画像処理による表面張力の実時間測定法

Real-time Measurement of Interfacial Tension by Image Processing

正会員 坂本 博 康[†], 村尾 晶 弘^{†*}, 速水 良 晃^{††}

Hiroyasu Sakamoto[†], Akihiro Murao^{†*} and Yoshiteru Hayami^{††}

Abstract This paper describes a method for constructing a precision online real-time measuring system of the interfacial tension of fluids by analyzing images of the fluids' drop shape interface. The measurement is based on MMSE fitting of a solution curve of Young-Laplace ordinary differential equations onto an observed drop curve. The system showed higher accuracy and efficiency than previously reported ones because we have introduced in our system a new method of detecting drop shape with sub-pixel accuracy and a Levenberg-Marquardt-Morrison method of nonlinear optimization. In addition, we have proposed a new method of evaluating curve fitting error. Our method presents an effectual and precise means of analyzing time dependent phenomena in various fluids' interfaces through observing interfacial tension.

キーワード：表面張力，画像解析，Young-Laplace の微分方程式，Bulirsh-Stoer 法，最小 2 乗当てはめ，改訂 Marquardt 法。

1. ま え が き

表面張力は理学，工学，薬学など多くの分野，特に最近ではナノサイエンスと呼ばれる分野などで，非常に重要な性質である．液体の表面張力や界面張力の測定には種々の方法があるが¹⁾，それらは測定の原理から主に次の 2 つに大別される：液体に対する固体のぬれを利用するもの（代表例：毛管上昇法，吊り板法，液容法），表面の曲率の変化を利用するもの（静滴法，懸滴法，スピニング・ドロップ法）．これらの方法の概要と特徴を表 1 にまとめる．

このうち懸滴法と静滴法は，高分子化合物等の高粘性物質や極低表面張力の物質など測定対象が多様であり，温度や圧力などの測定条件の適用範囲も幅広いなど，多数の優れた特徴を持つ有用な方法である．さらにこの方法は，液滴とその支持物体間における接触角の影響など，原理的に絶対精度を低下させる原因が無いので，他の方法に比べ，絶対値としての測定値の信頼性を高めることができる．

この方法では，液滴の特定の 2 ヶ所における長さの測定値から表面張力を計算するための Misak の近似式¹⁾が考案

表 1 表面張力の各種の測定法
Summary of interfacial tension measurement methods¹⁾

方法	概要（直接の測定対象）	特徴
毛管上昇法	液体中に立てた毛管内を液体が上昇する高さ	中精度，時間変化，多量試料，補正必要，接触角の影響
吊り板法	吊り下げた板が液面に接触する際の重量の増加	簡便，高精度，時間変化，多量試料，接触角の影響
液容法	液滴を垂らして静かに落下させたときの容積や重量	簡便，中精度，補正必要，時間変化不可
静滴法	平面に静置した液滴や気泡の形状	中/高精度，時間変化，少量試料，広適用範囲
懸滴法	吊り下げた（浮いた）液滴や気泡の形状	同上
スピニング・ドロップ法	液体を満たした回転する円筒中の液滴や気泡の形状	大規模装置，極低 γ 物質，少量試料

されており，この近似式に基づいて画像処理を行う比較的簡便な装置が従来から実用化されている*．懸滴法・静滴法では近年，Neumann らのグループを中心に，液滴の曲面を表す Young-Laplace (YL) 微分方程式の解の曲線を，観測形状に最小平均 2 乗誤差 (MMSE) で当てはめて計測する方法が研究された^{2)~6)}．曲線当てはめ法では多数のデータ点を利用するため，上の近似式による方法に比べて高い精度を達成でき，数種の装置も製品化されている**．以上の方法と最近の製品は，文献⁷⁾にまとめられている．

上の曲線当てはめ法は，最近の高度化した画像機器と処理法を利用すれば，比較的安価で簡便な装置により一層優れた性能を達成することも可能になってきた．しかし，国

1999 年，映像情報メディア学会冬季大会で発表

2002 年 1 月 28 日受付，2002 年 6 月 3 日再受付，2002 年 7 月 11 日採録

†九州芸術工科大学

(〒815-8540 福岡市南区塩原 4-9-1, TEL.092-553-4506)

††筑紫女学園短期大学

(〒818-0192 太宰府市石坂 2-12-1)

*西日本電信電話 (株)

†Kyushu University of Design

(4-9-1 Shiobaru, Minamiku, Fukuoka-shi 815-8540, Japan)

††Chikushi Jogakuen Junior College

(2-12-1 Ishizaka, Dazaifu-shi 818-0192, Japan)

*Nippon Telegraph & Telephone West Co.

