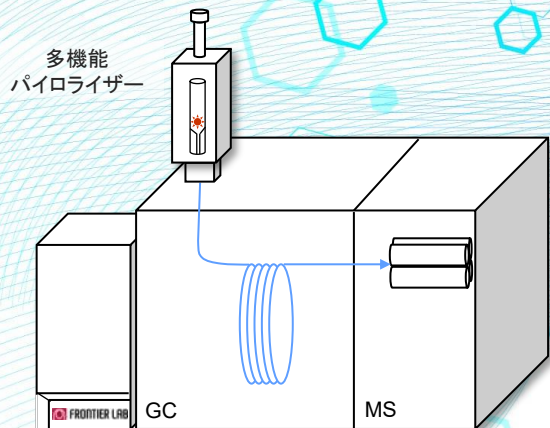
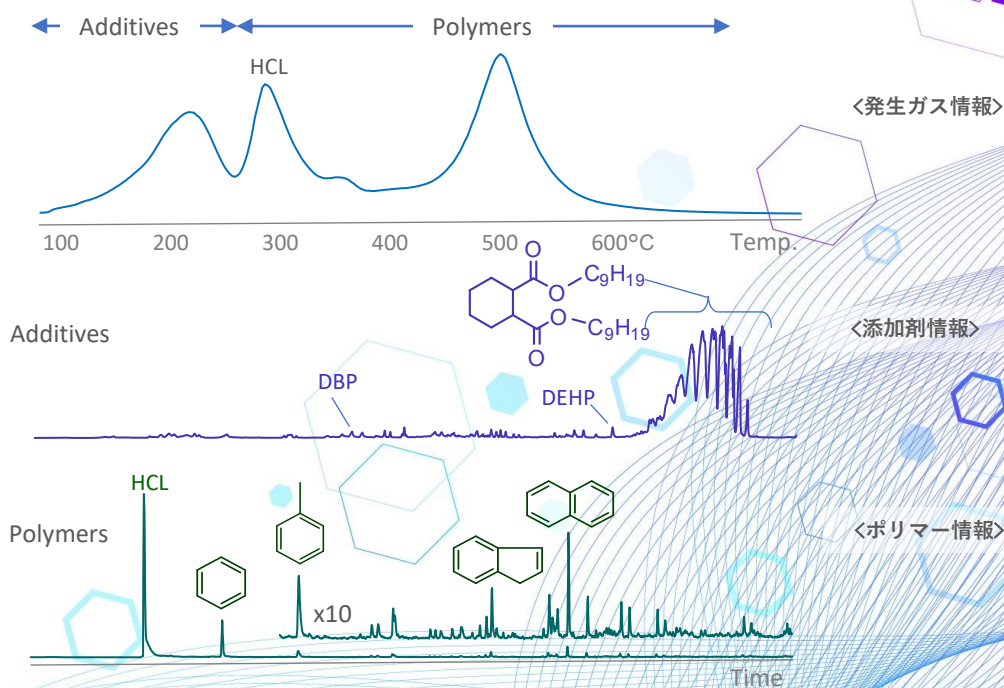


F-Search システム

ポリマー分析を支援する検索用ソフトウェア F-Search (Ver. 3.8) と
 各種のライブラリー：発生ガス (ポリマー)、熱脱着 (添加剤)、熱分解 (ポリマー)



多機能パイロライザーとGC/MSとの組合せ



F-Search System

ポリマーおよび添加剤分析用 “F-Searchシステム” について

未知高分子材料の定性法としては赤外分光法、NMR法、熱分析法や熱分解(Py)-GC法などがあります。中でも架橋ポリマーや複合成分を含んだ高分子材料分析では、1台の装置で複数の分析手法(Py-GC/MS法、熱脱着(TD)-GC/MS法、反応熱分解(THM)-GC/MS法、発生ガス分析(EGA)-MS法など)が使用できる多機能パイロライザーが有効です。しかし、測定したパイログラムと発生ガスデータの解析は、分析者の勤と経験が要求されるために、比較的困難とされています。

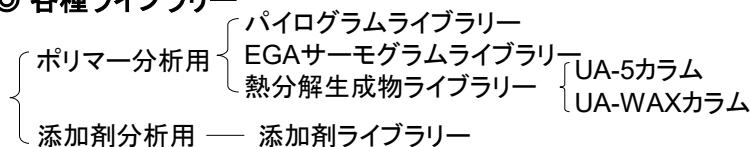
そこで弊社は、高速検索可能な検索ソフトウェア“F-Search”をより使いやすくVer. 3.8へ改良しました。Ver.3.8では新たに、天然物や織物、油脂、粘着剤といった約650種類のポリマーを追加しており、一般的な分析はもちろん、異物分析への幅広い応用も可能となりました。

F-Searchシステムの8つの特長 (日本国特許 3801355号, US特許 6444979号)

① F-Searchシステムは、検索ソフトウェアのF-Search (Ver. 3.8) と各種のライブラリーから構成され、使用目的に応じたライブラリーが選択できます。

◎ 検索ソフトウェア: F-Search (Ver. 3.8)

◎ 各種ライブラリー



- ADD-MS22B.fl
- EGA-MS24B.fl
- PyGC-MS24B.fl
- Pyrolyzate-UA5-MS22B.fl
- Pyrolyzate-UAWAX-MS22B.fl

異なる分析手法による測定データを相互に比較検討することにより、分析結果の信頼性が向上します。候補ポリマーや候補化合物のマススペクトルの合致率表示に加えて、パイログラムやEGAサーモグラムを表示させて目視で比較することができます。さらに、ユーザー独自のライブラリーを簡単に作成できます。

② 検索ソフトウェアのF-Search (Ver. 3.8) は、パイログラムやEGAサーモグラムなどの異なる種類の測定データに対して高速検索ができます (各社のGC/MSデータフォーマットが使用できます)。

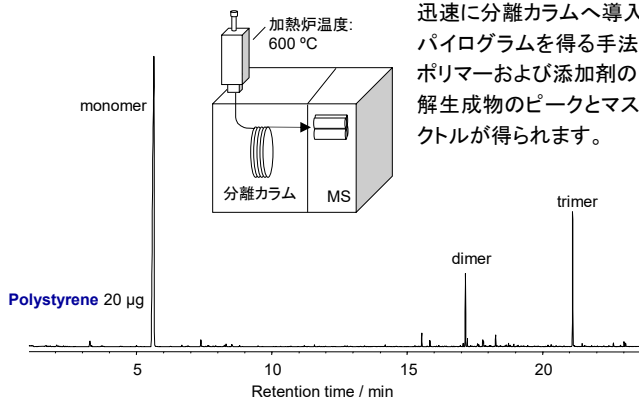
マススペクトルを比較する独自の検索法により、迅速に候補化合物名を表示します。また複数ライブラリーに対して、同時検索ができます。

