的聚合物材料，或含有复杂添加剂的聚合物材料，使用多功能热裂解器进行 Py-GC，热脱附(TD)-GC和释放气体分析(EGA)等技术对其进行最佳表征。

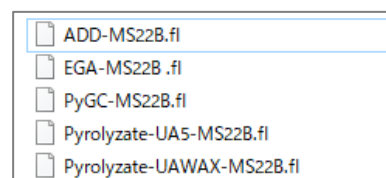
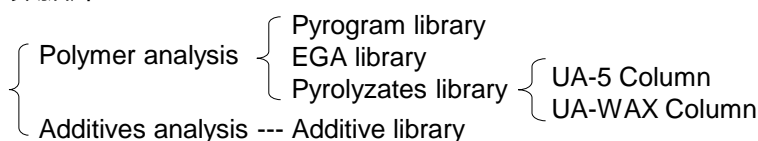
然而，热解图或 EGA 热分析图的解释是一项艰巨的任务，需要专业的直观和经验。Frontier Laboratories 现已升级 F-Search (版本 3.7)。聚合物数据库中添加了 315 种新聚合物，添加剂数据库中添加了 100 种橡胶用有机硫化促进剂和偶氮染料，热裂解产物数据库中添加了 UA-WAX 色谱柱测量的 165 种聚合物。

F-Search 系统的八大独特优势 (专利: 3801355 日本、6444979 美国)

1. F-Search 系统由检索软件和四个独特的数据库组成，用户可根据特定目的在其中进行选择。

◆检索软件: F-Search

◆数据库

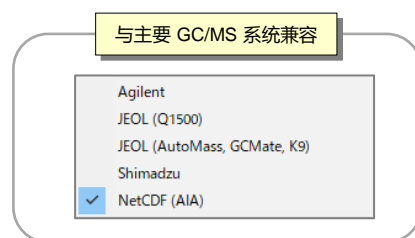


通过评估不同分析技术获得的数据，大大提高了分析结果的可靠性。候选化合物的质谱、热解图和热分析图等搜索结果可以并排显示，以便于视觉比较。此外，该系统允许用户轻松构建自己的用户数据库。

2. 检索软件 F-Search 可快速检索不同类型的数据，例如热解图和 EGA 数据。为了方便它还可以容纳读取各种 GC/MS 数据格式。

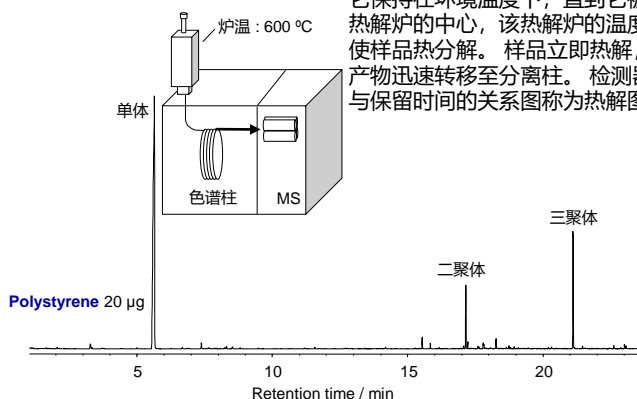
由于使用独特的检索算法来比较质谱，因此立即显示候选化合物。此外，检索可以在多个数据库中同时执行。

安捷伦、岛津、JEOL的GC/MS数据格式无需转变或转换即可直接读取，其他数据格式也可使用各自公司的软件转换为AIA格式 (NetCDF) 文件后读取。



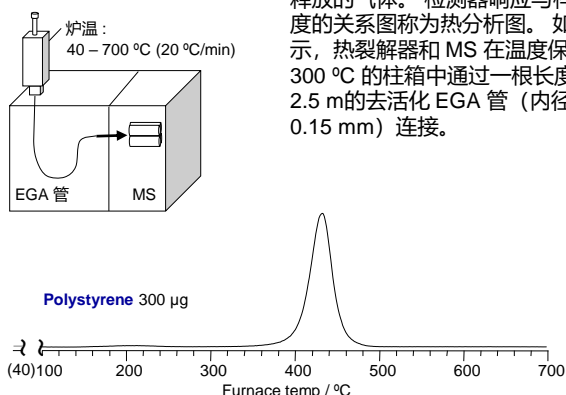
1: 什么是 Py-GC?

Py-GC 是一种用于获取热解图的方法。在此方法中，样品被放置在样品杯中。它保持在环境温度下，直到它被引入热解炉的中心，该热解炉的温度足以使样品热分解。样品立即热解，热解产物迅速转移至分离柱。检测器响应与保留时间的关系图称为热解图。



2: 什么是 EGA?

EGA 是一种简单的热分析方法，不断升高样品的温度，并直接测量释放的气体。检测器响应与样品温度的关系图称为热分析图。如图所示，热裂解器和 MS 在温度保持在 300 °C 的柱箱中通过一根长度为 2.5 m 的去活化 EGA 管 (内径 0.15 mm) 连接。



3. F-Search 采用独特的检索算法获得的检索结果不受分析条件变化的影响。

一般来说，保留时间受分析条件和分离柱变化的影响较大；然而，由于独特的专利检索算法，检索结果不会因使用不同的分离柱或分析条件而受到影响。数据 1 和数据 2 是来自相同未知聚合物的质谱。通过该算法得出的质谱非常相似，尽管它们是使用不同的 GC 分析条件获得的。在这两种情况下，未知聚合物都被识别为“BT 树脂”。

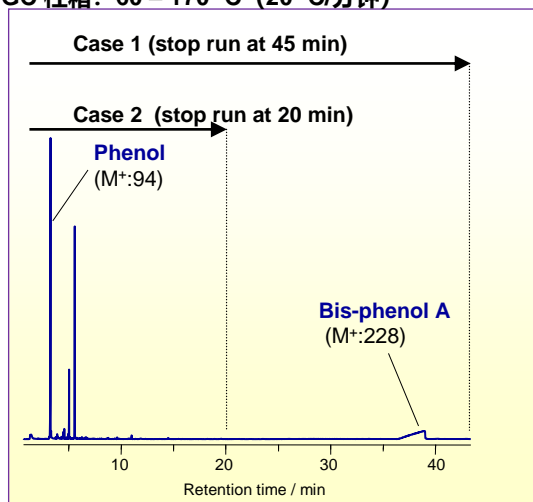
数据 1 对比检索案例 1 和案例 2 的结果。在案例 1 和案例 2 中，BT 树脂都是第一候选。该数据库包含 C1 - C10、C1 - C20 和 C1 - C40 保留时间的三组质谱，因此即使缺少高沸点化合物（如案例 2），也可以获得等效结果。这些结果表明，F-Search 可用于使用在不同分析条件下获得的数据来可靠地识别聚合物。