* <http://www.face-kyowa.co.jp/>, <http://www.firsttenangstroms.com/asserts/pdfdocs/STPPaper.pdf>.

** <http://www.ksvinc.com/surface.tension.htm>,
<http://www.sintech-berlin.de/index2.htm>.

内における曲線当てはめによる測定法の研究は、著者らのもの⁸⁾⁹⁾ 以外には見られない。

本論文では、顕微鏡付き計測用テレビカメラから懸滴の画像をオンラインで取込み、曲線当てはめ法に基づき、従来より高精度かつ高速に実時間で表面張力を測定する方法について述べ、実際に構成した測定システムによりその有効性を示す。本研究では、これまで以上の性能と高い操作性を実現するために、測定システムをMicrosoft社のWindows上に実装し、次の3点を改良する。

(i) 観測画像からの液滴形状の検出において、ノイズの影響をできるだけ減らして、エッジ位置のサブピクセル精度を得る方法を提案する。(ii) YL微分方程式の解の点と観測画像との間で当てはめ誤差を評価するとき、(i)で得た各位置データのノイズの影響を減らすと共に計算を高速化するために、複数のエッジ位置の補間線分を利用する手法を提案する。(iii) YL方程式のパラメータを修正する非線形最適化には、改訂マルカート法(LMM法)を導入する。これは周知のLevenberg-Marquardt法(LM法)に対するMorrisonによる改良版である。

LM法は、収束速度と安定性に関して現在の最良の方法の一つといわれ¹⁰⁾、最近、Matlab, gnuplot, Maple, SPSSなど著名なソフトウェアの部品として採用されている*。LMM法では、より高度な数値的安定化が図られる。文献³⁾はLM法の導入を試みているが、実現していない。表面張力の測定のために従来から利用された最適化法には、Newton-Raphson法やそのいろいろな変形^{2)~4)6)}があるが、これらは2次微分係数までを必要とするので、計算量がLM法(1次微分まで)より一般に大きい。

一方、従来法の液滴のエッジ形状には、輝度変化の中央値のサブピクセル位置を用いるものが多い^{3)~5)}。この位置は、エッジ近傍のノイズや光源の明るさなどに直接影響を受ける。改良点(i)はその影響を抑えるために、最尤推定値としてのサブピクセル位置(“エッジ点”と呼ぶ)を求める。

改良点(ii)では、YL方程式の解の点周りで複数のエッジ点を直線でMMSE近似・補間して、各点のノイズを相殺する効果を得る。同時に、エッジ点ではなく、この補間線分への当てはめ誤差の評価により、計算量を削減する。

以上の改良により、本方法は従来の測定法より高い精度を効率良く達成している。

以下、2.では測定法の原理を述べ、3.では本測定法全体の概要を説明する。4.では、本研究で新たに提案するエッジ点のサブピクセル精度検出法と当てはめ誤差の測定法などの画像処理法について述べる。5.では、実際に構成した測定システムの特長や精度を示す。

2. 測定 の 原 理

ここでは界面を表す微分方程式、そのBulirsh-Stoer解

法、およびLMM非線形最適化法について述べる。

2.1 Young-Laplace (YL) の微分方程式

力学的に平衡状態にある2種類の均質な流体の境界面は、次のYL微分方程式により表される。

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P. \quad (1)$$

ここで、 γ は表面張力、 R_1, R_2 は曲面の主曲率半径、 ΔP は曲面の両側の圧力差である。液滴に重力だけが作用する場合、その形状は鉛直(z)軸廻りに回転対称となり、 $\Delta P = \Delta P_0 - (\Delta \rho)gz$ となる。ここで ΔP_0 は基準水平面での圧力差、 $\Delta \rho$ は2流体間の密度差、 g は重力加速度である。この場合、鉛直軸を含む断面を表す図1で、

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi(s)}{ds}, \quad \frac{1}{R_2} = \frac{\sin \phi(s)}{x(s)}. \quad (2)$$

が成立する。ここで、 $\phi(s)$ は断面の法線と鉛直線がなす角度、 s は液滴の最下点(頂点)から図の曲線に添う長さである。頂点($s=0$)では2つの主曲率が一致するので、それを b とおく。 ΔP_0 の基準面を頂点とすれば、式(1)から $\Delta P_0 = 2b\gamma$ である。以上から、 $c = (\Delta \rho)g/\gamma$ とおけば、式(1)は次のYL連立微分方程式となる。

$$\frac{d\phi(s)}{ds} = 2b + cz(s) - \frac{\sin \phi(s)}{x(s)}, \quad (3)$$

$$\frac{dx(s)}{ds} = \cos \phi(s), \quad (4)$$

$$\frac{dz(s)}{ds} = \sin \phi(s). \quad (5)$$

上式の $s=0$ での境界条件は次式で与えられる。

$$x(0) = z(0) = \phi(0) = 0, \quad \left. \frac{\phi(s)}{ds} \right|_{s=0} = b.$$

付録Aには、LMM法におけるJacobi行列の要素を求めるための連立微分方程式を示す。

以上の微分方程式は、次節の方法により数値積分される。

図1 鉛直軸について対称な液面の境界の例とその座標系。
An example of axisymmetric fluid interface and its coordinate system.

