

ノ ー ト

滴容法による表面張力測定に及ぼす
パルス磁場及び静磁場の影響以西 健人¹, 諏訪 雅頼¹, 渡會 仁^{®1}

1 緒 言

パルス磁場は、コイルにパルス電流を流すことにより容易に発生できるため、磁気物性計測に広く利用されている¹⁾²⁾。パルス磁石の利点として、バルク磁石や超伝導磁石と同等以上の磁場が得られること、また、それらに比べコストが低いこと、更に磁場変調に伴う現象の高感度測定に適することが挙げられる。磁化率や磁気光学効果の測定は、通常、永久磁石や電磁石を用いてなされており³⁾⁴⁾、パルス磁場を用いた研究はあまり報告されていない。また、磁化率を測定する方法としては磁気てんびんが汎用機器として用いられ、高感度測定には超伝導量子干渉計 (SQUID) が用いられている。これらの方法では、試料溶液がある程度の量を要することや磁気シールドが必要であることなどが短所となっている。そこで本研究では、表面張力の測定法として Wilhermy 法とともに広く利用されている滴容法において、液滴の落下に及ぼすパルス磁場の影響を調べることにより、液滴の表面張力と磁化率を同時に測定する可能性を検討した。また、パルス磁場のパルス幅を変えた測定、及び静磁場を用いる測定により、液滴に及ぼす磁気力の作用における緩和時間の効果を調べた。

2 実 験

2.1 表面張力の測定

内径 0.28 mmφ、外形 0.73 mmφ のガラスキャピラリー (HIRSCHMANN[®] 製) ヘシリンジポンプ (HARVARD 製) で塩化マンガン水溶液を $1 \mu\text{L min}^{-1}$ 程度で送液し、先端に液滴を形成させ、落下する 1 滴の体積より表面張力を式を用いて計算した {式(2)}。各溶液の密度は 1 mL の質量を測って求めた。

2.2 パルス磁場勾配下における滴容法

測定では、Fig. 1 に示すように、キャピラリーの先端に重力のみで落下する体積より小さい液滴を形成させパルス磁場を印加し、落下が起こる液滴の体積を測定した。磁気

力が液滴に対して下方 (重力の方向) に働くように、水のような反磁性の液滴はコイルの中心から下方に配置し、塩化マンガン水溶液のような常磁性の液滴はコイル中心から上方に配置した。測定温度は $17.5 \pm 1.0^\circ\text{C}$ である。パルス電源には、東洋磁気工業製の MAG-2520 L-3A を用いた。パルス電源の容量は $2000 \mu\text{F}$ 、電圧は $50 \sim 1200 \text{ V}$ 、電流は $0 \sim 3.12 \text{ kA}$ で可変とした。コイルは自作し、コイル内径 5.3 mm、長さ 7 mm、銅線の巻き数は 37 回のものを用いた。コイル作製はファイバー強化プラスチック (FRP) 板を基盤として Mexcel (三菱電線工業製, EDFB-X) を導線として用いた。最後に 2 液混合エポキシ樹脂 (Emerson&Cuming 製, STYCAST1266) を基盤への導線の接着、コーティングに使用した。また、このコイルでは、

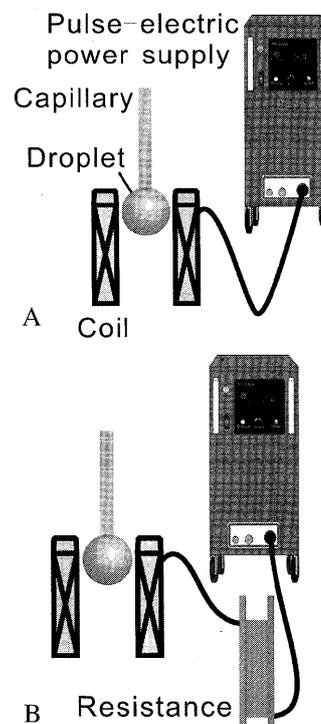


Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus
A: Drop volume method under short pulsed magnetic field;
B: Drop volume method under long pulsed magnetic field

