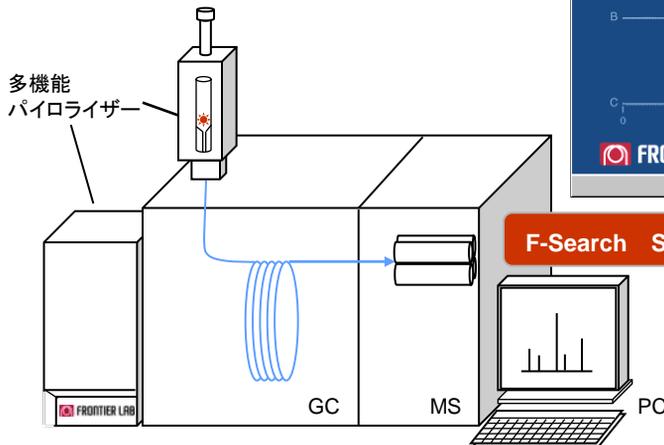
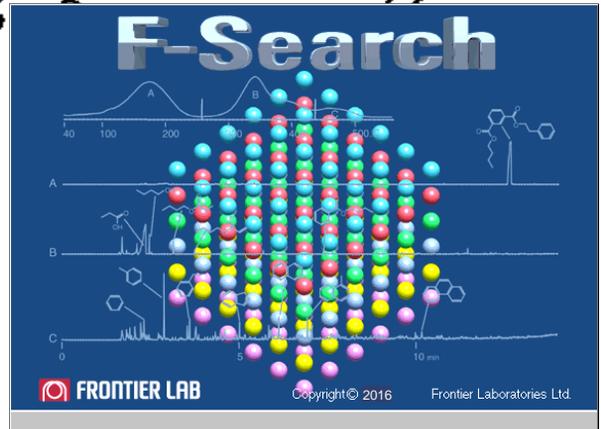


“ポリマーと添加剤”分析を支援する検索用ソフトウェア“F-Search (Ver. 3.6)”と
各種のライブラリー

〈パイログラム、反応熱分解パイログラム、サーモグラム、熱分解生成物、反応熱分解生成物、添加剤〉

F-Search システム



多機能パイロライザーとGC/MSとの組合せ

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、分析者の勘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. 3.6へ改良しました。また、新たに300種類をポリマー用ライブラリーに追加登録し、1,000種類としました。さらに、添加剤用ライブラリーからは約500種類を、ポリマーのパイログラム上の熱分解生成物ライブラリーからは268種類の情報を提供しています。

F-Searchシステムの7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. 3.6) 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を選択できるように、使いやすさを追求した製品です。

◎ 検索ソフトウェア: F-Search (Ver. 3.6)

◎ 各種ライブラリー

ポリマー分析用 {
パイログラムライブラリー
EGAサーモグラムライブラリー
熱分解生成物ライブラリー
添加剤分析用 — 添加剤ライブラリー

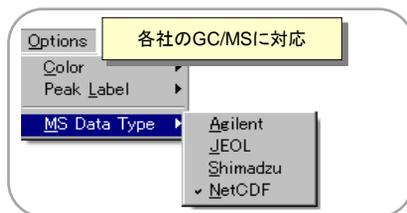
名前	サイズ	種類
ADD-MS16B.fl	31,179 KB	FL ファイル
EGA-MS18B.fl	3,236 KB	FL ファイル
PyGC-MS18B.fl	13,924 KB	FL ファイル
Pyrolyzate-MS18B.fl	19,717 KB	FL ファイル
User-1.fl	1,288 KB	FL ファイル

異なる分析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。さらに、候補化合物のMSスペクトル、およびパイログラムやEGAサーモグラムの比較表示から、検索結果をアナログ感覚で目視検討することが可能です。ユーザー独自のライブラリーも簡単に構築できます。