* <http://www.cybernet.co.jp/matlab/product/general/>,
<http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/gnuplot-12.html>, 他.

2.2 Bulirsh-Stoer (BS) 法

常微分方程式のBS解法は、方程式に含まれる関数が滑らかであり、積分区間内に特異点を持たないという条件を満たすとき、既存の方法の中で最良とされる¹⁰⁾。上の微分方程式はこの条件を満たす。

BS法では、数値積分における刻み幅をRichardson補外によって0へ補外して高精度の積分値を推定し、収束の高速化が図られる。その際、刻み幅を細分する過程に修正中点法を用い、有理関数による補外を適用することにより、一層の精度向上と高速化が実現される。

BS法は文献³⁾において既に利用されている。

2.3 曲線当てはめ法

曲線当てはめは次のように実行される。パラメータ b, c の値を用いてYL微分方程式をBS法で解き、図1の右半分に対応する適当な個数の解を得る。この解の点とそれを左側へ対称に折り返した点の全体を (x_0, z_0) だけ平行移動し（これらの点を“合成点”と呼ぶ）、図1のような観測形状へ当てはめる。当てはめ誤差の評価法については後述する。その当てはめ誤差に基づき、パラメータ $[b, c, x_0, z_0]$ をLMM法で繰り返し修正して、合成点（曲線）のMMSE当てはめを収束させる。

本システムの当てはめで用いるパラメータは上の4個とし、文献³⁾⁶⁾の座標軸の回転角を用いない。その理由は、計測装置の光学系では鉛直方向の高精度な校正は比較的容易であり、しかも液滴形状の左右非対称性は、通常その支持部分における表面の濡れ方の不均一性から生じるので、それを改善せずに座標軸回転を導入することは合理性に欠ける、という結論による¹¹⁾。

2.4 LM法とLMM法

LM法はNewton-Gauss法と最急降下法の間中の性質をとるように調整可能な、エレガントで標準的な最適化法として知られている¹⁰⁾。LM法は次のような方法である。

k 次元パラメータ $\mathbf{p}$ の実関数 $e_i(\mathbf{p})$, ($i = 1, 2, \dots, l > k$) の2乗和 $E(\mathbf{p}) = \sum e_i^2(\mathbf{p})$ に関する最小化問題を考え、その $l \times k$ のJacobi行列を $\mathbf{J}$ とする。LM法では、 $\mathbf{p}$ の初期値を $\mathbf{p}_0$ 、 $e_i(\mathbf{p})$ の縦ベクトルを $\mathbf{e}(\mathbf{p})$ として、反復回数 $n(= 0, 1, \dots)$ における修正ベクトル $\Delta \mathbf{p}_n$ を、

$$[\mathbf{J}_n^T \mathbf{J}_n + \lambda_n^2 \mathbf{I}] \Delta \mathbf{p}_n = -\mathbf{J}_n^T \mathbf{e}(\mathbf{p}_n), \quad (6)$$

から求め、修正パラメータ $\mathbf{p}_{n+1} = \mathbf{p}_n + \Delta \mathbf{p}_n$ を得る。ここで、 $\mathbf{I}$ は $k \times k$ 単位行列、 $\lambda_n (\geq 0)$ はマルカート数と呼ばれ、反復毎に適応的に調整されて収束の高速化と安定化を図るためのスカラー量である。

LMM法では、式(6)と等価な次式を用いる。

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_n \\ \lambda_n \mathbf{I} \end{bmatrix} \Delta \mathbf{p}_n = - \begin{bmatrix} \mathbf{e}(\mathbf{p}_n) \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}. \quad (7)$$

この左辺の行列を上三角化するHouseholder直交変換の行列を求め、それを上式の両辺に左側から掛けて $\Delta \mathbf{p}_n$ を計算すれば、LM法以上の安定性が得られる。

LM法、LMM法の両者における λ_n の標準的調整法では、 λ_0 を初期の行列 $\mathbf{J}_0$ のノルムとおき、反復 n での $E(\mathbf{p}_n)$ の増加、減少に対してそれぞれ、 λ_n を増加、減少する。

3. 測定システムの概要

本システムの構成を図2に示す。懸滴(PD)は恒温水槽(W)内の石英セル(C)の中に置いた注射器の孔(P)から押し出され、ガラス棒の先端に形成される。光源(L)で照らされた液滴は顕微鏡(M)を通してビデオカメラ(V)で撮影され、計算機(PC)へ入力される。