数据 1 和数据 2 是使用不同 GC 条件获得的相同未知聚合物的热解图。

数据 1

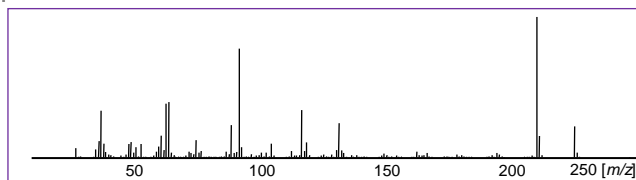
炉温：600 °C，色谱柱：UA-5 (MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 μm)

GC 柱箱：60 – 170 °C (20 °C/分钟)



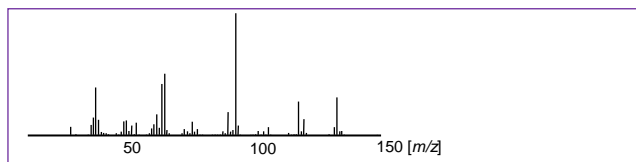
案例 1 (0 至 45 分钟检测到的峰的质谱)

Polymer/Additive	Qua[%]	EntryID
1 Bismaleimide-triazine resin ; BT (C1-C40)	91.3	FLK-338
2 Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C40)	87.7	FLT-107
3 Polycarbonate ; PC [Carbon fibre reinforced] (C1-C40)	69.3	FLK-144
4 Polycarbonate ; PC (C1-C40)	68.8	FLG-702
5 Polycarbonate(melt method) ; MM-PC (C1-C40)	67.1	FLT-127



案例 2 (0 至 20 分钟检测到的峰的质谱)

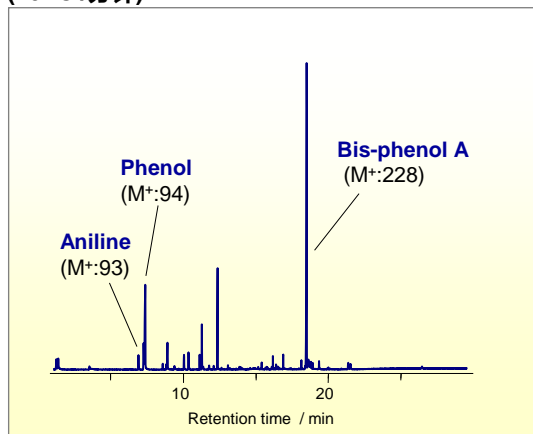
Polymer/Additive	Qua[%]	EntryID
1 Bismaleimide-triazine resin ; BT (C1-C20)	90.2	FLK-338
2 Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C20)	83.8	FLT-107
3 Polyetheretherketone ; PEEK (C1-C40)	82.9	FLK-273
4 Polyetheretherketone ; PEEK (C1-C20)	81.9	FLK-273
5 Polyethersulfone ; PESF (C1-C10)	81.9	FLG-705



数据 2

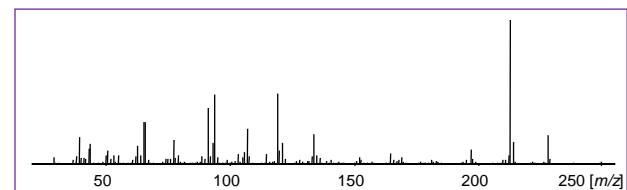
炉温：600 °C，色谱柱：UA-5 (MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 μm)

GC 柱箱：40 - 140 (10 °C /分钟) - 320 °C (20 °C /分钟)



从所有检测到的峰所创建的质谱

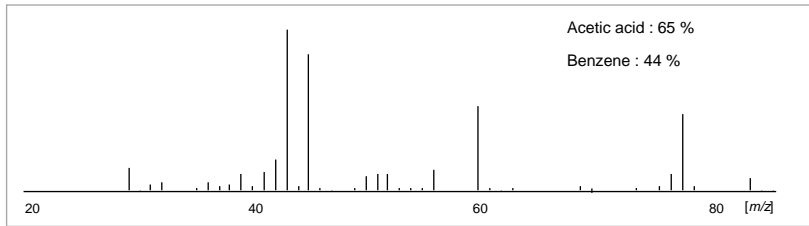
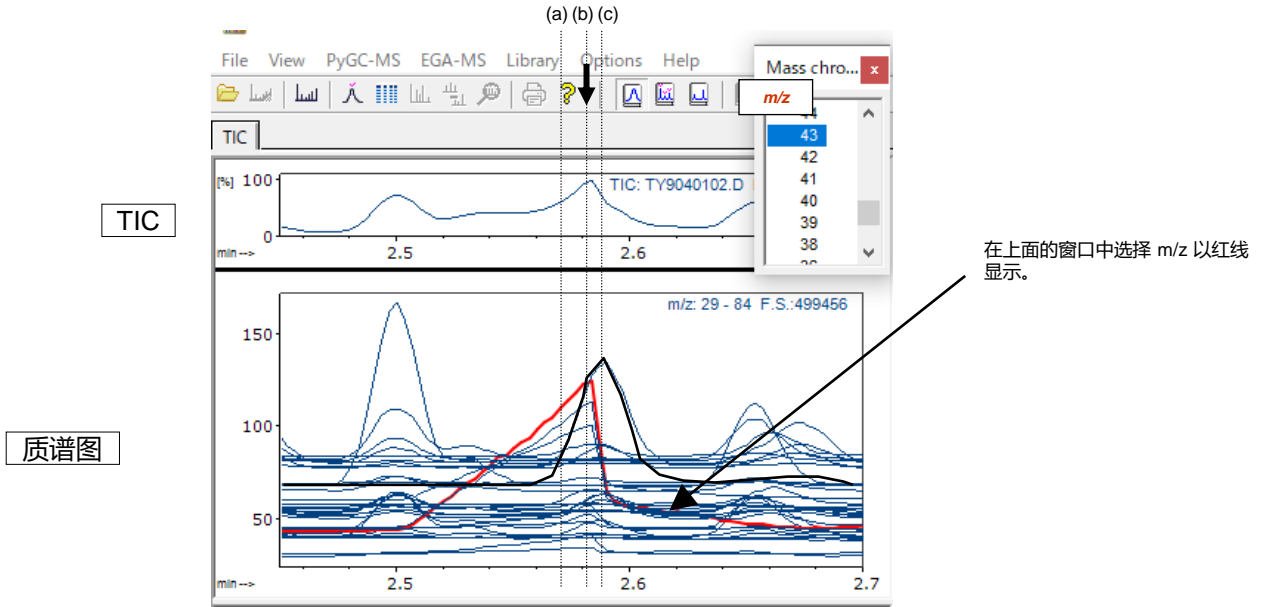
Polymer/Additive	Qua[%]	EntryID
1 Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C40)	95.6	FLT-107
2 Bismaleimide-triazine resin ; BT (C1-C40)	95.1	FLK-338
3 Polycarbonate ; PC (C1-C40)	83.9	FLG-702
4 Polycarbonate (solvent method) ; SM-PC (C1-C40)	81.8	FLT-128
5 Polycarbonate ; PC [Carbon fibre reinforced] (C1-C40)	81.6	FLK-144



