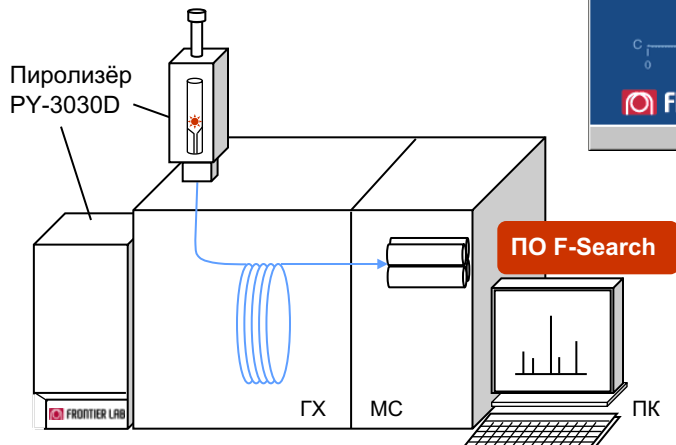


Поисковое программное обеспечение F-Search (версия 3.6) с библиотекой пирохроматограмм, масс-спектров продуктов пиролиза и добавок для интерпретации данных, полученных при анализе высокомолекулярных объектов разной природы методом Пиро-ГХ/МС.

Система F-Search



“Система F-Search” (Поисковое ПО для полимеров и добавок)

Анализ состава неизвестного полимерного объекта часто требует комплексного подхода с применением ряда инструментальных методов таких как ИК-спектроскопия, ЯМР, ТГА и др. Современная пиролитическая хроматография в сочетании с масс-детектированием при использовании таких режимов как EGA, дермодесорбция и Py-GC/MS позволяет получить достоверные данные о составе и структуре полимера, имея в распоряжении только один инструментальный метод.

Однако, интерпретация пирохроматограмм сложная задача, требующую определенного опыта и профессиональной интуиции от аналитика. Библиотека F-Search предназначена как раз для того, чтобы преодолеть эти затруднения, особенно для начинающих исследователей. F-Search содержит исчерпывающие данные для 1000 полимеров и 500 добавок к ним, зарегистрированных в разных режимах работы Пиро-ГХ/МС, что позволяет быстро и достоверно идентифицировать объект исследования.

Семь уникальных достоинств F-Search (Patents: 3801355 Japan, 6444979 US)

1. Система F-Search состоит из поискового ПО и четырех уникальных библиотек.

◆ Поисковое ПО: F-Search (Ver. 3.6)

◆ Библиотеки

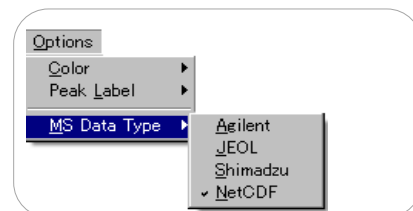
{	Анализ полимеров	Библиотека пирохроматограмм
		Библиотека EGA-пирограмм
	Анализ добавок	Библиотека масс-спектров продуктов пиролиза
		Библиотека добавок

Name	Size	Type
ADD-MS16B.fl	31,179 KB	FL
EGA-MS14B.fl	3,236 KB	FL
PyGC-MS14B.fl	13,924 KB	FL
Pyrolyzate-MS13B.fl	19,717 KB	FL
User-1.fl	1,288 KB	FL

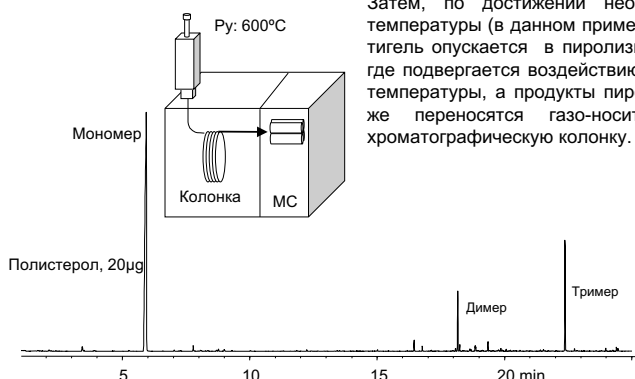
Библиотечный поиск будет более результативным если использовать для идентификации данные (пирохроматограммы, EGA-пирограммы, масс-спектры), собранные, с использованием комбинации нескольких режимов работы Пиро-ГХ/МС.

