



混合度評価と質量基準粒子濃度

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 渡辺, 治夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/740

混合度評価と質量基準粒子濃度

渡 辺 治 夫

Effect of Particle Mass-Concentration on Evaluating Mixedness

Haruo WATANABE

Abstract

In evaluating the quality of a binary particle-mixture various mixedness indices including the theoretical variance of samples are widely employed. The theoretical variance can be easily obtained when the number-proportion of particles to be mixed is previously given. However, the theoretical variance based on the particle mass-concentration in samples is difficult to obtain and it cannot be treated in the same manner as the number-proportion, especially when the particles are composed with different size or weight each other. In this paper, the relations of the theoretical variances between number-proportion and mass-concentration are investigated in order to evaluate the randomness of particle-distribution in a mixture by comparing the observed variance with the theoretical variance. In addition, the method for estimating the theoretical variance of samples by a stratified sampling and the mixedness by the analysis of variance ratio are given in case that the theoretical variance is not known beforehand.

緒 言

固体粒子の混合は着目成分粒子が他成分粒子の間に入りこんでいく現象である。良い混合とは混合物中に着目および非着目成分粒子がランダムに分布していて、これからランダムに採取されたサンプル中の着目成分粒子個数の確率分布が超幾何ないし二項分布に従う状態であり、どのサンプルも同数の着目成分粒子を含んでいるのとは違うことに注意しなければならない。従って各種の検定法を用いてサンプル中の着目成分粒子混入数の実測分布とランダム混合物からのサンプルとしてあるべき理論分布を比較すれば、混合状態がランダムか否かを調べられ、またこれから混合度とその判定基準にたいする考え方も導かれるであろう。

超幾何および二項分布は等大粒子混合物にたいするもので、その期待値と理論分散（標準偏差の自乗）は容易に求められるから、実測分布にたいし理論標準偏差既知の種々の検定法を適用して理論分布との相違を推定できるが、異径粒子群や計数困難な微粉などに用いられる容積もしくは質量基準濃度では、その理論分散を求めると、あるいは理論分散未知として検定しなければならない点が粒数基準の場合と違って来る。

ここでは等大もしくは異径粒子のランダム混合物から得られるサンプル中の粒数および質量基

準濃度による理論分散を求め、さらに理論分散不明の場合でも層別サンプリングで層内分散と層間分散を分離し、一元配置分散分析を用いて混合の良否を判定できることを示す。

1. 等大粒子ランダム混合物からの一定粒子数サンプリング

2成分粒子混合物中の着目成分粒子に1、非着目成分粒子に0の値を与えてサンプリングするので、仮定として粒子は等確率で抜取られるよう大きさが等しくなければならず、またサンプル中着目成分粒子混入数は1の個数で算定するので、粒子個数が基準となる。はじめに抜取サンプルが一定粒子数からなる場合を述べる。

1.1. サンプル中着目成分粒子の理論分布

粒子混合物は有限母集団であり、また混合物から採取するサンプルはもとに戻さないのが普通である。これを有限母集団からの非復元サンプリングという。着目成分粒子数基準混合率 P と粒子総数 N が既知の混合物からサンプル n 粒(一定)を繰返し抜取る非復元サンプリングでは、混合物中に着目成分粒子がランダムに分布しているならサンプル中の着目成分粒子数 n_A は超幾何分布に従い、その期待値と理論分散は次式で与えられる。

$$E(n_A) = nP \quad (1a)$$

$$\sigma^2(n_A) = \frac{N-n}{N-1} nP(1-P) \quad (1b)$$

$(N-n)/(N-1)$ を有限修正という。これからサンプル中の着目成分粒子数基準混入率である $p = n_A/n$ の期待値と理論分散はそれぞれ次式となることが知られる。

$$E(p) = E\left(\frac{n_A}{n}\right) = \frac{1}{n} E(n_A) = P \quad (1c)$$

$$\sigma^2(p) = \frac{1}{n^2} \sigma^2(n_A) = \frac{N-n}{N-1} \frac{P(1-P)}{n} \quad (1d)$$

抜取ったサンプルをもとへ戻す復元サンプリング、あるいは抜取比 $n/N < 0.1$ なら、混合物を無限母集団とみなせるから、 n_A は二項分布に従い、(1a)式と(1c)式はそのまま成立するが、(1b)式と(1d)式は有限修正を1として次のようになる。

$$\sigma^2(n_A) = nP(1-P) \quad (1e)$$

$$\sigma^2(p) = P(1-P)/n \quad (1f)$$

$$\sigma^2(\bar{p}) = \sigma^2(p)/k = P(1-P)/kn \quad (1g)$$

k はサンプル抜取り組数である。(1a)式~(1f)式が着目成分粒子粒数基準混合率 P 既知のランダム混合物からのサンプル中着目成分粒子混入数 n_A もしくは混入率 p (粒数基準) の分布の理論値であり、実測値との比較の基準となる。また n が大なら p の分布の中心は P 、分散が(1f)式で与えられる正規分布に近似できる。

1.2. サンプルの採取

混合物の特性を知るにはサンプルを取って調べる。サンプル採取には次の諸点に注意しなければならない。1) サンプル採取粒子量 (粒数, 質量) と抜取組数, 2) 抜取り方法 (ランダム, 層別) と抜取比, 3) サンプル分析法 (計数値, 計量値)。

