

Application Note

顕微赤外分光イメージングシステムによる 塗料片の構造解析

はじめに

自動車の塗装は、耐候性や外観上の品位を向上させるために複数の塗料層で構成され、層構造や塗料の種類は車種ごとに異なります。したがって、塗料片を構成する各層の成分分析は、その車種を特定するうえで貴重な情報を与えます。これに対し、フーリエ変換顕微赤外分光計(顕微 FT-IR) はマイクロメートルオーダーの微小試料や構造体の定性分析に有効な分析システムであることから、科学捜査の現場においても、塗料片の分析手段のひとつとして比較的古くから活用されています。

しかしながら、従来の顕微 FT-IR による分析では、試料上の測定領域を目視観察により決定するため、コントラストが低いような場合には、領域の特定が困難となるケースもあり、結果として重要な情報を見落としてしまうことも起こり得ます。

このような問題に対して、顕微赤外分光イメージング法は非常に有効な分析手法です。とくに 2 次元アレイ検出器を搭載するイメージングシステムでは、化学成分の分布の様子や化学構造の空間的な違いに関する詳細を短時間で可視化することが可能であり、迅速かつ確実な分析が期待できます。

ここでは、最新の顕微赤外分光イメージングシステムを用いて行った自動車塗料片に関する解析事例について紹介します。

試料、分析システム

多層構造から成る自動車の塗料片を樹脂包埋し、マイクロトームを用いて 10 μm 程度の均一な厚さの切片に調製しました。この試料薄片を可視光域から赤外領域まで透明なフッ化バリウム板に載せ、透過モードにて分光イメージデータの測定を行いました。

測定には、素子数 64x64 の MCT2 次元アレイ検出器を搭載するブルカー・オプティクス社の顕微赤外分光イメージングシステム“HYPERION 3000”を用いました。このシステムは、従来の単素子検出器によるピンポイント測定ならびにマッピング測定に加え、最新の 2 次元アレイ検出器による超高速分光イメージングに対応しています。何れも、透過、反射、ATR のすべての測定手法との組み合わせが可能です。試料形状や目的に応じて、自由に切り替えることができます。今回の測定では、試料切片上の 345x345 μm のエリアについて、素子分解 2.7 μm 、波数分解 4 cm^{-1} 、積算回数 32 回にて、スペクトル総数 16,384 本から成る赤外吸収スペクトルイメージデータを取得しました。測定時間は、約 5 分でした。

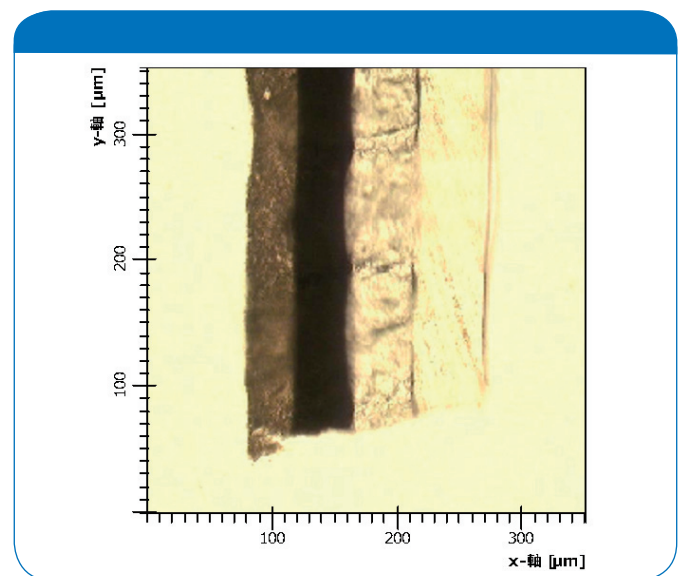


図1. 塗料片の顕微透過像

データ解析

イメージングデータの解析においては、着目する化学成分や官能基に帰属されるバンドの強度に基づく分光イメージを算出します。この際、試料自体による光散乱や他の成分バンドの重畳などに起因するベースラインの変動の影響を取り除く目的で、着目するバンド近傍にベースラインを設定し、ピーク強度あるいは面積強度を計算することが一般的です。この演算処理はイメージデータに含まれる全てのスペクトルに対して同一の条件で行われます。最終的には、バンド強度や波数の高低を等高線や色分けにより視覚化してイメージとします。また、着目する成分に帰属されるバンドが他の成分と重畳してしまう場合には、多変量解析を応用した解析手法も有効です。今回の解析では、試料の可視観察像と対比しながら、イメージ構築に用いるバンドと諸条件を決定し、面積強度をもとに分光イメージを構築しました。