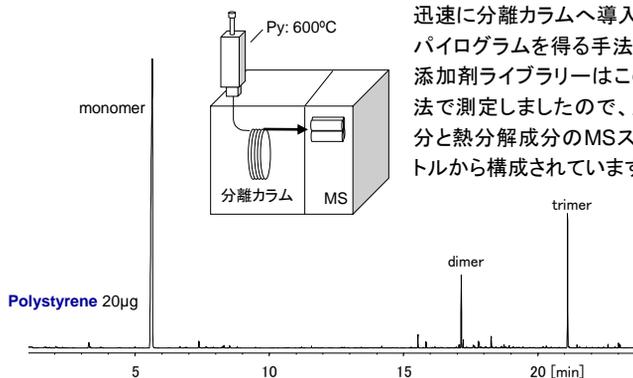
② 検索ソフトウェアのF-Search (Ver. 3.6) は、パイログラムやEGAサーモグラムなどの異なる種類の測定データに対して高速検索が可能です (各社のGC/MSデータフォーマットが使用できます)。

MS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、同時検索が可能です。

アジレント社(Chemstation)、島津製作所社、日本電子社のGC/MSデータは直接読み込み、その他のデータは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可能です。

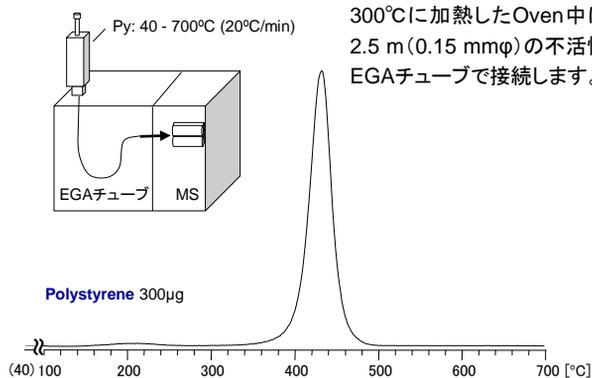


1 : Py-GC分析法とは



Py-GC法は室温に保持した試料カップ中の試料を重力を利用して高温の熱分解炉中心部へ自由落下させて瞬時に熱分解させ、その生成物を迅速に分離カラムへ導入してパイログラムを得る手法です。添加剤ライブラリーはこの手法で測定しましたので、主成分と熱分解成分のMSスペクトルから構成されています。

2 : 発生ガス分析(EGA)法とは



EGA法は試料を連続的に昇温加熱して発生するガスを検出器で直接測定してサーモグラムを得る簡易熱分析法です。左図のPyとMS間は、300°Cに加熱したOven中に2.5 m (0.15 mmφ)の不活性EGAチューブで接続します。

③ 検索ソフトウェア F-Search (Ver. 3.6) 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可能です。

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. 3.6) はそれらの変化でも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の分析条件が異なりますが、これらのデータから得たMS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 分析と、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

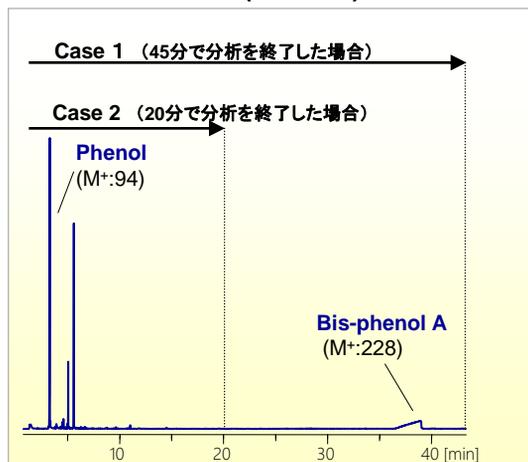
結果を示しました。Case 1 では、BT resinが候補の第一位でしたが、Case 2 では類似した構造の各種ポリマーが候補として挙げられ、BT resinも76%の合致率で得られました。これはパイログラムのMSデータベースが、炭素数C1~C10, C1~C20, C1~C40 までの範囲でMSスペクトルを収納してあるためです。これらの結果から、分析条件が異なるデータでも、F-Search (Ver. 3.6) を用いることで信頼性のある推定が可能であることがわかります。