以下では、Windows上のGUIや操作上の事項を中心として、測定システムの概要を説明する。

3.1 測定用画面

図3は、空気中のテトラデカン($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$)滴の測定画面を示す。画面左上の液滴の横向き画像は、キャプチャ動作とは無関係に入力画像のオーバーレイ表示を行う。

画面中央上部のダイアログ内のテキストボックスには密度差 $\Delta \rho [\text{kg}/\text{m}^3]$ 、画像の縦横スケール係数 $[\text{mm}/\text{pixel}]$ 、観測の最大継続時間 $[\text{hours}]$ と画像取込みの最小時間間隔 $[\text{s}]$ を示す。その下のエディットボックスには、次の量の現在値が表示され、変更(編集)可能である：観測時間間隔 $[\text{s}]$ 、画面左下の表面張力のグラフにおける縦軸 $[\text{milli-N}/\text{m}]$ の上限・下限・グリッド間隔、同じく横軸の左右端の時刻 $[\text{min}]$ (基準は測定開始時刻)。

以上のダイアログ内の数値については、初期設定用データファイルの読み込み機能を備えるとともに、実行中のエディットボックスの設定変更とシステム動作の変更を常時可能にして、操作性を高めている。

画面右側は取込み画像の差分画像を表し、それに加えて、液滴のエッジの画素位置、エッジの解析対象となる部分の始点と終点(横線との交差点、マウスで指定される)や頂点などの特徴点、当てはめ収束後の合成点が表示される。

画面左下のグラフは表面張力の測定値を示し、時間経過により右端へ達した時に右端時刻を自動増加する機能(on/off可)や、ダイアログ内のデータ書換に従って、グラフの任意部分を表示する機能を持つ。

表面張力の測定結果はグラフに表示されるとともに、他

図2 測定システムの構成。
Construction of the measurement system.

図 3 測定システムの画面。
Display window of the measurement system.

のデータと一緒にディスクファイルへ順次記録される。

後述のハードウェア構成により、画像 1 枚のキャプチャから計算と表示まで、現在約 110[ms] の処理時間が必要である。バッファリングされた測定データのファイル書き込み時間を加えた処理時間は約 150[ms] となる。実際は、さらに Windows のタイマ関数の低い精度などの余裕をみて、当面の最小測定時間間隔を 0.3[s] とした。

3.2 縦横のスケール係数

液滴の画像の縦・横スケール係数は測定値の絶対精度に直接影響を与える重要な要素であるので、図 4 のガラス製正方格子（間隔 0.1[mm]）を液滴の観測位置に置いた画像から別のプログラムによりオフラインで計算される。この画像から縦または横方向の格子線の領域だけを抽出し、線と直角方向の画素の濃度変化を正規確率密度関数のヒストグラムと見なす。その平均値の最尤推定値を、4.2 と同様に、サブピクセルの精度で求めた格子線の中心位置とする。隣り合う中心の間隔を画像全体で平均し、縦および横方向のスケール係数を求めている。

図 4 スケール係数校正用の 0.1mm 正方格子
A 0.1mm square grid for scale factor calibration.

3.3 ハードウェアとソフトウェアの構成

作成したシステムのハードウェアは、Pentium III CPU（クロック 750MHz）を持つ DOS/V 互換機であり、640×480 画素のイメージキャプチャ用ボードに Canopus 社製の Power Capture Pro を使用している。ソフトウェアは同社製の無償開発キットを参考にして、Visual C++、および Windows API¹²⁾を用いて開発した。本システムの測定時間間隔発生には、API のタイマー機能を利用した。その精度は低いですが、本測定では支障ない程度である。

4. 測定システムの画像処理

ここでは、測定システムの高精度化と高速化を実現するための画像処理法について述べる。

以下の説明のために、図 5 には、観測画像から求めたエッジ点の系列（実線）を始め、次のものを図示する：曲線当てはめの実行以前における最も初期のパラメータ b, c の推定値による合成点 (o)，曲線当てはめが収束した後の合成点 (+)，最初期パラメータの推定に使用される液滴の赤道面の直径 ($2s$)，などの各部分の長さ。曲線当てはめに使用する合成点の個数は、LMM 法の計算量や観測曲線の形状を勘案し、図のように 33 個としている。

4.1 処理の流れ

Windows システムから通知される画像キャプチャ終了メッセージの後に続く処理の流れを以下に説明する。

- 画像バッファから濃淡画像データに変換して読み込む。
- 差分画像の生成、エッジ画素の抽出と画面表示を行う。
- サブピクセル精度のエッジ点を 4.2 のように計算する。
- 最初の画像でなければ、(h) へ飛ぶ。

図5 観測液滴のエッジ(—)と各部の長さ, および最初期パラメータによる合成点(o)と収束後の合成点(+)

Edge line (—) of an observed drop with some dimensions. Synthesized points by the most initially estimated parameters(o) and by converged parameters(+).