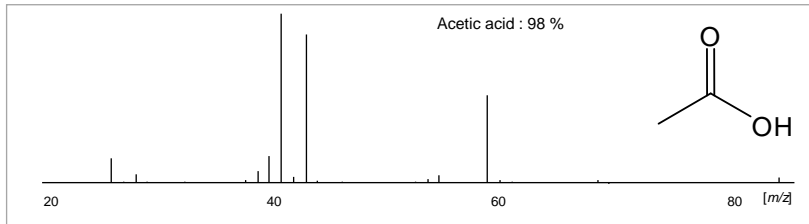
4. 二维多离子色谱图使您能够从重叠峰获得高质量的质谱图。

热解图通常由复杂的热解产物组成；因此，获得目标峰的高质量质谱非常重要。F-Search 在一个屏幕上显示 TIC 和质量色谱图，还允许您从目标峰中减去周围的峰，以获得高质量的质谱图。下面显示了一个示例来说明此功能。为了识别 TIC 中用箭头标记的峰的化合物，对 (a) 和 (c) 之间的平均光谱进行检索。获得的检索结果是乙酸，匹配率为 65%，苯，匹配率为 44%。然后，二维多离子质量生成的色谱图如下所示，表明多个峰重叠。

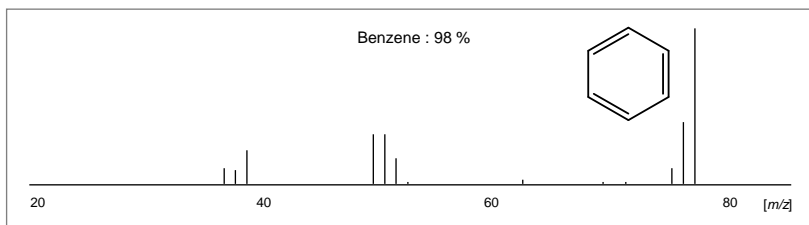
现在，为了获得红色化合物的高质量质谱，从 (b) 处的质谱中减去 (c) 的质谱，然后检索所得质谱获得匹配度为 98% 的候选为乙酸。同样地，聚焦黑线所示的化合物通过(c)的质谱中减去(a)的质谱得到。然后对质谱进行检索。现在，苯被显示为匹配度为 98% 的候选者。



