



Anton Paar

SINCE 1967

DENSITY
MEASUREMENT TM

GOOD DENSITY MEASUREMENT (優れた密度測定)を実現するには、次の5つの基礎分野に関して注意を払う必要があります:

水チェック、調整、サンプルの前処理、サンプルの充填、洗浄。

アントンパール社は1967年から研究及び産業用途の高精度で信頼性の高い密度計を専門的に提供してきました。

このパンフレットは、40年以上に及ぶ測定経験から得られた知見をまとめたものです。

ガイドラインに従って測定することで、正確で再現性の高い結果を得ることができます。

水チェック

毎日、測定前に水チェックを実行してください。

1



調整

水チェックが不合格になり、洗浄を行っても解決できない場合は、空気/水調整を実行してください。

2



3



サンプルの前処理

再現性を高めるには、毎回同じ方法で慎重に前処理を行います。

5



洗浄

測定後は、ただちに測定セルからサンプルを排出し、セル内を洗浄してください。

4



サンプルの充填

気泡が入らないように慎重に測定セルに充填します。

毎日、測定前に 水チェックを実行して ください。



密度チェックを定期的に行うことにより、密度と濃度の測定精度を高い水準で安定させることができます。

測定した密度が所定の許容範囲内でない場合、チェックの結果は不合格です。許容範囲は用途や業界によって異なります。

作業手順

- 脱ガスした直後の超純水(二段蒸留水または脱イオン水)を測定セルに充填します。
- 測定を開始します。
- 測定した密度を基準値と比較します。 $\rho_{\text{Water}} = 0.998203 \text{ g/cm}^3$ (温度が20 °Cの場合)

測定例

ソフトドリンクなどの場合、一般的な許容範囲は $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ です。つまり、測定した密度が $0.9981 \sim 0.9983 \text{ g/cm}^3$ であれば水チェックは合格です。

水チェックが不合格になる場合は、以下のことを試してください。

- 新しい超純水を使用する
- もう一度水チェックを行う

それでも水チェックが不合格になる場合は、以下のようにしてください。

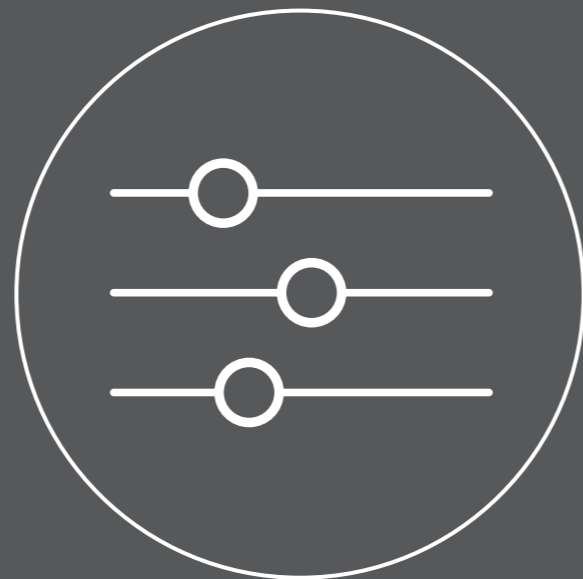
- 測定セルを十分に洗浄する
- 新しい超純水を使用してもう一度水チェックを行う

それでも水チェックが不合格になる場合は、以下のようにしてください。

- 空気/水の調整を実行する

私の水チェック
私の許容できる水チェックの偏差は

水チェックが不合格になり、洗浄を行っても解決できない場合は、空気/水調整を実行してください。



調整では装置の定数を変更します。安定した比較可能な結果を得るため、水チェックが不合格であり、水を新しくする、セルを洗浄するなどの対処をしても解決しない場合のみ調整を行ってください。多くの場合、測定エラーは洗浄が不十分のために起こります。調整は最終的な手段と考えてください。

作業手順

- 一般に、調整媒体として、乾燥した空気と、脱ガスした直後の超純水(二段蒸留水など)を使用します。
- 装置の自動調整手順に従ってください。
- 調整ログブックに記録してください。