(e) 最初の画像なら, 液滴の伸長度 p を図5の中の長さを
用いて $p = r/s - 1$ と表し, 頂点の曲率の最も初期の推定
値を $b = \{r(1 - p/2)\}^{-1}$ で求める。また, $t/(2s)$ の値を
Misakの近似式¹⁾に適用して, c の最初期値を推定する。

(f) 上の b, c の推定値と $x_0 = z_0 = 0$ を最初期値とした曲
線(図5の合成点 o)を反復0回目として, LMM法によ
りMMSE当てはめの収束曲線(図5の+)を求める。ただ
し, 1回目の反復の前に, 合成点 o の両端点それぞれ観
測エッジの両端点から全長の1%だけ短い位置に来るよ
うに, BS法の積分間隔を調節しておく。

(g) 前段(f)の収束パラメータを中心に, 表面張力, 曲
率半径, x_0, z_0 についてそれぞれ $\pm 0.1[\text{mN/m}]$, $\pm 2[\mu\text{m}]$,
 $\pm 2[\mu\text{m}]$, $\pm 2[\mu\text{m}]$ の範囲の1様乱数を加えたものを初期値
として, 最大で1000回のLMM法により当てはめ誤差を求
める。その最小値を大域的最小解とみなし, そのパラメー
タを次の画像の初期値として採用する。(j)へ飛ぶ。

(h) 前回の画像の測定結果を初期値としたLMM反復法に
よって表面張力などのパラメータを求め, 結果をファイル
へ追記し画面へグラフ表示する。

(i) 次の画像取込みまでに時間的な余裕があれば, (h)で
得たパラメータを中心に, (g)の処理を可能な回数だけ実
行して, 局所最小解への収束を回避する。

(j) 次の画像取込み終了やオペレータの操作まで待機する。

以上の処理の流れを図6に示す。本システムでは, 最初
の画像に対する(e)~(g)の処理と, それ以降の処理の
間にオペレータの操作が入るので, ある程度長い時間をかけ
て大域的最小解を検索できる。

4.2 エッジ点の位置のサブピクセル精度検出

測定精度を上げるには, エッジ点を精密に検出する必要
がある。従来法^{3)~5)}では濃度変動範囲の中央値のサブピク
セル位置を検出しており, 画像の平均明度やノイズなどの

図6 画像処理の流れ図。
Flow chart of image processing.

影響から直接に測定位置の誤差を生じやすかった。

本システムでは上の影響をなるべく避けるため, 次のよ
うな最尤推定値として液滴のエッジ点のサブピクセル位置
を検出する。

Sobel演算子は1次差分とノイズ平均化の両作用を持つ
ので, ノイズを抑えたエッジ検出に有利である。そこで, 縦
と横方向のSobel演算結果の絶対値を加算して, 図3の画
面右側の差分画像を作る。その「尾根線」を追跡して, エッ
ジのチェイン符号の系列を求める。この系列の接線勾配を
45度と比べ, エッジの方向をエッジ画素毎に縦と横に分
ける。エッジ方向と直角に差分画像の画素値を並べたもの
を, ガウス確率密度関数のヒストグラムとみなす。その平
均値の最尤推定値を求め, エッジに直角な方向に関する界
面(エッジ点)のサブピクセル位置とする。エッジに平行
な方向に関するエッジ点の位置は画素の中心位置とする。

この方法により, 図5ではエッジ点の倍精度浮動小数点
座標の系列が約1100個求められている。

4.3 曲線当てはめ誤差の評価法

従来の当てはめ誤差の評価法では, 次の2つの欠点があ
った。まず, 観測画像上で適当な個数だけ選んだエッジ
点について, 各エッジ点の位置と合成点の位置との差を当
てはめ誤差として評価するため, YL方程式の解(合成点)
を各観測エッジ点毎に最も接近した位置へ収束させる必要
が生じ, それに大きな演算量を要した(文献³⁾の式17)。第
2に, 個々のエッジ点は観測ノイズを含むので, 当てはめ
の誤差評価も直接そのノイズに左右されていた。