(a) 至 (c) 的平均质谱



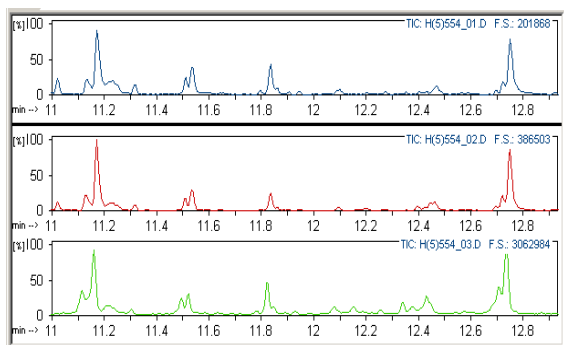
(b) 减去质谱 (c) 得到的质谱



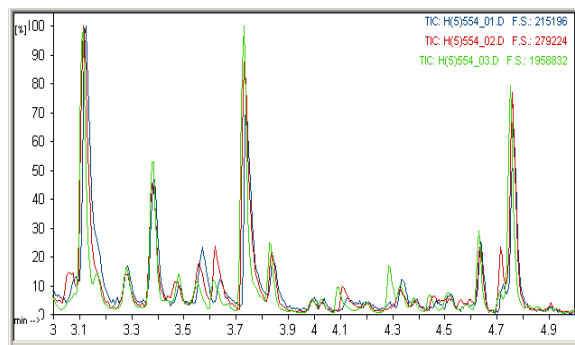
(c) 减去质谱 (a) 得到的质谱

5. 多个 TIC 或 EIC 的叠加

最多可以在同一窗口中单独显示或重叠显示七个 TIC 或 EIC。



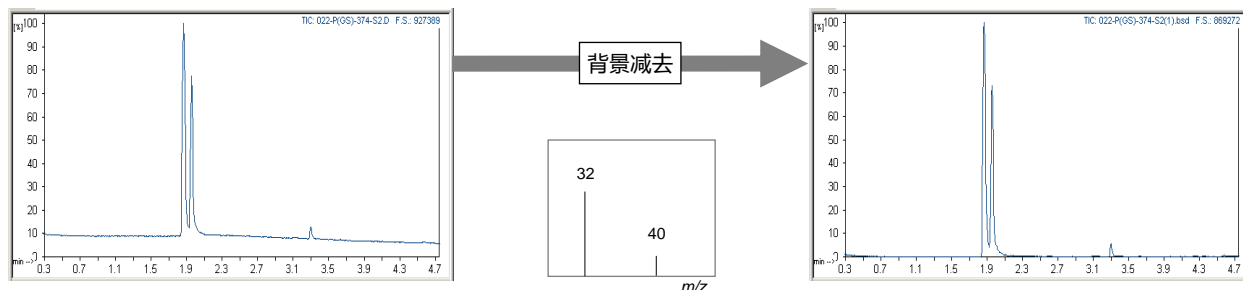
TIC 单独显示



TIC 叠加显示

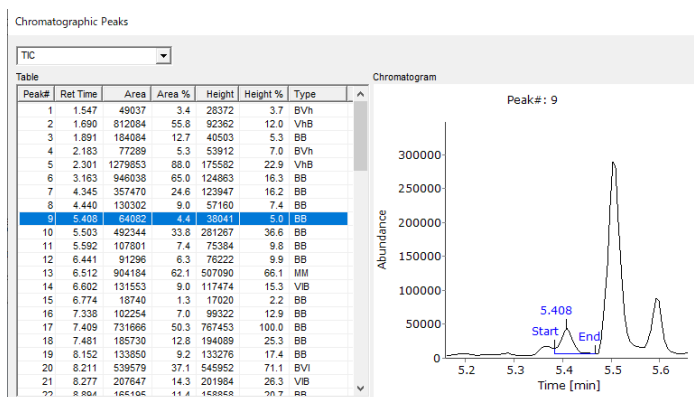
6. 从 TIC 中减去质谱

可以从 TIC 中的每个光谱中减去特定的质谱。这消除了 TIC 中的背景或干扰离子。



7. 显示峰面积和高度

可在指定条件下对TIC和EIC峰进行整合，并显示面积和高度。可以通过在详细视图屏幕中用鼠标拖动来手动调整峰值基线。



8. 直接从 F-Search 中使用 NIST 库。

如果您的 PC 中已安装 NIST/EPA/NIH 质谱库 (美国国家标准技术研究院) 及其搜索软件, 则可以在 F-Search 中使用它。

通过 EGA-MS 和 Py-GC/MS 分析未知聚合物的示例

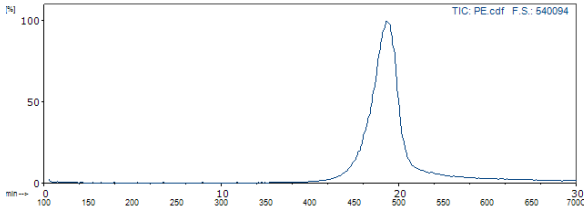
A: 释放气体分析

(带有 EGA-MS22B 库)

该方法可对样品进行简单的热分析。热分析图提供了整个样品的热特性。

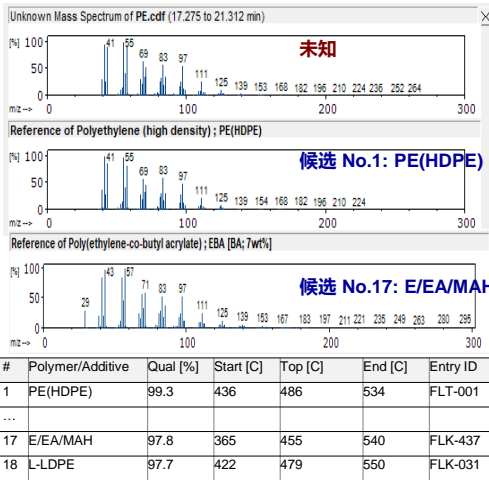
使用 EGA-MS 获得的热分析图

热裂解炉温度: 100 - 600 °C(20 °C/min)
ITF Tube: UA-DTM (L=2.5 m, i.d.=0.15 mm)
GC 柱箱: 300 °C



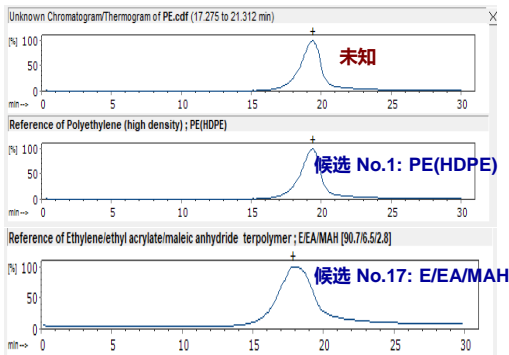
检索 EGA-MS22B 库

首先, 显示并检索感兴趣的 EGA 峰顶点处的质谱。未知样本似乎是 PE。然而, 有几种聚合物的匹配度大于 90%。这表明进一步检索可能没有价值。



比较未知聚合物与候选聚合物的热分析图

比较可能候选者的热分析图, 候选 No.17: E/EA/MAH 与未知者的热分析图不匹配, 可以从候选中排除。



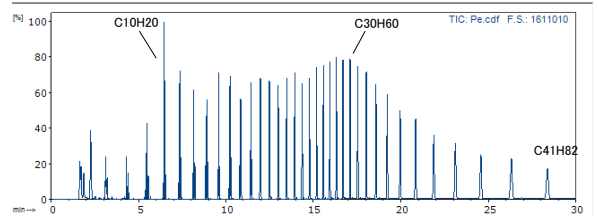
B: Py-GC 分析

(带有 PyGC-MS22B 库)

该技术通过质谱分析对热解图上的每个峰进行详细和高级的分析。

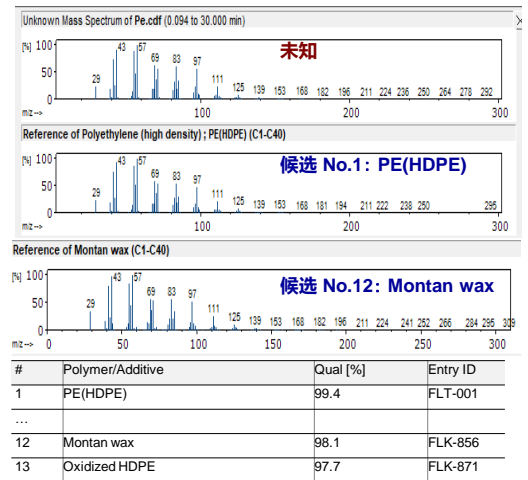
使用 Py-GC/MS 获得的热解图

热裂解炉温度: 600 °C
色谱柱: UA-5(MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 μm)
GC 柱箱: 40 (2 min) - 320 °C(20 °C/min)



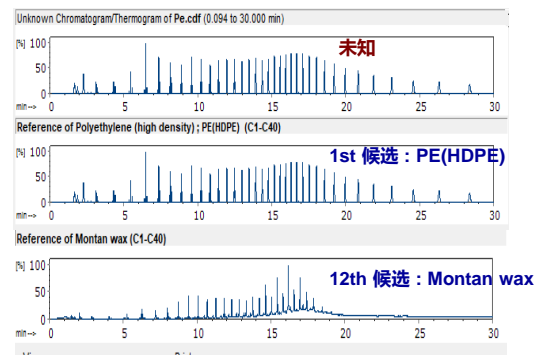
检索 PyGC-MS22B 库

F-Search 自动检测热解图中的所有峰并准备质谱。然后检索该光谱。以下结果表明未知聚合物是 PE 的一种形式。然而, 有几种聚合物的匹配度大于 90%。这表明进一步的检索可能没有价值。



