

フーリエ変換赤外分光光度計 IRTracer™-100
赤外顕微鏡 AIMsight™
赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™

電子冷却MCT検出器を用いた 塗料と顔料のマッピング測定

丸山かれん、川根航

ユーザーベネフィット

- ◆ 電子冷却MCT検出器とオプションのマッピングソフトウェアを用いることにより、液体窒素を使わずに微小領域をマッピング測定することができます。
- ◆ マッピング測定は塗料や顔料の成分分布をケミカルイメージとして可視化することが可能です。

■はじめに

自動車事故の科学捜査において、ひき逃げや接触事故などの現場に残された塗膜片から得られる情報は非常に重要です。自動車の塗膜は強度剛性を持たせるためのモノコック構造が基本となっており、多層構造となっています。事故現場に残された塗膜片がこの構造を保持していれば、塗膜片の各層を赤外顕微鏡で測定し、成分分析を実施することで、車種および製造された年代を特定できる場合があります。

また、歴史的に価値のある美術品の科学調査においても、赤外顕微鏡を用いて、使用されている顔料の成分および分布を調査することがあります。これにより、美術品制作の技巧研究だけでなく、修復保全のために必要な科学的知見（修繕に必要な手法と材料の選定）を得ることができます。

電子冷却MCT (TEC MCT) 検出器は液体窒素を使わずに、最小25 μmまでの微小領域を高感度に測定できる赤外顕微鏡用の新しいオプション検出器です。赤外顕微鏡AIMsightおよび赤外ラマン顕微鏡AIRsightは、最小10 μmの極微小部まで測定可能なT2SL検出器を標準搭載していますが、使用する際は液体窒素が必要です。液体窒素は入手の不便さや凍傷・酸欠の危険性があるため、近年では液体窒素レスでの分析ニーズが高まっています。

本稿ではTEC MCT検出器を搭載した赤外顕微鏡システム（図1）による自動車塗膜と有機顔料のマッピング測定事例を紹介します。



図1 IRTracer™-100とAIMsight™の外観図

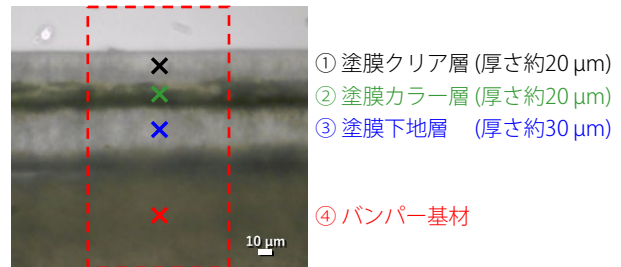
■自動車塗膜の測定

試料として自動車のバンパーを用意しました。電動のこぎりで2 cm角に切断した後、ライカマイクロシステムズ製マイクロトームHistoCore AUTOCUT Rを使用し、5 μm厚の切片を作成しました。その後、ホルダを用いて断面が上部になるよう赤外顕微鏡ステージ上に保持し、塗膜の断面を透過法により測定しました。測定条件を表1に示します。

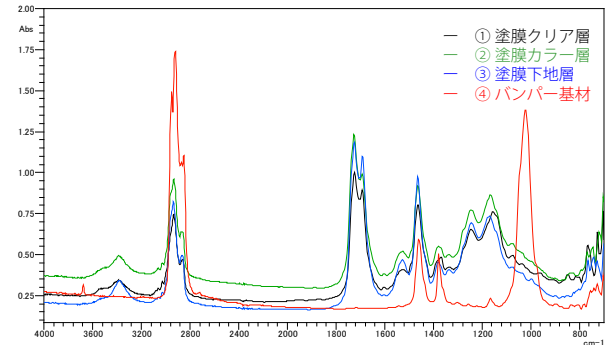
表1 測定条件

装置	: IRTracer-100、AIMsight
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 100
アポダイズ関数	: SqrTriangle
アパーチャーサイズ	: 25 μm × 100 μm
ステップ幅	: 3 μm
マッピング範囲	: 186 μm × 100 μm
検出器	: TEC MCT