上の欠点を同時に解決するために, ここでは図7のよう

な当てはめ誤差の評価法を提案する。この図は、図5の原点から右へ5番目の合成点の近傍を拡大表示している。図の実線は、収束前の合成点(■)に最も近いエッジ点(●)を中心に、7個のエッジ点(o)に対してMMSE当てはめを行った補間線分である。点oの直径は図上で約0.7[μm]に相当する。図から、各エッジ点はノイズを含むが、補間線分はそのノイズを平滑化できることが分かる。点■からφ方向(破線)に補間線分へ下した点(□)までを測ったx,z座標により、当てはめ誤差(図では約(3.1, 2.0)[μm])を評価する。

本システムでは、最初に取り込む画像以外では、1つ前の当てはめ結果を初期値とするので、点■とその収束位置の点(+)は通常かなり近い。収束の過程で、点□が前の補間線分の上にある間は同じ線分を用い、万が一補間線分から外れた場合は、補間線分を求め直している。この線分の式は、その中央のエッジ点における|φ|の値が45度より小さいか大きいかによって、それぞれ $z = fx + h$, $x = fz + h$ のように切り替える。ここで、f, hはMMSE近似係数である。

点■の座標を (x_{yl}, z_{yl}) とおけば、横方向の補間線分に対する当てはめ誤差の評価値 (e_x, e_z) は次式となる。

$$e_x = -\frac{z_{yl} - fx_{yl} - h}{f \sin \phi + \cos \phi} \sin \phi, \quad (8)$$

$$e_z = \frac{z_{yl} - fx_{yl} - h}{f \sin \phi + \cos \phi} \cos \phi. \quad (9)$$

縦方向の補間線分に対する誤差評価は次式となる。

図7 図5の頂点から右へ5番目の収束点の近傍。収束前の合成点(■), 観測エッジ点(o)と■への最近傍エッジ点(●), ●の前後7エッジ点のMMSE直線補間(実線)。収束後の合成点(+)と合成点間を結ぶ直線(点線)。当てはめ誤差は■点から実線上へφ方向(破線)に下した足(□)までのx,z座標。

Neighbor of the 5-th synthesized point from the apex to the right in Fig.5. Synthesized point before convergence(■). Observed edge points(o) with the closest edge point(●) to ■, with MMSE interpolated line of the seven points(real line). Converged synthesized point(+) with line to the next(dotted line). Fitting error is measured as x,z coordinates from ■ to the point(□) on the real line that is in the direction of φ (broken line).

$$e_x = \frac{x_{yl} - fz_{yl} - h}{f \cos \phi + \sin \phi} \sin \phi, \quad (10)$$

$$e_z = -\frac{x_{yl} - fz_{yl} - h}{f \cos \phi + \sin \phi} \cos \phi. \quad (11)$$

この誤差評価に対するLMM法のJacobi行列は、上式と付録Aの微分方程式の解から容易に求められる。

5. テトラデカン滴の測定結果と測定精度

まず5.1では、固定された画像を用いて、画像取込みノイズの影響などを評価する。次に、5.2における実際の測定結果を基に、5.3で本システムの測定精度を示す。

なお、理論上は空気中において平衡状態にある $C_{14}H_{30}$ の表面張力の時間変化は無いといわれている。

5.1 固定画像からの繰返し測定

実際の液滴の性質が時間変動する影響を除き、画像取込みに伴うノイズの影響、および多数の局所最小解の間を解が振動的に移動する影響を調べるために、液滴の形状を紙に印刷して固定画像を作り、これを4000回繰返し撮り込んで測定した。表面張力の測定結果のグラフとヒストグラムを図8に示す。この平均値は23.040[mN/m]、標準偏差は0.0043[mN/m] (平均値の0.019%)である。ただし、スケーリング係数が不正確なので、上の平均値は絶対値としては正しくない。曲率半径の方も、表面張力と同様の分布を示す。

5.2 実際の測定の例

実際の液滴を直接に測定したときの画面と表面張力のグラフは、すでに図3に示されている。これは、設定温度30.00[°C]でテトラデカン液滴を生成した直後から60分間の様子を示しており、最初の約15分間は、液滴の上側のガラス棒表面における液体の濡れの状態(液の分子配列)が

図8 (a) 固定画像を4000回キャプチャしたときの表面張力のグラフ。横軸：観測回数、縦軸：γ[mN/m]。 (b) 表面張力のヒストグラム。横軸：γ-23[mN/m]、縦軸：頻度。 (a) A fixed image printed on a paper sheet is captured and measured for 4000 times. Ordinate : γ[mN/m], Abscissa : count. (b) Histogram of the interfacial tension γ-23[mN/m].

表 2 従来の曲線当てはめ法の測定精度.
Accuracy of conventional curve fitting methods.