原因	影響	密度への影響
腐食性の強い洗浄剤の使用	測定セルの容量が増える	人為的に密度が低下する
洗浄が不十分	測定セルの容量が減る	人為的に密度が高くなる

洗浄による副次的影響を調整で補う必要がある理由



以前は週に1回調整を行うことを推奨していましたが、現在は推奨していません。結果が範囲外になる場合のみ調整を行ってください。

お客様の調整物質

調整物質1 _____

Density 1 _____

調整物質2 _____

Density 2 _____

調整物質3 _____

Density 3 _____

再現の良い結果を得るには、毎回同じ方法で慎重にサンプルの前処理を行います。

ガスを含むサンプル

液体サンプルの脱ガスは、いくつかの異なる方法で行うことができます。用途に適した方法は、サンプルの種類と、サンプル中に溶存しているガスの種類及び量によって異なります。揮発性成分の蒸発により、多くのサンプルにおいて前処理中に成分構成が多少変わる場合があることに留意してください。

撈拌

- サンプルから気泡が出なくなるまで2～15分間(撈拌装置によって異なる)、十分に撈拌します。
- 撈拌したサンプルをペーパーフィルターでろ過すると、より効果的に脱ガスできます。

超音波洗浄機

- サンプルから気泡が出なくなるまで5～10分間超音波洗浄機にかけます。

煮沸

- サンプルを数分間沸騰させて、溶解ガスを除去します。
- 沸騰させたサンプルを清潔なガラスフラスコに充填し、蓋をします。
- サンプルの温度が測定温度付近に低下するまで待ちます。



腐食性サンプル

- サンプル、洗浄液、リンス液、及び廃液の取り扱いに関して、全ての安全規則(保護眼鏡、手袋、保護マスクの使用など)を守ってください。
- 測定を開始する前に、サンプルに接触する全ての器具の耐薬品性をチェックしてください。

高粘度サンプル

- サンプルを加熱して粘度を下げます。
- 高粘度サンプルの場合は、サンプルインレット及びアウトレットでサンプルが凝固しないように加熱アタッチメントを使用します。
- サンプル充填システムを使用する場合は、粘度が仕様の範囲内かどうか確認します。

揮発性サンプル

- サンプルバイアルをキャップで密閉します。
- バイアルを静かに回し、凝縮した液滴をバルク液体に戻します。
- 揮発性の高いサンプルの場合は、加圧状態でのサンプル充填が可能なサンプル充填システムを使用します。



可燃性の液体は沸騰させないでください。火事ややけどの原因になる可能性があります。

毒性のある揮発性成分を含むサンプルは、常にドラフトチャンバーのような適切な設備のある環境で取り扱ってください。

最適なサンプル前処理方法を見つける方法については、(株)アントンパール・ジャパンにお問い合わせください。

気泡が入らないよう に慎重に測定セルに 充填します。



サンプル充填システムを使用した自動充填

オペレーターに起因する充填エラーを排除する唯一の方法は、サンプル充填システムを使用することです。サンプル充填システムは毎回同じ方法で測定を繰り返すため、再現性の高い結果を得る方法として最適です。

高粘度のサンプルや揮発成分を含むサンプルなど注意を要するサンプルもスムーズに充填できます。自動洗浄機能を備えたサンプル充填システムもご用意しています。

作業手順

- 適切なサンプルバイアルにサンプルを充填し、マガジンを準備します。
- 自動洗浄機能を備えたサンプル充填システムの場合は、洗浄液の量が十分であることを確認してください。
- 一連の測定を開始する前に廃液容器を空にします。
- 装置の設定を確認します。
- 装置のサンプルリストを準備します。
- 測定を開始します。

シリンジによる手動充填

シリンジを使用する方法は、密度計へのサンプル充填方法として従来から行われている手法です。測定セルに気泡が入らないようにして再現性のある結果を得るには、練習が必要です。

作業手順

- プランジャーを止めずにゆっくりなめらかに押します。
- 気泡が入らずに測定セルに充填されているかどうか確認します。
- 装置の設定を確認します。
- 測定を開始します。

ペースト状の材料には、必ずシリンジを使用します。サンプルの粘度が非常に高い場合は、プランジャーをシリンジから完全に引き抜いてシリンジに充填します。背面側からスプーンを使って充填し、その後でプランジャーを挿入します。



密度計にサンプルを充填する前に、全ての接液部にサンプルに対する耐性があることを確認してください。

サンプル充填

測定後は、測定セルからサンプルを除去し、定期的に装置を洗浄してください。



測定を行った日の最終測定後または測定シフト終了後に、少なくとも1回は測定セルを洗浄して乾燥させてください。

次の場合、より頻繁に洗浄が必要になることがあります。

- 調整を実施する場合
- 直前のサンプルと混和性がないサンプルを測定する場合(石油化学製品の後に水を測定する場合など)
- ごく少量のサンプルを測定する場合
- 直前のサンプルと化学反応を起こす可能性があるサンプルを測定する場合