結果

図1に、試料塗料片の顕微鏡写真を示します。この写真からは、それぞれ40～60 μm 程度の厚みをもつ4つの層で構成されているように見えます。これに対して、測定により得られた赤外透過分光イメージングデータについて1277～1200 cm^{-1} の波数範囲における積分値から構築した赤外分光イメージを図2に示します。ここで着目すべきは、図中2-1、2-2と示したように、図1の左から2番目の黒色層に対応する領域において、積分強度の分布が2つに分かれている点にあります。このことは、1つの層に見える黒色層には成分の異なる2つの層が存在し、可視観察では4層構造と考えられていた塗料片が、実際には5層構造をもつことを示唆しています。実際、図3に示すように、分光イメージで分離された各層から抽出した5つのスペクトルを比較すると、その成分の違いは明らかです。

まとめ

ここで紹介した事例のように、目視観察に基づく測定だけでは見落としがちとなる情報も、2次元アレイ検出器を使用した赤外分光イメージング法を用いることで、短時間で確実に捉えることが可能となります。HYPERION 3000は、可視観察では明瞭なコントラストが得られない生体組織や、着目する成分が濃度勾配を示すような系を中心に活用されており、今後も様々なアプリケーションが期待されています。

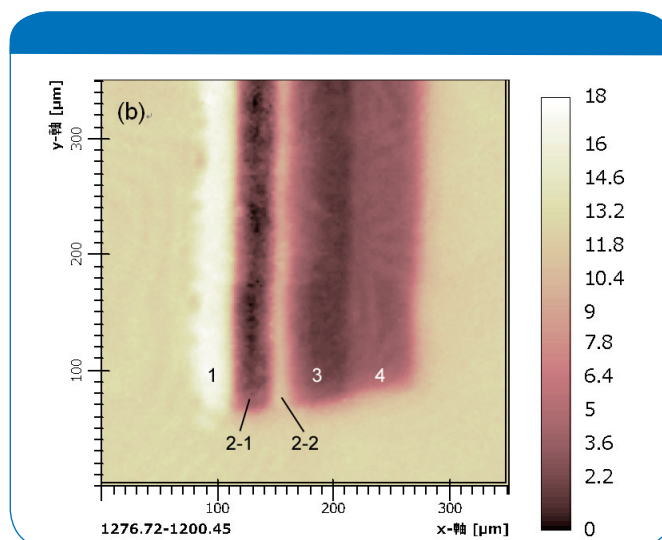


図2. 顕微赤外透過分光イメージング(1277~1200 cm^{-1} の積分強度分布)

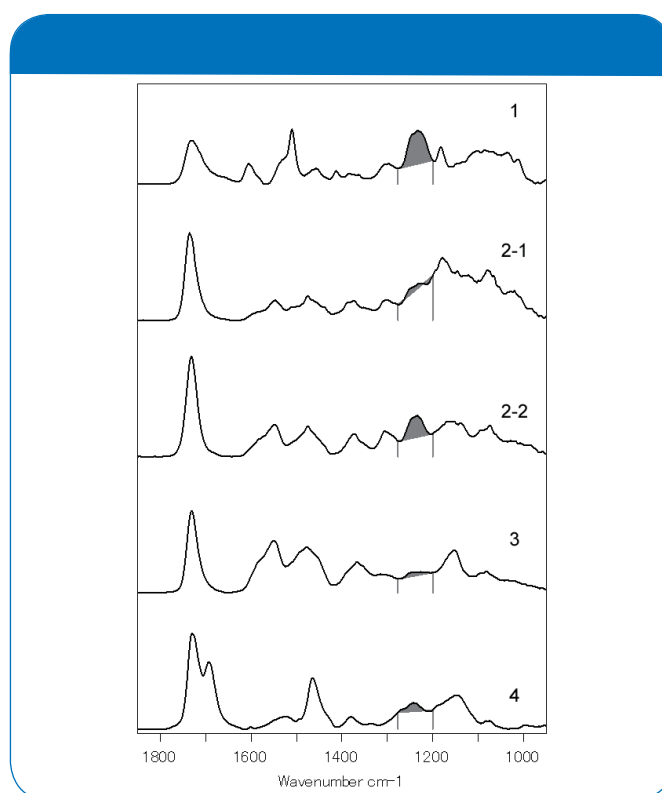


図3. 図2で観測された各層の赤外吸収スペクトル (グレーの領域が図2構築時の積分範囲)

参考文献

顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用 (2008・技術情報協会)

赤外分光測定法 - 基礎と最新手法 (2012・田隅三生編著)