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

Data 1

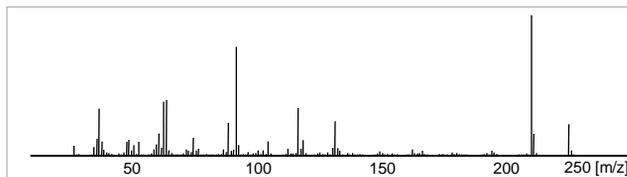
Py Temp.: 600°C, Col: UA-5 (MS/HT) (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm)

GC Oven : 60 - 170°C (20°C/min)



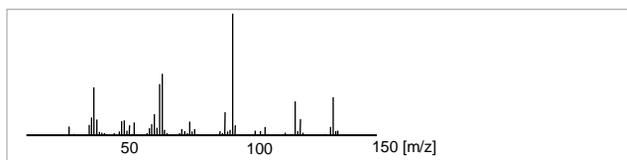
Case 1 (0 ~45分の範囲で作成したMSスペクトル)

	Polymer/Additive	EntryID	Qual[%]
1	<u>Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C40)</u>	P(FL)-107	84
2	Polycarbonate (thermally stabilized) (C1-C40)	P(FL)-130	63
3	Polycarbonate(melt method) ; MM-PC (C1-C40)	P(FL)-127	61



Case 2 (0 ~20分の範囲で作成したMSスペクトル)

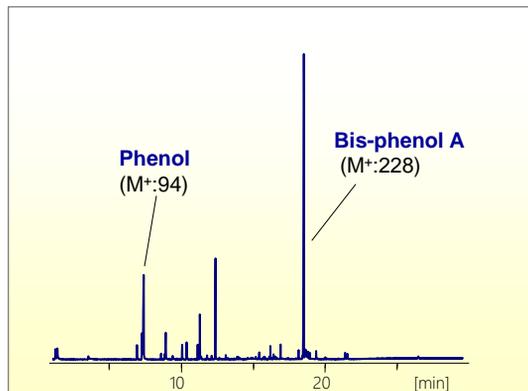
	Polymer/Additive	EntryID	Qual[%]
1	Polycarbonate (solvent method) ; SM-PC (C1-C10)	P(FL)-128	80
2	Polyetherimide ; PEI (C1-C10)	P(FL)-108	79
3	Polyarylate ; PAR (C1-C10)	P(FL)-120	79
...			
14	<u>Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C20)</u>	P(FL)-107	76



Data 2

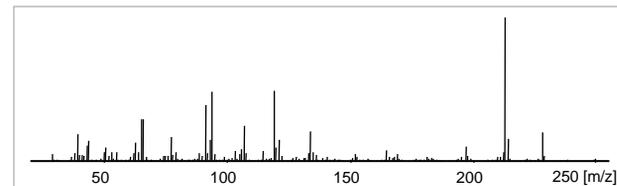
Py Temp.: 600°C, Col: UA-5 (MS/HT) (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm)

GC Oven : 40 - 140 (10°C/min) - 320°C(20°C/min)