装置の洗浄には、自動洗浄機能を備えたサンプル充填システムを使用することをお勧めします。この場合、使用する洗浄液がサンプルに適していることを確認してください。

作業手順

- 2種類の洗浄液を使用して測定セルを洗浄します。
 - 洗浄液1: 測定セル内のサンプル残留物を分解し、除去します。サンプルに含まれる全ての成分に適した溶剤を選んでください。
 - 洗浄液2: 洗浄液1を除去します。測定セルがより早く乾燥するように、乾燥した空気ですぐに蒸発する液体を使用します。洗浄液1に適した溶剤を選んでください。
- 内蔵エアポンプを作動させて測定セルを乾燥させます。
- 空気の密度を測定して(空気チェック)、洗浄と乾燥が適切に行われているか確認します。
- 測定した密度を基準値と比較します。 $\rho_{\text{Air}} = 0.001199 \text{ g/cm}^3$ (温度が $20 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合)、 $p = 1013 \text{ mbar}$



密度計に洗浄液を充填する前に、全ての接液部に洗浄液に対する耐性があることを確認してください(操作マニュアルを参照)。

お客様の洗浄液

サンプル _____

洗浄液1 _____

洗浄液2 _____

サンプル _____

洗浄液1 _____

洗浄液2 _____

代表的なサンプルと推奨洗 浄液の一覧

サンプル	推奨洗浄液1	推奨洗浄液2
アフターシェーブ、香水	Alcohol	-
ビール	水、酵素入りラボ用洗剤*	Alcohol
ビール麦汁	水、酵素入りラボ用洗剤*	Alcohol
燃料	石油ナフサ	アセトン、アルコール
液体石鹼/洗剤	水	Alcohol
潤滑油	石油ナフサ	アセトン、アルコール
牛乳、クリーム	水、酵素入りラボ用洗剤*	Alcohol
モーターオイル	石油ナフサ	アセトン、アルコール
オレンジジュース	水	Alcohol
シュナップス	Alcohol	-
ソフトドリンク	水	Alcohol
サラダドレッシング、マヨネーズ	石油ナフサ	Alcohol
シャンプー	水	Alcohol
日焼け止めローション	石油ナフサ	Alcohol
木材保護/ ホワイトスピリットベース(水ベース)	石油ナフサ(水)	Alcohol

* 特殊洗浄には酵素入りラボ用洗剤の使用を推奨します。ラボ用洗剤の使用後は、水で測定セルをすすいでください。

密度(「真密度」)

密度 ρ は、質量を体積で除算したものと定義されます。

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ _____ 密度
 m _____ 質量
 V _____ 体積

密度の単位には、kg/m³やg/cm³があります。1 g/cm³ = 1000 kg/m³

質量は、空気中の浮力や重力などの外的条件の影響を受けません。真空内では、質量と重量は一致します。

液体や気体の真密度は、U字管振動式で測定されます。

液体や気体の密度は、温度に大きく依存します。そのため、密度を測定する場合は常に温度を正確に測定または制御する必要があります。通常、温度の上昇に従い、個々の分子は熱運動により多くの空間を必要とするようになるため、密度が減少します。

注: 水はユニークな液体です。密度が最大になる温度は3.98 °Cで、このとき $\rho = 0.999972$ g/cm³になります。

見掛け密度

サンプルの見掛け密度 ρ_{app} は、空気中での重量を体積で除算した値として定義されます。

$$\rho_{app} = \frac{W}{V}$$

ρ_{app} _____ 見かけ密度
 W _____ 重量
 V _____ 体積

見掛け密度の単位には通常、kg/m³またはg/cm³が使用されます。(真)密度の値と見掛け密度の値は一致しません。見掛け密度の方が真密度より小さくなります。

空気中でのサンプルの浮力、基準分銅の重量と密度を考慮することによって、真密度から見掛け密度を計算できます。最近では、分銅の材質としてスチールが使用されます。以前は真ちゅうが使用されていました。

$$\rho_{app} = \frac{\rho_{true, sample} - \rho_{air}}{1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_{steel \text{ or } brass}}}$$

