

滴容法の原理に基づく表面張力測定

種類別測定手法を具体的に解説

Ver1.00 for DVS-2000system

平成13年5月6日

山下技研有限公司

〒771-0130 徳島県徳島市川内町加賀須野5 1 1 - 4

URL <http://www.tcn.ne.jp/~yamashita/>

e-mail yts@mwb.biglobe.ne.jp

はじめに	3
第 1 章 純水測定方法	4
第 1 節 測定に必要な機器	4
第 1 項 滴下装置	4
第 2 項 恒温水槽	4
第 3 項 温度調節装置	4
第 4 項 キャピラリ研磨装置	4
第 5 項 その他器具	5
第 6 項 制御用パソコン	5
第 7 項 測定ソフトウェア	5
第 2 節 測定手法研修手順	6
第 1 項 キャピラリ研磨	6
第 2 項 洗浄	6
第 3 項 測定ソフトウェア	6
第 4 項 測定装置準備	6
第 5 項 装置定数と測定	6
第 6 項 測定結果	6
第 3 節 装置定数の検討	7
第 1 項 自動測定ソフトの起動	7
第 2 項 ソフトの操作方法	7
第 3 項 駆動軸隙間補正距離	2001/5/5
第 4 項 温度平衡時間の検討	10
第 5 項 吸着平衡測定	13
第 6 項 蒸気平衡測定	15
第 4 節 純水の表面張力測定	17
第 1 項 キャピラリ半径の測定	17
第 2 項 30 分の吸着平衡連続測定	19
第 3 項 60 分の吸着平衡連続測定	20
第 4 項 連続測定精度	21
第 5 項 蒸気平衡	22
第 5 節 純水測定方法総括	24

第 1 項	要点.....	24
-------	---------	----

はじめに

界面化学を研究しようとする時に、表面張力或いは界面張力測定装置が重要な役割を持つ。測定方法の一つに滴容法の原理に基づく方法がある。誤差要因を明確に把握出来ていない一部の界面化学研究者は人為的な誤差原因しか考えられず、測定精度は個人的な測定技術に重要な因子が有ると考えていた。測定者を選ばない装置こそ客観性が高いデータを生み出す礎になると考え、測定機構を界面化学以外の視点から観察し測定誤差原因を究明した。その原因を可能な限り解消し科学的合理性の備わった測定機構を完成した。DVS-2000 型自動測定装置の開発により滴容法は飛躍的に実用性が高まった。ここに研究者が装置能力を充分活用できる様に、自動測定装置の開発を通じて判明した各種試料の測定手法について公開し解説する。

測定対象試料は水溶液が多く、純水を精確に測定できる事が測定手法習熟の基礎となる。温度平衡時間、蒸気平衡時間、吸着平衡時間、隙間補正距離、キャピラリ半径等の装置定数と洗浄状態の判断、など純水測定から調査できる事項は多い。界面化学現象は時間が大きな要素であり測定に多大な労力を要する。対策としてソフト面では、効率的な実験用に汎用パソコンによる自動制御システムを新たに構築した。ハード面では専用シリンジとシリンジ保持器の新開発（特許出願中）により従来とは比較にならない高精度測定と高再現性測定を簡単に実現した。新装置を使った実験からガラス器具等の洗浄は一般化学分析と同程度で十分な事も付随して判明した。本書で提示する測定手法を真似る測定により短期間で滴容法を研究に活用のは間違いない。測定ソフト設定定数を実測データと共に公表するので測定手法を簡単に模倣できる。同様の結果が得られない場合は必ず明確な原因が有り解消すれば当然同様の結果が得られる。

本来完全な温度平衡、蒸気平衡は機構的に困難であり対策として装置設計で温度勾配、蒸気勾配と言う時間要素を加味して解決した。測定手法には独創的方法があり高精度測定には不可欠と考えている。新装置と専用測定ソフトのみより測定手法は独創できたと考えている。この測定手法を研究に利用するのは自由として公開するが活用した事実については公表して頂き測定手法の有効性の証明としたい。

2001年5月
山下技研有限会社
山下 佑治

第 1 章 純水測定方法

第 1 節 測定に必要な機器

第 1 項 滴下装置

1. 電動マイクロメーター
2. 電動マイクロメーター用コントローラ
3. ガラスセル架台
4. 液滴落下検知センサ

第 2 項 恒温水槽

1. アクリル製恒温水槽
2. 可変速攪拌機
3. 電子冷却器
4. 試料保温庫



図 1 DVS-2000SYSTEM

第 3 項 温度調節装置

1. 温度調節装置本体・・・YHC - 2000型
2. 温度センサ
3. 投げ込みヒーター
4. 電子冷却器電源（本体内蔵）

第 4 項 キャピラリ研磨装置

1. 研磨装置本体・・・GCS - WD10型
2. 専用研磨布紙



図 2 GCS-WD10

第5項 その他器具

- | | |
|-----------------------------------|-----|
| 1. 精密測定用ガラスセル | 2 個 |
| 2. 一般測定用ガラスセル | 1 個 |
| 3. 専用シリンジ | 2 本 |
| 4. 試料瓶 コレクションバイエル 25 × 55 | 5 本 |
| 5. 水準器 | |
| 6. 50ml ビーカー | |
| 7. キャピラリ先端確認用顕微鏡 30 倍 (ルーペーは使用不可) | |
| 8. 架台水準調節長柄 - ドライバ | |

第6項 制御用パソコン

MSDOS Ver 3.1 以上が動作するパソコン
NEC 製ノートパソコン推奨
データ保存用 2HD フロッピーディスク

第7項 測定ソフトウェア

1. 連続測定システム
2. 吸着平衡測定システム
3. シリンジ定数登録システム

第 2 節 測定手法研修手順

第 1 項 キャピラリ研磨

キャピラリ研磨機でキャピラリ先端を水平に研磨する。
キャピラリ研磨機取り扱い説明書参照の事。

第 2 項 洗浄

洗浄方法は一般化学分析同等で良い。基本的には水道水で流水洗浄し蒸留水でリンスする。特定の部品には乾燥方法を厳密に指定する。ガラス器具、シリンジ、シリンジホルダー等の測定器具を洗浄方法解説書に従い洗浄する。

第 3 項 測定ソフトウェア

測定ソフトウェア解説書を読み測定ソフトウェアの操作方法を習得する。

第 4 項 測定装置準備

1. 恒温水槽の水温を 25 にする。
2. 新たに研磨、洗浄したシリンジを用意。
3. 試料瓶に採取した純水（2 次蒸留水程度）を恒温水槽試料保温庫に保管し測定開始までに測定温度で温度平衡しておく。

第 5 項 装置定数と測定

純水測定から装置定数を検討設定し連続測定を行う。

1. 駆動軸隙間補正距離
2. 温度平衡時間
3. 吸着平衡時間
4. 蒸気平衡時間
5. 連続測定

第 6 項 測定結果

測定例とおり測定すれば最初から同様の測定結果を得られる。もし得られ無い場合は原因があり解消すれば良い。（熟練度と測定精度は本来別次元）

第3節 装置定数の検討

純水の表面張力を測定する前に**装置定数**の検討が必要。検討用の測定値は表面張力値でなくアクチュエーター（電動マイクロメーター）の進度を利用する。

第1項 自動測定ソフトの起動

自動測定ソフトウェアには**連続測定**と**吸着平衡測定**の2系統ある。ソフトを起動するとメニュー画面を表示する。



図 4 連続測定システム



図 3 吸着平衡システム

第2項 ソフトの操作方法

基本的な操作方は連続測定システムと吸着平衡システムは殆ど同じ設計になっている。詳しい操作方は**ソフトウェア解説書**を参照。原則的には確定 [R T N] キー、開始 [P F 5] キー、取り消し又は中断 [E S C] キーになっている。例えば前画面に戻るには E S C を押す。

原点復帰したアクチュエーターをシリンジホルダー上部にセットした駆動軸とプランジャーヘッド間には接触しないように一定の隙間を設けている。この隙間の概略値を予め求め測定定数として設定する必要がある。次の測定によりアクチュエーター駆動軸先端とプランジャーヘッドの初期隙間距離を測定する。

測定方法

測定ソフト : 連続測定システム

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	3	滴下回数は1回でも良いが確認の為に追加している
側面残余液除去回数	1	隙間距離を含む一滴落下
温度平衡時間[分]	0	測定精度は必要ないので0とする
駆動軸隙間補正[μ]	300	未定の場合は初期値の300をそのまま使用
粗速度定数(0~31)	31	測定時間短縮の為に最高速度を使用
粗移動距離[μ]	2700	未定の場合は初期値の2700をそのまま使用
微速度定数(0~31)	0	測定精度は必要ないので10でも良い
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000が良い
吸着平衡時間[秒]	5	測定精度は必要ないので5以上なら良い
滴下間隔時間[秒]	5	"
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050111	Yymmdd+2桁の識別数値を推奨

測定例 01050111.txt

駆動軸隙間補正 [μ m]	+300	
一滴落下移動距離 [μ m]	+300	+ 2918
残余除去 移動距離 [μ m]		界面張力[mN/m]
1	+02918	74.79
滴下番号	移動距離 [μ m]	
1	2801	
2	2801	
3	2801	
平均	2801	

図5 駆動軸隙間補正測定例

測定結果解析

最初の一滴滴下移動距離	$300 + 2918 = 3218 \dots A$
連続滴下 2 滴目の移動距離	$2801 \dots B$
隙間距離計算	$A - B = 3218 - 2801 = 417$

隙間距離計算結果の下 2 桁を切り捨て 100 を差し引いた値(300)を使用する装置の駆動軸隙間補正定数とする。

助言

装置出荷時に駆動軸隙間補正距離は 500 μ 前後に調節している。アクチュエーター駆動機構及びシリンジ保持器具を別の部品に取り換える迄は再調査不用であり調査結果を使用装置の標準定数として採用する。尚、駆動軸隙間補正距離のアクチュエーター押し出し速度は最高速度に固定している。駆動軸隙間補正距離の間液滴落下検出は無効になる。

使用したシリンジの純水測定時の移動距離は約 2800 であり精確に測定する場合の粗移動距離として $2801 - 200 = 2600$ が適当になる。

測定目的によりアクチュエーター進度と表面張力値の何れに注目するかの判断は研究者として重要。

第4項 温度平衡時間の検討

測定温度と測定環境の室温及び測定者の操作時間等により温度平衡時間は異なる。ガラスセル内のシリンジ保持器・シリンジ・試料等の温度は恒温水槽温度と平衡するまでに一定の時間を必要とする。当日最初の測定と継続測定の条件を考慮してテフロン製シリンジ保持器と試料を採水していないシリンジをガラスセル内に30分以上セットして測定温度で温度平衡させておく。必要最小の温度平衡時間を純水測定結果から検討する。

測定方法

測定ソフト : 連続測定システム

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
側面残余液除去回数	1	隙間補正の除去を兼ねて一滴落下を1回実施
温度平衡時間[分]	0	温度平衡時間調査の測定であり0を設定
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数300をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では10を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
微速度定数(0~31)	0	測定精度は必要ないので10でも良い
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000が良い
吸着平衡時間[秒]	60	30~60を設定すると偏差が小さくなる
滴下間隔時間[秒]	300	5分間隔で滴下すれば傾向が読める
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01042831	yymmdd+2桁の識別数値を推奨

測定結果解析

温度平衡開始時刻から連続滴下結果の移動距離が安定した時の開始時刻までの時間を温度平衡時間として採用する。実際の測定では温度平衡中に滴下しないので少し短くなって問題はない。

測定例 01042831.TXT シリンジ保持器等は室温状態で保存していた。

温度平衡開始時刻 16:11

安定した3滴目の開始時刻 16:29

温度平衡時間は 16:29 - 16:11=18分

温度平衡時間 [min]	0		
温度平衡開始日時	2001-04-28 16:11:37		
温度平衡完了日時	2001-04-28 NC		
吸着平衡時間 粗→微	60		
滴下間隔時間	300		
試験回数	6		
側面残余液除去回数	1		
粗設定定数 微設定定数			
速度定数	10	0	
移動距離 [μ]	+2700	+3000	
駆動軸隙間補正 [μm]	+300		
一滴落下移動距離[μm]	+300	+ 2757	
残余除去	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	
1	+02757	70.77	
滴下番号	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	移動時間 [sec]
1	2807	71.78	156 16:13:37
2	2812	71.89	157 16:21:20
3	2815	71.98	157 16:28:06
4	2814	71.94	158 16:36:47
5	2814	71.84	157 16:44:30
6	2815	71.98	159 16:52:12
平均	2813	71.82	157

図 7 温度平衡測定例 1

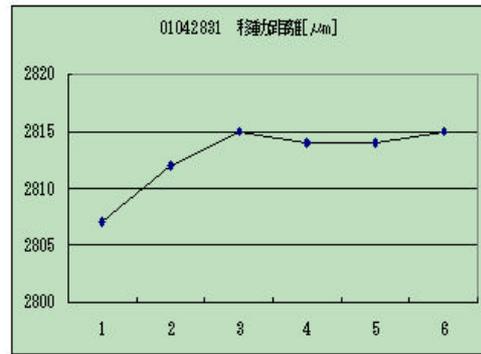


図 6 温度平衡測定結果 1

測定例 01042832.TXT シリンジ保持器等は直前の測定で温度平衡出来ている。

温度平衡開始時刻 17:42

安定した 3 滴目の開始時刻 18:00

温度平衡時間は 17:42 - 18:00=18 分

温度平衡時間 [min]	0		
温度平衡開始日時	2001-04-28 17:42:27		
温度平衡完了日時	2001-04-28 NC		
吸着平衡時間 粗→微	60		
滴下間隔時間	300		
試験回数	6		
側面残余液除去回数	1		
粗設定定数 微設定定数			
速度定数	10	0	
移動距離 [μ]	+2800	+3000	
駆動軸隙間補正 [μm]	+300		
一滴落下移動距離[μm]	+300	+ 2740	
残余除去	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	
1	+02740	70.20	
滴下番号	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	移動時間 [sec]
1	2811	71.87	178 17:44:42
2	2813	71.92	175 17:52:45
3	2815	71.98	175 18:00:46
4	2814	71.94	178 18:08:47
5	2815	71.96	176 18:16:51
6	2816	71.99	178 18:24:52
平均	2814	71.94	178

図 9 温度平衡測定例 2

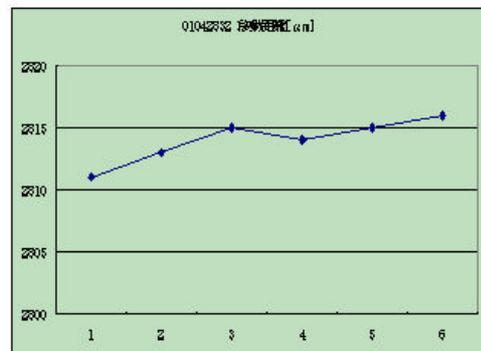


図 8 温度平衡測定結果 2

余熱しない場合とシリンジ保持器等が測定温度で或る程度平衡している通常測定との温度平衡時間に差が無かった。揮発性試料等の測定では余熱しておくのが原理的に正しい。測定例図からも予備温度平衡の有効性が判る。この測定例から測定温度が 25 で室温との温度差が 5 以内なら**温度平衡時間 10～15 分を標準定数**と定める。

測定操作に習熟し短時間で採水セットが出来た場合 10 分
初心者の場合 **15 分**

助言

測定の熟練度により試料採取等のセットアップ時間に個人差がある。シリンジ保持器などは恒温槽水温を平衡させるまでの準備期間中に、予めガラスセルに仮セットして保温しておくのが良い。実測例では測定温度と室温の差は 5 度程度。温度平衡時間測定では平衡するまで約 7 分毎に滴下している、実際の測定では平衡時間までは滴下しないから所用時間は多少短く出きる。経験的にも 10～15 分程度の温度平衡時間で充分。測定温度と室温との差が大きくなるほど試料余熱は重要になる。

実際の試料測定では測定温度範囲は広くなるので室温との温度差が大きくなる。測定温度で同様の測定を行い温度平衡所用時間を検討する必要がある。

第5項 吸着平衡測定

純水の表面張力測定時に落下直前の状態で液滴を長時間放置する事でシリンジ性能及びガラスセル等の液滴外相空間揮発性成分の存在を調査する。また洗浄程度の判断指針ともなる。90分の吸着平衡時間で偏差が少ない事が高精度測定必要条件になる。精確に測定できる様になるとガラスセル形状により測定値に差が出る事が判る。この測定から温度平衡に至る熱移動について理解が可能。

測定方法

測定ソフト : 吸着平衡自動測定システム

ガラスセルは精密測定用の細型を使用する。

吸着平衡時間(粗 細)は18組設定できる。純水の吸着平衡測定では正常なら吸着平衡時間の影響は少ないので粗移動距離は連続測定と同様で良い。

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
温度平衡時間[分]	15	25での測定なら10~15分で良い
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数300をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では10を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
細速度定数(0~31)	0	細移動中に滴下させるので最低速度を設定
細移動距離[μ]	3000	細移動中に滴下させるので3000を設定
微速度定数(0~31)	0	常に初期値0で良い
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000で良い

吸着平衡時間 粗 細 [分]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.1	10	20	30	60	90				

吸着平衡時間細 微	5	初期値の5で良い
滴下間隔時間[秒]	30	5以上を使用
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050113	Yymmdd+2桁の識別数値を推奨

測定例 01050113.txt

Filename	01050113.TXT				
実験日時	2001-05-02	07:27:28			
試料温度 [°C]	25				
重力加速度	980.885				
水の表面張力	71.98				
滴下試料密度	.997047				
外相試料密度	.001186				
シリンジ断面積	.012587				
キャピラリ先端半径	.10508				
温度平衡時間 [min]	15				
温度平衡開始時間	22:15:18				
温度平衡完了時間	22:30:42				
吸着平衡時間 細一微	5				
滴下間隔時間	30				
試験回数	6				
滴下待機時間 [sec]	3				
	粗設定定数	細設定定数	微設定定数		
速度定数	10	0	0		
移動距離 [μ]	+2900	+3000	+3000		
一滴落下移動距離 [μ.m]	+03014				
滴下 吸着平衡[分]	移動距離[μ]	界面張力[mN/m]	移動時間[秒] 開始 終了		
1	0.1	+02803	72.08 119 22:32:48 22:34:47		
2	10	+02800	72.01 725 22:35:18 22:47:23		
3	20	+02802	72.08 1334 22:47:53 23:10:07		
4	30	+02801	72.04 1847 23:10:38 23:42:05		
5	60	+02801	72.04 3781 23:43:35 00:48:38		
6	90	+02802	72.06 5618 00:47:06 02:20:44		
平均		+02802	72.06 2254		

図 11 吸着平衡測定例

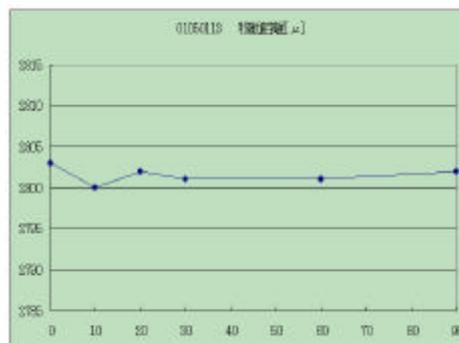


図 10 吸着平衡結果

測定結果解析

吸着平衡時間 0.1 ~ 90 分の範囲で偏差は ± 2 μ 以内でありガラスセル、シリンジ、シリンジホルダー等の液滴外相空間に存在する器具の洗浄方法に問題が無いことが判る。シリンジとプランジャーピストンの詰め合い適当と判断できる。

助言

界面活性剤の吸着平衡時間は一般的に 10 ~ 60 分程度。純水測定における 90 分の吸着平衡測定値と短時間平衡測定値との差が 10 μ 以内になる事は高精度測定の実条件。適切なシリンジを使用してもガラスセルの揮発性物質による汚れ或いはガラスセルの選定を間違えると平衡した結果にはならない。

1. 純水測定での漸減原因
 - 液滴外相空間が揮発性物質で汚染されている
 - 液滴表面での凝縮
 - プランジャピストン形状が不適切
 - ガラスセル形状が不適当
2. 純水測定での漸増原因
 - 液滴表面での揮発
 - 測定環境の湿度が低く筒型ガラスセルを使用した

吸着平衡測定までは**アクチュエーター進度**に着目するだけで良い。

第6項 蒸気平衡測定

水の沸点は 100 あり常温で簡単に蒸発しないので一般的に低沸点試料として扱わない。測定対象試薬の多くは水溶液であり蒸気平衡測定例として測定方法を示す。精密測定用ガラスセルを測定に用いれば問題は無いが敢えて筒型ガラスセルを使用して問題点を判りやすくした。

測定方法

測定ソフト : 連続測定システム
ガラスセルは汎用測定用の筒型を使用

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
側面残余液除去回数	1	隙間補正の除去を兼ねて一滴落下を1回実施
温度平衡時間[分]	0	温度平衡時間調査の測定であり 0 を設定
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数 300 をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では 10 を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
微速度定数(0~31)	0	測定精度は必要ないので 10 でも良い
微移動距離[μ]	3000	常に初期値 3000 で良い
吸着平衡時間[秒]	300	5 分間だけ蒸気濃度の影響を受けさせる
滴下間隔時間[秒]	600	10 分間づつ蒸気飽和を進行させる
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050601	yymmdd+2桁の識別数値を推奨

測定要点

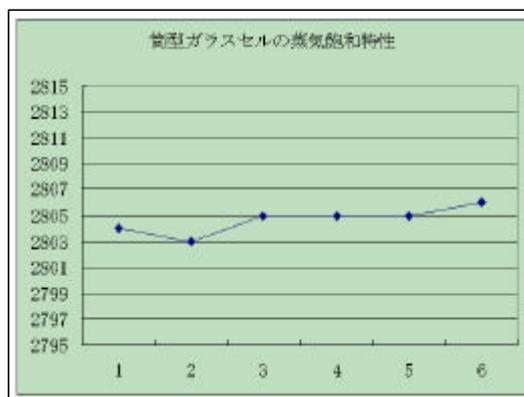
ガラスセルの内面は乾燥しておく。測定開始直前に底部に蒸気飽和用純水を 2ml 程度入れる。純水の蒸気平衡時間は数十分であり温度平衡時間を 0 にして連続測定の最初から傾向を読む様にする。蒸気と液滴表面の反応は極めて早いので 5 分だけ暴露させてある。滴下間隔を 10 分にすれば推定した蒸気平衡時間内に平衡するのを観察できる。例えばオクタノールの様な高沸点試料は長時間の蒸気平衡が必要だから滴下間隔は 30 分程度にする。最初に概略測定を行い次に精確に測定する。自動測定の真価はこの様な測定が労力無しで行える事にある。実験する前に想像力を働かせた設定を考える、無意味な労力を使わないのも重要。

測定結果解析

測定例 01050601.txt

温度平衡時間 [min]	0				
温度平衡開始日時	2001-05-06 09:30:21				
温度平衡完了日時	2001-05-06 NC				
吸着平衡時間 粗→微	300				
滴下間隔時間	600				
試験回数	6				
側面残余液除去回数	1				
	粗設定定数	微設定定数			
速度定数	10	0			
移動距離 [μ]	+2800	+3000			
駆動軸隙間補正 [μ m]	+300				
一滴落下移動距離 [μ m]	+300 + 2929				
残余除去	移動距離 [μ m]	界面張力[mN/m]			
1	+02929	74.93			
滴下番号	移動距離 [μ m]	界面張力[mN/m]	移動時間 [sec]	開始	終了
1	2804	71.99	416	09:33:16	09:40:12
2	2803	71.97	418	09:50:23	09:57:21
3	2805	72.01	418	10:07:32	10:14:30
4	2805	72.01	415	10:24:42	10:31:37
5	2805	72.01	415	10:41:48	10:48:43
6	2806	72.04	416	10:58:53	11:05:49
平均	2805	72.01	416		

測定開始は 9:30 で 3 滴目から安定したと読める。この時刻は 10:07。乾燥した筒型ガラスセルの蒸気飽和時間は約 40 分も掛かった。



助言

純水の蒸気飽和時間測定には高精度測定が必要になる。微少偏差測定が出来なければ傾向を読めるデータが取れない。温度平衡時間よりも蒸気平衡時間が長いのは以外と知られていない。測定前にガラスセルにシリンジ保持器等を仮セットする意味は蒸気平衡と言える。精密測定用の細型ガラスセルの場合は遙かに短時間で良い。高沸点試料を測定する場合は滴下間隔時間を更に長くして同様の測定により蒸気平衡時間を調査できる。機械精度から考えて $\pm 1 \mu$ の再現性の意味は無いがこの様な傾向を読む実験には重要である。

第4節 純水の表面張力測定

装置定数（駆動軸隙間補正距離、温度平衡、吸着平衡、蒸気平衡）の調査が完了すると表面張力の測定が可能。

第1項 キャピラリ半径の測定

純水の 25 での表面張力測定と純水の表面張力文献値から、表面測定に使用するシリンジキャピラリの実効先端径を求める。

測定方法

測定ソフト：吸着平衡測定システム

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
側面残余液除去回数	1	隙間補正の除去を兼ねて一滴落下を1回実施
温度平衡時間[分]	15	25 での測定なら10~15分で良い
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数300をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では10を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
微速度定数(0~31)	0	高精度測定には0を推奨
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000で良い
吸着平衡時間[秒]	60	30~60を設定すると偏差が小さくなる
滴下間隔時間[秒]	60	"
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050102	yymmdd+2桁の識別数値を推奨

測定例 01050102.txt

一滴落下移動距離[μm]	+300	+2846			
残余除去	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]			
1	+02846	73.14			
滴下番号	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	移動時間[sec]	開始	終了
1	2798	71.97	172	10:23:19	10:26:11
2	2797	71.94	173	10:27:12	10:30:05
3	2798	71.97	173	10:31:06	10:33:59
4	2798	71.97	172	10:34:59	10:37:51
5	2798	71.97	172	10:38:52	10:41:44
6	2800	72.01	172	10:42:45	10:45:37
平均	2798	71.97	172		

図 12 キャピラリ半径測定例

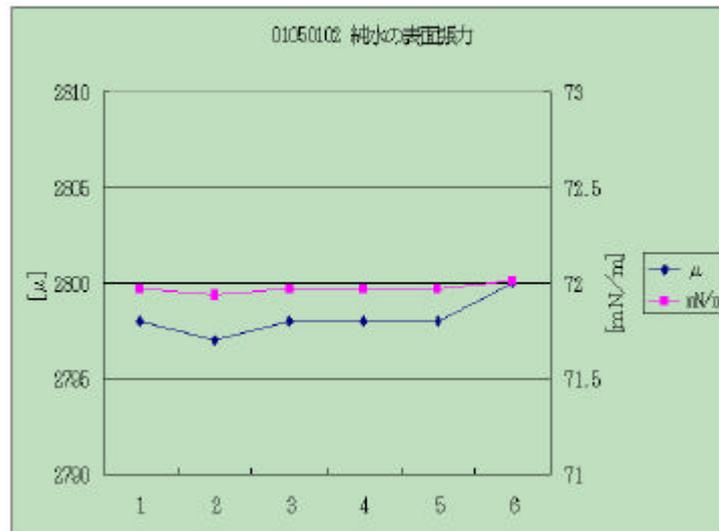


図 13 キャピラリ半径測定結果

測定結果解析

測定例 (01050102.txt) では 6 回滴下している。1 ~ 6 滴に移動量の偏差も少なく平均値は正しい測定結果と判断できる。

測定定数設定モードで 25 純水の定数を予め設定する。

- | | |
|-------------|------------------------|
| 1. 重力加速度 | 980.665 |
| 2. 純粋系の界面張力 | 71.96 |
| 3. 滴下試料の密度 | 0.997047 |
| 4. 外相試料密度 | 0.001185 (空気中の飽和水蒸気密度) |
| 5. シリンジ内体積 | 0.012567 |

測定後には自動的に平均値が測定定数設定モードの移動距離欄にセットされている。測定定数設定モードで [P F 1] を押すとキャピラリ先端半径が計算できる。専用シリンジの内径は 4.00mm 。尚、キャピラリ先端径製造規格は約 2mm 。

キャピラリ半径計算結果 0.10508 [cm]

このシリンジを測定に使用する時は求めたキャピラリ半径を測定定数モードで設定しておく。シリンジ定数登録ソフトで名称を付けて登録しておく [P F 3] を押すと呼び出せる。キャピラリ先端に傷を付けた場合と再研磨した場合はキャピラリ半径の測定が必要になる。

第2項 30分の吸着平衡連続測定

キャピラリ半径を求めたシリンジを使用した、吸着平衡有り連続測定で装置特性と測定操作を確認する。

測定方法

測定ソフト : 連続測定システム

測定例 01050112.txt

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
側面残余液除去回数	1	隙間補正の除去を兼ねて一滴落下を1回実施
温度平衡時間[分]	15	25での測定なら10~15分で良い
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数300をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では10を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
微速度定数(0~31)	0	高精度測定には0を推奨
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000で良い
吸着平衡時間[秒]	1800	30分なら1800を設定する
滴下間隔時間[秒]	60	30~60を設定すると偏差が小さくなる
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050112	yymmdd+2桁の識別数値を推奨

一滴落下移動距離[μm]	+300	+2874				
残余除去	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]				
1	+02874	73.76				
滴下番号	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	移動時間[sec]	開始	終了	
1	2801	72.04	1923	18:08:37	18:40:40	
2	2799	71.99	1933	18:41:41	19:13:54	
3	2799	71.99	1924	19:14:55	19:46:59	
4	2799	71.99	1926	19:48:01	20:20:07	
5	2800	72.01	1925	20:21:08	20:53:13	
6	2800	72.01	1926	20:54:13	21:26:19	
平均	2800	72.01	1926			

測定結果解析

測定例(01050112.txt)は6回滴下している。1~6滴に移動量の偏差も少なく平均値は正しい測定結果と判断できる。測定例(01050102.txt)の測定結果平均値2798との差は2μと僅かであり30分程度の吸着平衡時間なら高精度測定が可能と判断できる。

第3項 60分の吸着平衡連続測定

キャピラリ半径を求めたシリンジを使用した、吸着平衡有りの連続測定により装置特性と測定操作を確認する。

測定方法

測定ソフト : 連続測定システム

測定例 01050201.txt

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
側面残余液除去回数	1	隙間補正の除去を兼ねて一滴落下を1回実施
温度平衡時間[分]	15	25での測定なら10~15分で良い
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数300をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では10を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
微速度定数(0~31)	0	高精度測定には0を推奨
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000で良い
吸着平衡時間[秒]	3600	60分なら3600を設定する
滴下間隔時間[秒]	60	30~60を設定すると偏差が小さくなる
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050201	yymmdd+2桁の識別数値を推奨

一滴落下移動距離[μm]	+300	+2992				
残余除去	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]				
1	+02992	76.53				
滴下番号	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	移動時間[sec]	開始	終了	
1	2800	72.01	3778	07:50:33	08:53:31	
2	2802	72.06	3774	08:54:31	09:57:25	
3	2802	72.06	3778	09:58:26	11:01:24	
4	2803	72.08	3775	11:02:25	12:05:20	
5	2803	72.08	3775	12:06:21	13:09:16	
6	2802	72.06	3781	13:10:16	14:13:17	
平均	2802	72.06	3777			

測定結果解析

吸着平衡時間	1分	2798	[μ]	01050102.txt
"	30分	2780	[μ]	01050112.txt
"	60分	2782	[μ]	01050201.txt

細型ガラスセルを使用すれば60分迄の吸着平衡測定が高精度で行える事が判る。

第4項 連続測定精度

恒温水槽温度を 1 づつ変化させ各温度で連続測定する事により測定の再現性を検証する。

測定方法

測定ソフト : 連続測定システム

測定例 01050301.txt ~ 01050401.txt

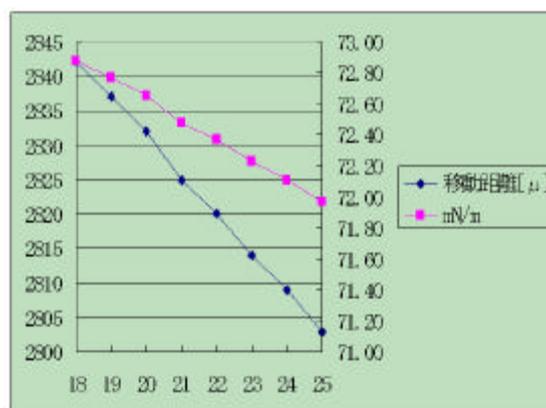
測定温度 18.00 ~ 25.00

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数 (1 ~ 20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大 6 回
側面残余液除去回数	1	隙間補正の除去を兼ねて一滴落下を 1 回実施
温度平衡時間[分]	10	25 での測定なら 10 ~ 15 分で良い
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数 300 をセットする
粗速度定数(0 ~ 31)	10	一般的な測定では 10 を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
微速度定数(0 ~ 31)	0	高精度測定には 0 を推奨
微移動距離[μ]	3000	常に初期値 3000 で良い
吸着平衡時間[秒]	60	30 ~ 60 を設定すると偏差が小さくなる
滴下間隔時間[秒]	60	"
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050301	yymmdd+2 桁の識別数値を推奨

測定結果解析

測定温度 []	進度 [μ]
18.00	2842
19.00	2837
20.00	2832
21.00	2825
22.00	2820
23.00	2814
24.00	2809
25.00	2803



移動距離は測定温度上昇に従い直線的に減少している。測定偏差が $\pm 1 \mu$ 程度で測定値の再現性が良くないと 1 次式近似は出来ない。

第5項 蒸気平衡

ガラスセル形状により測定値が変化する原因は、温度平衡時の熱移動が輻射熱または蒸気平衡と関係する凝縮或いは蒸発との比率変化と考えて良い。

測定方法

測定ソフト : 吸着平衡測定システム

測定例 01050113.txt 細型ガラスセル使用

測定例 01050501.txt 筒型ガラスセル使用

測定温度 25.00

筒型ガラスセルは洗浄乾燥して内面に濡れの無い物での初回測定結果。

測定定数設定

名称	設定値	説明
滴下回数(1~20)	6	専用シリンジの最大滴下回数は純水で最大6回
温度平衡時間[分]	15	25 での測定なら10~15分で良い
駆動軸隙間補正[μ]	300	駆動軸隙間補正定数300をセットする
粗速度定数(0~31)	10	一般的な測定では10を推奨
粗移動距離[μ]	2600	推定滴下距離 - 200 (2801-200=2601 2600)
細速度定数(0~31)	0	細移動中に滴下させるので最低速度を設定
細移動距離[μ]	3000	細移動中に滴下させるので3000を設定
微速度定数(0~31)	0	常に初期値0で良い
微移動距離[μ]	3000	常に初期値3000で良い

