

波数拡張型 ATRによる自動車の塗膜分析： 分析波数 1800～100 cm⁻¹

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

キーワード

自動車塗装、遠赤外、科学捜査、赤外分光法、無機物、塗料分析

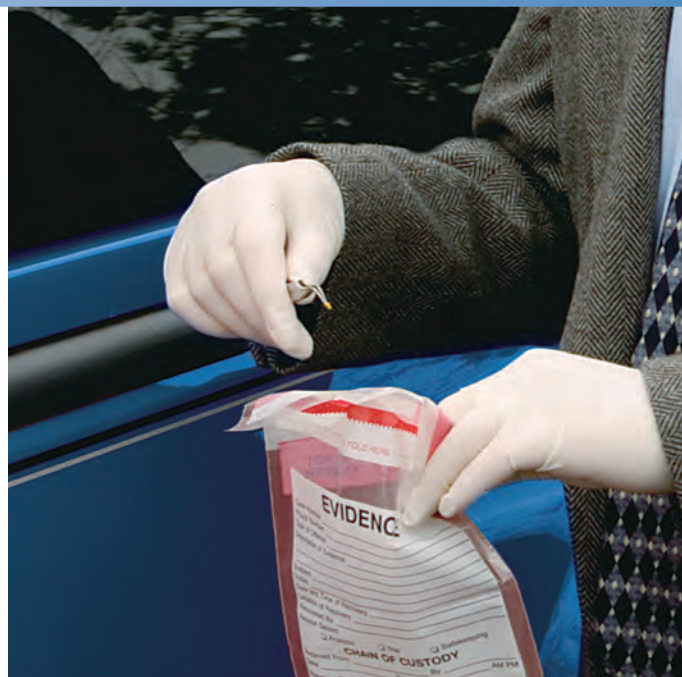
はじめに

赤外分光法は、塗料、繊維、接着剤、押収薬物など、法医学・科学捜査に関連する物質などの微量試料の分析に広く使用されています。Thermo Scientific™は、Nicolet™ iS™50に搭載するスペクトルの波数範囲を拡張したビルドインタイプのATRモジュールを開発しました。このATRモジュールは、専用のポートに設置されるため、試料室で別のアクセサリを使っても迅速にATR分析を行うことが可能です。さらにダイヤモンドのみで構成されるクリスタルと中遠赤外対応ワイドレンジDTGS検出器を組み合わせた専用の光学設計により4000～100 cm⁻¹の波数域について高感度な分析を実現しています。密閉性の高いFT-IR光学系にATRを一体化することで、光学系内の乾燥状態が安定し、水蒸気の影響を受けやすい200 cm⁻¹以下の波数領域であっても感度良く分析できます。

法医学・科学捜査の分野において、押収した麻薬や犯罪現場で見つかった証拠品の化学組成を解析するために、FT-IRは有用なツールとして、幅広く使用されています。自動車の塗膜片の識別にFT-IRを利用している多くの法医学研究室は、塗料中の無機顔料や鉱物を特定に、赤外スペクトルの400 cm⁻¹以下の遠赤外領域が重要であると報告します。¹⁻⁵

Suzukiらは、科学捜査のジャーナルにおいて、自動車用塗料の顔料分析に遠赤外まで波数範囲を拡張したFT-IRの論文を発表しました。⁴ 同時に50以上の遠赤外スペクトルライブラリ An Infrared Spectral Library of Automotive Paint Pigments (4000 - 250 cm⁻¹)を作成しました。

ライブラリは、ワシントン州犯罪研究所で開発され、SWGMAT.orgウェブサイトから現在ダウンロードすることができます。また、自動車用塗料や顔料を分析するためのデータベースにはカナダ連邦警察法医学研究所が作成した International Forensics Automotive Paint Data Query (PDQ) データベースがあります。このデータベースには225 cm⁻¹までのスペクトルが掲載されています。⁶



波数範囲を拡張し、遠赤外領域を分析することの有用性は明らかなのですが、品質の高い遠赤外スペクトルを得るには、特別な試料の前調整や装置の設定に熟練を要する大変難しい作業でした。