2. F-Search (Ver.3.5) поддерживает форматы данных практически всех основных мировых производителей ГХ и ГХ/МС систем.

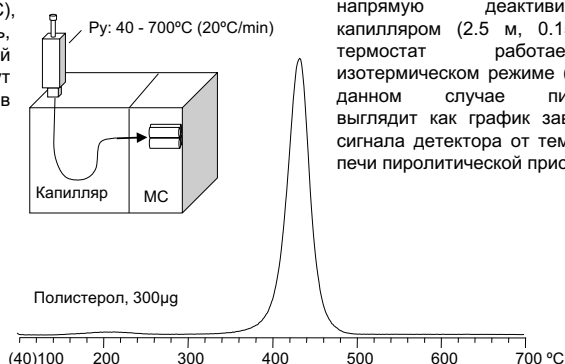
Данные, полученные на приборах для ГХ и ГХ/МС производства компаний Agilent, Shimadzu и JEOL открываются в ПО F-Search без дополнительной обработки. Данные с ГХ/МС систем производства других компаний также поддерживаются, но предварительно требуется конвертировать их в AIA формат (NetCDF).



1 : Что такое Py-GC?



2 : Что такое EGA?



EGA — это метод, при котором температура образца повышается по заданной программе, а все продукты пиролиза детектируются без разделения на хроматографической колонке. Детектор и испаритель соединены напрямую деактивированным капилляром (2.5 м, 0.15 мм), а термостат работает в изотермическом режиме (300°C). В данном случае пирограмма выглядит как график зависимости сигнала детектора от температуры печи пиролитической приставки.

3. Алгоритм поиска ПО F-Search не зависит от изменений условий анализа и вариаций хроматографической колонки.

Обычно, время удерживания компонентов на хроматографической колонке сильно зависит от условий разделения. Однако, благодаря уникальному запатентованному алгоритму поиска F-Search изменение условий хроматографирования не влияет на результат библиотечного поиска. Пример 1 и 2 относятся к одному и тому же образцу полимера, масс-спектры которого одинаковы в разных условиях разделения и в обоих случаях библиотечный поиск показал, что образцом является смола из бисмалеимида триазина, широко применяемая для изготовления печатных плат.

Эксперимент 1 в Примере 1 длился 45 минут, Эксперимент 2 – 20 минут. В первом случае полимер был идентифицирован с фактором соответствия в 84% и оказался первым в списке кандидатов, во втором 76%. Разница объясняется тем, что для поиска используются масс-спектры всех соединений на пирохроматограмме и они группируются по диапазонам в зависимости от количества атомов углерода в продуктах пиролиза – C1-C10, C1-C20 и C1-C40. Такой подход дает более точный результат и повышает достоверность данных. Пример 2 как раз наглядно это демонстрирует. Фактор соответствия при использовании масс-спектров с максимальным диапазоном дал 96% совпадение.

Анализ одного и того же образца неизвестного полимера в разных хроматографических условиях.

Пример 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)

Эксперимент 1 (45 мин)

Эксперимент 2 (20 мин)

Результат библиотечного поиска после Эксперимента 1

Polymer/Additive	EntryID	Qual[%]
1 Bismaleimide triazine resin; BT resin (C1-C40)	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

Пример 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)

Результат библиотечного поиска суммарного спектра продуктов пиролиза, полученных в условиях эксперимента, описанного в Примере 2.

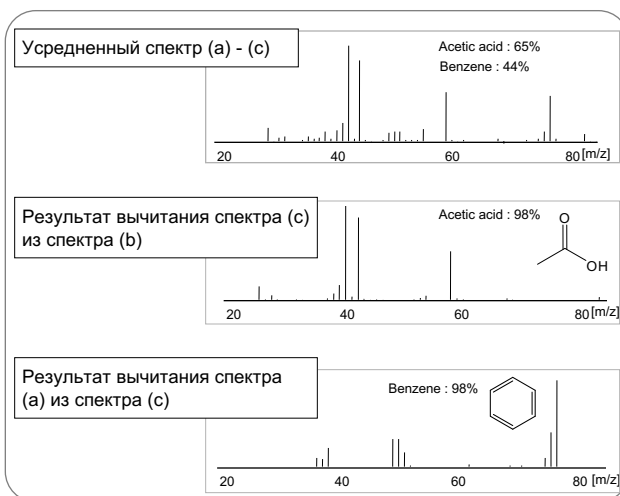
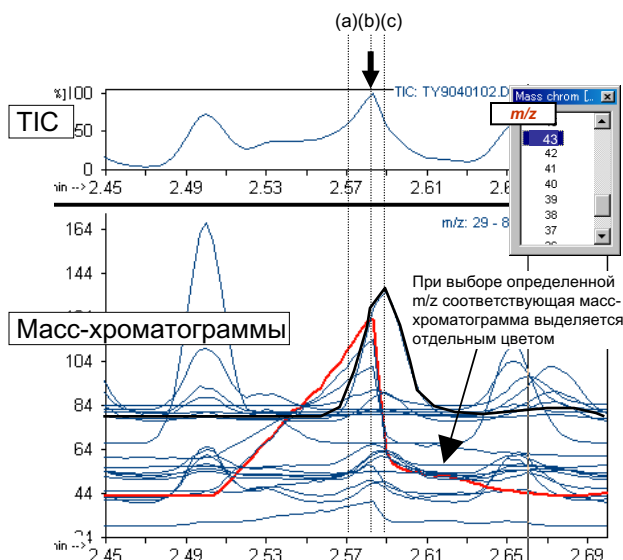
Polymer/Additive	EntryID	Qual[%]
1 Bismaleimide triazine resin; BT resin (C1-C40)	P(FL)-107	94
2 Polycarbonate (thermally stabilized) (C1-C40)	P(FL)-130	78
3 Polycarbonate (solvent method); SM-PC (C1-C40)	P(FL)-128	78