データ全体のピークから作成したMSスペクトル

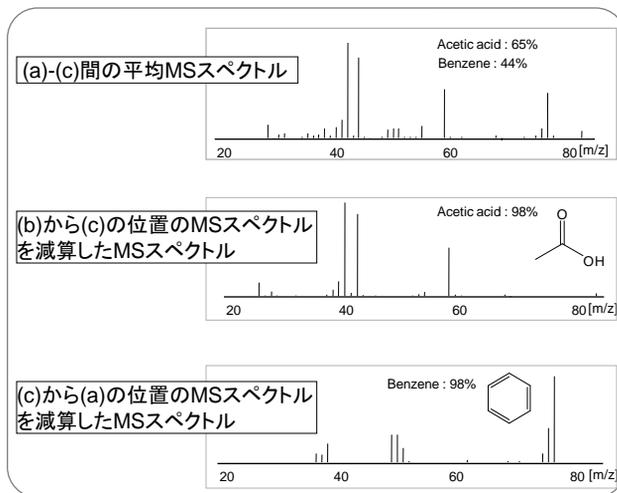
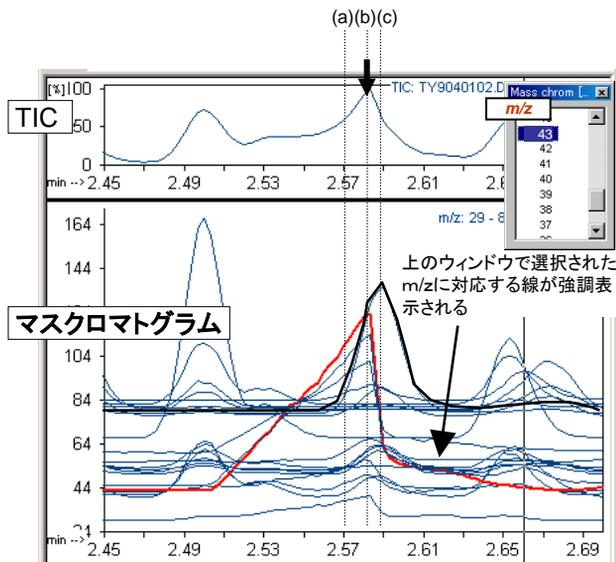
	Polymer/Additive	EntryID	Qual[%]
1	<u>Bismaleimide triazine resin ; BT resin (C1-C40)</u>	P(FL)-107	94
2	Polycarbonate (thermally stabilized) (C1-C40)	P(FL)-130	78
3	Polycarbonate (solvent method) ; SM-PC (C1-C40)	P(FL)-128	78



④ 重複したピーク群から、質の高いMS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可能です。

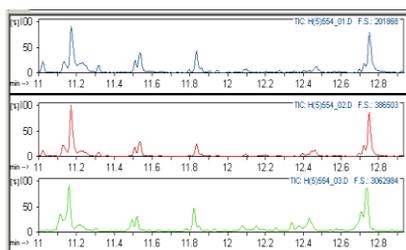
多くのパイログラムは、複雑な熱分解生成物から構成されているため、目的ピークの質の高いMSスペクトルを得ることが重要な要素です。F-Search (Ver. 3.6) は、TICとマスクロマトグラム(表示強度を任意に選択可能)の同一画面で表示させて、目的とするピークを周辺ピークからの確に減算することによって、質の高いMSスペクトルを得ることができます。その例を以下に示します。下図のTICの矢印ピークの検索のために、(a)-(c)間の平均スペクトルを得て検索した結果、Acetic acidで65%、Benzeneで44%の合致率でした。次に、下図のように多イオン・マスクロマト

グラムを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、まず赤で示す化合物の質の高いMSスペクトルを得るために、(b)から(c)位置のMSスペクトルを減算し、そのMSスペクトルに対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Acetic acidを得ることができました。さらに同様に、黒線で示す化合物に注目し、(c)から(a)位置のMSスペクトルを減算して得られたMSスペクトルに対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。

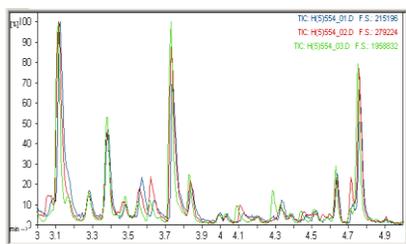


⑤ TICの比較表示が可能です。

最大7つのTICの比較表示が可能です。個別表示と重ね表示を切り替えることができます。



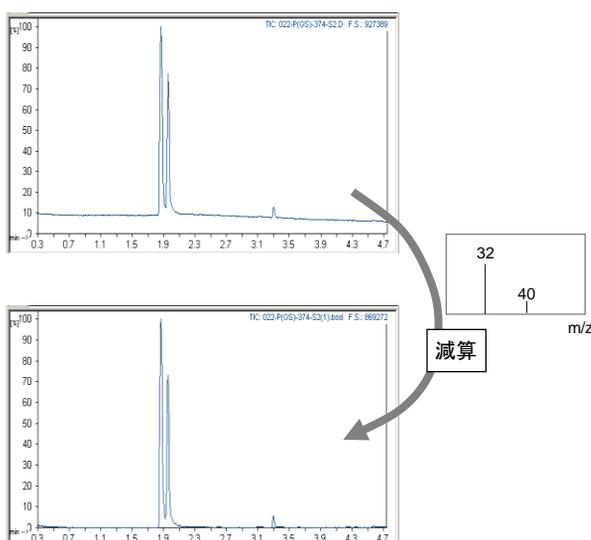
TICの比較 個別表示



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から任意の量の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 NISTライブラリーの利用が可能です。