¹ 大阪大学大学院理学研究科化学専攻: 560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

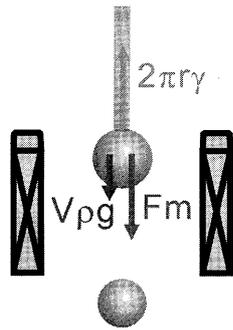


Fig. 2 Forces working on a droplet during the duration of pulsed magnetic field

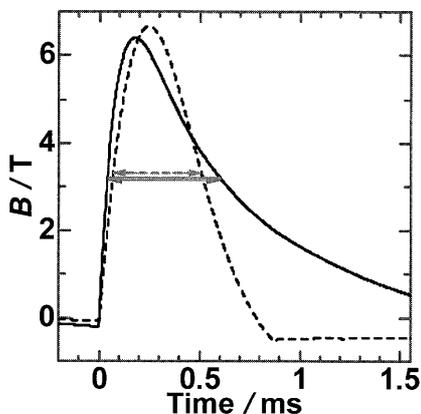


Fig. 3 Typical profiles of pulsed magnetic fields; Dashed line, short pulse, Solid line, long pulse

最大で 15 T 程度の磁場が発生できる。

2.3 パルス磁場のパルス幅調整

Fig. 1 (B) に示すように電源とコイルの間に抵抗 (40 mΩ) を挟むことにより、キャピラリー先端に形成した液滴に作用させるパルス磁場のパルス幅を伸ばし、液滴の落下体積に及ぼす影響を測定した。なお、このときの最大磁束密度は同等となるように電圧を設定した。Fig. 3 に、抵抗を介しないと、介したときのパルス磁場の磁束密度の時間変化幅を示した。抵抗を挟む前のパルス幅は 0.43 (±0.02) ms, 挟んだ後のパルス幅は 0.80 (±0.07) ms と 1.5~2 倍程度パルス幅が増大した。LCR 回路では、

$$-\frac{1}{\tau} = \left[-\frac{R}{2C} + \sqrt{\left(\frac{R}{2C}\right)^2 - \frac{1}{LC}} \right] \quad (1)$$

が成り立つ。ここで、 τ は磁場の減衰に対する時定数、 R は抵抗値、 C はコンデンサー容量、 L はコイルのインダクタンスである⁵⁾。このことから抵抗を大きくすることに

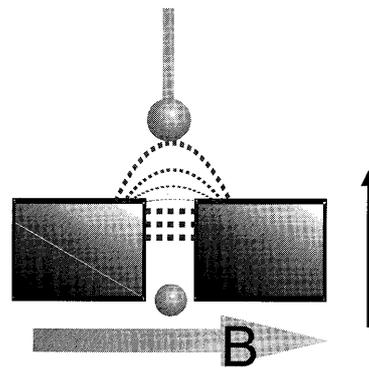


Fig. 4 Drop volume method under static magnetic field

A pair of magnet was lifted until the droplet was detached. The gap of the magnets was 6.0 mm.

よってパルス幅が長くなることが予想される。

また、ここで述べるパルス幅とは、Fig. 3 に示した磁場強度の半値幅を用いた。

2.4 静磁場勾配下における滴容法

Fig. 4 に示すように、永久磁石を用いて液滴に静磁場を印加させ、液滴の落下体積を測定し、パルス磁場と静磁場の効果を比較した。静磁場下の測定では、キャピラリー先端に形成させた液滴に、6 mm の間隔を持つ 1 対の 0.55 T の Nd-Fe-B 磁石 (24 mm × 24 mm × 18 mm) を近づけて液滴が落ちた位置での磁気力を測定した。また、測定温度は $17.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ である。

2.5 磁気てんびんによる磁化率の測定

塩化マンガン水溶液の磁化率は、磁気てんびん (Shaerwood Scientific 製、形式 MSB-AUTO) を用いて、 $18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ において測定した。

3 結果と考察

3.1 表面張力の測定

滴容法における表面張力は、

$$\gamma = \phi \frac{g\rho V}{2\pi r} \quad (2)$$

ここで g は重力加速度、 ρ は溶液密度、 V は落下した液滴の体積、 r はキャピラリー外径の半径である⁶⁾。 ϕ は補正因子である。 ϕ は $r/V^{1/3}$ の値に依存し、本実験では Harkins と Brown⁷⁾ の補正に従い、 $\phi = 1.14$ を使用した。この補正は、① キャピラリー先端に形成させた液滴がすべて落ちるわけではないこと、② 表面張力が正確に垂直方向に働かないこと、③ 曲がった液体表面に縦方向の圧