アジレント(MassHunter, Chemstation)、島津製作所、日本電子のGC/MSデータは直接読み込み、その他のデータは各社のソフトウェアで、AIAフォーマット(NetCDF)ファイルに変換することにより読み込みができます。

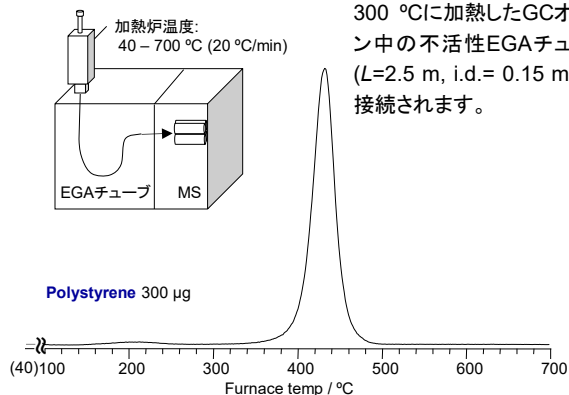
各社のGC/MSに対応

- Agilent (*.D)
- JEOL (*.JDQ)
- JEOL (*.lrp, *.spa, *.spe)
- Shimadzu (*.gcd, *.qgd)
- ✓ NetCDF (*.cdf)

1: 熱分解(Py)-GC/MSとは



2: 発生ガス (EGA)-MSとは



③ 検索ソフトウェア F-Search (Ver. 3.8) における、パイログラムの検索アルゴリズムは、カラム種類や分析条件の変化に大きく影響されずに検索ができます。

分離カラムの種類や分析条件によっても保持時間は大きく変化しますが、F-Search (Ver. 3.8) はそれらに大きく影響されない独自の検索アルゴリズムを用いています。下記のData 1とData 2は、GCの分析条件が異なるものの、これらのデータから得たマススペクトルはほぼ同じものとなり、未知ポリマーは、検索候補の中から共にBT resinと推定することができます。Data 1では、45分まで分析したCase 1と、20分以後はしばらくピークが出ないため20分で終了させたCase 2の検索結果を示しました。

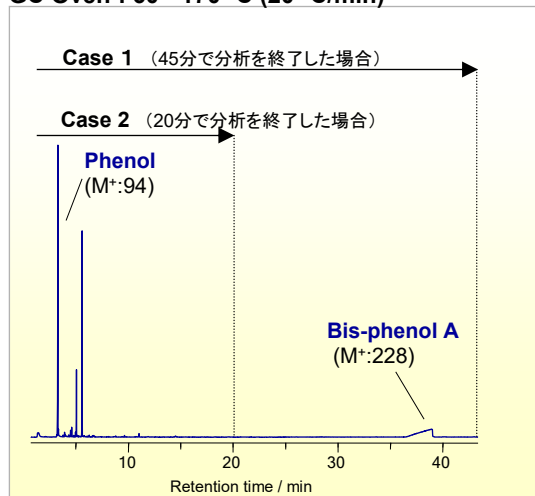
Case 1, 2 共に、BT resinが候補の第1位に挙げられました。ライブラリーには炭素数C1 - C10, C1 - C20, C1 - C40 までの時間範囲の3種類のマススペクトルが収納されているためCase 2のように高沸点化合物を取り逃しても同等の結果を得ることができました。これらのことから、分析条件が異なるデータにおいても、F-Searchを用いることで信頼性のある推定ができることがわかります。

Data 1とData 2は、同じ種類のポリマーを異なるGC昇温条件で分析して得たパイログラムです。

Data 1

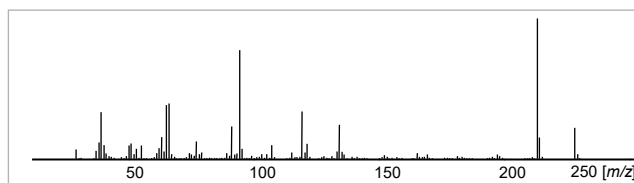
Furnace temp.: 600 °C, Col: UA-5 (MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 μm)

GC Oven : 60 - 170 °C (20 °C/min)



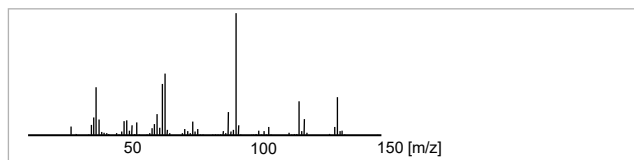
Case 1 (0 - 45分の範囲で作成したマススペクトル)

Polymer/Additive	Qual[%]	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



Case 2 (0 - 20分の範囲で作成したマススペクトル)

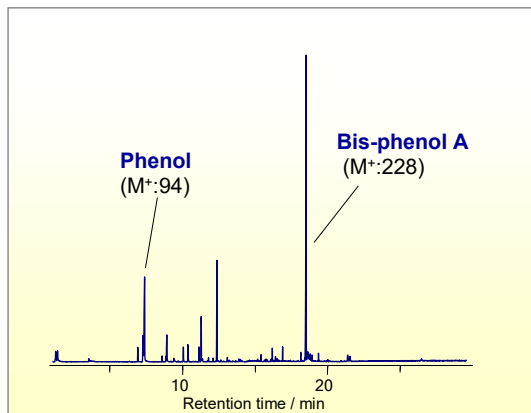
Polymer/Additive	Qual[%]	EntryID
1 Bismaleimide-triazine resin ; BT (C1-C20)	90.2	FLK-338
2 Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C20)	83.8	FLT-107
3 Polyetheretherketone ; PEEK (C1-C40)	82.9	FLK-273
4 Polyetheretherketone ; PEEK (C1-C20)	81.9	FLK-273
5 Polyethersulfone ; PESF (C1-C10)	81.9	FLG-705