3

4. EGA-пирограммы, зарегистрированные в режиме полного ионного тока (TIC) позволяют получить качественные спектры индивидуальных соединений.

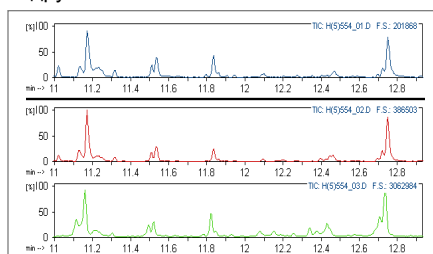
Пирограммы состоят из спектров всех продуктов пиролиза, однако это не мешает вычленить спектр индивидуального соединения. F-search, как проиллюстрировано ниже, позволяет из TIC-сигнала экстрагировать пирограммы по любой целевой массе (m/z), учитывая вычитание фона и спектры окружающих пиков. Например, усредненный спектр в диапазоне между (a) и (c) соответствует комбинации спектров уксусной кислоты (фактор соответствия 65%) и бензола (44%). Затем была выделена многомерная пирограмма по нескольким значениям m/z . Такой подход позволяет обнаружить пики, незаметные на пирограмме, снятой в полном ионном токе.

Чтобы точно убедиться в присутствии этих соединений была проделана следующая процедура. Из масс-спектра в точке (c) отняли масс-спектр в точке (b). Теперь результирующий спектр совпадает с библиотечным спектром уксусной кислоты с фактором соответствия 98%. При вычитании спектра (a) из (c) итоговый спектр также на 98% совпадает с библиотечным спектром бензола. Поэтому, используя возможности F-Search визуально отображать многомерные пирограммы по разным значениям m/z и функцию вычитания спектров, можно достоверно идентифицировать целевые продукты пиролиза даже без их хроматографического разделения.

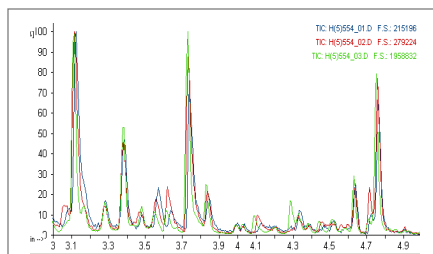


5. Варианты отображения нескольких пирограмм в одном окне

До 7 пирограмм можно вывести в одном окне, в виде отдельных графиков либо результата их наложения друг на друга.



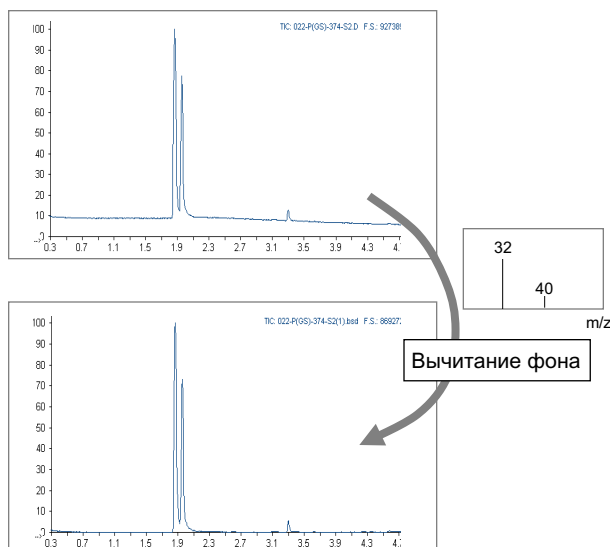
Пирограммы в виде отдельных графиков



Наложение нескольких пирограмм

6. Вычитание фона и мешающих масс

Путем вычитания интерферирующих масс и фонового сигнала можно получить более качественный спектр.