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 (Ver. 3.6) から利用することができます。

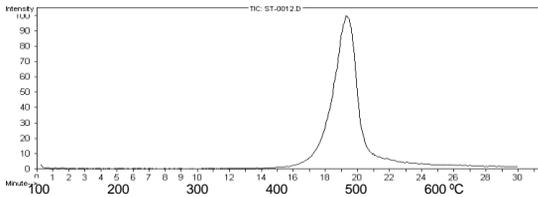
Py-GC/MS法・EGA-MS法を用いて測定した未知ポリマーの検索例

A: 発生ガス分析(EGA)-MS法で測定 (EGA-MS18Bライブラリー使用)

サーモグラムから試料全体の熱特性がわかります。

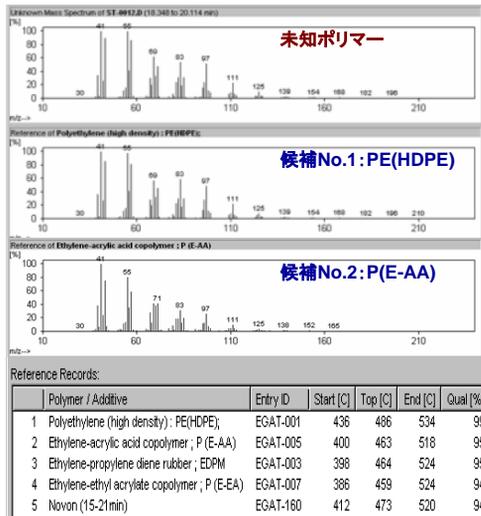
EGA-MSを用いたサーモグラムの測定

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



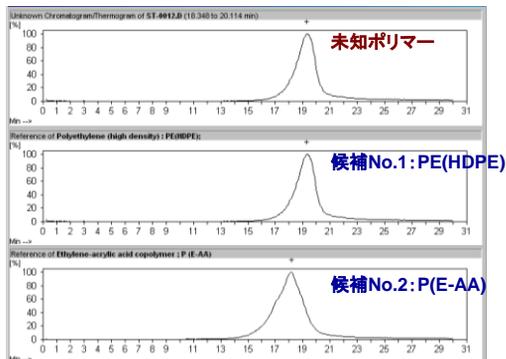
ポリマー用EGA-MS18Bライブラリーによる検索結果

サーモグラムから注目温度範囲間のMSスペクトルを表示させ、次に検索します。下の比較図(合成図)では未知ポリマーはPE系であることがわかりますが、候補ポリマーの上位の合致率が90%以上のため、さらなる絞込みは困難です。



候補サーモグラムと比較する

形状より、候補No.2: P(E-AA)と差別化が可能です。

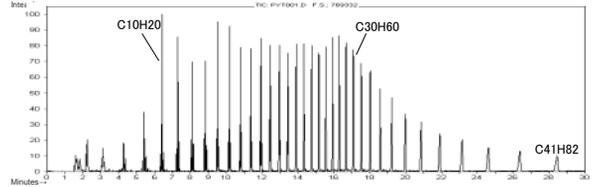


B: Py-GC/MS法で測定 (PyGC-MS18Bライブラリー使用)