力差があることに対する補正である⁸⁾。

Fig. 5, 6, 7において BdB/dx が 0 のときは液滴が重力だけで落ちたことを示し, このときの体積から式(2)を用いて表面張力を算出した (Table 1). 実験から得た水の表面張力は文献値と良い一致を示したので, この方法

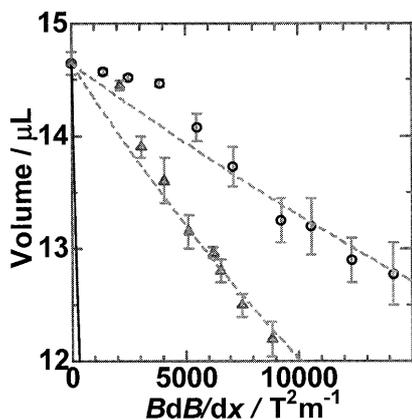


Fig. 5 The dropped volume of water was plotted as a function of $B(dB/dx)$ under short (circle) and long (triangle) pulsed magnetic field

The solid and dashed line show the estimated volume by using eqs. 6 and 7, respectively.

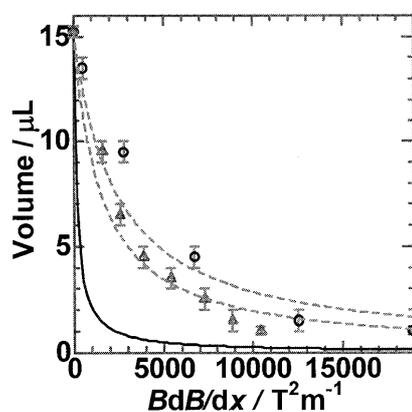


Fig. 6 The dropped volume of 0.5 M $MnCl_2$ aqueous solution vs. $B(dB/dx)$

The symbols indicate the same meaning as Fig. 5.

で塩化マンガン水溶液の系でも精度よく表面張力が測定されていると言える。

3・2 磁化率の測定

液滴に作用する磁気力は次式で表される⁹⁾¹⁰⁾。

$$F_M = \frac{(\chi_d - \chi_m)VB}{\mu_0} \frac{dB}{dx} \quad (3)$$

ここで, μ_0 は真空の透磁率, B は磁束密度, dB/dx は磁場勾配 (磁場勾配はシュミレーションから概算した), χ_d は液滴の体積磁化率, χ_m は媒体の体積磁化率である。また, 本実験では媒体は空気となり χ_m を無視することができるので, 式(3)は,

$$F_M = \frac{\chi_d VB}{\mu_0} \frac{dB}{dx} \quad (4)$$

と近似できる。

更に, Fig. 2 に示すように, キャピラリーの先端に形成された液滴には本来の重力に加えて磁気力により生ずる重力が加算されるので,

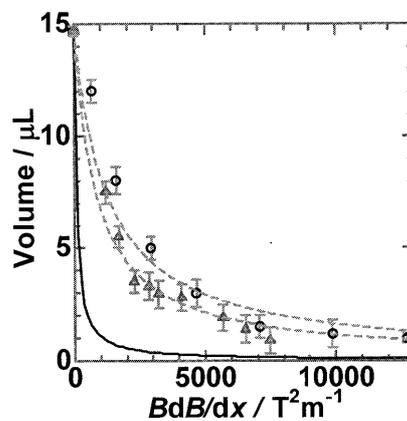


Fig. 7 The dropped volume of 1.0 M $MnCl_2$ aqueous solution vs. $B(dB/dx)$

The symbols indicate the same meaning as Fig. 5.