7. Поиск по библиотеке NIST из F-Search

В обновленной версии F-Search также возможно организовать поиск масс-спектров по библиотекам NIST/EPA/NIH/Wiley.

Пример идентификации неизвестного полимерного материала, проанализированного в режимах EGA-MS и Py-GC/MS

А: Метод EGA

(с использованием библиотеки EGA-MS18B)

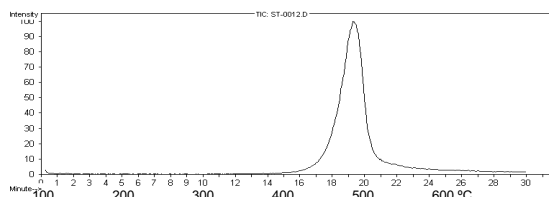
EGA позволит сделать вывод о термических свойствах объекта и выбрать дальнейший способ исследований.

Условия регистрации EGA-пирограммы

Температурная программа.: 100 - 600°C(20°C/мин)

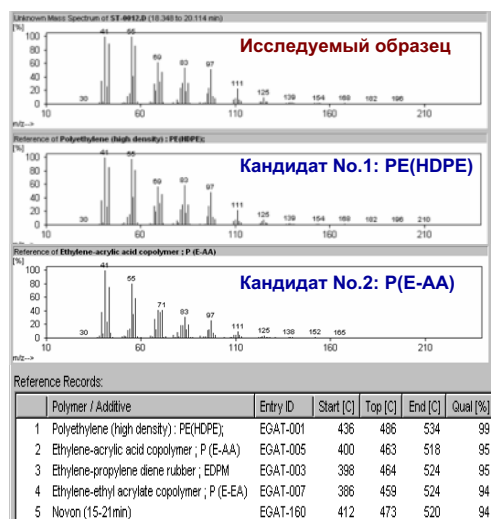
Капилляр: UADTM (2.5 м, 0.15 мм)

Температура термостата ГХ: 300°C



Результат поиска по библиотеке EGA-MS14B

Для библиотечного поиска используется масс-спектр в апексе пика. Неизвестный образец был идентифицирован как полиэтилен. Однако, еще несколько полимеров из списка кандидатов имеют фактор соответствия свыше 90%.



Сравнение EGA-пирограмм исследуемого образца с пирограммами полимеров из библиотеки

При сравнении пирограммы исследуемого образца с пирограммой кандидата №2 (P(E-AA)) выяснилось, что температуры максимумов пиков не совпадают.



В: Метод Py-GC/MS

(с использованием библиотеки PyGC-MS18B)

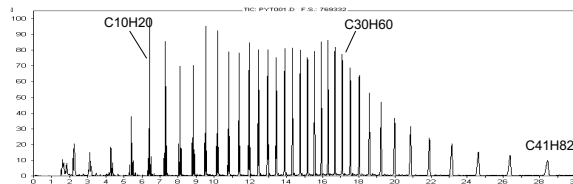
Эта техника позволяет детально проанализировать каждый пик из EGA-пирограммы.

Условия регистрации пирохроматограммы

Температура пиролиза.: 600°C

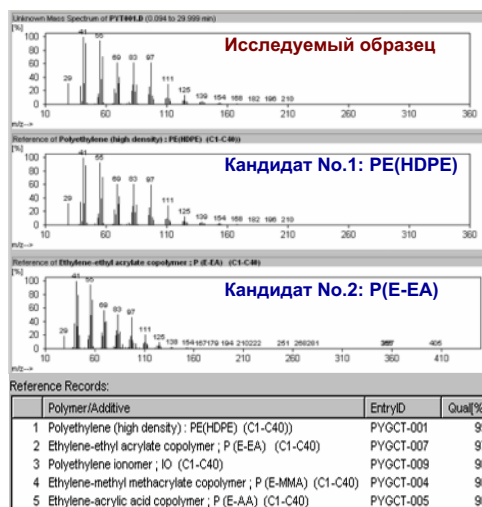
Колонка: UA-5(MS/HT (30 м, 0.25 мм , 0.25 мкм)