比较未知聚合物与候选聚合物的热解图

候选 No.12 Montan wax 的热解图中高沸点峰的分布与未知样品的不同, 可以从候选中排除。

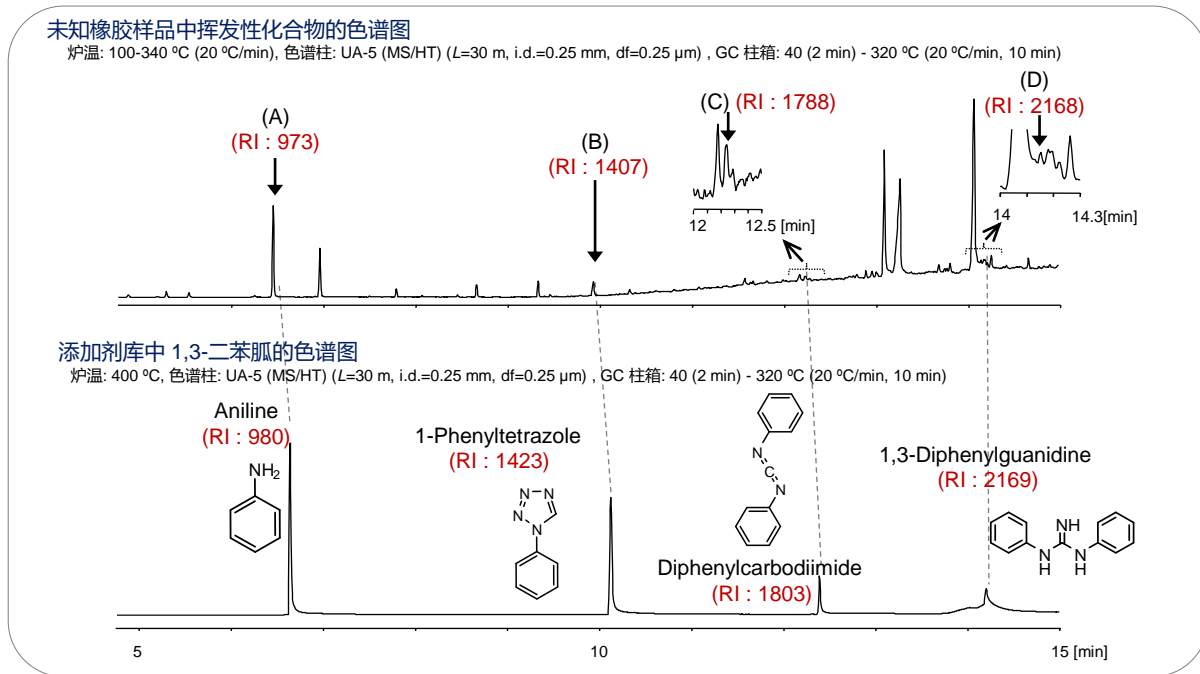


结论: 根据热分析图和热解图的检索结果, 未知样品从候选聚合物范围缩小到 PE。

橡胶中硫化促进剂的分析 (使用的 ADD-MS22B 库)

下面的示例是使用 TD-GC/MS 技术对复合橡胶样品中的未知硫化促进剂进行分析。在 ADD-MS22B 添加剂库中检索图1中的峰 (A) - (D)。

通过比较质谱和相关保留指数 (RI) 将它们鉴定为图1中所示的化合物。此外，1,3-二苯胍的色谱图与未知物的色谱图的相似性进一步确认了硫化促进剂的鉴定。



峰 (D) 的检索结果

	Assignment	Polymer / Additive	Qual [%]	Rt Idx	Rt Time	MW
1	1,3-Diphenylguanidine	1,3-Diphenylguanidine	99.3	2169	14.21	211
2	Aniline	N,N'-Diphenylthiourea	83.1	980	6.64	93
3	Aniline	1,3-Diphenylguanidine	83.1	981	6.64	93
4	Aniline	n-Butylaldehyde-aniline reaction prod...	82.9	980	6.65	93
5	Aniline	Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihyd...	82.0	980	6.76	93

图1 橡胶样品中挥发性化合物的数据库检索

通过热辅助水解和甲基化 (THM)-GC/MS 获得的聚合物甲基衍生物的库检索

(使用 Pyrolyzate-MS22B 和 PyGC-MS22B 库)

下面所示的例子是通过 THM-GC/MS 获得的聚合物色谱图。使用 F-Search 和 Pyrolyzate-MS22B 数据库对图 2 中的三个峰进行库检索，可以鉴别每种甲基衍生物。为每个甲基化合物存储的数据集包括它们的衍生源聚合物的信息；因此，它非常有效。峰 (C) 在该库中是独特的，因为它不在 NIST 数据库中。