図2にマッピング測定箇所の顕微画像と、測定結果より抽出した代表的な赤外スペクトルを示します。顕微画像より、バンパー基材上には3層の塗膜が塗布されていることがわかります。最表面層はクリア層（①部）、中間層はカラー層（②部）、そして最下層は下地層（③部）と考えられます。



(a) 自動車バンパー断面の顕微画像



(b) 各塗膜層とバンパー基材の赤外スペクトル

図2 自動車バンパー断面の顕微画像 (a) と赤外スペクトル (b)

この塗膜3層から得られた赤外スペクトル（図2 (b) の①②③）は、類似したスペクトル形状を示しており、検索するとすべてアクリル樹脂がヒットしました。また、ウレタン樹脂特有のN-HおよびC-Oピークやアクリロニトリルスチレンブタジエン（ABS）樹脂特有のC≡NおよびC=C-Hピークも微弱ながら認められたことから、3層ともアクリル樹脂をベースとし、ウレタンおよびABS樹脂が混ざった塗料が使用されていると推定されます。一方で、バンパー基材で得られたスペクトル④について検索すると、ポリプロピレン（PP）と含水珪酸マグネシウム（TALC）がヒットしました。よって、バンパー基材には、自動車用材料として耐衝撃性や剛性を改良したPP樹脂が使用されていると考えられます。

次に、図3にはマッピング測定の結果より作成したケミカルイメージを顕微画像上に重ねて表示しました。ケミカルイメージとは、マッピング測定で取得したスペクトルを元に、ピーク高さやピーク面積、多変量解析結果（PCR/MCR）、対象スペクトルとの一致度などを、カラースケールに対応させて表示したイメージ画像であり、顕微画像では確認できない成分分布を可視化することができます。今回は、塗膜の各層やバンパー基材のスペクトルとの一致度を用いてそれぞれケミカルイメージを作成しました。

図3では一致度が高い部分を濃い色で示しています。

前述の図2 (b) において塗膜3層のスペクトル形状の差異は僅かで一見違いが無いように見えますが、ケミカルイメージではスペクトル形状の僅かな違いが一致度の差として現れ、厚さ20 μm程度のカラ層も明瞭に識別できていることが確認できました。これは、塗膜の各層で樹脂の種類や比率などが異なることが反映された結果と言えます。このように赤外顕微鏡を用いると、多層膜の各層にどのような塗料が用いられているかを可視化して把握することが可能になります。

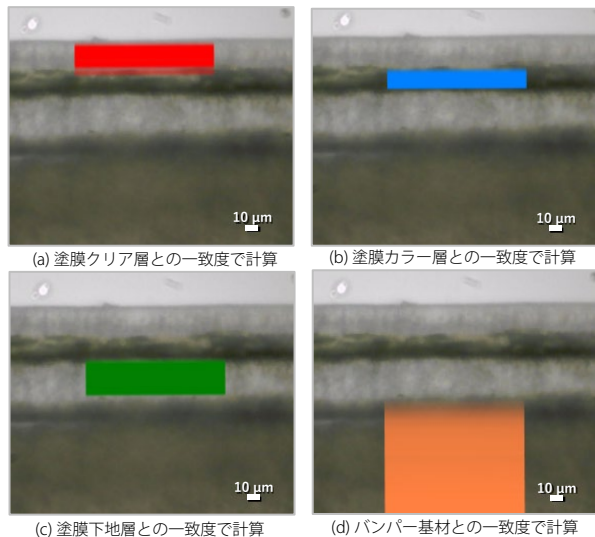


図3 自動車バンパー断面のケミカルイメージ

■ 有機顔料の測定

2種類の黄色有機顔料Aおよび同色の有機顔料Bを用意し、エタノールで溶解した後に混合した溶液を試料としました。この溶液をアルミラー上に塗布後、エタノールを乾燥させて反射測定を行いました。測定条件を表2に示します。

表2 測定条件

装置	: IRTTracer-100、AIMSight
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 50
アポダイズ関数	: SqrTriangle
アパーチャーサイズ	: 50 μm×50 μm
ステップ幅	: 50 μm
マッピング範囲	: 550 μm×1,100 μm
検出器	: TEC MCT