ρ_{app} _____ 見かけ密度
 $\rho_{true, sample}$ _____ サンプルの真密度
 ρ_{air} _____ 空気の実密度
 $\rho_{steel \text{ or } brass}$ _____ 真ちゅうまたは鋼の実密度
ただし、 $\rho_{brass} = 8.4$ g/cm³、及び $\rho_{steel} = 8.0$ g/cm³

SPECIFIC GRAVITY

比重SG (相対密度Dと呼ぶこともあります)は、定義された温度でのサンプルの密度 ρ_{sample} を純水の密度 ρ_{water} で除算して計算されます。

$$D^{20/4} = SG^{20/4} = \frac{\rho_{sample} \text{ at } 20 \text{ } ^\circ\text{C}}{\rho_{water} \text{ at } 4 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$D^{T1/T2} = SG^{T1/T2}$ 特定の温度に対応する比重
 ρ_{sample} _____ サンプルの密度
 ρ_{water} _____ 純水の密度
温度が4 °Cの場合: $\rho_{water} = 0.999972$ g/cm³
温度が20 °Cの場合: $\rho_{water} = 0.998203$ g/cm³

比重は無次元数なので単位はありません。

見掛け比重

見掛け比重 SG_{app} (見掛け相対密度 D_{app} と呼ぶこともあります)は、定義された温度でのサンプルの見掛け密度 $\rho_{app, sample}$ を純水の見掛け密度 $\rho_{app, water}$ で除算して計算されま

$$D_{app}^{20/20} = SG_{app}^{20/20} = \frac{\rho_{app, sample} \text{ at } 20 \text{ } ^\circ\text{C}}{\rho_{app, water} \text{ at } 20 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$D_{app}^{T1/T2} = SG_{app}^{T1/T2}$ 特定の温度に対応する比重
 $\rho_{app, sample}$ _____ サンプルの見掛け密度
 $\rho_{app, water}$ _____ 純水の見掛け密度

見掛け比重は無次元数なので単位はありません。

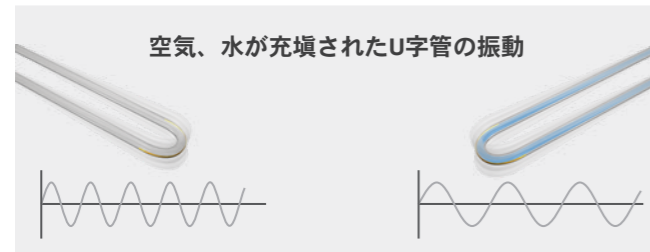
ピクノメータを使用して見掛け比重を測定する場合は、以下のようにします。

$$D_{app}^{20/20} = \frac{\text{weight}_{sample+bottle} - \text{weight}_{bottle}}{\text{weight}_{water+bottle} - \text{weight}_{bottle}}$$

	空気(温度 = 20 °C) P = 1013 MBAR	水 (温度 = 20 °C)
真密度 ρ	0.00120	0.99820
比重 $SG^{20/20}$	0.00120	1
比重 $SG^{20/4}$	0.00120	0.99823
見掛け比重 $SG_{app}^{20/20}$	0	1

U字管振動方式

液体の真密度の測定にはU字管振動方式が使用されます。U字管をその固有振動周期で電子的に振動させ、そこにサンプルを注入します。この固有振動周期は、サンプルの密度に応じて変化します。固有振動周期を正確に測定し、適切に調整することで、サンプルの密度が特定されます。密度は温度に大きく依存するため、測定セルの温度を正確に制御する必要があります。



現代の高精度密度計は、次のような新たな機能も備えています。

粘度補正: 広い粘度範囲にわたって正確な結果が得られます。

レファレンスオシレーター: 温度1点のみの調整で、広い温度範囲にわたって正確な結果が得られます。

FORCED OSCILLATION METHOD

デジタル密度計が発表されて以降、最新の技術となっていたのは安定振動でしたが、この技術は限界に達しました。



「Pulsed Excitation Method」に示されている方法では、パルスにより励振されてU字管が振動し、安定した振幅に達するとパルスシーケンスが終了します。この後、いかなる影響も受けずにU字管の振動が減衰していく状態で振動を測定します。励起と減衰が周期的に交互に繰り返されます。