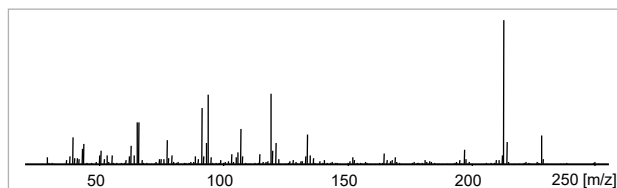
Data 2

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

GC Oven : 40 - 140 (10 °C/min) - 320 °C(20 °C/min) データ全体範囲から作成したマススペクトル



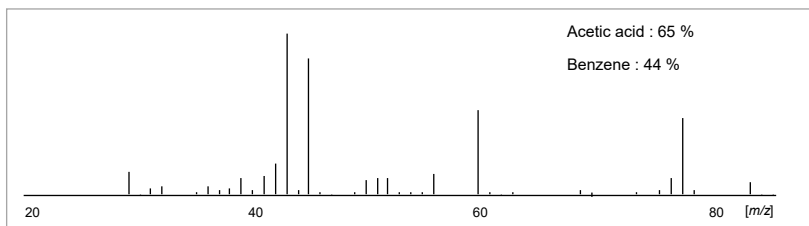
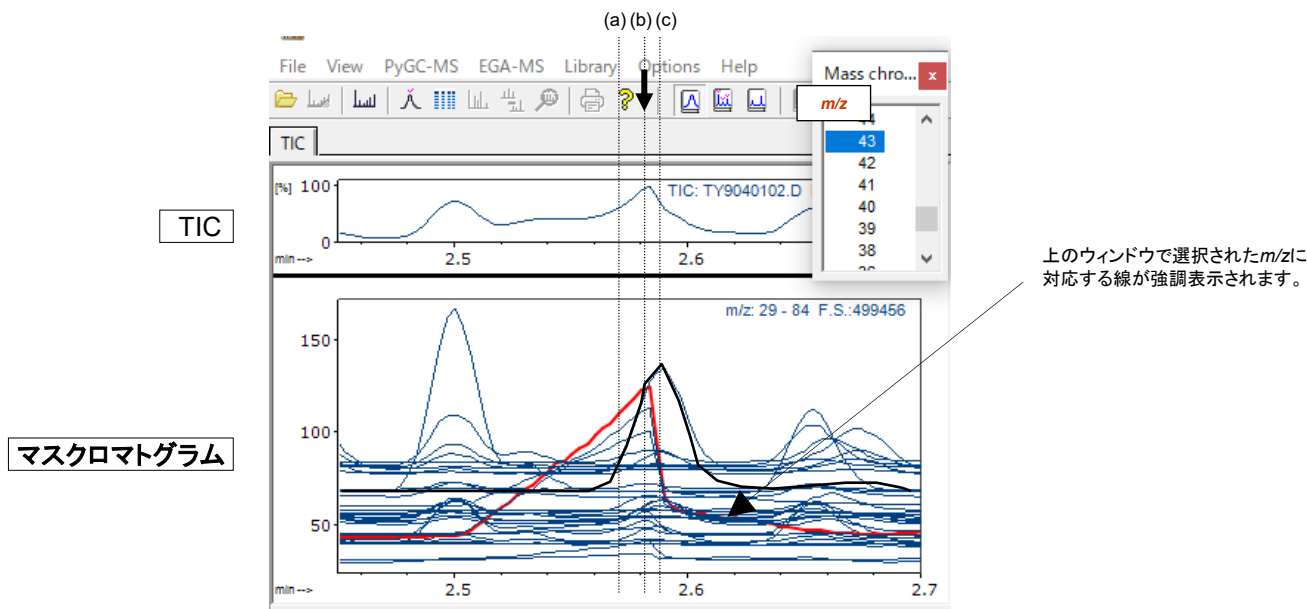
Polymer/Additive	Qual[%]	EntryID
1 Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C40)	95.6	FLT-107
2 Bismaleimide-triazine resin ; BT (C1-C40)	95.1	FLK-338
3 Polycarbonate ; PC (C1-C40)	83.9	FLG-702
4 Polycarbonate (solvent method) ; SM-PC (C1-C40)	81.8	FLT-128
5 Polycarbonate ; PC [Carbon fibre reinforced]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



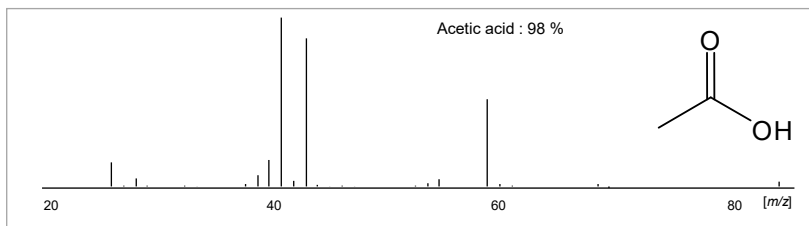
④ 重複したピーク群から、質の高いマススペクトルを得る二次元多イオン・マスクロマトグラムの表示ができます。

多くのパイログラムは、複雑な熱分解生成物から構成されているため、目的ピークの質の高いマススペクトルを得ることが重要です。F-Searchは、TICとマスクロマトグラム(表示強度を任意に選択可能)を同一画面で表示し、周辺ピークを目的ピークからの確に減算することで、質の高いマススペクトルを得ることができます。一例として、下図のTICの矢印ピークの(a) - (c)間の平均スペクトルを得て検索した結果、Acetic acidで65%、Benzeneで44%の合致率であり、熱分解生成物の同定ができませんでした。

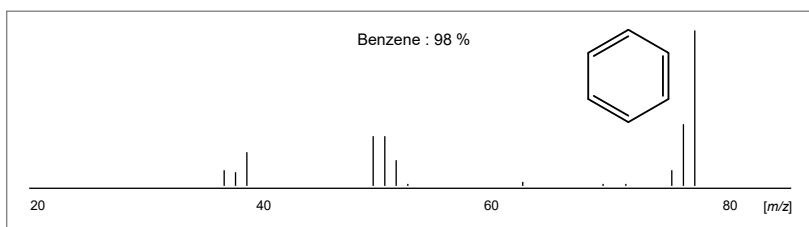
次に、下図のように多イオン・マスクロマトグラムの二次元表示をしたところ、複数のピークが重なっていることがわかりました。そこで、まず赤線で示す化合物のマススペクトルを得るために、(b)から(c)位置のマススペクトルを減算し、検索を行ったところ、98%の高い合致率で候補化合物としてAcetic acidを得ることができました。同様に、黒線で示す化合物に注目し、(c)から(a)位置のマススペクトルを減算して検索を行ったところ、98%の高い合致率で候補化合物としてBenzeneを得ることができました。