図4には顔料Aと顔料Bの赤外スペクトルの重ね書きをしました。

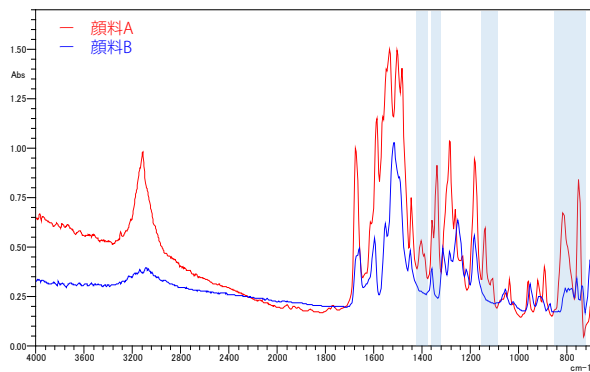


図4 顔料Aと顔料Bの赤外スペクトル

IRTTracer、AIMSight、およびAIRSightは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00822-JP 初版発行：2025年1月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

図4を見ると、顔料Aと顔料Bが混合した場合でも、青帯部の波数域で顔料Aの分布は確認することができると思われます。しかし、ここでは自動車塗膜の分析と同様に、顔料Aおよび顔料Bの赤外スペクトル（図4）との一致度を使用し、表2に示した範囲におけるケミカルイメージを作成しました。得られたケミカルイメージを図5に示します。

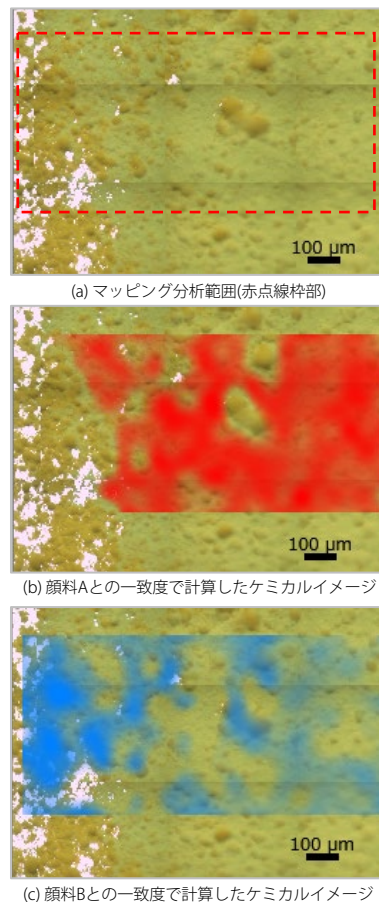


図5 顔料Aと顔料Bの成分分布（ケミカルイメージ）

顔料Aおよび顔料Bのケミカルイメージより、画像の中央から右側には顔料Aが、左側には顔料Bが多く分布しており、顔料Aの多い領域の中にも顔料Bが分散していることが確認できました。

今回は、図5の上部に示した顕微鏡画像において、黄色の僅かな色の違いは確認できますが、赤外顕微鏡によるマッピング測定を行えば、完全に同色で、目視では判断が付きにくい、対象物に含まれる成分の分布に関する詳細な情報が得られます。

■ まとめ

今回はTEC MCT検出器を搭載した赤外顕微鏡システムを用いて、自動車塗膜と有機顔料のマッピング測定を行いました。TEC MCT検出器では、液体窒素を使用しなくても感度よく広範囲のマッピング測定が可能となります。なお、さらにアパーチャを絞った分析が必要な場合や、1箇所での積算回数を減らして計測時間を短縮したい場合には、液体窒素が必要なT2SL検出器で測定することをお勧めします。

<関連アプリケーション>

1. 電子冷却MCT検出器の微小領域における感度と分析事例のご紹介 Application News No.01-00826

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ IRTracer-100
フーリエ変換赤外分光光度計



▶ AIMsight
赤外顕微鏡



▶ AIRsight™
赤外ラマン顕微鏡

関連分野

▶ 自動車

▶ 化学

▶ 臨床研究・法科学

▶ 法科学

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