この方法には、以下のようなメリットがあります。

- 従来方法よりも詳細な情報が得られる。
- 粘度補正を改善できる。
- 「Pulsed Excitation Method」の方が繰り返し精度と再現性を改善できる。

濃度測定

二成分混合液(二元混合液)の濃度は、密度測定により算出できます。密度がわかっている2つのサンプルAとBを混合すると、その密度はAとBの間の値になります。具体的な値は混合比によって変わるので、濃度によって変わることになります。

この方法で、いわゆる擬似二成分混合液の濃度を測定することもできます。

- 2つの主な成分を含む混合液。その他の成分が低濃度で含まれることがありますが、全体の密度に与える影響は小さいため、それらの成分は無視できます。
- **例:** 通常、ソフトドリンクの主な成分は水と糖です。糖度(°Brix)を測定する場合、その他の材料は全て無視してかまいません。
- 複数の成分を含むが、1つの成分の量だけが異なる混合液。その他の全ての材料は一定量に保たれます。
- **例:** 点滴の製造では、ベースとなるいくつかの材料が処方箋に従って正確に計量されます。次の手順では、この混合液を水で希釈します。濃度は密度測定によって制御可能です。

校正

校正とは、得られた測定結果を標準基準値と比較することです。校正は、測定及び調整の質を検証するために実行されます。標準基準値は、例えば密度標準液の証明書によって得られます。

推奨: 認定済みの標準液を使用して、年に1~2回の校正を実行してください。

出荷前に校正

アントンパール社の製造センターから出荷される装置は全て、校正済みです。各装置には工場出荷時校正証明書が付いていますので、納品後直ちに測定を行え、精度と正確度の高い測定結果が得られます。

ISO 17025に準拠した校正

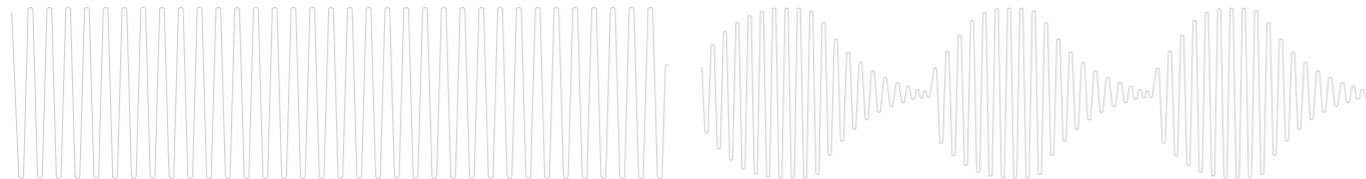
ISO 17025に準拠した校正は、国際単位系(SI)でトレーサブルであり、監査時には国際的に認知された信頼性の高い参考資料として役立ちます。

調整

調整では、正確に測定するため、及び体系的な測定エラーをなくすために、装置の定数を変更します。

明らかになった逸脱が許容範囲を超える場合は、校正後に調整を実行します。

調整では、密度計は標準の密度と測定された振動周期を使用して装置の定数を計算します。通常、調整には2種類の標準が必要です(乾燥した空気と脱ガスした直後の純水(例: 二段蒸留水)など)。