(a)-(c)間の平均マススペクトル



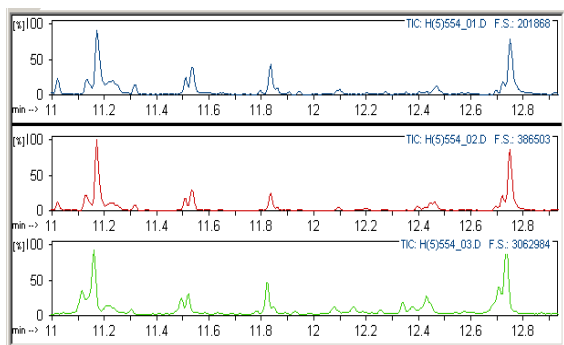
(b)から(c)の位置のマススペクトルを減算したマススペクトル



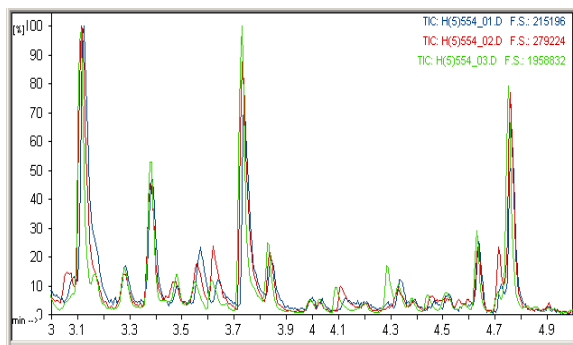
(c)から(a)の位置のマススペクトルを減算したマススペクトル

⑤ TIC, EICの比較表示ができます。

最大7データファイルのTICおよびEICの比較表示ができます。個別表示と重ね表示を切り替えることができます。



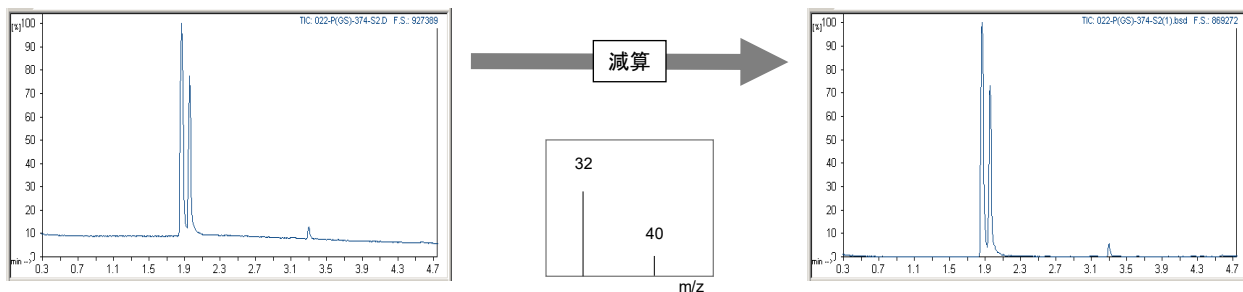
TICの比較 個別表示



TICの比較 重ね表示

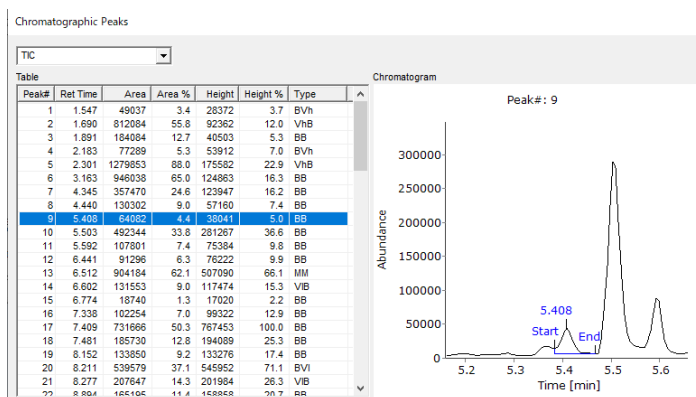
⑥ TICから任意の量のm/z値を減算できます。

TICから任意のm/z値を減算することで、妨害ピークや、バックグラウンドの影響を除くことができます。



⑦ ピークの面積と高さを表示します。

指定した条件でTICやEICのピークを積分し、面積と高さの表示ができます。詳細表示の画面で、マウスのドラッグ操作により手動でピークの積分線を調節できます。



⑧ NISTライブラリーが利用できます。

ご使用のPCに、すでに NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (アメリカ国立標準技術研究所: National Institute of Standards and Technology 製)とその検索ソフトウェアがインストールされている場合、F-Search から利用することができます。

Py-GC/MS法・EGA-MS法を用いて測定した未知ポリマーの検索例

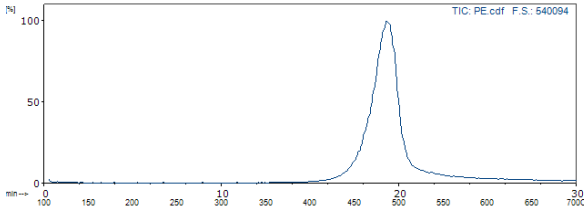
A: EGA-MSで測定

(EGA-MS24Bライブラリー使用)

サーモグラムから試料の温度プロファイルがわかります。

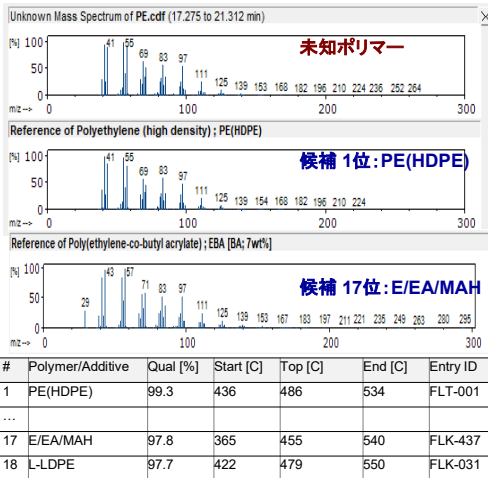
EGA-MSを用いたサーモグラムの測定

Furnace temp.: 100 - 600 °C(20 °C/min)
ITF Tube: UA-DTM (L=2.5 m, i.d.=0.15 mm)
GC Oven: 300 °C



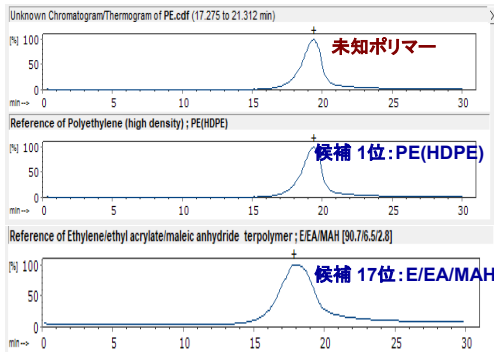
ポリマー用EGA-MS24Bライブラリーによる検索結果

サーモグラムからピーク温度範囲のマススペクトルを表示し、検索します。上位候補ポリマーはPE系でしたが、17位のE/EA/MAH terpolymerも高い合致率を有しているうえに、マススペクトルの比較図(合成図)では大きな違いがなく、絞り込みが困難です。



候補サーモグラムと比較する

未知試料と、候補17位: E/EA/MAH terpolymerの温度プロフィールに差が認められます。



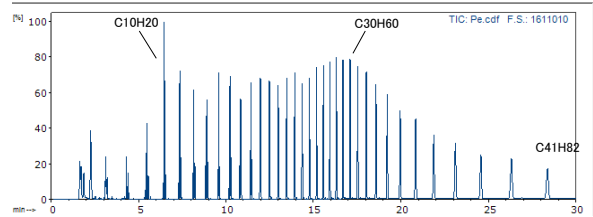
B: Py-GC/MSで測定

(PyGC-MS24Bライブラリー使用)