一般的なFT-IRの光学パーツに用いられる臭化カリウム (KBr) は、赤外光が透過する波数範囲が350 cm⁻¹までであるため、400 cm⁻¹以下の遠赤外領域を分析するには向いていません。

従来、遠赤外領域を分析するには、 225 cm^{-1} まで赤外透過性のあるヨウ化セシウム (CsI) を光学パーツに用いた特別なFT-IRシステムを構築し、こちらでも遠赤外領域の透過性があるダイヤモンド窓板を用いた、ダイヤモンドアンビルセルまたは拡散反射のアクセサリで分析するやり方が多く行われてきました。しかしCsIの光学パーツには、非常に高い吸湿性があるため、常に光学系内を低湿度状態に維持しなければならず、特にビームスプリッタなどのパーツ交換の際には細心の注意を払う必要がありました。また、アクセサリダイヤモンドアンビルセルで試料の前処理の際、試料を十分に薄くかつフリンジ (干渉縞) が現れないように調整するには十分な経験が必要でした。

本稿では、 100 cm^{-1} までの遠赤外スペクトルを迅速かつ容易に分析する新たな方法として、Nicolet iS50 FT-IRの新機能について述べます。Nicolet iS50には、中遠赤外対応のビルドインATRモジュール (ダイヤモンドクリスタル) とABX (Automated Beamsplitter exchanger) 自動ビームスプリッタ交換装置が用意されています。

ビームスプリッタに中赤外用のKBrと遠赤外用のSolid Substrateが予め搭載された構成であれば、中赤外・遠赤外の切り替えをシンプルな操作で行うことが可能です。また、遠赤外スペクトルの波数範囲が $1800\sim 100\text{ cm}^{-1}$ と大変広い範囲のスペクトルが扱えることも特徴となります。

今回の分析の波数分解能は 4 cm^{-1} で、分析時間は数分で分析しています。

図1: Nicolet iS50 FT-IR
iS50 ABX、ビルトイン iS50 ATRモジュール、
iS50 ラマンモジュールの構成



遠赤外ATRによる無機顔料の分析: $1800\sim 100\text{ cm}^{-1}$

赤外スペクトルの遠赤外領域には、塗料やコーティング剤、プラスチック材に使用される無機顔料やフィラーのピークが検出されます。今回の分析では、Suzukiらが作成したワシントン州立犯罪研究所 (WSCL) ライブラリの基準スペクトルをSWGMAT.orgのウェブサイトからダウンロードし、Thermo Scientific™ OMNIC™用のカスタムスペクトルライブラリを作成し、スペクトルの同定を行いました。

最初の分析試料は、白色のプラスチックの薄片です。

試料の前処理は行わず、一般的な一回反射ATRの分析手法で分析を行いました。WSCL基準スペクトルライブラリの検索からホワイトナーとして使用されるルチル型の酸化チタンが適合しました (図2)。Suzukiらが論文で示した、ルチル型の2つのピークが、試料のスペクトルには明らかに存在しているのが分かります。

図3の分析試料は、黄色のプラスチック素材です。基準スペクトルと比較したところ、 400 cm^{-1} 以下の大きな2つのピークから、この物質はカルサイトとカドミウムイエローの混合物質であることが示されました。