パイログラム上の各ピークのMSスペクトル解析により、より詳細で高度な分析が可能です。

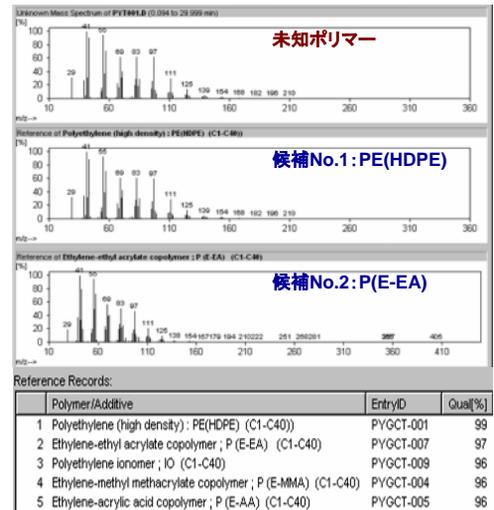
Py-GC/MSを用いたパイログラムの測定

Py Temp.: 600°C
Col: UA-5(MS/HT) (5% phenylpolydimethylsiloxane, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm)
GC Oven: 40 (2 min) - 300°C(20°C/min)



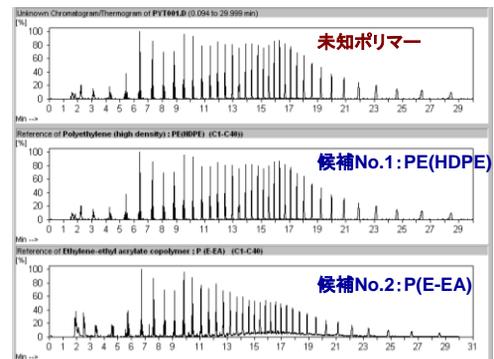
ポリマー用PyGC-MS18Bライブラリーによる検索結果

F-Search (Ver. 3.6) では、パイログラム上のピークを自動検出し独自の手法を用いて検索用MSスペクトルを求めた後で、検索を開始します。下の比較図(合成図)では未知ポリマーはPE系であることがわかりますが、候補ポリマーの上位の合致率が90%以上のため、さらなる絞込みは困難です。