Температурная программа ГХ: 40(2 мин) - 300°C(20°C/мин)



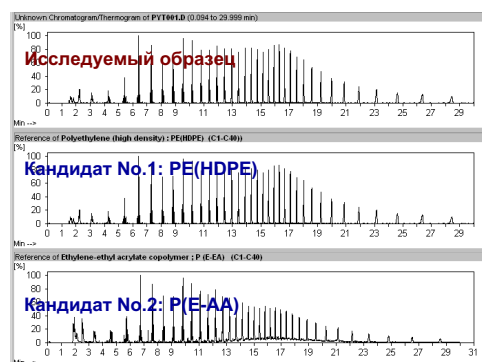
Результат поиска по библиотеке PyGC-MS14B

F-Search автоматически детектирует все пики на пирохроматограмме и собирает суммарный масс-спектр для библиотечного поиска. История с результатами поиска повторяется — несколько кандидатов имеют фактор соответствия свыше 90%, включая полиэтилен.



Сравнение пирохроматограмм исследуемого образца с пирохроматограммами из библиотеки

При сравнении пирохроматограмм, выяснилось, что кандидат №2 отличается от исследуемого образца составом высококипящих компонентов.



Заключение : По результатам этих двух экспериментов можно достоверно утверждать, что исследуемый объект является полиэтиленом высокой плотности.

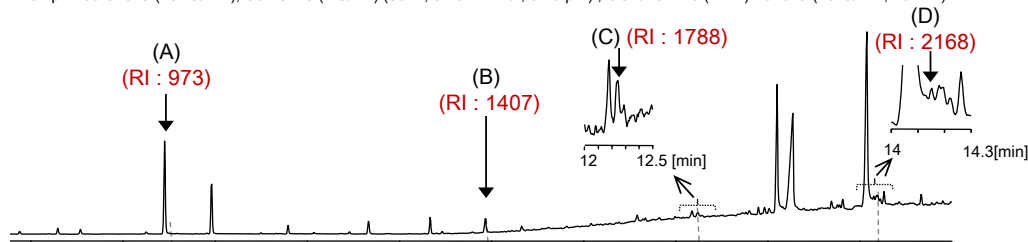
Идентификация ускорителя вулканизации в каучуке

В примере ниже продемонстрирован анализ каучука методом термодесорбции и ГХ/МС с целью поиска индивидуального соединения, добавленного к полимеру для ускорения вулканизации. Для уверенной идентификации пиков (A)-(D) использовалась библиотека добавок ADD-MS16B.

Пики были идентифицированы путем сравнения с библиотечными масс-спектрами, ассоциированными с индексами удерживания (RI). Дополнительно проводилось сравнение экспериментальной хроматограммы с библиотечной хроматограммой 1,3-дифенилгуанидина, главного претендента на искомое соединение.

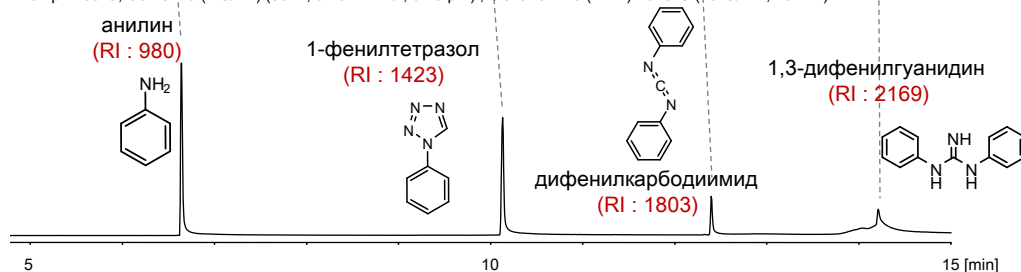
Хроматограмма образца каучука

TD Temp.: 100-340°C (20 °C/min), Col: UA-5 (MS/HT) (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm), GC Oven: 40 (2min) - 320°C (20°C/min, 10 min)



Хроматограмма 1,3-дифенилгуанидина из библиотеки добавок ADD-MS16B

PY Temp.: 400°C, Col: UA-5 (MS/HT) (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm), GC Oven: 40 (2min) - 320°C (20°C/min, 10 min)



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

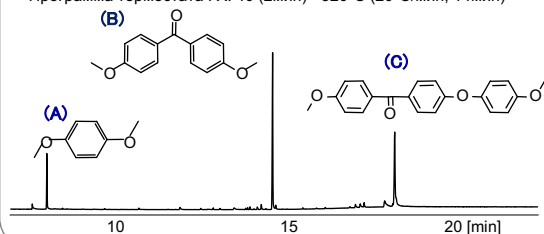
Результат поиска пика (D) по библиотеке ADD-MS16B

