

温度制御型 X 線 CT の開発と水関連物質の低温観察

竹谷敏¹, 米山明男²

¹産業技術総合研究所, ²九州シンクロトロン光研究センター

1. はじめに

吸収コントラスト X 線 CT (Computed Tomography) は、X 線が物質を透過する際の吸収率の差をコントラストとして、物質・材料の内部構造の三次元非破壊観察をする計測手法である。X 線吸収係数は、水の吸収係数からの差で無次元化され、CT 値として表される (水の CT 値を 0, 空気の CT 値を -1000 と定義)。この CT 値は、対象物の密度が大きいほど大きな値、密度が小さいほど小さな値となる。また、水よりも密度が小さい対象物では負、密度が大きい対象物では正というように、水に対する相対値として表わされる。

水の密度は、3.984°C のときが最も大きく 1.0000 g/cm³ で、氷になると (0°C のとき 0.9167 g/cm³) 密度が 1 割近くも小さくなることは良く知られている。しかし、この水の相転移にともなう変化や密度の温度変化は、吸収コントラスト X 線 CT 測定において考慮されてこなかった。これは、吸収コントラスト X 線 CT でこれら変化の可視化を可能する高感度計測が困難なためである。しかし、水の相変化や僅かな密度変化を X 線 CT 法で観察することが可能となれば、生体試料や水

が関与する反応など、現象の理解に向けての貢献が期待できる。さらには、僅かな密度変化に対する X 線 CT 測定でのコントラストの定量的評価は、有機材料や炭素材料など軽元素で構成される物質内の反応や構造変化の理解に有効である。

本研究では、水分子で構成される結晶 (氷、ガスハイドレート) を測定対象とし、放射光を用いた単色 X 線 CT による測定感度の検証実験と、X 線透過率の理論的な比較を行った。その結果の一部と、吸収コントラスト X 線 CT の冷凍食品の測定例に関して紹介する。

2. 温度制御下での X 線 CT 測定

物質の状態や構造は、温度変化に伴って変化する。結晶であれば、温度変化に伴う収縮や膨張に伴う密度変化は、結晶構造解析等により高精度な測定が可能である。従って、吸収コントラストの温度変化に伴う変化を理解するうえで、結晶を指標とすることは効果的である。

ガスハイドレートは、水分子の水素結合ネット

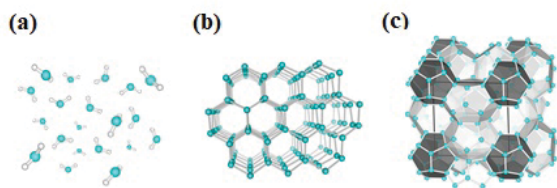


図 1 水分子で構成される物質

(a) 水、(b) 氷、(c) I 型ガスハイドレート

図中の青丸は、水分子中の酸素原子を表している。水 (液体) 以外では、水素原子は省略し、水素結合を実線で図示している。ガスハイドレートの I 型構造は、メタンハイドレートや二酸化炭素ハイドレートの結晶構造で、5¹² 面体 (灰色) と 5¹²6² 面体 (白色) の 2 種類のケージで構成されている。