候補パイログラムと比較する

未知試料と、候補No.2: P(E-EA)の高沸点分解物のピークに差が認められます。

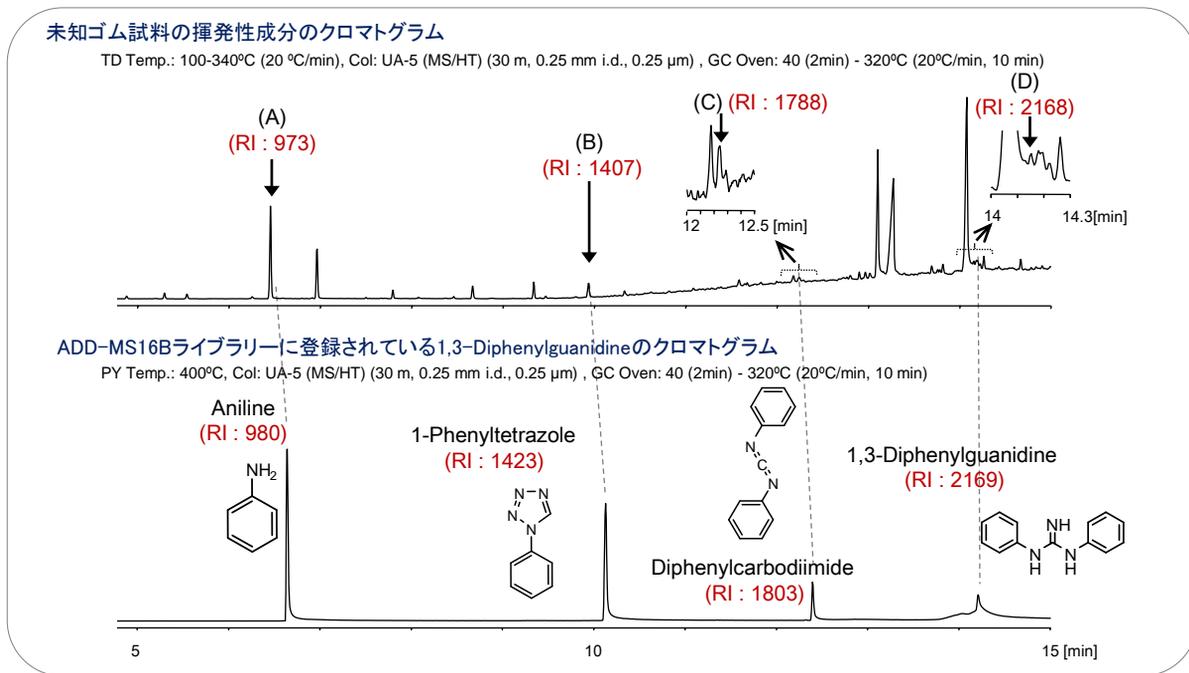


結論: サーモグラムとパイログラムの検索候補より、PE系ポリマーからPEが推定される。

ゴム中の加硫促進剤分析 (ADD-MS16B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-MS16Bライブラリーを用いて検索を行いました。MS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

P.	Assignment	Polymer / Additive	Entry ID	Rt Idx	Rt Time	MW	Qual...
1	1,3-Diphenylguanidine	1,3-Diphenylguanidine	V(1)-007	2169	14.21	211	97
2	Aniline	N,N-Diphenylthiourea	V(1)-004	980	6.64	93	78
3	Aniline	1,3-Diphenylguanidine	V(1)-007	981	6.64	93	78
4	Aniline	n-Butylaldehyde-aniline reaction products	V(1)-003	980	6.65	93	77
5	Aniline	Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline	A(4)-110	980	6.76	93	76

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-MS18Bおよび、PyGC-MS18Bライブラリー使用)

THM-GC/MS法を用いて、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 (Ver. 3.6) とPyrolyzate-MS18B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。