図2: 白色のプラスチック片とルチル型酸化チタン基準スペクトルとの比較。基準スペクトルは透過法 (ダイヤモンドアンビルセル) で分析

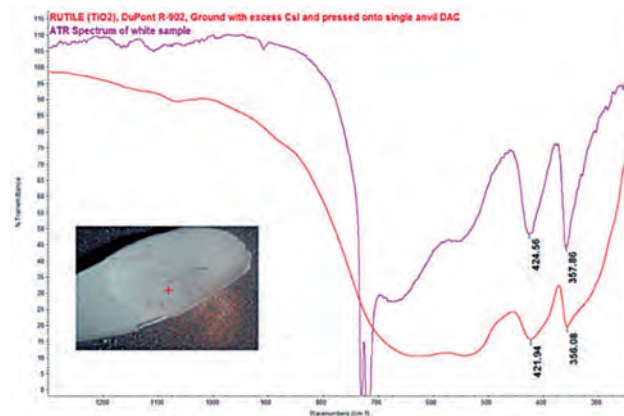
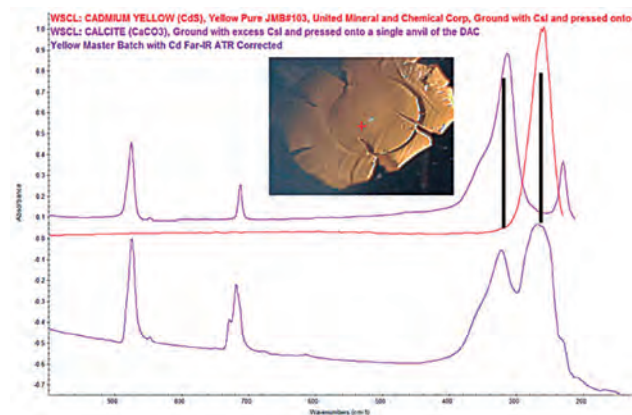


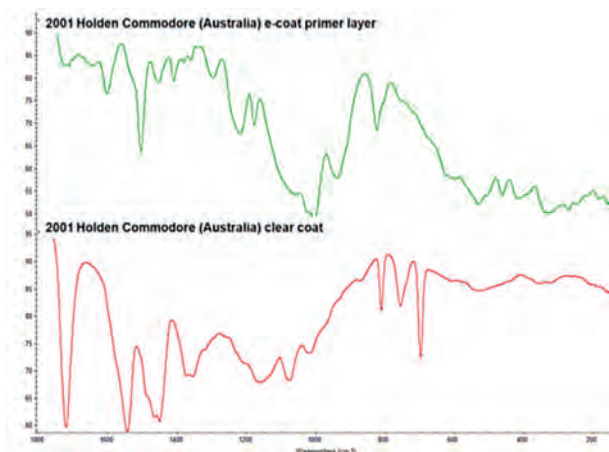
図3: 黄色のプラスチック片と基準スペクトルのカルサイトおよびカドミウムイエローの比較



遠赤外ATRによる自動車塗装の分析: 1800 ~ 100 cm^{-1}

ATR法は分析深さが限定されます。浸透の深さは、赤外光の波長と試料の屈折率に依存しています。遠赤外領域での浸透の深さは数ミクロンで、これは塗膜の厚さより小さくなる場合があります。図4は自動車の塗膜の表面と裏面をそれぞれ分析したスペクトルです。それぞれの面のスペクトルは明らかに異なっており、この塗膜は少なくとも2層構造であることが分かります。また各層の情報を分離するためにスペクトルの差し引きを行い違いを現す差スペクトルを利用することも有効です。

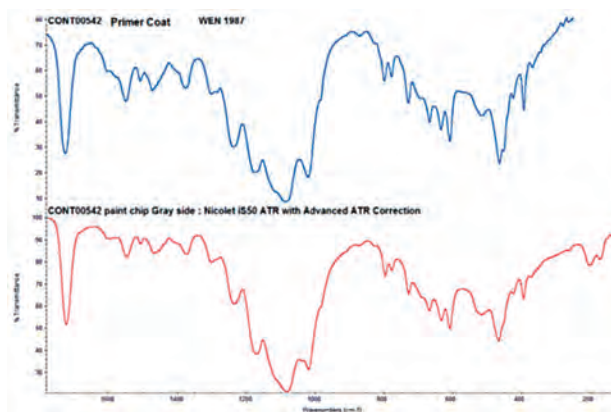
図4: 自動車塗装の表・裏面のATRスペクトル
(上 プライマー層側、下 クリアコート側)



透過とATRの比較

別の塗膜片の試料を用い、ビルドインATRと透過法のスペクトルを比較します。ATRスペクトルと透過スペクトルはスペクトルのピークの比率や位置が異なりますが、OMNICソフトウェアのアドバンスドATR補正を施すことにより、高い一致を示すようになります。またCsI光学系で分析した透過スペクトルは、重要な情報が含まれる220 cm^{-1} 以下がカットオフされてしまいます(図5)。