No.	文献	精度 [mN/m]	備考
1	ksvinc	±0.05	脚注**その1
2	sintech	±0.1	脚注**その2
3	文献 ³⁾	±0.05	5%信頼区間の値
4	文献 ⁴⁾	±0.1	
5	文献 ⁵⁾	±0.06~0.24	当てはめ誤差0.1~0.4画素の換算値
6	文献 ⁶⁾	±0.3	

安定化するまでの過渡期である。

その後の45分間(0.3秒間隔で約9000回)の測定値から、 γ の平均値と標準偏差はそれぞれ25.789[mN/m], 0.0048[mN/m], R ではそれぞれ1.2327[mm], 0.047[μ m], 当てはめ誤差では同じく0.1536[μ m], 0.0038[μ m]の値を得た。この標準偏差の結果は前節の値と概ね一致する。

なお、グラフ上のスパイク状変動の原因としては、併設している実験装置からの電氣的ノイズや建物の振動などと共に、時間間隔0.3[s]での測定中は4.1の(f)を実行する時間的余裕がないため、大域的最適解から離れた局所最小解へ一時的に収束することにも起因すると考えられる。

5.3 測定の精度と速度

図8(b)を正規分布と見なし、測定精度をその1%信頼区間の点(2.576×標準偏差)とすれば、5.1と5.2の標準偏差の値から、本システムの表面張力の測定精度は±0.012[mN/m]となる(5%信頼区間なら0.0094)。1.に示した従来の曲線当てはめ法の精度を表2に示す。ただし、文献²⁾には測定精度の記載がない。本方法の精度は従来の方法のいずれよりも高いことがわかる。

この精度向上は、4.2のサブピクセル検出および図7の補間線分における誤差平均化の効果によると思われる。実際、この図でエッジ点が補間線分から0.7[μ m]($\circ$ の直径)程度外れるとすれば、この値と上記の当てはめ誤差の比0.7/0.15は、表2のNo.3の精度と本方法の精度の比0.05/0.012は大まかに一致する。

しかし、上の測定精度の値は計測用カメラ以降の処理だけを対象としている。実際の測定結果は、特に液滴の照明光の光量やその回折現象の強度、液滴を支持する器材の設定(特に洗浄の良さ)、および光学(レンズ)系の特性などの影響により、上の精度以上に大きく変化する。したがって、絶対値として正確な測定を行うためには、これらの影響への十分な注意が必須である。

実際、テトラデカンの γ と温度 θ [°C]の関係式¹³⁾¹⁴⁾

$$\gamma = 28.30 - 0.08688 \theta \quad (12)$$

によれば、30.00[°C]における γ は25.694[mN/m]であり、5.2の結果との差は0.095[mN/m]となる。式(12)は1955年の毛管上昇法による測定結果に基づいており、その絶対精度は±0.10[mN/m]とされている¹⁴⁾。近似式(12)と比較すれば、接触角の影響を受けない本方法を用いて、上記の照明光と光学系に注意を払う測定の方が高い絶対精度を

持っていると期待できる(表1参照)。

次に、測定速度について述べる。本システムの測定速度は、計測データをディスク保存しないとき約0.11[s]である(3.1節)。表2のNo.1では測定速度1[s], No.2では0.2[s]である。表2中のNo.3以降は、年代的に比較の対象とならない。高い精度を得るには、微分方程式の解法と非線形最適化法の両方でも大きい演算量を必要とするので、本システムの演算効率の高さが理解できる。

本システムによる実際の測定においては、その高速性を生かして、多数の測定結果の平均値をとれば、誤差をさらに小さくできる。一方、観測時間間隔を下限(現在0.3[s])よりある程度大きく設定しておき、次の画像取り込み終了までの間隙に4.1(i)の処理を実行し、大域的最小解への収束を保証できるように運用することも重要である。

6. む す び

計測用テレビカメラを用いた曲線当てはめによる実時間表面張力測定システムの構成法について述べ、実際に作成したシステムにより、その有効性を明らかにした。サブピクセル精度の輪郭形状抽出法や、近似補間線分を用いた新しい当てはめ誤差評価法を提案することにより、当てはめ誤差が約0.17[μ m]以下の曲線当てはめと、表面張力の測定精度が±0.012[mN/m]という、従来より優れた性能を効率良く実現できた。図3に示した実験では、NTSC規格の計測用カメラの1画素は約7.8[μ m]に相当するので、上の当てはめ誤差の値は、このカメラの限界に近いと思われる。

今後の課題として、LMM法を改良して、大域的な最適解を効率的に求める方法や、局所最適解へ収束する可能性を極力減らす方法を検討することが必要である。また、最近の性能向上が目覚ましいメガピクセルカメラを用いれば、さらに精度の高い計測システムの構成が可能である。