使用 PyGC-MS22B 库，通过三个主峰的累积总质谱来检索原聚合物，检索结果是原聚合物为聚醚醚酮 PEEK。

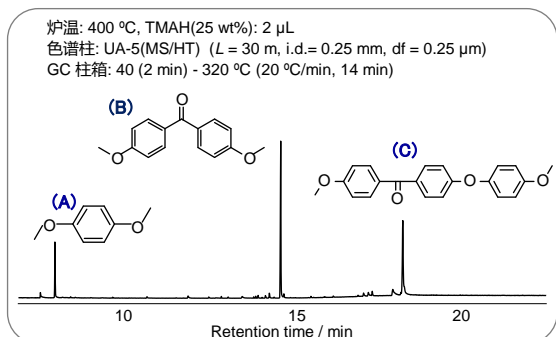


图2 使用Pyrolyzate-MS22B数据库对THM形成的甲基衍生物进行库检索

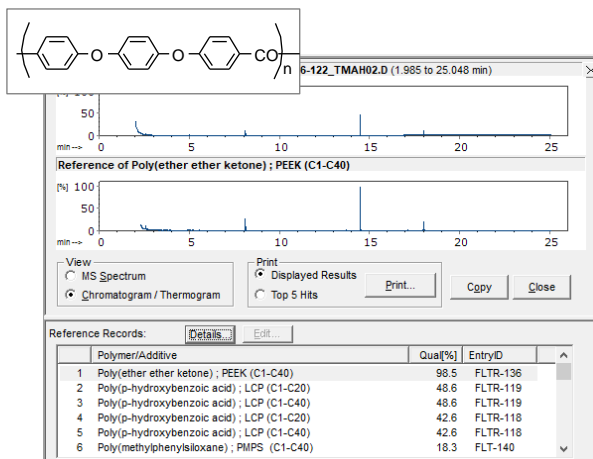


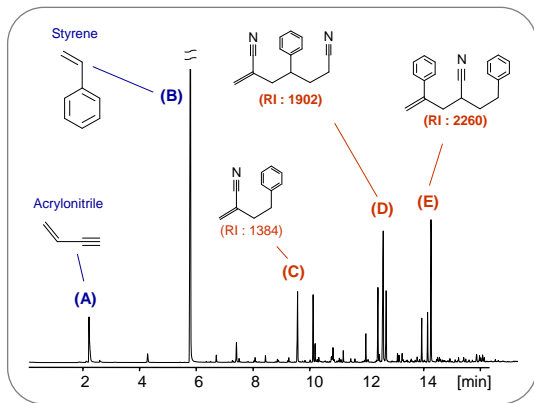
图3 使用累积总质谱和PyGC-MS22B库获得的聚合物检索结果

使用热解图的热解产物进行聚合物搜索 (使用的热解产物-MS22B 库)

使用质谱图，可以通过检索聚合物库 (PyGC-MS22B) 来鉴定未知聚合物；然而，可以利用热解产物的化学信息来预估。在下面所示的示例中，通过对每个峰进行化合物检索来识别未知聚合物。

未知聚合物的热解图

下面的 (A) 和 (B) 是通过NIST图书馆的图书馆检索确定的；然而，(C) 和 (E) 无法被识别。



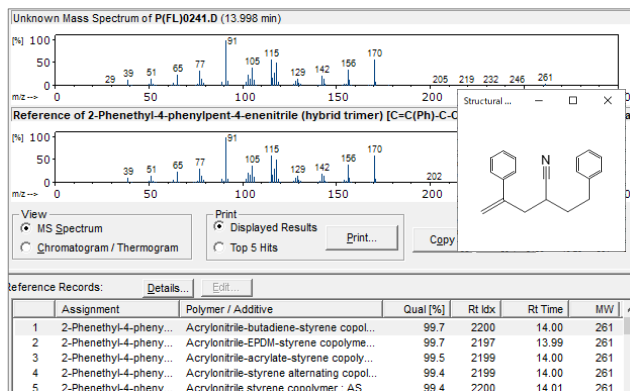
炉温: 600 °C, 色谱柱: UA-5(MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df = 0.25 μm), GC 柱箱: 40 (2 min) - 320 °C (20 °C/min)

图4 未知聚合物的热解图

首先，从图4所示的热解图中选择主峰 (A) ~ (E)。然后利用NIST库，将峰 (A) 和 (B) 分别鉴定为丙烯腈和苯乙烯；然而，峰 (C) 至 (E) 没有检索到候选。使用Pyrolyzates MS22B库，鉴定了峰 (E)，结果如图5所示。同样检索峰(C),(D)检索结果如图5所示。在此，候选聚合物可以进一步缩小范围，如图6所示。

峰 (E) 的搜索结果

在Pyrolyzate-MS22B文库中搜索峰(E)的质谱，并使用质谱及其保留指数(RI)，估计其为2-苯乙基-4-苯基戊-4-烯腈。然而，有许多候选聚合物的热解图含有该化合物。然后必须缩小候选范围，如图 D3 所示。



库检索时生成的热解候选物。 通过热解生成 2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enitrile的候选聚合物。

图5 峰 (E) 的检索结果

缩小多种候选聚合物的范围 (数据库中登录的各种聚合物热解图的视觉比较)

为了缩小候选聚合物的范围，使用了 F-Search 的比较显示功能。图6是，图5中获得的候选聚合物与未知聚合物的热解图的比较。

通过比较A组中的峰可以消除候选1，并且由于1-丁烯和丁醇的存在也可以消除候选2。比较B组中的峰，可以将未知聚合物范围缩小为 Acrylonitrile-EPDM-styrene copolymer。

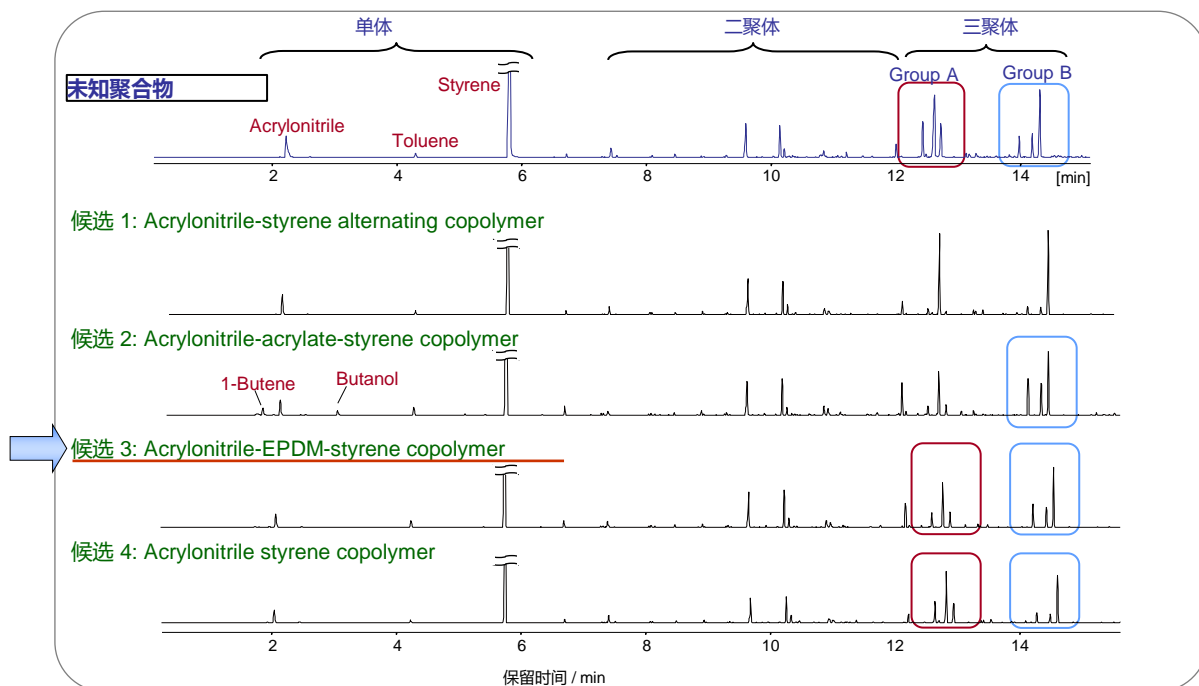


图6 候选聚合物和未知聚合物热解图的比较

UA-5 色谱柱和 UA-WAX 色谱柱 (使用的热解产物-MS22B 库)