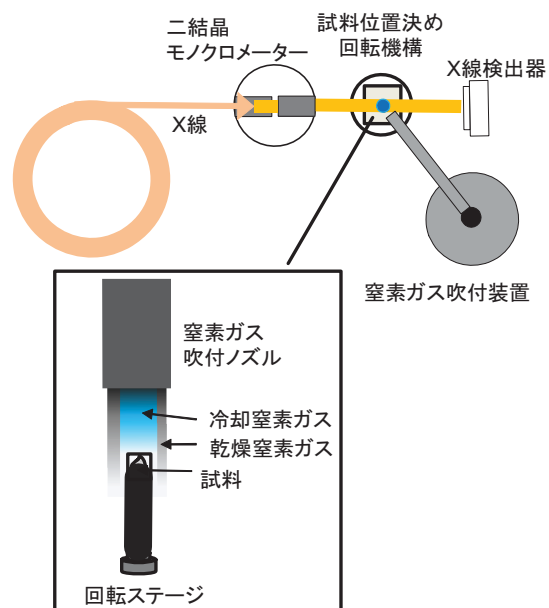


図 2 温度制御下での単色 X 線 CT 計測系

ワークで構成されるかご型構造（ケージ）内に、メタン、二酸化炭素等の様々な原子や分子をゲストとして包接する結晶である。最近では、日本近海の海底に存在する、天然ガスを包接する天然ガスハイドレートが、新たな天然ガス資源として良く知られるようになってきている。ガスハイドレートは、ゲストの種類に応じ、結晶構造や密度は異なるが、結晶の骨格構造が水分子のみで形成されている（図 1）。一般に、ガスハイドレートは氷と同様の低温（ $< \sim 0^{\circ}\text{C}$ ）、もしくは高圧（ $\sim 1\text{ MPa}$ ）環境下に存在する。いずれのゲストの場合も、氷もしくは水と同程度の密度である。X 線 CT 測定におけるガスハイドレートの利点としては、結晶中に包接するゲストの種類を変えることにより、物質としての密度や X 線吸収率が僅かに違う結晶性の物質を提供できる点にある。このため、水と同様にガスハイドレート結晶を X 線吸収コントラストの指標として用いることにより、X 線 CT 画像のグレースケールに基づく物質密度の解析も期待できる。

3. 実験方法

測定には、SAGA-LS (BL-07) のマイクロ X 線 CT 装置を用いた^[1]。測定システムは、試料位置決め・回転機構、画像検出器、試料冷却装置から主に構成される。3 次元測定は、試料を X 線に対して回転して行う（図 2）。X 線吸収率の小さいガスハイドレートの吸収コントラストを向上させるために、10 keV \sim 30 keV 程度のエネルギーの単色 X 線を用いた。

エネルギー：10 keV、単色器：Ge コンパクトモノクロの条件で測定を行った。検出器は、Kenvy2^[2]（蛍光体：CsI1000 μm 、対物レンズ： $\times 5$ 倍、画素数：2048 \times 2048、画素サイズ：1.3 μm ）を使用し、カメラ長 3 mm、露光時間：2 秒/枚、投影数：1000 枚/36 度、背景：100 枚で計測した。

試料は、直径 2 mm のポリプロピレン製円筒容器内に封入した。測定中の試料温度の温度制御には、冷却窒素ガスの吹付方式を用い、 -150°C \sim 室温で温度制御が可能である。測定における空間分解能は、数 μm までの微小な気泡等の可視化が可能である。

4. 結果および考察

図 3 に示すのは、100 keV までの X 線エネルギー領域における水の線吸収率に対する、氷、メタン

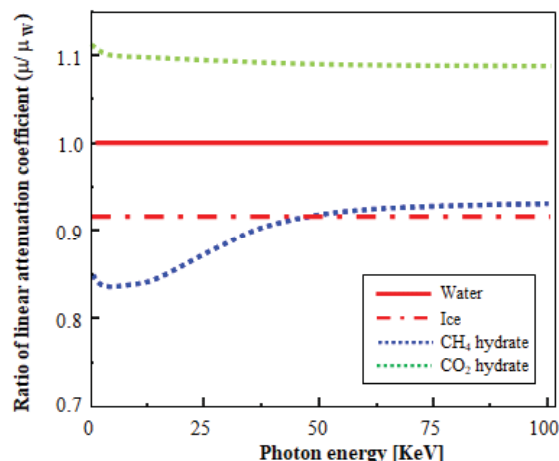


図 3 水に対するガスハイドレートの線減衰係数の X 線エネルギー依存性

対象物質の線吸収係数 (μ) と水の線吸収係数 (μ_w) に対し、CT 値 = $[(\mu/\mu_w) - 1] \times 1000$ で表せる。図中で水（赤線）との差が大きいほど、高コントラストな測定が可能である^[3]。

ハイドレート、二酸化炭素ハイドレートの線吸収係数との比を、各結晶構造に基づいて算出した結果である^[3,4]。この図から、氷と二酸化炭素ハイドレートに関しては、X 線のエネルギーに因らず線吸収係数差が比較的大きく、両者を X 線の吸収コントラスト差から識別し、可視化する可能性が高いということが示唆される。実際、10 keV の単色 X 線を用いて測定した X 線 CT で、両者が明瞭に識別可能であることが示された（図 4）。この結果は、造影剤等を使用することなく、氷と二酸化炭素ハイドレートとを吸収コントラスト X 線 CT で可視化した、初めての成果である^[4]。しかし、同エネルギーの X 線を用いても、氷とメタンハイドレートの識別はできなかった。また、同様に氷と水との識別も困難であった。しかし今後

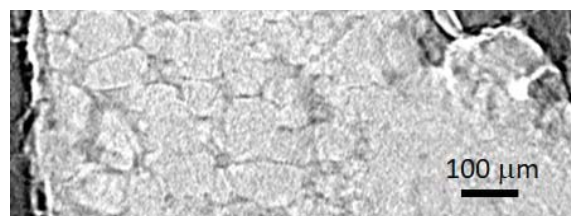


図 4 二酸化炭素ハイドレートの X 線 CT 像
図中の薄灰色部分が二酸化炭素ハイドレート（高密度領域）、濃灰色部分が氷（低密度領域）、黒色部分が空気に対応。測定は、10 keV で実施。