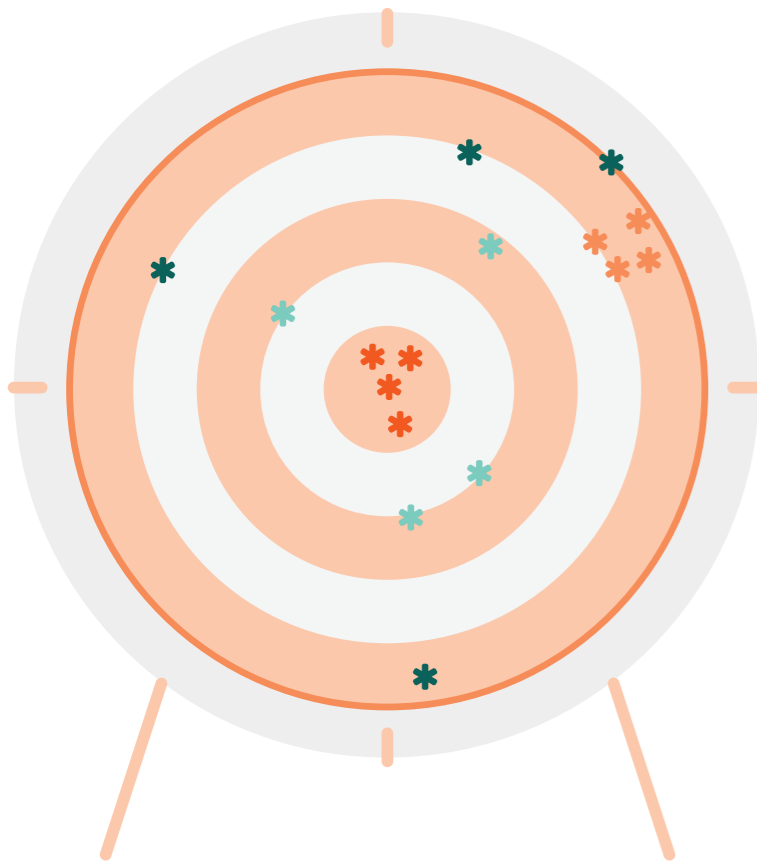


精度

正確度は、測定結果が質的に真の値にどれだけ近いかを表します。

これに対し、測定の不確かさは正確度の量的な尺度を示します。

「正確度」と「精度」による表現	
	✳️ 正確でなく精度も低い
	✳️ 正確だが精度は低い
	✳️ 正確ではないが精度は高い
	✳️ 正確で精度も高い



精度

精度は、特定の繰り返し条件において測定結果が互いにどれだけ近接しているかを質的に表します。精度は繰り返し条件または再現条件で求めます。

測定の不確かさ

測定の不確かさは、測定対象の真の値があると推定される範囲を示します。

測定の不確かさには、(測定装置から生じる)装置の不確かさ、校正基準の不確かさ、及び測定プロセス(サンプルの前処理、充填など)に起因する不確かさがあります。

標準不確かさは、JCGM 100:2008『測定における不確かさの表現のガイド』(GUM)に従って評価できます。

繰り返し精度

繰り返し精度は、同じ測定条件で同じ測定を繰り返し行った場合に得られる一連の結果が互いに一致する程度のことです。

理想的な条件下では測定結果の分散が最小限になります。

繰り返し精度に影響する条件としては以下のものがあります。

- 同じ測定手順
- 同じオペレータ
- 同じ測定装置を同じ条件で使用
- 同じ設置場所
- 短期間で繰り返す

繰り返し精度は繰り返し精度標準偏差で表されます。この標準偏差は、繰り返し条件下で実行された測定から計算します。

再現性

再現性は、同じ測定条件で同じ測定を行った場合に得られる結果が互いに一致する程度のことです。

このような条件下では測定結果の分散が最大になります。

再現性に影響する条件としては以下のものがあります。

- 測定原理
- 測定原理
- Operator
- 測定装置
- 参照基準
- 設置場所
- 使用条件
- Time

測定条件を変更した場合は、その変更を明記する必要があります。

再現性は再現性標準偏差で表されます。この標準偏差は、定義された再現性条件下で実行された測定から計算します。

測定エラー

測定エラーは、測定された量の値から参照用の量の値を減算した値です。

ランダム測定エラーと体系的測定エラーに区別できます。

ランダム測定エラー

ランダム測定エラーは測定エラーの構成要素であり、反復測定における予測できない変化を指します。

ランダム測定エラーをなくすには、測定回数を多くする必要があります。

このような測定の平均値が真の値に近づく傾向があります。

体系的測定エラー

体系的測定エラーは、繰り返し条件下で同じ測定を無数に行って得られる平均値から測定対象の真の値を減算した値です。

体系的測定エラーとその原因は、既知の場合も未知の場合もあります。既知の体系的測定エラーの場合は、補正を適用できます。

測定エラー:

- ✱ ランダム測定エラー
- ✱ 体系的測定エラー

分解能

分解能は差を識別できる能力、すなわち2つを区別できる能力のことです。分解能が高いということは、小さな差を識別できるということです。デジタルシステムにおいては、分解能は、取り出すことや見ることができるときの最小の増分またはステップを意味します。アナログシステムでは、確実に観察可能な最小のステップまたは差異を意味します。