パイログラム上の各ピークのマススペクトル解析により、より詳細な分析ができます。

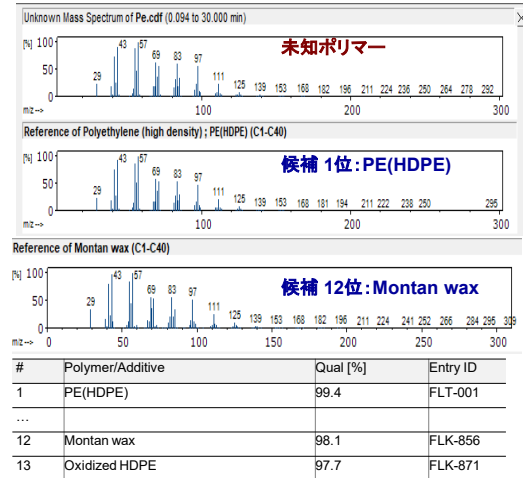
Py-GC/MSを用いたパイログラムの測定

Furnace temp.: 600 °C
Col: UA-5(MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 µm)
GC Oven: 40 (2 min) - 320 °C(20 °C/min)



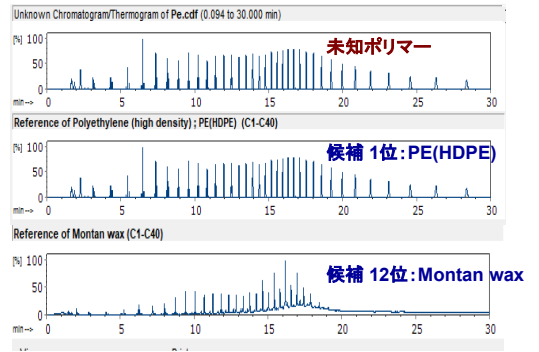
ポリマー用PyGC-MS24Bライブラリーによる検索結果

F-Searchでは、パイログラム上の主要ピークを自動検出し独自の手法を用いてマススペクトルを得て、検索を行います。上位候補ポリマーはPE系でしたが、12位のMontan waxも高い合致率を有しているうえに、マススペクトルの比較図(合成図)では大きな違いがなく、絞り込みが困難です。



候補パイログラムと比較する

未知試料と、候補12位: Montan waxのパイログラムの形状に差が認められます。

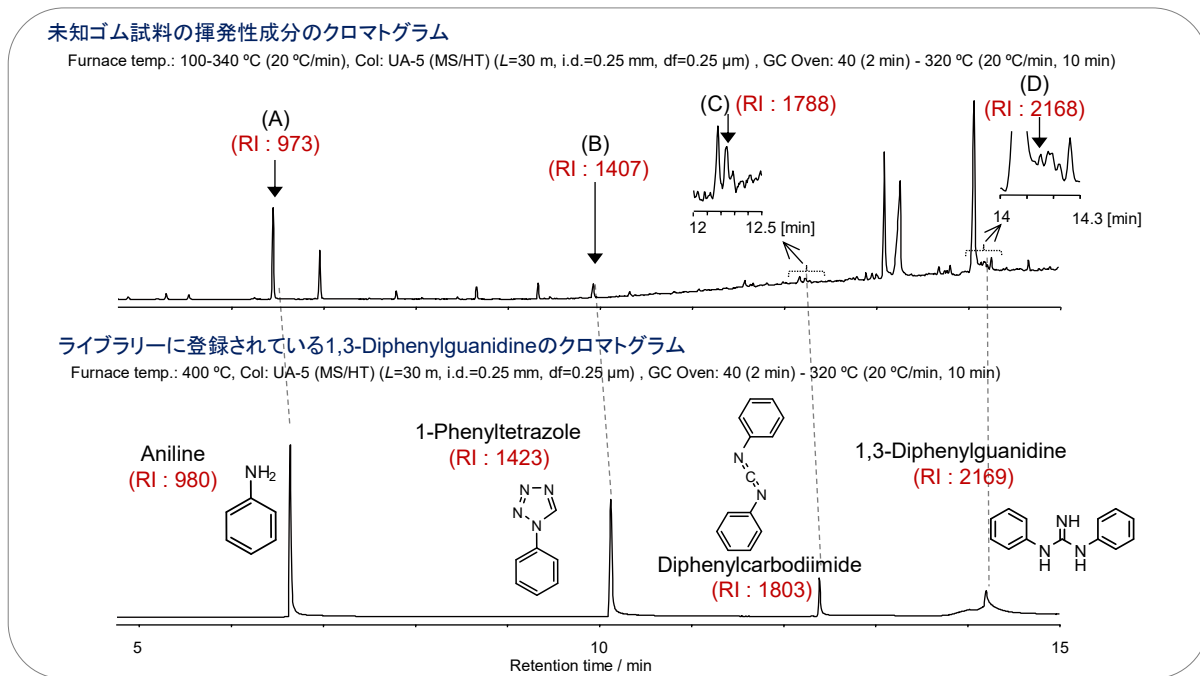


結論: サーモグラムとパイログラムの検索候補から、PEが推定される。

ゴム中の加硫促進剤分析 (ADD-MS22Bライブラリー使用)

TD-GC/MS法を用いて、配合ゴム試料中の加硫促進剤を分析した例です。図1のピーク(A)から(D)に注目して、添加剤用のADD-MS22Bライブラリーを用いて検索を行いました。マススペクトルの類似度と保持指標(RI)から、各ピークの化合物は同図

に示したように推定することができます。さらに、これら化合物のデータベース中のクロマトグラムと比較すると、このゴム試料中には加硫促進剤の1,3-Diphenylguanidineが含まれていることが推定できます。



ピーク(D)の検索結果

	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

図1 未知ゴム試料中に含まれる揮発性成分の検索結果

反応熱分解 (THM)-GC/MSからのメチル化誘導体およびポリマーの検索

(Pyrolyzate-MS22Bおよび, PyGC-MS24Bライブラリー使用)

THM-GC/MSを用いて、ポリマーを分析した例です。図2の3つのピークに対して、F-SearchとPyrolyzate-MS22Bライブラリーで、メチル誘導体化した化合物の同定を行うことができました。各データには、元のポリマー名の情報も併せ持つため、ポリマー情報を得ることも有用です (p.7 図6参照)。さらに、ピーク(C) はNIST未登録の化合物であり、本製品特有の情報です。

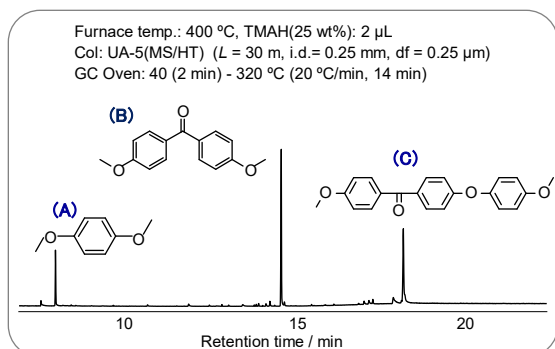


図2 Pyrolyzate-MS22Bライブラリーを用いた、反応熱分解によって生成する各種メチル化誘導体の検索

続けて、PyGC-MS24Bライブラリーを用いて、3つの主要ピークのスペクトルを積算合算して元のポリマーの検索を行ったところ、Poly(ether ether ketone); PEEKであることが示されました。