以5% 联苯 – 95% 二甲基聚硅氧烷为固定相的微极性 UA-5 色谱柱通常用于 GC/MS 分析。然而，游离酸和醇会导致峰形恶化，导致出现峰的前伸或拖尾。因此，使用以聚乙二醇作为固定相的极性UA-WAX柱。在版本 3.7 中，使用 UA-WAX 色谱柱测量的 165 种聚合物已新添加到热解产物数据库中。

尽管聚合物的热解产物与使用 UA-5 柱获得的热解产物相同，但由于固定相的强极性，热解产物的洗脱顺序显著不同。因此，即使当使用UA-5柱获得的色谱图中目标化合物与其他化合物重叠时，也可以通过UA-WAX柱将它们分离。图7显示了聚乙烯和醋酸丁酸纤维素的例子。

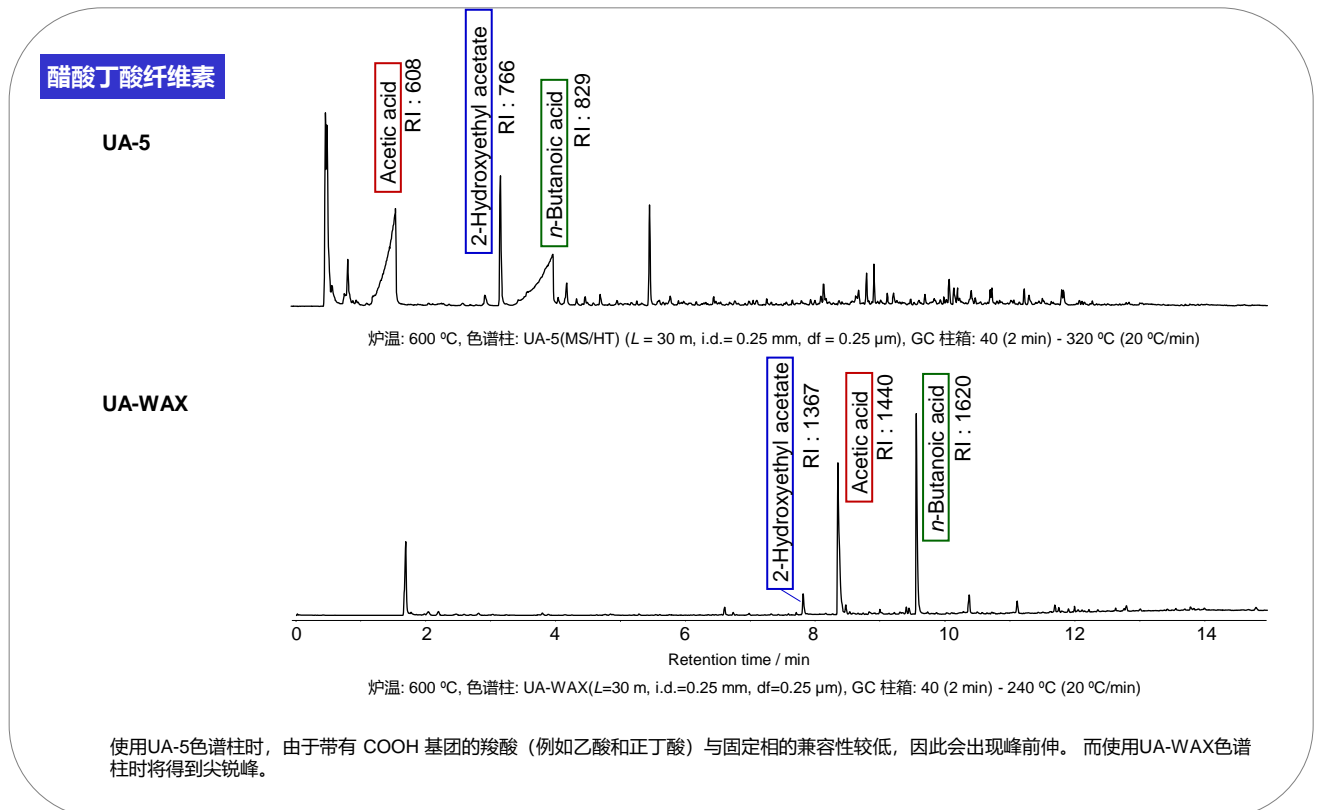
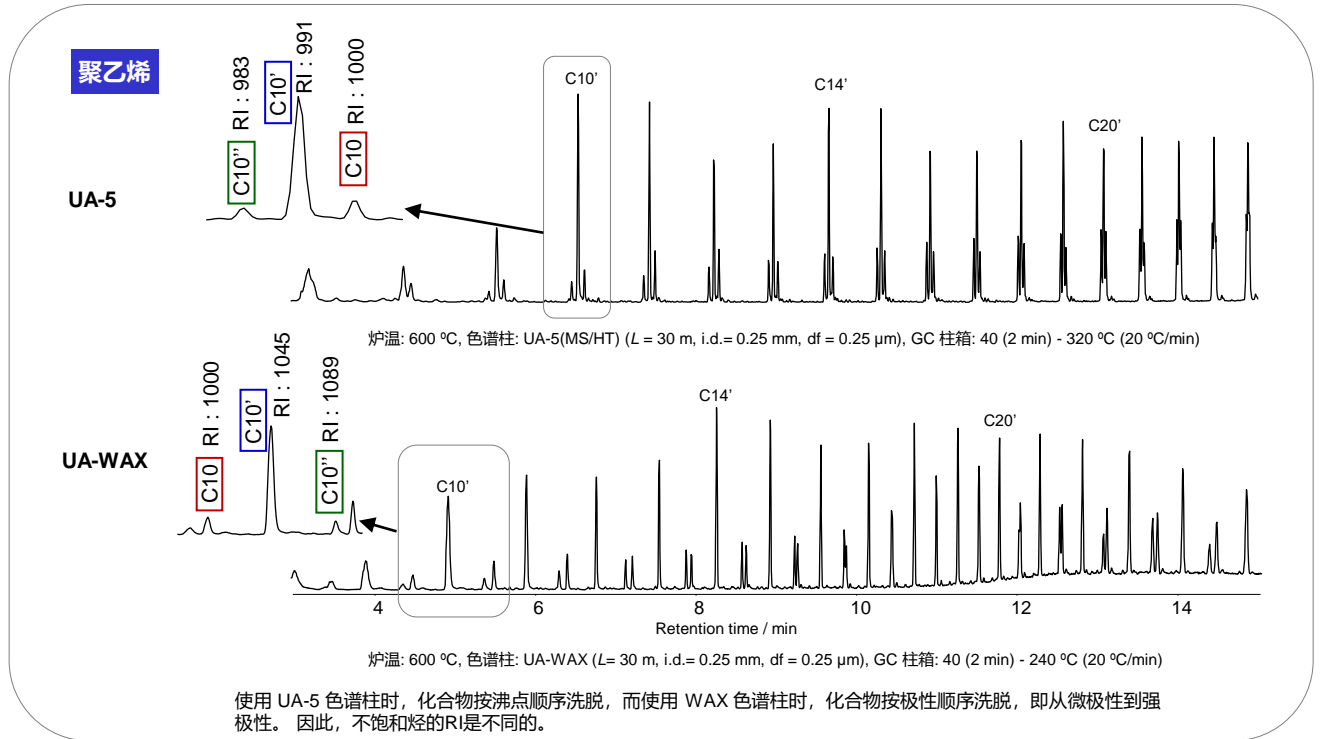
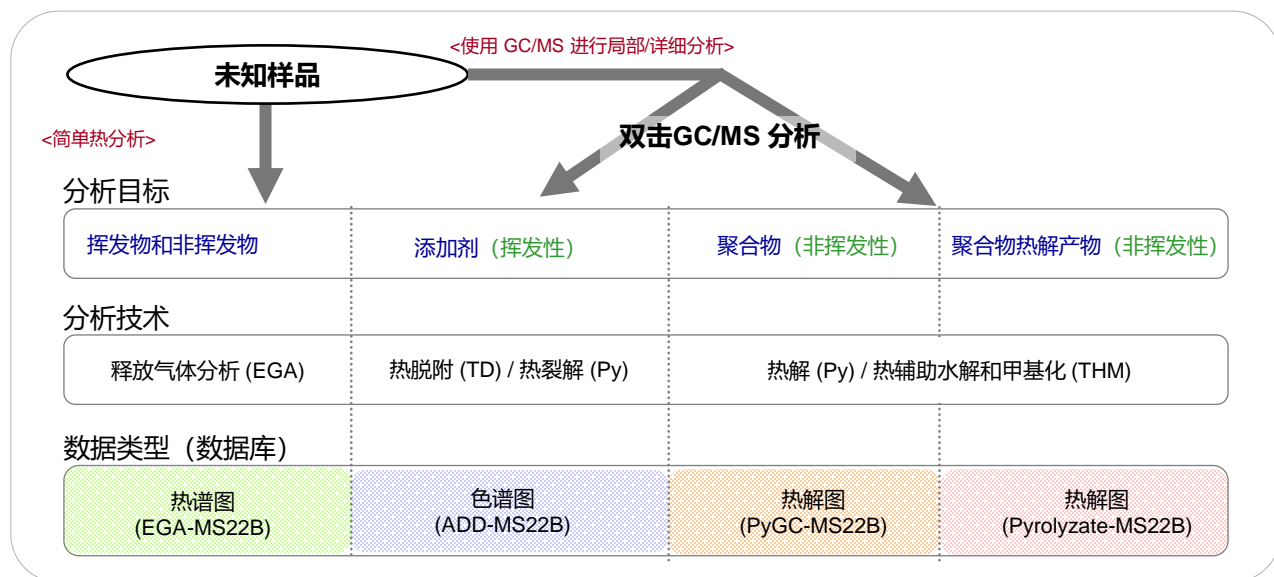