Идентификация полимера по продуктам дериватизации методом термического метилирования (TMM-GC/MS)

(с использованием библиотек Pyrolyzate-MS13B и PyGC-MS18B)

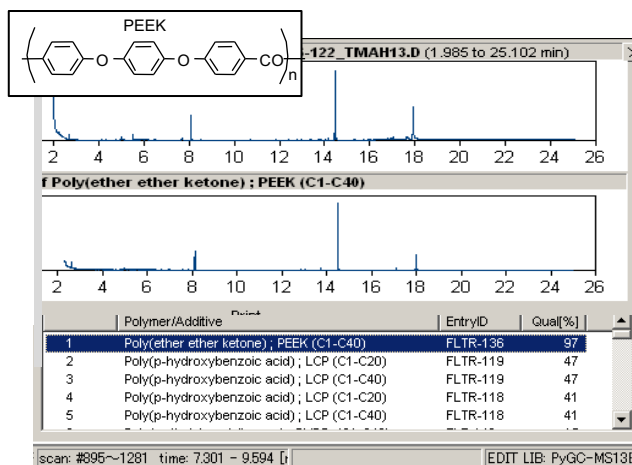
Хроматограмма на рисунке ниже является результатом анализа полимера методом TMM-GC/MS, с применением TMAH в качестве реагента для дериватизации. Используя библиотеку Pyrolyzate-MS18B, были идентифицированы все метильные производные. Например, пик (C) отсутствует в библиотеке NIST, что наряду с другими другими соединениями в дальнейшем повысит достоверность библиотечного поиска исходного полимера, для идентификации которого использовался суммарный спектр всех производных

Температура пиролизера.: 400°C, TMAH(25 % раствор): 2 мкл
Колонка: UA-5(MS/HT) (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm)
Программа термостата ГХ: 40 (2мин) - 320°C (20°C/мин, 14мин)



Результат идентификации метильных дериватов, полученных методом TMM-GC/MS

Для идентификации полимера была использована библиотека PyGC-MS18B. Суммарный спектр всех основных метилированных продуктов дериватизации сравнили с аналогичными спектрами из библиотеки и с вероятностью 97% анализируемым объектом является полиэфирэфиркетон (PEEK).

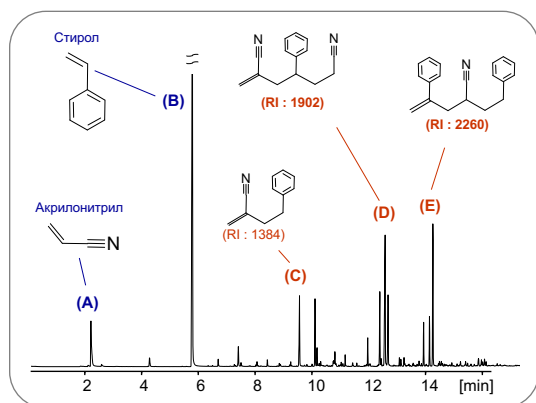


Результат библиотечного поиска полимера (PEEK) с использованием библиотеки PyGC-MS18B

Идентификация полимеров с помощью библиотеки продуктов пиролиза (Pyrolyzate-MS18B)

Используя библиотеку PyGC-MS18B можно идентифицировать полимеры путем сравнения масс-хроматограмм; однако, в примере ниже мы продемонстрируем как может помочь библиотека масс-спектров продуктов пиролиза Pyrolyzate-MS18B. Для поиска были выбраны пики от (A) до (E), которые приведены на пирохроматограмме, изображенной на рисунке D1.

Пирохроматограмма неизвестного полимера



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

Рис. D1 Пирохроматограмма неизвестного полимера

Затем используя NIST были идентифицированы (А) и (В), как акрилонитрил и стирол. Однако достойных кандидатов для пиков (С) и (D) в библиотеке NIST не нашлось, но с этой задачей справилась библиотека Pyrolyzate-MS18B. Алгоритм дальнейшего поиска хорошо проиллюстрирован на рисунках D2 и D3.

Результат поиска для пика (E)

Библиотека продуктов пиролиза позволила достоверно идентифицировать пик (E) и по масс-спектру и по индексу удерживания. Этим соединением оказался 2-фенил-4-фенилпентан-4-нитрил. Но появилась дополнительная проблема – это соединения не специфично и является продуктом пиролиза целого ряда полимеров, как мы это видим на рисунке D3.