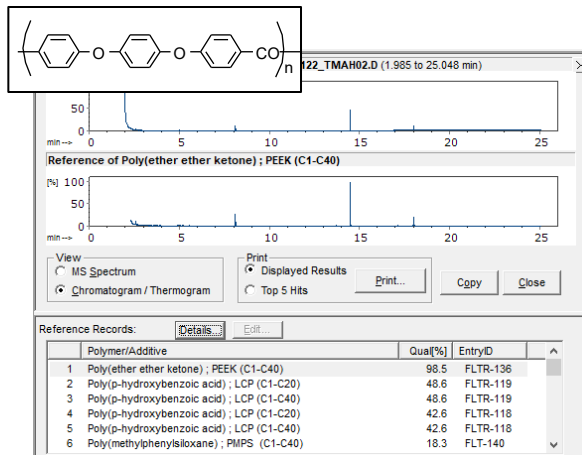


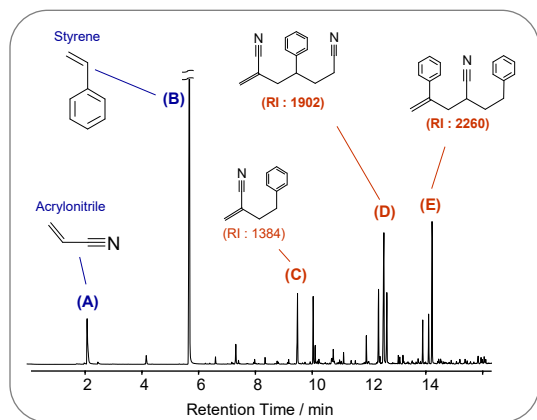
図3 積算合算スペクトルとPyGC-MS24Bを用いたポリマーの検索結果

パイログラムの熱分解化合物からの“ポリマー推定” (Pyrolyzate-MS22Bライブラリー使用)

パイログラムから、元の未知ポリマーを推定するには、ポリマーライブラリー(PyGC-MS24B)を利用するのが通常ですが、熱分解生成物の化学情報から推定することもできます。ここでは、各ピークの化合物検索を利用した、未知ポリマーの推定例を示します。最初に図4のパイログラムの主ピークである(A)から(E)の各成分をNISTライブラリーで検索し、ピーク(A), (B)をアクリロニ

未知ポリマーのパイログラム

NISTライブラリーからは、下図の(A)と(B)を同定し、(C)から(E)はPyrolyzate-MS22Bライブラリーから同定しました。



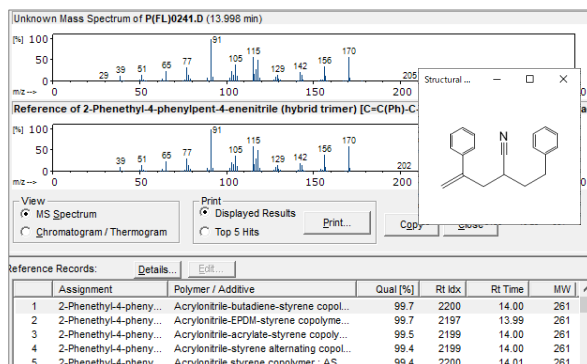
Furnace temp.: 600 °C, Col: UA-5(MS/HT) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df = 0.25 μm), GC Oven: 40 (2 min) - 320 °C (20 °C/min)

図4 未知ポリマーのパイログラム

トリルとスチレンと同定しましたが、ピーク(C)から(E)は候補はありませんでした。そこで、Pyrolyzate-MS22Bライブラリーを用いて、ピーク(E)を同定した例を図5に示します。さらに、同様に同定した、ピーク(C), (D)の同定の結果を図5に示します。またポリマー候補のさらなる絞り込みの一例を図6に示します。

ピーク(E)の検索結果

ピーク(E)のマスペクトルをPyrolyzate-MS22Bライブラリーを用いて検索したところ、マスペクトルとその保持指標(RI)から、2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile と推定しました。しかし、図6のPolymer/Additiveの列には、これを熱分解生成物として有する多くの候補ポリマーが示されました。そこで、さらに候補ポリマーを絞り込む手法を図6に示しました。



↑ 検索によって候補に挙がった熱分解生成物
↑ 熱分解により2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrileを生成するポリマー候補

図5 ピーク(E)の検索結果

多種の候補ポリマーからのさらなる絞り込み手法 (ライブラリーに登録された各種ポリマーのパイログラムとの目視比較)

さらなる候補ポリマーの絞り込みには、F-Searchのパイログラム比較表示の機能を利用します。図6は、図5で示された候補ポリマーのパイログラムと未知ポリマーの比較です。候補1は、図7のAグループの比較から排除され、さらに候補2

は1-ブテンとブタノールの存在から、除外されます。次にBグループの比較によって、この未知ポリマーは、相対的なピーク高さの比較から、Acrylonitrile-EPDM-styrene copolymer と絞り込むことができます。

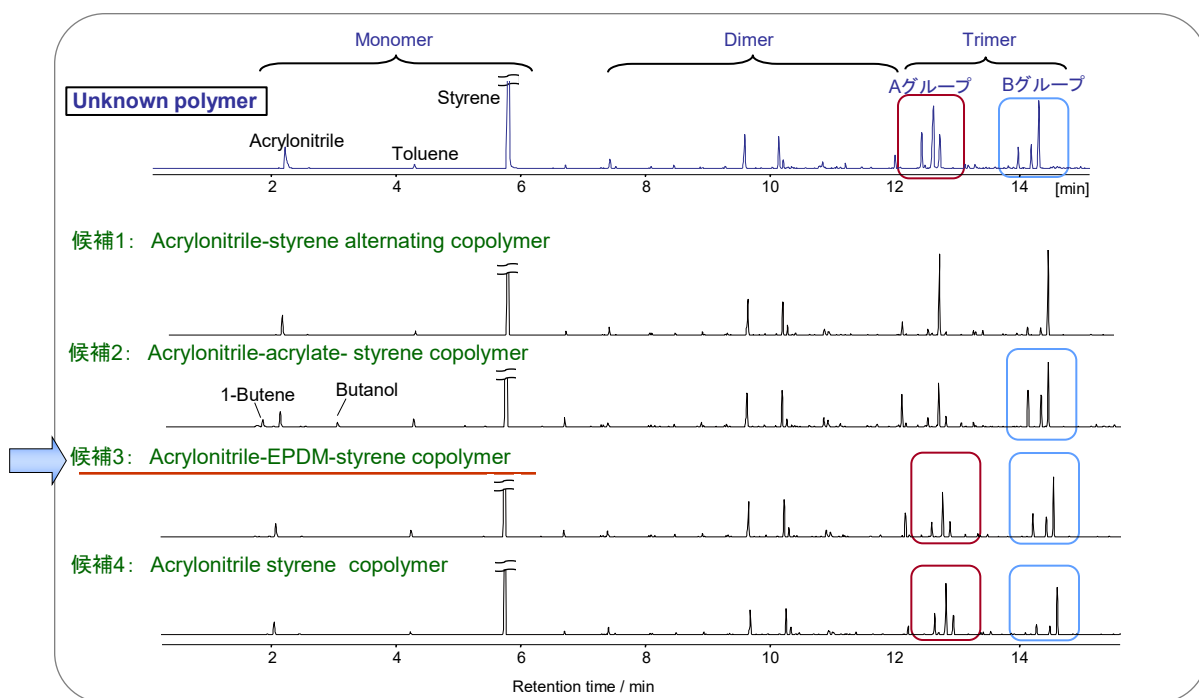


図6 候補ポリマーと未知パイログラムの比較

UA-5カラムとUA-WAXカラム (Pyrolyzate-MS22Bライブラリー使用)