图7: 使用不同极性分离柱的热解图比较

F-Search 系统的分析目标、分析技术和应用数据库



F-Search 系统规格 (日本专利 3801355, 美国专利 6444979)

产品名称 (P/N)	F-Search "All-In-One" (PY-1110E-221)	可选库 (需要搜索软件 F-Search (版本 3.7) (PY-1111E-221))			
		EGA-MS22B (PY-1112E-221)	PyGC-MS22B (PY-1113E-221)	Pyrolyzate-MS22B (PY-1115E-221)	ADD-MS22B (PY-1114E-221)
分析技术	一套内含 F-Search (3.7版本) 和四个全数据库	释放气体分析 (EGA-MS)	热裂解-GC/MS (Py-GC/MS) 和 热辅助水解和甲基化-GC/MS (THM-GC/MS)	热裂解-GC/MS (Py-GC/MS) 和 热辅助水解和甲基化-GC/MS (THM-GC/MS)	热裂解-GC/MS (Py-GC/MS) 和 热脱附-GC/MS(TD-GC/MS)
聚合物/添加剂的数量		1,315 聚合物	1,315 聚合物 (33 种聚合物的 THM 数据)	268 聚合物 (包含使用UA-WAX柱得到的 165个聚合物数据)	590 添加剂 (200种添加剂的Py和TD数据)
存储色谱图		热谱图	热解图/色谱图		
质谱数		约 2,400	约 3,700	约 8,900	约 5,800
其他		包含“热解 - 合成聚合物的 GC/MS 数据手册 - 热解产物的热解图、热谱图和热解产物的质谱。” S. Tsuge, H.Ohtani 和 C. Watanabe, 2011 年, Elsevier Inc. 中列出的所有聚合物。			含有记录在“聚合物添加剂标准光谱数据库 '94/95”, S. Tsuge, S. Takayama, 1994, 日本科学情报社中记载的 321 种橡胶用添加剂和硫化促进剂包含在内
兼容的 GC/MS (可加载软件)		安捷伦 (Masshunter / ChemStation), 岛津制作所 (GCMSsolution / LabSolutions), 日本电子 (Novaspec / Escrime), 其他的制造商MS数据转换成AIA格式后即可被读取。			
需要电脑系统		操作系统: Windows 11, 10, 8.1 (64 位或 32 位) 最小硬盘空间 500 MB			

- 数据库中包含的聚合物和添加剂的完整列表可在 Frontier Laboratories 的网站上找到。
- 每个序列号最多可以将 F-Search 安装在两台电脑上。



FRONTIER LABORATORIES LTD.
 4-16-20 Saikon, Koriyama, Japan, 963-8862
 TEL:81(24)935-5100 FAX:81(24)935-5102
 www.frontier-lab.com