Table 1 Surface tension measured by drop volume method and magnetic susceptibility by magnetic balance for aqueous manganese(II) solutions

	Water	0.5 M $MnCl_2$	1.0 M $MnCl_2$	2.0 M $MnCl_2$
Surface tension (mNm^{-1})	72.3 ± 0.4	77.8 ± 0.2	81.6 ± 0.1	82.6 ± 3.4
Ref ⁽¹⁾ (mNm^{-1})	72.75	—	—	—
Magnetic susceptibility	$-9.05 \pm 0.01 \times 10^{-6}$	$82.07 \pm 0.12 \times 10^{-6}$	$17.39 \pm 0.02 \times 10^{-5}$	$36.17 \pm 0.05 \times 10^{-5}$

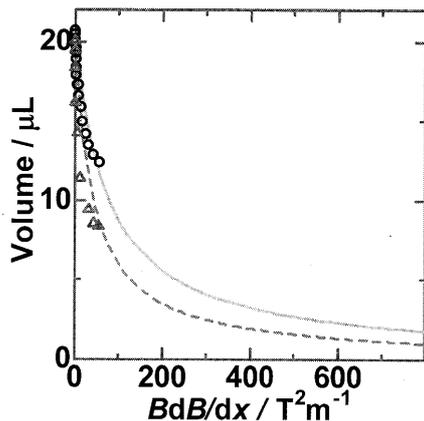


Fig. 8 The dropped volume of 1.0 M (circle) and 2.0 M (triangle) MnCl_2 aqueous solution under a static magnetic field was plotted against $B(dB/dx)$

The solid and dashed line show the predicted value by using eq. 5 for 1.0 M and 2.0 M MnCl_2 aq, respectively.

$$2\pi r \gamma = g\rho V + F_M \quad (5)$$

となる。

本測定では、ある磁気力を作用させたときに落下した液滴の体積を測定した。このときの体積は、式(5)より次式のように表される。

$$V = \frac{2\pi r \gamma}{\rho g + \frac{\chi_d}{\mu_0} B \frac{dB}{dx}} \quad (6)$$

キャピラリー先端に形成した液滴にパルス磁気力を作用させて強制的に落としたときの結果を Fig. 5, 6, 7 に示す。 BdB/dx が大きくなるにつれて液滴の落ちる体積が減少しているのが分かる。このことより、磁気力が液滴に対して重力が増加したように作用していることが分かった。

次に、落下液滴の体積に及ぼすパルス磁気力の効果から溶液の磁化率を求めるためには式(6)が成り立つ必要がある [ここで計算値における体積磁化率 χ_m は磁気てんびんで測定した値 (Table 1 参照) を用いた]。つまり実験値が Fig. 5, 6, 7 上に示した式(6)の計算値に乗らなければならない。しかし、短いパルス磁場を印加したとき、実験結果は計算値より大きな値を示した。これはある液滴が落下するには、式(6)の予想よりも大きな磁気力を必要としたということである。

つまり、パルス磁気力を用いた場合、最大磁場のある割合の力が有効に作用していると考え、そのファクターを a とおき、式(6)を

$$V = \frac{2\pi r \gamma}{\rho g + a \frac{\chi_d}{\mu_0} B \frac{dB}{dx}} \quad (7)$$

と表した。短いパルス磁場で水、0.5 M MnCl_2 aq 及び 1.0 M MnCl_2 aq を測定した場合の結果 (Fig. 5, 6, 7) を説明するのに最適な a はそれぞれ 0.01~0.016, 0.06~0.08, 0.058~0.75 であった。

このファクター a は液滴が落ちる状態まで形状を変化させる時間に依存すると考えられる。つまり、液滴が磁気力によって落ちるにはある形状になる緩和過程が必要であり、その時間がパルス幅よりと考えられる。

緩和の影響を調べるためパルス幅を2倍伸張したパルス磁場を印加した。その結果を Fig. 5, 6, 7 に三角のプロットで示した。これらから分かるように、長いパルス磁場では短いパルス磁場に比べて小さい $B(dB/dx)$ で液滴が落下した。このときの a は水、0.5 M MnCl_2 , 1.0 M MnCl_2 において、それぞれ 0.025~0.037, 0.10~0.13, 0.085~0.12 であった。この結果から、パルス時間幅が2倍になると、ファクター a は約1.5倍になった。