5% Diphenyl - 95% dimethylpolysiloxianeを固定相とした微極性のUA-5が、一般的にGC/MS分析に使用されています。しかし、遊離酸やアルコールなどは、ピーク形状がリーディングやテーリングするため、Polyethylene glycolを固定相とした高極性のUA-WAXカラムを使用する場合があります。そのためF-Search (Ver. 3.8)では165種類のポリマーをUA-WAXカラムを用いて分析した、

熱分解生成物ライブラリーが登録されています。ポリマーからの熱分解生成物はUA-5と変わりませんが、固定相の極性が高いため、熱分解生成物の溶出順が大きく変化します。このため、UA-5では目標化合物が他の化合物と重なる場合でも、UA-WAXを使うことで分離する可能性があります。例として、図7にPolyethyleneとCellulose acetate-butyrateを示します。

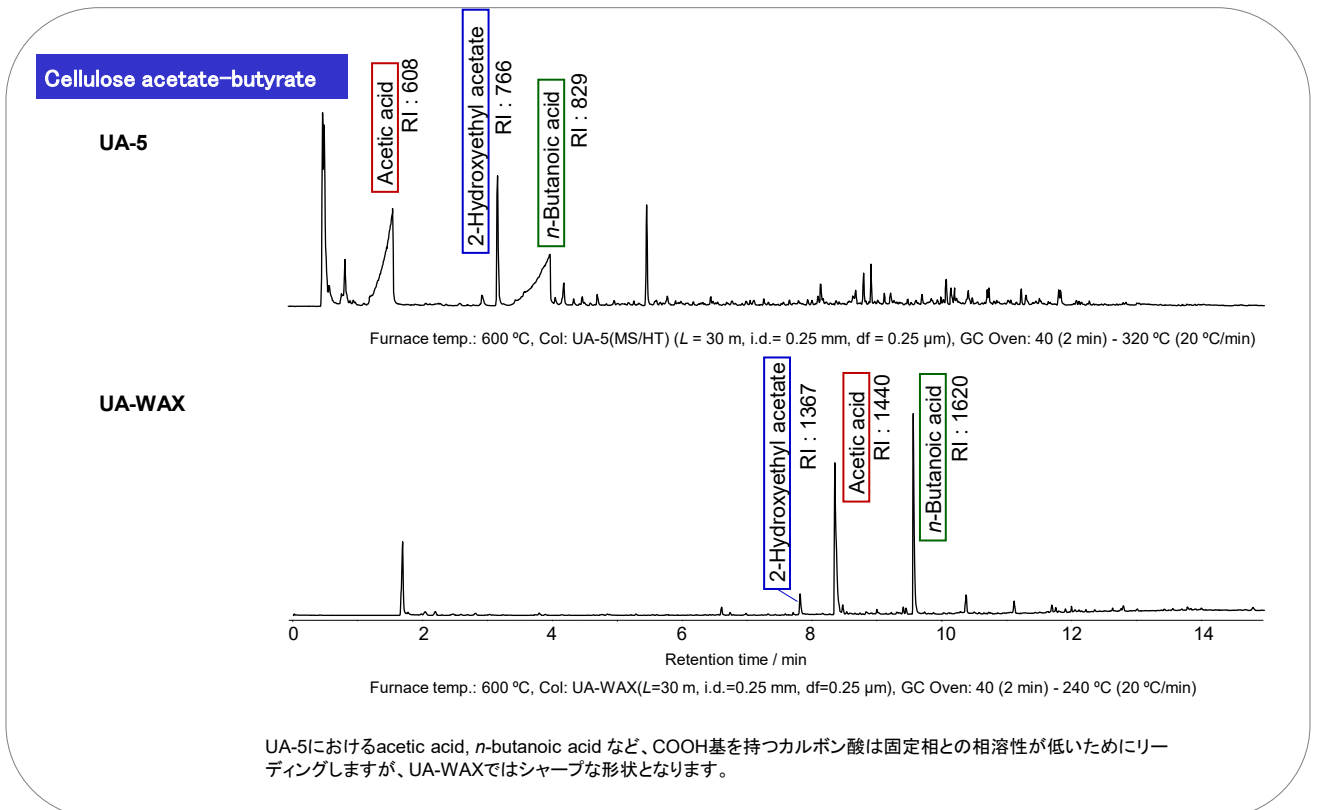
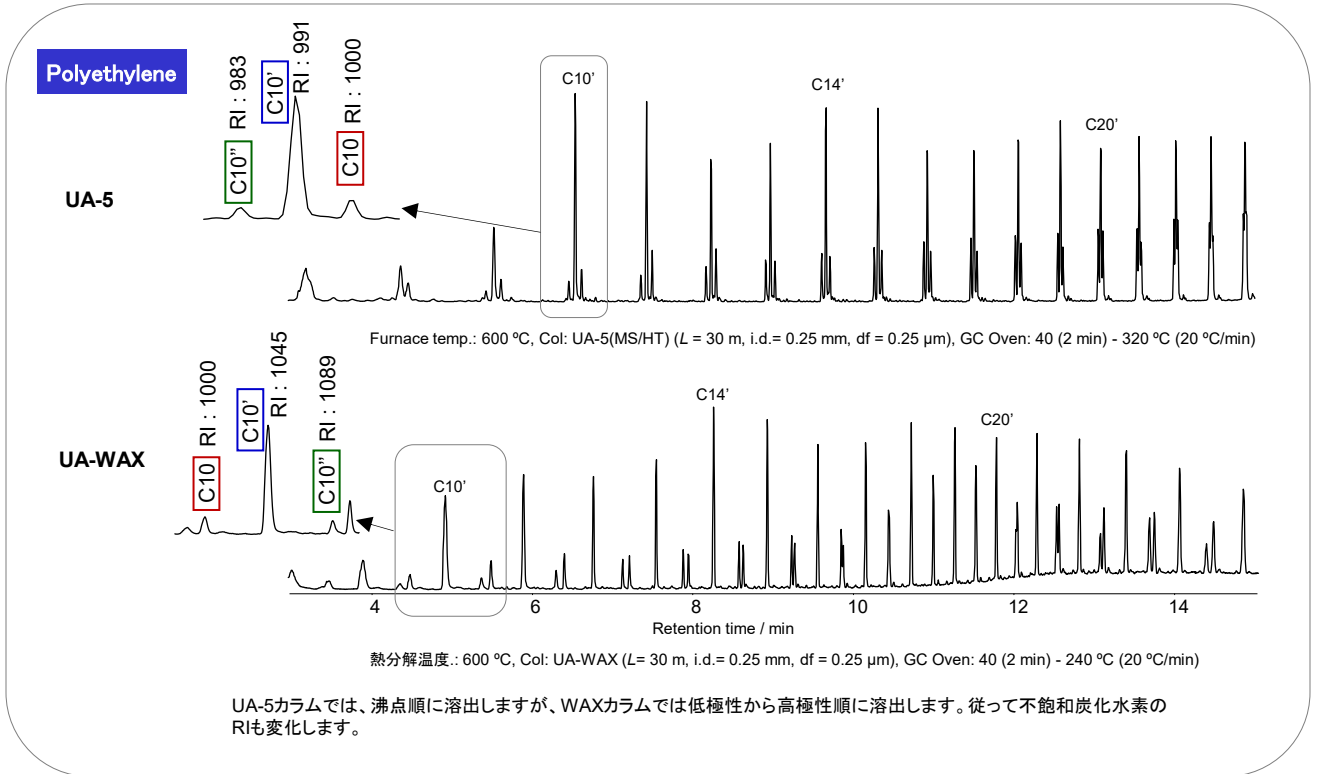
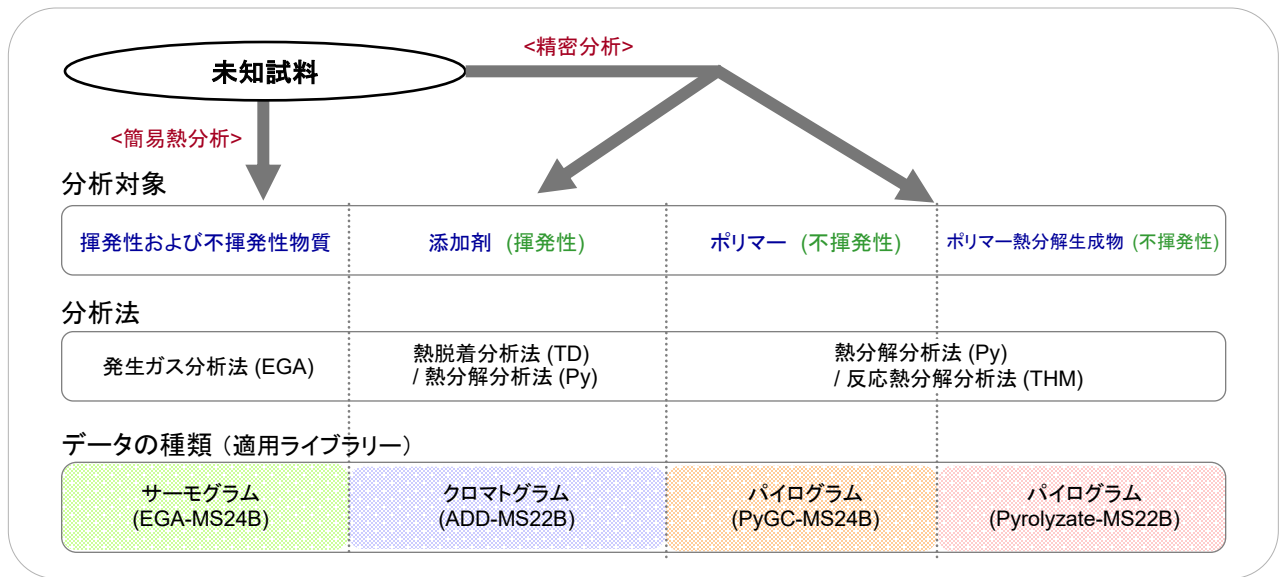