【文 献】

- 1) 日本化学会(編):“コロイド科学IV コロイド科学実験”, pp.131-157, 東京化学同人(1996)
- 2) Y.Rutenberg, L.Boruvka and A.W.Neumann:“Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces,” J. Colloid and Interface Science, **93**, 1, pp.169-183(1982)
- 3) S.Lahooti, O.I.D.Rio, A.W.Neumann and P.Cheng: “Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA),” Applied Surface Thermodynamics, pp.441-507, Marcel Dekker(1996)
- 4) S.-Y.Lin, L.-J.Chen, J.-W.Xyu and W.-J.Wang:“An Examination on the Accuracy of Interfacial Tension Measurement from Pendant Drop Profiles,” Langmuir, **11**, 10, pp.4159-4166(Oct. 1995)
- 5) F.K.Hansen:“Surface Tension by Image Analysis: Fast and Automatic Measurements of Pendant and Sessile Drops and Bubbles,” J. Colloid Interface Science, **160**, pp.209-217(1993)
- 6) J.W.Jennings,Jr. and N.R.Pallas:“An Efficient Method for the Determination of Interfacial Tensions from Drop Profiles,” Langmuir, **4**, 4, pp.959-967(1988)
- 7) D.B.Thiessen and K.F.Man:“Surface Tension Measurement,” CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC (1999)
- 8) 坂本博康, 村尾晶弘, 速水良晃:“画像処理による液面の表面張力の測定”, 1999映像学冬大, no.3-1, p.58(Dec.1999)
- 9) 速水良晃, 坂本博康:“オンラインリアルタイムでの界面張力測定”, 第54回コロイドおよび界面化学討論会, no.P111, p.297(Sept. 2001)
- 10) W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky and W.T.Vetterling:

- "Numerical Recipes in C," Cambridge University Press(1988)
- 11) Y. Hayami, "The Influence of Asymmetry in Drop Shape on an Interfacial Tension Measurement," Colloid & Polymer Sci., **274**, 7, pp.643-647(1996)
 - 12) R.J.Simon, M.Gouker and B.C.Barnes 著, スリーエーシステムズ 訳: Windows95 API バイブル1 Win32 編, 翔泳社(1996)
 - 13) 日本化学会 編: 化学便覧 改訂4版, 丸善(1993)
 - 14) J.J.Jasper, "The Surface Tension of Pure Liquid Compounds," J. Phys. Chem. Ref. Data, **1**, 4, pp.841-1010(1972)

〈付 録〉

A. Jacobi 行列の計算に用いる微分方程式

式(3)-(5)を b, c で偏微分すれば, 次式を得る.

$$\begin{aligned}\frac{d}{ds} \frac{\partial \phi}{\partial b} &= 2 + c \frac{\partial z}{\partial b} - \frac{\cos \phi}{x} \frac{\partial \phi}{\partial b} + \frac{\sin \phi}{x^2} \frac{\partial x}{\partial b}, \\ \frac{d}{ds} \frac{\partial x}{\partial b} &= -\sin \phi \frac{\partial x}{\partial b}, \\ \frac{d}{ds} \frac{\partial z}{\partial b} &= \cos \phi \frac{\partial \phi}{\partial b}, \\ \frac{d}{ds} \frac{\partial \phi}{\partial c} &= z + c \frac{\partial z}{\partial c} - \frac{\cos \phi}{x} \frac{\partial \phi}{\partial c} + \frac{\sin \phi}{x^2} \frac{\partial x}{\partial c}, \\ \frac{d}{ds} \frac{\partial x}{\partial c} &= -\sin \phi \frac{\partial x}{\partial c}, \\ \frac{d}{ds} \frac{\partial z}{\partial c} &= \cos \phi \frac{\partial \phi}{\partial c}.\end{aligned}$$

ここで, $\partial \phi / \partial b, \partial x / \partial b, \partial z / \partial b, \partial \phi / \partial c, \partial x / \partial c, \partial z / \partial c$ の全部について, $s = 0$ の境界条件は 0 である.

さかもと ひろふみ
坂本 博康 1975年, 九州工業大学工学部電子工学科卒業. 1977年, 同大学大学院修士課程修了. 同年同大学電子助手. 1986年, 九州芸術工科大学勤務, 現在助教. 博士(工学). 信号のデジタル化や変換, コンピュータビジョン, 画像計測などの研究に従事. 正会員.

むらお あきひろ
村尾 晶弘 1998年, 九州芸術工科大学画像設計学科卒業. 2000年, 同大学院博士前期課程修了. 同年NTT西日本勤務. 在学中, 表面張力の測定法の研究に従事.

はやみ よしてる
速水 良晃 1976年, 佐賀大学理工学部工業化学科卒業. 1981年, 九州大学大学院理学研究科博士後期課程修了. 同年筑紫女学園短大講師勤務, 教授. 理学博士. 流体界面領域の構造や吸着膜の相変化の研究に従事.