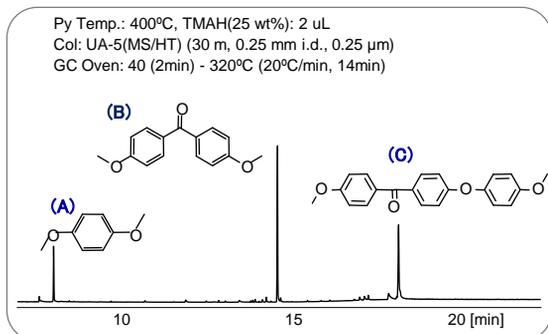


図2 Pyrolyzate-MS18Bライブラリーを用いた、反応熱分解によって生成する各種メチル化誘導体の検索

続けて、PyGC-MS18B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。

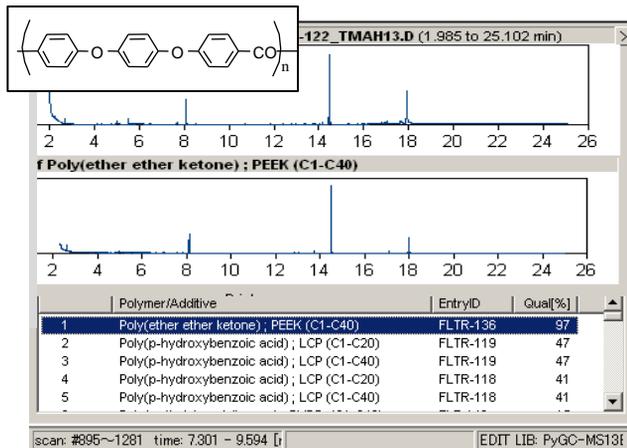
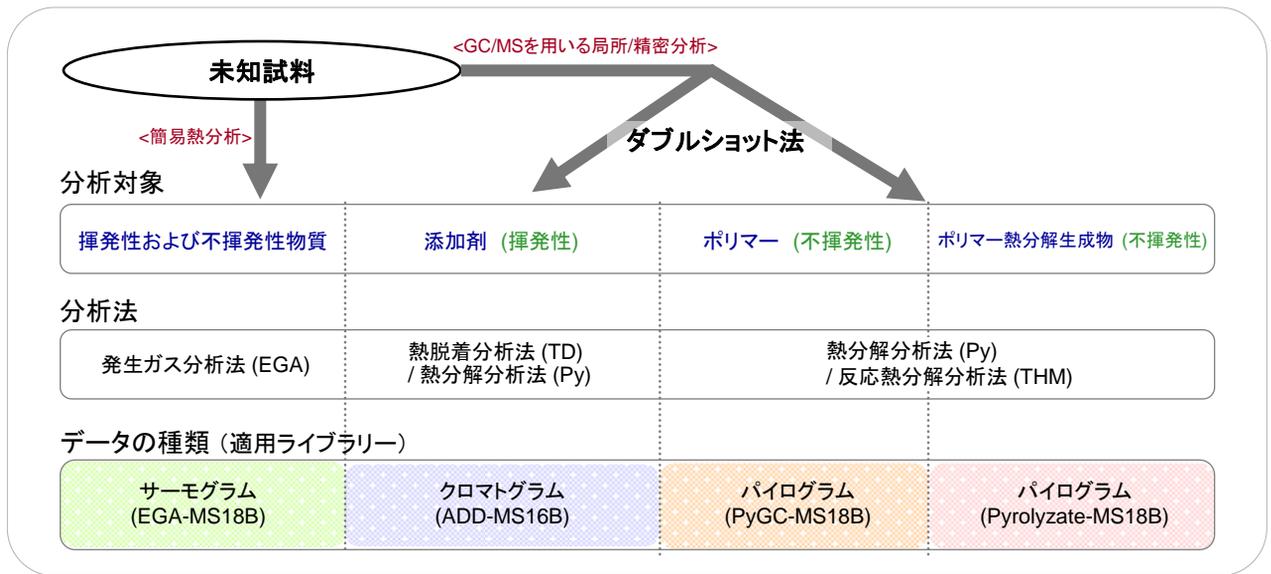


図3 積算合算スペクトルとPyGC-MS18Bを用いたポリマーの検索結果

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-181)	各種のライブラリー (検索ソフトウェア F-Search (Ver. 3.6) (PY-1111E-181) が必要です)			
		EGA-MS18B (PY-1112E-181)	PyGC-MS18B (PY-1113E-181)	Pyrolyzate-MS18B (PY-1115E-181)	ADD-MS16B (PY-1114E-161)
分析法 (MS使用)	検索ソフトウェア F-Search(Ver. 3.6) と右の全ライブラリーを含む	発生ガス分析法 (EGA-MS)	熱分解-GC/MS分析法 (Py-GC/MS) および 反応熱分解-GC/MS 分析法 (THM-GC/MS)	熱分解-GC/MS分析法 (Py-GC/MS) および 反応熱分解-GC/MS 分析法 (THM-GC/MS)	熱分解-GC/MS分析法 (Py-GC/MS) および 熱脱着-GC/MS分析法 (TD-GC/MS)
ポリマー/ 添加剤数		1,000 (ポリマー)	1,000 (ポリマー) (33種類はTHMデータあり)	268 (ポリマー) (33種類はTHMデータあり)	494 (添加剤) (70種類はPyとTD双方のデータあり)
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		
MSスペクトル数		約1,900	約2,800	約5,500	約4,800
その他		"Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers - Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates -" S. Tsuge, H. Ohtani and C. Watanabe, 2011, Elsevier Inc. に記載の全ポリマーを含む			
使用可能な GC/MS		全GC/MSでの使用が可能。アジレント(MassHunter, ChemStation)、島津製作所、日本電子(AutoMass, GCMate, K9, Q1500)の各社は直接各MSデータの読み込み、サーモフィッシャー、パーキンエルマー、ブルカードルトニクス、LECOの各社はそれぞれのAIAフォーマット用変換ソフトウェアを用いて読み込み可能。			
PC環境		OS : Windows 10, 8.1, 8, 7, Vista, XP (64bitおよび32bit対応) ハードディスク空き容量 200MB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、弊社ホームページ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PCIにインストールできます。

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
<http://www.frontier-lab.com/jp>