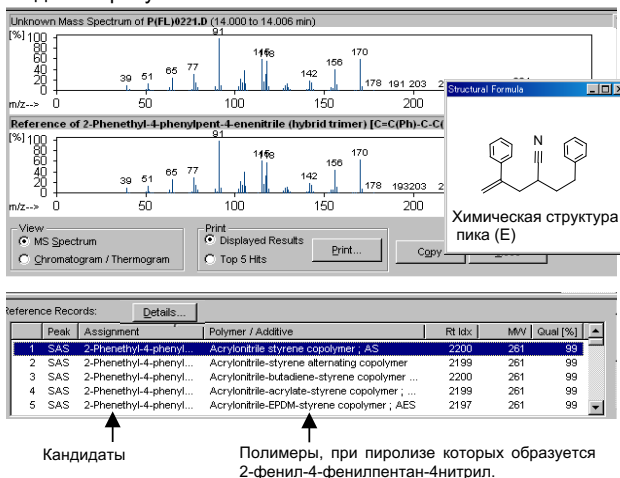


Рис. D2 Результаты библиотечного поиска для пика (E)

Сужение списка кандидатов (Сравнение пирохроматограммы неизвестного полимера с пирохроматограммами из библиотеки)

Чтобы сократить количество претендентов из списка полимеров, похожих по структуре на исследуемый образец, в F-Search есть возможность визуально сравнить пироксроматограммы между собой. Пример ниже демонстрирует результат такого сравнения. Кандидат #1 исключается из-за

отличий в зоне выхода компонентов группы А. Кандидат #2 также отличается наличием 1-бутена и бутанола, которых нет на пирохроматограмме неизвестного полимера. Сравнение зон выхода компонентов группы В в итоге сводит результаты поиска к одному кандидату - сополимеру акрилонитрила, этилена, пропилена, диена и стирола (AES).

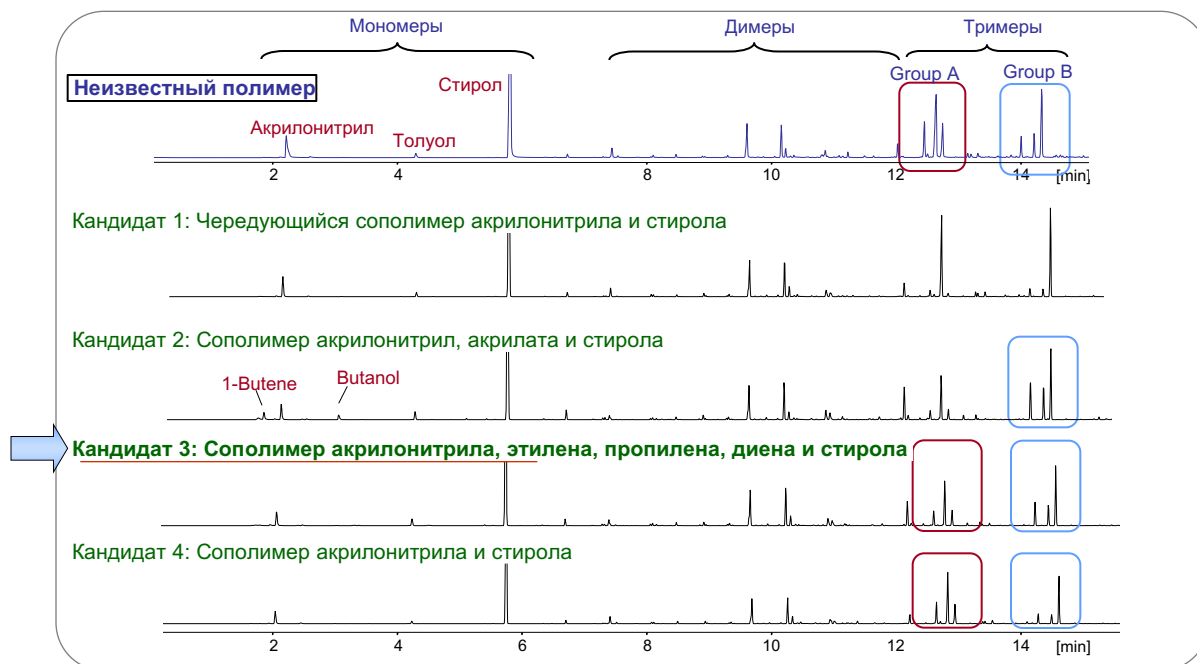
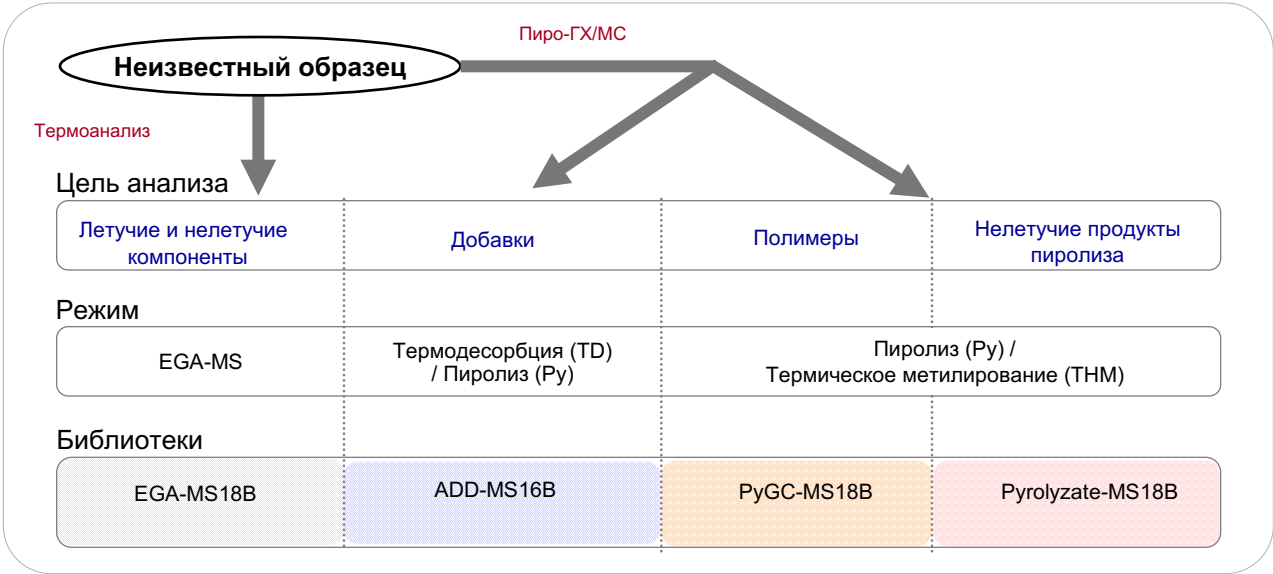