分解能の高い装置ほど正確な結果が得られると思われることが多いのですが、これは間違いです。分解能が高くて正確度が高いとは限りません。

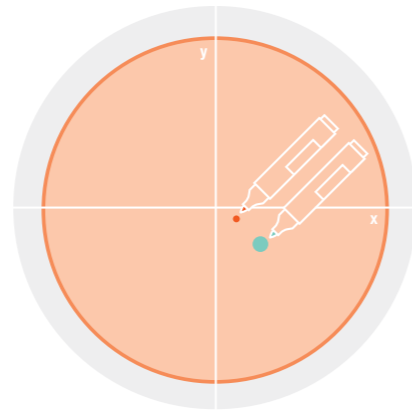
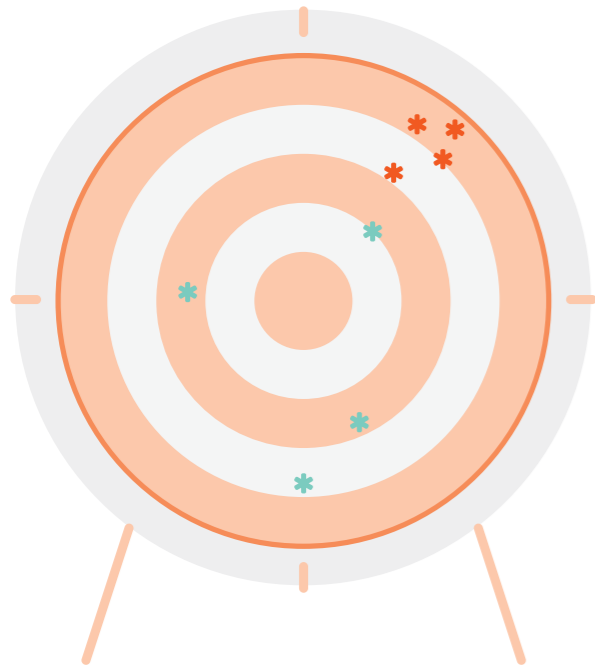
システムの正確度がその分解能を超えることはありません。

● 細かい分解能の例え

細かいマーカーを使用すると、小さなドットを描くことができます。

● 粗い分解能の例え

太いマーカーを使用すると、精細な図面を描くことはできません。



算術平均値

算術平均値 x_0 は、測定値の合計を測定回数 n で除算した値です。

$$x_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

x_0 _____ 平均値
 x_i _____ i 回目の測定での測定値
 n _____ 測定回数

平均値からは、測定結果の分散に関する情報が一切得られません。

例:

一連の密度測定から以下の結果が得られます。

算術平均値($n = 6$):
 $x_0 = 0.9982037 \text{ g/cm}^3$

$x_1 = 0.998203 \text{ g/cm}^3$
 $x_2 = 0.998203 \text{ g/cm}^3$
 $x_3 = 0.998204 \text{ g/cm}^3$
 $x_4 = 0.998203 \text{ g/cm}^3$
 $x_5 = 0.998204 \text{ g/cm}^3$
 $x_6 = 0.998205 \text{ g/cm}^3$

ヒント: Microsoft Excelでは、関数AVERAGE (number1, number2, ...)を使用できます。

実験標準偏差(SD)

実験標準偏差は、同じ測定対象の測定を n 回行った場合の結果のばらつきの大きさを表します。次の式で計算します。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2}$$

s _____ 実験標準偏差
 n _____ 測定回数
 x_i _____ i 回目の測定での測定値
 x_0 _____ 算術平均値

平均値はしばしば標準偏差を説明する場合に引き合いに出されます。平均値はデータの中心の位置を表し、標準偏差はデータのばらつきの大きさを表します。

算術平均値の項で取り上げた例を使用して実験標準偏差を計算すると次のようになります。

$x_0 = 0.9982037 \text{ g/cm}^3$
 $n = 6$

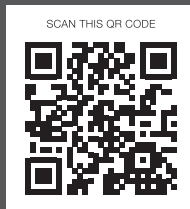
$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - 0.9982037)^2 + (x_2 - 0.9982037)^2 + \dots + (x_6 - 0.9982037)^2}{5}}$$

$s = 0.000001 \text{ g/cm}^3$

ヒント: Microsoft Excelでは、関数STDEV.S(number1,number2,...)を使用できます。

Good Density Measurement (優れた密度測定)に必要なこと は?

最初から最後まで(ラボで作業を開始する段階から機器を清掃する段階まで)の測定作業手順全体を理解していること。5つの基礎分野について熟練し、手順を間違えないこと。



WWW.ANTON-PAAR.COM/DENSITY