の測定で、10 keV 程度のエネルギーの X 線で水とメタンハイドレートの共存状態の可視化実験ができれば、両者の識別を可能にできるかもしれない。

図 5 に示すのは、冷凍食品の X 線 CT 観察の結果である。凍結状態と部分的に融解した市販のアイスクリーム、凍結状態と融解した豆腐の X 線 CT 観察結果である。アイスクリームは、氷、気泡、乳脂肪、牛乳や砂糖を含む水分などの凝集体であるが、X 線 CT 像は、微細な気泡だけでなく、氷よりも僅かに密度の大きな領域の存在も測定できている。また、豆腐に関しては、凍結時に観察できる粒界に分布する氷が鮮明に可視化できているが、融解に伴い内部構造が消失しているように見える。食品などの内部構造は、様々な物質の混合体であり、複雑な構造をしている。今回の X 線 CT 測定で観察された定性的な結果だけでなく、X 線画像コントラストを定量的に評価することにより、今後、内部の物質の同定などへの応用も期待される。

5. まとめ

X 線 CT 測定において、水は X 線吸収率の基準である。水やその関連物質の高精細な画像の撮影を目指す試みは、X 線 CT 計測技術の向上に資すると考えられる。本稿では、放射光 X 線を用いた吸収コントラスト X 線 CT 法の応用計測として、温度制御環境下での測定手法開発の取り組みに

ついて紹介した。今回の結果の応用として、物質・材料のその場観察やオペランド計測など、今後の展開が期待できる。

謝辞

本研究は、九州シンクロトロン光研究センターの F 型課題 (2009086F, 2101143F, 2104030F, 2107062F) のもとで実施した。また、科研費 (20K05440) の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] A. Yoneyama et al., "Advanced X-ray imaging at beamline 07 of the SAGA Light Source" J. Synchrotron Rad. 28, 1966–1977 (2021).
- [2] A. Yoneyama et al., "Quantitative analysis of the physical properties of CsI, GAGG, LuAG, CWO, YAG, BGO, and GOS scintillators using 10-, 20- and 34-keV monochromated synchrotron radiation" Opt. Mater. Express 398, 11 (2021).
- [2] S. Takeya et al., "X-Ray attenuation and image contrast in the X-ray computed tomography of clathrate hydrates depending on guest species" Phys.Chem.Chem.Phys. 22, 27658-27665 (2020).
- [3] S. Takeya et al., "X-ray Imaging of Clathrate Hydrates as Gas Storage Materials: Absorption Contrast of Low-Density and Low-Absorption Materials Using Energy-Dependent X-ray Computed Tomography" Energy Fuels 36, 10659–10666, (2022).

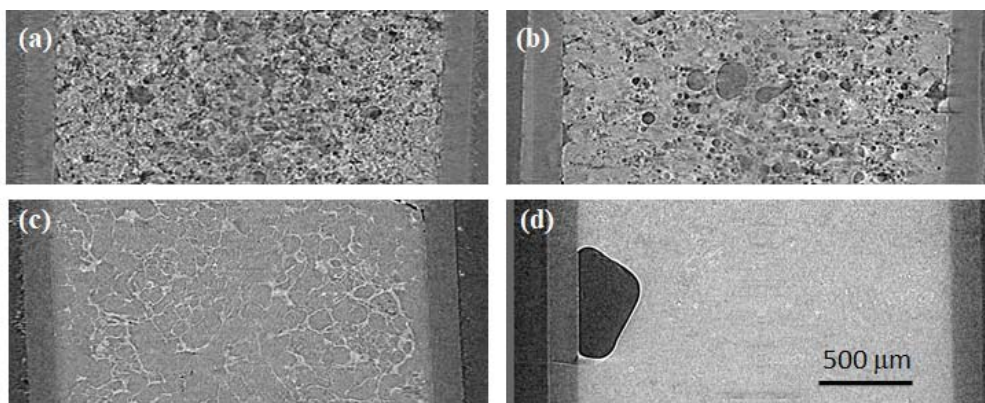


図 5 温度制御下での単色 X 線 CT 計測系

(a) アイスクリーム、(b) 一部融解したアイスクリーム、(c) 凍結させた豆腐、(d) 融解後の豆腐
図中、濃灰色部分は低密度領域（気体）で、白色部分は高密度領域。測定は、10 keV で実施。直径 2 mm の円筒容器内の試料の縦断面画像で、左右の直線は円筒容器。