Рис. D3 Сравнение пирохроматограммы исследуемого полимера с пирохроматограммами из библиотеки F-Search

Тактика выбора режима анализа и алгоритма поиска в F-Search



Спецификация F-Search (Japanese patent 3801355, US patent 6444979)

Название (P/N)	F-Search "All-In-One" (PY-1110E-181)	Библиотеки (требуется F-Search (Ver. 3.6) (кат № PY-1111E-181))			
		EGA-MS14B (PY-1112E-181)	PyGC-MS14B (PY-1113E-181)	Pyrolyzate-MS13B (PY-1115E-181)	ADD-MS16B (PY-1114E-161)
Режим анализа	Состоит из ПО F-Search (Ver. 3.6) и всех четырех библиотек	EGA-MS	Py-GC/MS и THM-GC/MS	Py-GC/MS и THM-GC/MS	Py-GC/MS и TD-GC/MS
Количество соединений в библиотеке		1000 полимеров	1000 polymers (THM для 33 полимеров)	268 полимеров (THM для 33 полимеров)	494 добавки (для 110 соединений данные получены в двух режимах)
Тип хроматограмм		Термограммы	Пирохроматограммы		
Количество масс-спектров		~1,900	~ 2,800	~ 5,500	~ 4,800
Дополнительная информация		Содержит данные из атласа "Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-" S. Tsuge , H.Ohtani and C. Watanabe, 2011, Elsevier Inc.			
Совместимость		ПО F-Search поддерживает данные, полученные на приборах Agilent, Shimadzu и JOEL без какой-либо конвертации. Данные, полученные на приборах Thermo, Varian, PerkinElmer и LECO требуется предварительно конвертировать в формат AIA.			
Требования к ПК		ОС : Windows 10, 8.1, 8, 7, Vista, XP; (64 или 32 bit); минимальное место на диске 250Mб			

- С полным списком полимеров и добавок, входящих в библиотеки можно ознакомиться на сайте www.frontier-lab.com.
- ПО F-Search с одним серийным номером может быть установлено на два ПК.



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