図5: 塗装片のATRスペクトル
(上 透過分析 CsI光学系、下 ビルドインATR)



ビルドインATRモジュールは、Nicolet iS50の専用光学系として最適化されていますので、高感度となるのも特徴です。ビルドインATRは顕微光学系ではありませんが、1 mm以下の試料であっても高品質なスペクトルが得られます。

まとめ

本稿では、Nicolet iS50とビルドインATRの遠赤外領域の分析例を紹介しました。Nicolet iS50用に最適化されたビルドインATRモジュールは、少量の試料から1800 ~ 100 cm^{-1} の遠赤外スペクトルを簡単・迅速に分析することができます。法医学・科学捜査の分野で重要な情報を示すことを述べました。⁷ ビルドインATRは使用頻度の高いATRを別に設けることにより、試料室には透過や拡散反射など様々なアクセサリの併用が可能となります。ビルドインATRの他にもNicolet iS50ラマンモジュールや赤外顕微鏡など、Nicolet iS50 FT-IRシステムは、法医学における分子振動分析に革新的な分析環境を提供します。⁸

謝辞

カナダ連邦警察法医学研究所 Mark Sandercock 博士の塗膜試料の提供および解析に関するご助言に心より感謝を申し上げます。

参考文献

1. Cassista, A. R. and Sandercock, P. M. L., Comparison and identification of automotive topcoats: Microchemical spot tests, microspectrophotometry, pyrolysis gas chromatography, and diamond anvil cell FTIR, *Canadian Society of Forensic Sciences Journal* (1994) 27: 209 - 223.
2. Lavine, B.K, Mirjankar, N., Ryland, S., and Sandercock, P.M.L., Wavelengths and genetic algorithms applied to search prefilters for spectral library matching in forensics, *Talanta* (2011) Dec 15; 87: 46 - 52.
3. Scientific Working Group on Materials Analysis (SWG-MAT) . Standard Guide for Using Infrared Spectroscopy in Forensic Paint Examinations (2009) .
4. Suzuki, E.M. and McDermot, M. X., Infrared Spectra of U.S. Automobile Original Finishes. VII. Extended Range FT-IR and XRF Analyses of Inorganic Pigments In Situ - Nickel Titanate and Chrome Titanate; *J. Forensic Sci.*, (2006) 532 - 547.
5. Ryland, S., Bishea, G., Brun-Conti, L., Eyring, M., Flanagan, B., Jergovich, T., MacDougall, D., and Suzuki, E., *J. Forensic. Sci.*, (2001) 46, 31 - 45.
6. Royal Canadian Mounted Police Forensics Laboratory Services: International Forensics Automotive Paint Data Query (PDQ) database <http://www.rcmp-grc.gc.ca/fs-fd/pdfs/pdq-eng.pdf>
7. Koulis, C.V., Reffner, J.A., and Bibby, A.M., Comparison of Transmission and Internal Reflection Infrared Spectra of Cocaine, *J. Forensic Sci.*, (2001) 46 (4): 822 - 629.
8. Lv, J., Feng, J., Liu, Y., Wang, Z., Zhao, M., Cai, Y., and Shi, R., Discriminating Paints with Different Clay Additives in Forensic Analysis of Automotive Coatings by FT-IR and Raman Spectroscopy, *Spectroscopy*, (2012) 27 (4) , 36 - 43.

©2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

- ここに記載されている商品名は、米国 Thermo Fisher Scientific およびその他の国における登録商標または商標です。
- ここに記載されている会社名、製品名は各社の登録商標または商標です。
- ここに記載の内容は、改善のために予告なく変更することがあります。
- ここに記載されている製品は研究用機器であり、医療機器ではありません。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

☎ 0120-753-670 FAX 0120-753-671

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟2F

〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル

E-mail: analyze.jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.com (グローバル)

www.thermoscientific.jp (日本)

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific