

第2章 界面活性剤測定方法

第1節 測定方法検討手順

2003-10-27

界面張力自動測定システムに数種の自動測定ソフトが組み込まれている。以下の順序で自動定数設定機能を利用して、適切な測定方法を検討し正確な表面張力を得る。

1. シリンジ定数

「連続測定」により純水の表面張力を測定する。測定結果を「シリンジ定数登録」で保存する。

2. 測定方法

「進度定数測定」で高速滴下距離と低速滴下距離を測定する。

「吸着平衡時間測定」で吸着平衡時間を測定する。

「濃縮平衡距離測定」で濃縮被膜剥離距離を測定する。

以上の測定結果から適切な測定方法を検討する。

3. 試料測定

「残余除去連続測定」を使用し検討した測定方法で温度平衡時間を検討する。

検討した測定方法と適切な温度平衡時間を採用し、試料の正確な表面張力を測定する。

界面張力自動測定システム KAIMEN Ver2.00 2003.10.24 Copyright by YTS

| 界面張力自動測定 | | |
|-------------|------------|------------|
| 1: 連続測定 | [KAIMENA] | キャピラリー半径計測 |
| 2: 進度定数測定 | [KAIMENF] | 基本測定定数 |
| 3: 吸着平衡時間測定 | [KAIMENE] | 吸着平衡時間 |
| 4: 残余除去連続測定 | [KAIMENC] | 表面張力 |
| 5: 濃縮平衡距離測定 | [KAIMENE] | 濃縮被膜剥離距離 |
| 6: シリンジ定数登録 | [KIPRASET] | シリンジ定数 |
| 7: 終了 | | |

1 : シリンジ定数 : 連続測定(純水) → シリンジ定数登録
2 : 測定方法検討 : 進度定数測定 → 吸着平衡時間測定 → 濃縮平衡距離測定
3 : 試料測定 : 残余除去連続測定 << 測定方法検討順序 >>

YTS Tel (088) 665-7907 Fax (088) 665-7909
E-mail : yts@mw.biglobe.ne.jp URL http://www.tcn.ne.jp/~yamashita/

第 1 項 進度定数測定 [kaimenF]

未知試料測定基礎定数として、高速滴下距離と低速滴下距離の、2つの移動距離定数を測定する。

操作

「進度定数自動測定」の測定メニューから「自動測定」を選択する。



進度定数自動測定 KAIMENF Ver2.00 2003/10/22 Copyright by YTS 0
2003-10-23 23:38:36

| | | | |
|-----------|------|----------|---|
| 滴下回数 High | 5 | 滴下回数 Low | 4 |
| 隙間補正 [μ] | +500 | | |

| | High定数 | Low定数 | 残余High | 残余 Low |
|-------------|--------|-------|-----------------|--------|
| 速度定数 (0-31) | 31 | 0 | 30 | 30 |
| 移動距離 [μm] | +2700 | +500 | FSC = 31 to -60 | |

High & Low mode : 微移動距離 3000
Low mode : 粗速度 Highspeed, 微速度 Lowspeed

| | | |
|-------------|----------|------------------------|
| 記録ドライブ | B | 計算式 : Lando & Oakley |
| Datfilename | F3102301 | YYMMDDnm [PF8]...計算式選択 |

[PF7]..自動原点復帰

<PF1=保存> <PF5=開始> <PF6=Data> <PF7=原点復帰M> <PF9=定数ɾ> <PF10=Menu>

設定

デフォルトの設定のままで変更する必要は無い。

実行

「PF5」を押すと自動測定を開始する。

結果

高速滴下距離と低速滴下距離が求まる。

高速滴下距離 : 吸着平衡時間を取らない場合の概略値

低速滴下距離 : 吸着平衡後の概略値

解説

進度定数自動測定の結果が、未知試料の測定方法、吸着平衡時間、温度平衡時間検討の基礎定数になる。

第 2 項 界面張力吸着平衡測定 [kaimeB]

試料分子量を基に概略吸着平衡時間を検討する。求まった概略値から正確な吸着平衡時間を検討する。

1. 概略吸着平衡時間設定値の自動計算

操作

「界面張力吸着平衡測定」の測定メニューから「測定定数自動測定」を選択する。

設定

「試料分子量」の概略値をグラム単位で設定する。(ex: 300)

「試料種別」を設定する。(ex: アニオン性及び不明なら[A]、それ以外は[N])

「高速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1850)

「低速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1750)

界面張力吸着平衡測定 KAIMENB Ver5.00 2003/10/26 Copyright by YTS 0
<< 自動測定定数設定 >> 2003-10-27 22:47:21

| | | | | | |
|------------------|-------|--------------|--|--------------|---|
| 試料分子量 [g/mol] | 300 | 吸着平衡時間 [min] | | 試料種別 A,N,K,H | A |
| 高速滴下距離 [μ] | +1850 | | | | |
| 低速滴下距離 [μ] | +1750 | | | | |

実行

「PF3」を押すと自動計算する。

概略吸着平衡時間設定値と概略温度平衡時間が定まる。

「PF5」を押すと自動計算結果を測定定数として設定する。

界面張力吸着平衡測定 KAIMENB Ver5.00 2003/10/26 Copyright by YTS 0
<< 自動測定定数設定 >> 2003-10-27 22:45:21

| | | | | | |
|------------------|-------|--------------|--------|--------------|------|
| 試料分子量 [g/mol] | 300 | 吸着平衡時間 [min] | | 試料種別 A,N,K,H | A |
| 高速滴下距離 [μ] | +1850 | 粗移動距離 | : 1350 | 滴下回数 | : 11 |
| 低速滴下距離 [μ] | +1750 | 残余除去距離 | : 1800 | 温度平衡時間 | : 10 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---------|----------|-----|---|----|----|----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|
| 吸着平衡時間 | 粗→微 [分] | < 測定番号 > | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 0.1 | 0.1 | 1 | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 0.1 | 30 | 0.1 | | | | | | | |

| | |
|------------|----|
| 温度平衡時間 [分] | 10 |
|------------|----|

吸着平衡時間未設定 → 分子量を基に概略測定定数設定
吸着平衡時間既設定 → 詳細定数測定設定
試料種別 A:アニオン系 N:ノニオン系 K:カチオン系 H:H₂O

<Esc=取消> <PF3=自動計算> <PF5=設定>

2. 概略吸着平衡時間の測定

操作

「界面張力吸着平衡測定」の測定メニューから「自動測定」を選択する。

設定

「測定定数自動測定」で自動計算した結果が反映されている事を確認し、デフォルトの設定のままで変更する必要は無い。

界面張力吸着平衡測定 KAIMENB Ver5.00 2003/10/26 Copyright by YTS 0
2003-10-27 22:49:42

<< 測定定数設定 >>

滴下回数 11 シリンジ位置 [μm] +25000

| | 粗設定定数 | 微設定定数 | 残余除去距離 |
|-------------|-------|-------|--------|
| 速度定数 (0-31) | 31 | 0 | |
| 移動距離 [μm] | 1350 | +3000 | 1800 |

測定番号 / <粗→微> 吸着平衡時間 [min]

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-----|-----|---|-----|---|----|----|----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|
| 0.1 | 0.1 | 1 | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 0.1 | 30 | 0.1 | | | | | | | |

滴下間隔時間 [分] 0.05

記録ドライブ B

Datafilename B3102701

温度平衡時間 [分] 10 駆動軸隙間補正 [μm] +500

PF7 :自動原点復帰

<PF1=保存> <PF5=開始> <PF6=Data> <PF7=原点復帰M> <PF9=定数ɾ> <PF10=Menu>

実行

「PF5」を押すと自動測定を開始する。

結果

測定結果を図化して概略吸着平衡時間を出す。

この結果を基に吸着平衡測定を再度実施して正確な吸着平衡時間を検討する。

吸着平衡時間 : 試料分子量から検討した概略吸着平衡時間

解説

吸着平衡時間は表面張力の低下率が大きく変化し始めた時間を選択する。

試料種別略号

A:アニオン性、N:ノニオン、K:カチオン、H:純水

試料特性が不明な場合は A を設定する。

3. 正確な吸着平衡時間設定値の自動計算

操作

「界面張力吸着平衡測定」の測定メニューから「測定定数自動測定」を選択する。

設定

「試料分子量」の概略値をグラム単位で設定する。(ex: 300)

「吸着平衡時間」に概略吸着平衡時間で求めた時間を分単位で設定する。(ex: 3)

「試料種別」を設定する。(ex: アニオン性及び不明なら[A]、それ以外は[N])

「高速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1850)

「低速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1750)



実行

「PF3」を押すと自動計算する。

概略吸着平衡時間設定値と概略温度平衡時間が定まる。

「PF5」を押すと自動計算結果を測定定数として設定する。



4. 正確な吸着平衡時間の測定

操作

「界面張力吸着平衡測定」の測定メニューから「自動測定」を選択する。

設定

「測定定数自動測定」で自動計算した結果が反映されている事を確認し、デフォルトの設定のままで変更する必要は無い。

界面張力吸着平衡測定 KAIMENB Ver5.00 2003/10/26 Copyright by YTS 0
2003-10-27 22:54:52

<< 測定定数設定 >>

滴下回数 シリンジ位置 [μm]

| | 粗設定定数 | 微設定定数 | 残余除去距離 |
|-------------|-------|-------|--------|
| 速度定数 (0-31) | 31 | 0 | |
| 移動距離 [μm] | 1350 | +3000 | 1300 |

測定番号 / <粗→微> 吸着平衡時間 [min]

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-----|-----|----|---|-----|---|-----|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 0.1 | 0.1 | .5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | | | |

滴下間隔時間 [分]

記録ドライブ

Datafilename

温度平衡時間 [分] 駆動軸隙間補正 [μ]

PF7 : 自動原点復帰

PF1=保存 < PF5=開始 < PF6=Data < PF7=原点復帰M < PF9=定数↞ < PF10=Menu >

実行

「PF5」を押すと自動測定を開始する。

結果

測定結果を図化して概略吸着平衡時間を出す。

この結果を基に吸着平衡測定を再度実施して正確な吸着平衡時間を検討する。

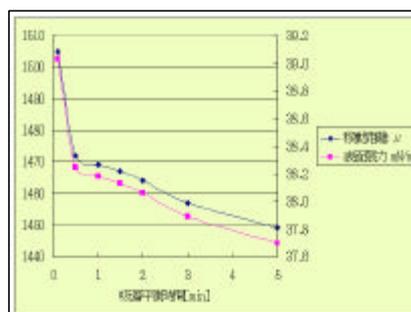
微移動時間も反映する移動時間を、正確な吸着平衡時間が検討結果になる。

吸着平衡時間 : 概略吸着平衡時間から検討した正確な吸着平衡時間

測定例

例では低下率変化位置から設定吸着平衡時間 1 分、移動時間 128 秒が吸着平衡完了時間と判断できる。正確な吸着平衡時間は約 2 分と結論する。

| 吸着平衡 min | 移動距離 μ | 表面張力 mN/m | 移動時間 sec |
|-------------|-----------|--------------|-------------|
| 0.1 | 1505 | 39.03 | 38 |
| 0.5 | 1472 | 38.25 | 98 |
| 1 | 1469 | 38.18 | 128 |
| 1.5 | 1467 | 38.13 | 157 |
| 2 | 1464 | 38.06 | 188 |
| 3 | 1457 | 37.89 | 248 |
| 5 | 1449 | 37.70 | 373 |



第3項 濃縮平衡距離測定 [kaimenE]

試料特性に対応する測定方式を選択する。濃縮被膜剥離測定法の必要剥離距離を検討する。

1. 粗移動距離設定値の自動計算

操作

「濃縮平衡距離測定」の測定メニューから「測定定数自動測定」を選択する。

設定

「試料分子量」の概略値をグラム単位で設定する。(ex: 300)

「高速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1800)

「低速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1700)

「吸着平衡時間」概略値を分単位で設定する。(ex: 3)

濃縮平衡距離測定 KAIMENE Ver2.00 2003/10/22 Copyright by YTS 0
<< 自動測定定数設定 >> 2003-10-23 23:46:59

試料分子量[g/mol] 300 滴下回数 : 12
高速滴下距離[μ] 1800 一滴落下距離[μ] : 1750
低速滴下距離[μ] 1700 吸着平衡時間[min] : 1.5

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|----|----|
| μ | 1750 | 1750 | 1650 | 1550 | 1450 | 1350 | 1250 | 1150 | 1050 | 950 | 850 | 100 | -- | -- |
| UC | 32 | 32 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | -- | -- |

吸着平衡時間 粗→微 [分] 3
温度平衡時間 [分] 10

<ESC=取消> <PF3=自動計算> <PF5=設定>

実行

「PF3」を押すと自動計算する。

粗移動距離設定値と吸着平衡時間が定まる。

「PF5」を押すと自動計算結果を測定定数として設定する。

2. 濃縮皮膜剥離距離の測定

操作

「濃縮平衡距離測定」の測定メニューから「自動測定」を選択する。

設定

「測定定数自動測定」で自動計算した結果が反映されている事を確認し、デフォルトの設定のまま変更する必要は無い。

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| μ | 1800 | 1300 | 1700 | 1600 | 1500 | 1400 | 1300 | 1200 | 1100 | 1000 | 900 | 800 | 700 | 600 |
| UC | 32 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |

実行

「PF5」を押すと自動測定を開始する。

結果

測定結果を図化して濃縮皮膜剥離距離を検討する。

濃縮平衡距離 : 濃縮被膜剥離測定法で利用する粗移動距離

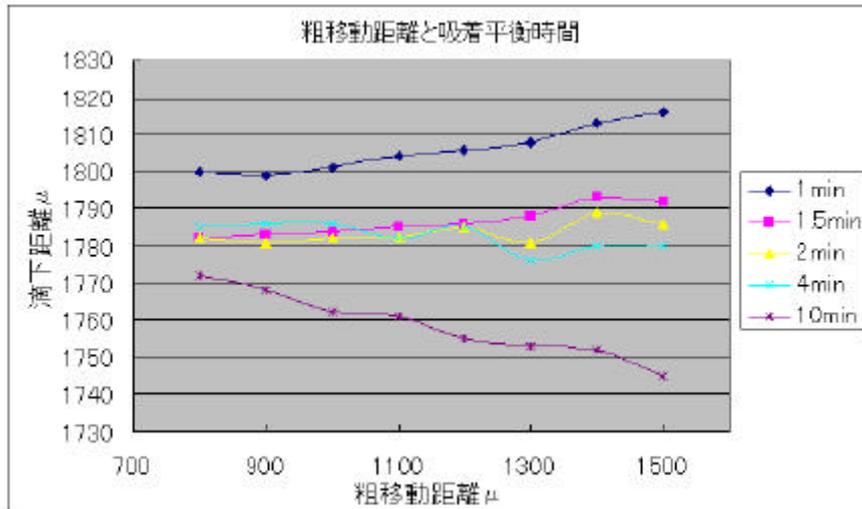
解説

キャピラリ側面で濃縮した試料液の影響を排除するには、数分程度の微移動距離が必要になる。滴下距離から濃縮皮膜剥離に必要な距離を差し引いたのが濃縮被膜剥離測定法で利用する粗移動距離設定値になる。

吸着平衡時間は長過ぎても短過ぎても正確な測定は困難だが微移動距離を 300 ~ 600 μ 位に設定すると適当な場合が多い。

測定例

測定例では吸着平衡時間は 2～4 分の範囲で粗移動距離に関係なく安定した結果が得られた。吸着平衡時間の長さにより測定結果が大きくなる事から、濃縮被膜剥離測定法による測定を選択する。図から判断した推奨測定方法は温度平衡時間 2 分、粗移動距離 1300 μ 。



第4項 残余除去連続測定 [kaimenC]

検討した測定方式と測定定数を用いて試料測定を実施する。

3. 測定定数設定値の自動計算

操作

「残余除去連続測定」の測定メニューから「測定定数自動測定」を選択する。

設定

「試料種別」を設定する。(ex: アニオン性及び不明なら[A]、それ以外は[N])

「高速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1850)

「低速滴下距離」概略値を μ 単位で設定する。(ex: 1750)

「吸着平衡時間」概略値を分単位で設定する。(ex: 3)

| 残余除去測定 KAIMENC Ver2.00 2003/10/24 Copyright by YTS 0 | |
|--|---------|
| << 自動測定定数設定 >> 2003-10-24 21:34:59 | |
| 試料種別 | A, N, K |
| A:アニオン系 N:ノニオン系 K:カチオン系 | |
| 高速滴下距離[μ] | +1850 |
| 低速滴下距離[μ] | +1750 |
| 吸着平衡時間[min] | 3 |
| 温度平衡時間[分] | 20 |
| 残余液除去回数 | 2 |
| 残余皮膜除去回数 | 0 |
| 粗移動距離 | : 1350 |
| 残余除去距離 | : 1800 |
| 測定回数 | : 10 |
| 残余除去回数 | : 3 |
| 残余皮膜除去 | : 0 |
| 温度平衡時間 | : 20 |
| 吸着平衡時間 | : 1.5 |

A: 濃縮皮膜除去測定法 (キャピラリ側面に濡れ易い試料)
N: 最大液滴重量測定法 (表面張力と液滴重量の平衡測定)

<Esc>=取消 <PF3>=自動計算 <PF5>=設定

実行

「PF3」を押すと自動計算する。

粗移動距離設定値と吸着平衡時間が定まる。

「PF5」を押すと自動計算結果を測定定数として設定する。

4. 温度平衡時間の測定

操作

「濃縮平衡距離測定」の測定メニューから「自動測定」を選択する。

設定

「測定定数自動測定」で自動計算した結果が反映されている事を確認し、デフォルトの設定のままで変更する必要は無い。

| 測定滴下回数 | | 10 | 残余液除去回数 | 3 | 残余除去距離 | 1800 |
|--|----------|----------------------|-----------------|----------------|--------|------|
| 温度平衡 [分] | 20 | 隙間補正 [μ] | +500 | Totaldrop = 13 | | |
| | 粗設定定数 | 微設定定数 | | | | |
| 速度定数 (0-31) | 31 | 0 | | | | |
| 移動距離 [μm] | 1350 | +3000 | FSC = 31 to -60 | | | |
| 吸着平衡時間 粗→微 [分] | 1.5 | 残余皮膜除去回数 | | 0 | | |
| 滴下間隔時間 [分] | 0.05 | | | | | |
| 記録ドライブ | B | 計算式 : Lando & Oakley | | | | |
| Datafilename | C3102401 | YYMMDDnm | [PF8]...計算式選択 | | | |
| $S = (M-S-Z)*R + S$ or $S = M - R$, $40 > R*1.2$, $40 < R+10$, $LM > 500$ 自動原点復帰 | | | | | | |
| <PF1=保存> <PF5=開始> <PF6=Data> <PF7=原点復帰M> <PF9=定数ɾ> <PF10=Menu> | | | | | | |

実行

「PF5」を押すと自動測定を開始する。

結果

測定結果の初期滴下値が2滴目以降より小さい場合は、温度平衡時間を10分程度延長し再測定する。差が小さい場合は今回の測定条件で正確な測定が可能になる。

考察

操作方法が適切な場合で、一滴目の測定値が2滴目以降よりも小さい場合は、温度平衡時間不足が考えられる。アニオン性界面活性剤測定での温度平衡時間は、室温と測定温度が同程度でも20分は必要。純水測定時より遙かに長い時間を必要とする。