次に、NdFeB 磁石を用いた静磁場下での実験を行った結果を Fig. 8 に示す。1.0 M MnCl_2 , 2.0 M MnCl_2 について、 $a=1$ の式(5)の曲線に近い結果を得た。これらの結果から、このファクター a は、磁気力が有効に液滴の落下に作用するための時間を反映していると考えられる。すなわち、磁気力の作用する時間が長いほど、液滴の落下に磁気力が有効に作用する。このファクターは、液滴が伸長状態に対してまさに落下する臨界状態に達するに要する時間に比例していると考えられる。ファクター a とパルス幅が比例すると仮定する実験結果から、 $a=1$ になるパルス時間幅は 7.8 ms 程度と予想される。すなわち、磁気力が有効に働くにはこの時間以上の時間幅のパルス磁場が必要であると予想される。

静磁場においては表面張力と磁化率が測定できる可能性が示唆された。

4 結 言

本報告では、液滴に及ぼす 0.43 ms, 0.80 ms のパルス磁場及び静磁場の影響から、短いパルス磁場は液滴の落下に対する効率が低く、液滴が伸長して落下する臨界状態に達する時間 (緩和時間, 本実験条件では 7.8 ms) 以上のパルス時間幅が必要であることが分かった。また、緩和時間程度のパルス幅を持つパルス磁場を用いることによって、磁場勾配下における滴容法から、表面張力と磁化率の同時測定ができることが示唆される。

文 献

- 1) Y. H. Matsuda, Y. Ueda, H. Nojiri, T. Takahashi, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murakami, T. Arima: *Physica B*, **346-347**, 519 (2004).
- 2) M. Sagnes, B. Raquet, B. Lassagne, J. M. Broto, E. Flahaut, C. Laurent, T. Ondarçuhu, F. Carcenac, C. Vieu: *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 733 (2003).
- 3) M. Arase, M. Suwa, H. Watarai: *Anal. Chem.*, **78**, 6660 (2006).
- 4) E. Botek, B. Champagne, T. Vrbiest, P. Gangopadhyay, A. Persoons: *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1654 (2006).
- 5) 鈴木 皇: “電磁気学”, 第10版, (1988), (サイエンス社).
- 6) DUNCAN J. SHAW 著, 北原文雄, 青木幸一郎訳: “コロイドと界面の化学”, 第3版, (1985), (廣川書店).
- 7) W. D. Harkins, F. E. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499 (1919).
- 8) E. A. Boucher, M. J. B. Evans: *Proc. Roy. Soc.*, **A356**, 349 (1975).
- 9) H. Watarai, M. Namba: *Anal. Sci.*, **17**, 1233 (2001).
- 10) M. Suwa, H. Watarai: *Anal. Chem.*, **73**, 5214 (2001).
- 11) D. R. Lide: “Handbook of Chemistry and Physics”, 80th ed., (1992-2000), (CRC Press, Boca Raton).

Effects of Pulsed and Static Magnetic Fields on Surface Tension Measurement by Drop Volume Method

Kento ISAI¹, Masayori SUWA¹ and Hitoshi WATARAI¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1, Machikaneyamacho, Toyonaka-shi, Osaka 560-0043

(Received 18 December 2006, Accepted 10 March 2007)

In a surface-tension measurement of a solution by a drop volume method, a magnetic force was applied by a pulsed electromagnet (<15T) and a static permanent magnet (0.55T) in order to investigate the effect of a magnetic force. In the drop volume method, a drop of MnCl₂ solution was formed at the end of a glass capillary that had 0.73 mmφ in outer diameter, using a syringe pump. From the dropped volume of the aqueous solution, the surface tension was measured. When a magnetic field gradient was applied to the droplet formed at the capillary end, a smaller droplet was dropped than that of the volume in the absence of a magnetic field. In case of a static magnetic field, the effect was well explained by the magnetic gravity force added to the original gravity force. On the other hand, a pulsed magnetic force of 0.43 ms or 0.80 ms was not enough to make the drop fall, because the pulse duration was too short to pull down the droplet. This result required the introduction of an efficiency factor of 0.01 ~ 0.97, depending on the pulse duration and the magnetic susceptibility of the sample solution. Furthermore, the pulsed magnetic-field experiment allowed to estimate the relaxation time of a droplet as being 7.8 ms, which implied that the magnetic field had to continue for at least this time to be dropped. Based on the present study, it has been suggested that a simultaneous measurement of surface tension and magnetic susceptibility was plausible by using a drop-volume method under a static magnetic field, or a pulsed magnetic field.

Keywords : surface tension; magnetic susceptibility; drop-volume method; magnetic force; pulsed magnetic field.