図7 異なる極性の分離カラムを用いるパイログラムの比較

F-Searchシステムにおける分析対象物、分析方法と適用ライブラリー



F-Searchシステムの仕様

(日本国特許 3801355号, US特許 6444979号)

製品名 (P/N)	F-Search "All-In-One" (PY-1110E-241)	各種のライブラリー (検索ソフトウェア F-Search (Ver. 3.8) (PY-1111E-241) が必要です)			
		EGA-MS24B (PY-1112E-241)	PyGC-MS24B (PY-1113E-241)	Pyrolyzate-MS22B (PY-1115E-221)	ADD-MS22B (PY-1114E-221)
分析法 (MS使用)	検索ソフトウェア F-Search(Ver. 3.8) と右の全ライブラリーを含む	発生ガスMS分析法 (EGA-MS)	熱分解GC/MS分析 (Py-GC/MS) および 反応熱分解GC/MS分析 (THM-GC/MS)	熱分解GC/MS分析 (Py-GC/MS) および 反応熱分解GC/MS分析 (THM-GC/MS)	熱分解GC/MS分析 (Py-GC/MS) および 熱脱着GC/MS分析 (TD-GC/MS)
ポリマー/ 添加剤数		1,960 (ポリマー)	1,960 (ポリマー) (33種類はTHMデータあり)	268 (ポリマー) 5系分離カラム (33種類はTHMデータあり) 上記のうち165種類はWAX系カラム	590 (添加剤)
収納クロマトグラム		サーモグラム	パイログラム/クロマトグラム		
マススペクトル数		約3,800	約5,800	約8,900	約5,800
その他		"Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers - Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-" Tsuge S., Ohtani H., Watanabe C., 2011, Elsevier Inc. に記載の全ポリマーを含む			
対応GC/MSメーカー (読込可能なソフトウェア)		アジレント (MassHunter / ChemStation)、島津製作所 (GCMSsolution / LabSolutions)、 日本電子 (Novaspec / Ecrime)、サーモフィッシャー (Xcalibur)。 他メーカーは、AIAフォーマットに変換することで読み込みが可能			
PC環境	OS : Windows 11, 10, 8.1 (64bitおよび32bit対応) メモリ : 4GB以上 ストレージ空き容量 600 MB以上				

- ・ライブラリーに登録されているポリマーと添加剤の全種類のリストは、弊社ウェブサイトから確認することができます。
- ・F-Searchは1つのシリアル番号の製品を、2つのPCにインストールできます。
- ・USBメモリでの提供となります。CDやダウンロード形式での提供が必要な場合には別途ご相談ください。

フロンティア・ラボ 株式会社
 〒963-8862 福島県郡山市菜根4-16-20
 Tel: (024) 935-5100 Fax: (024) 935-5102
www.frontier-lab.com/jp