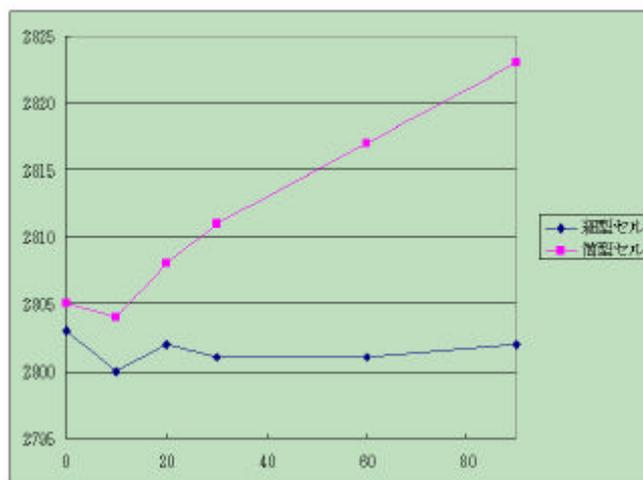
吸着平衡時間 粗 細 [分]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.1	10	20	30	60	90				

吸着平衡時間細 微	5	初期値の5で良い
滴下間隔時間[秒]	30	5以上を使用
記録ドライブ	B	データを保存するドライブ名
datafilename	01050501	Yymmdd+2桁の識別数値を推奨

この測定から蒸気平衡の重要性を認識できる。測定対象試料の特性に合わせた蒸気平衡時間の調査方法を理解して欲しい。

測定結果解析



測定例 01050511.txt 筒型ガラスセル使用、30分吸着平衡連続測定

滴下番号	移動距離[μm]	界面張力[mN/m]	移動時間 [sec]	開始	終了
1	2803	71.97	1944	18:30:19	17:02:43
2	2802	71.94	1952	17:03:44	17:36:16
3	2803	71.97	1947	17:37:17	18:08:44
4	2803	71.97	1945	18:10:45	18:43:10
5	2803	71.97	1948	18:44:11	19:18:39
6	2805	72.01	1945	19:17:40	19:50:05
平均	2803	71.97	1947		

吸着平衡測定は測定時間が長いので温度平衡は充分出来ている。筒型ガラスセルの場合は吸着平衡時間が長くなると液滴表面からの蒸発により液滴が小さくなり結果として進度が増加した。この測定後にはガラスセル内の蒸気飽和は充分出来ている。引き続き連続測定を行えば細型と変わらない結果を得られる。測定例として 0105511.TXT を示す(結果平均値 2803 μ)。蒸気飽和の重要性を示す有効なデータになる。

細型ガラスセルの場合は安定した測定値を得られた。精密測定に細型を採用し練習測定には筒型を採用するのが適当と考えて良い。

助言

筒型ガラスセルは取り扱いが簡単だが蒸気平衡に時間が掛かる。細型ガラスセルは取り扱いに注意が必要だが蒸気平衡は短かく揮発性試料の測定にも最適。液滴と内壁面が近いので壁面の濡れに影響を受ける。壁面が濡れる前に交換する事が必要。

第5節 純水測定方法総括

難しいと考えられている純水測定は新表面張力測定装置を使用する事で極めて簡単になった。測定例で示す定数設定値そのまま同様の測定を行い精度良く測定出来る様に研修する。測定の要点について以下に列記する。

第1項 要点

1. 測定精度

研修初期の連続測定値偏差は $\pm 2\mu$ 程度を目標にする。最終的には $\pm 1\mu$ を目標にする。研修中に良い精度を得られない場合は原因を究明する事。粗移動距離は推定滴下進度から200を差し引く。

2. 温度平衡

恒温水槽温度精度は ± 0.05 以内で良い。測定試料の温度平衡は極めて重要。シリンジホルダー及び採水前のシリンジを測定前に仮セットして測定温度で余熱しておく。試料保温庫下部に少し水を張ると試料瓶内の試料は5分程度で温度平衡する。

3. シリンジ

シリンジとプランジャピストンの詰め合いは適当で無いと偏差が増加する。滑らかに動かない場合はシリンジを超音波洗浄する。キャピラリ先端は測定前に顕微鏡で観察し微少クラックが皆無である事。キャピラリ先端は乾燥させないこと。乾燥させると測定が微減する傾向がある。

4. ガラスセル

下部内面が濡れる前に取り換える。

5. 洗浄・乾燥

ガラスセル	中性洗剤・ブラシ洗浄・水道水 100 以上で完全乾燥
テフロン部品	中性洗剤・常温超音波洗浄・室温乾燥
シリンジ	中性洗剤・蒸留水・常温超音波洗浄・ 乾燥禁止
プランジャピストン	中性洗剤・蒸留水・常温超音波洗浄・ 乾燥禁止

第 2 章 界面活性剤測定方法

第 1 節 非イオン性界面活性剤