計量値でいうサンプルサイズ (組数) は, 計数値の場合には1組のサンプル中の粒子数 n とサンプル抜取組数 k のふたつに区別されるので, 両者を混同しないように注意しなければならない。サンプル採取粒子数はサンプル中の着目成分粒子数基準混入率 p が正規分布に近似できるように決めると都合がよい。この条件を満たすのに必要な最小粒子数 n の概数は一般に $P \leq 0.5$ で $nP > 4$ とされているが, 厳密には表1の値が与えられている¹⁾。

これにたいし, サンプル抜取組数 k は平均値の推定精度に関係し, 正規分布に近似した場合の平均値 p のバラツキを表す95%信頼幅にたいする要求から決められる。 $1.96\sqrt{P(1-P)/kn} = h$ (後述(4b)式参照) で h と P および n を与えた場合の k の値を表2に示す。ただし $P=0.5, n$

表1 混合比率 P 既知のランダム混合物からのサンプルの p を正規分布に近似するのに必要なサンプル最小粒子数 n と nP の値¹⁾

P	0~※	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
n	∞	1400	600	200	80	50	30
nP	80	70	60	40	24	20	15

※ P が極めて小ならポアソン分布として考える。

表2 $P=0.5, n=30$ のとき, サンプルの p の片側95%信頼幅 h にたいする抜取組数 k の値

$h = 1.96\sqrt{P(1-P)/kn}$	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10
$k = (1.96)^2 (0.25)/30 h^2$	1280	320	80	13	3

=100としてある。抜取比が0.1以上なら(1b)式のような有限修正を考慮する必要がある。

1.3. サンプル実測値の処理

2成分粒子混合物からのサンプル中の着目成分粒子数基準混入率の実測値から平均値と実測分散を求める方法を示しておこう。混合物から一定粒子数 n 粒のサンプルを繰返し k 組とり、各組の着目成分粒子数を n_{Ai} 粒とすると、その平均値と期待値はそれぞれ次式で求められる。

$$\bar{n}_A = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k n_{Ai} \quad i=1, 2, \dots, k$$

$$E(n_A) = nP$$

サンプル中の着目成分粒子数基準混入率 $p_i = n_{Ai}/n$ の k 組の平均は次式で求められる。

$$\bar{p} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{n_{Ai}}{n} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k p_i \quad (2a)$$

また p の期待値は次式で与えられる。

$$E(p) = E\left(\frac{n_A}{n}\right) = P \quad (2b)$$

すなわち k 組のサンプルの p_i の平均 \bar{p} は P の不偏推定値である。

混合率 P 既知の混合物から一定粒子数 n 粒のサンプルを繰返し k 組抜取るときの p の実測分散は次式で計算される。

$$s^2(p) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (p_i - P)^2 \quad (2c)$$

混合物の P が未知の場合は P に代えて \bar{p} を用いるので自由度がひとつ減少し、実測分散は次式で計算される。

$$s^2(p) = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (p_i - \bar{p})^2$$

これを不偏分散ともいう。実測分散の期待値は次式で与えられる。

$$E(s^2(p)) = \sigma^2(p) = P(1-P)/n \quad (2d)$$

実測分散は着目成分粒子基準混合率 P 既知のランダム混合物からの n 粒のサンプル中の着目成分粒子数基準混合率 p の理論分散の不偏推定値である。

$\sigma^2(p)$ 既知のランダム混合物からの k 組のサンプルの $s^2(p)$ の分布は、 k が大なら $N(\sigma^2, 2\sigma^4/k)$ の正規分布に近似でき、さらに $u = (s^2 - \sigma^2)/\sqrt{2/k}\sigma^2$ は $N(0, 1)$ に従うことを用いて検定することができる。 P が不明で \bar{p} を用いるときの理論分散は次式で与えられる。

$$\sigma^2(p) = \bar{p}(1-\bar{p})/(n-1) \quad (2e)$$

k 組のサンプルの平均 \bar{p}_j をさらに r 組集めて得られる \bar{p} とその期待値はそれぞれ次式で求められる。

$$\bar{p} = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r \left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k p_{ij} \right) = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r \bar{p}_j \quad (3a)$$

$$E(\bar{p}) = P$$

\bar{p}_j に対する実測分散とその期待値はそれぞれ次式となる。

$$s^2(\bar{p}) = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r (\bar{p}_j - P)^2 \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (3b)$$

$$E(s^2(\bar{p})) = \sigma^2(\bar{p}) = P(1-P)/kn$$

混合率 P 既知のランダム混合物からのサンプルの p と \bar{p} の分布は、 $nP > 4$ なら中心が P 、分散が(1f)式と(1g)式の正規分布に近似できるから、その95%信頼区間はそれぞれ次式で与えられ、実測値 p または \bar{p} がこの範囲内にあればランダム混合物であるといえる。

$$p \quad P \pm 1.96 \sigma(p) = P \pm 1.96 \sqrt{P(1-P)/n} \quad (4a)$$

$$\bar{p} \quad P \pm 1.96 \sigma(\bar{p}) = P \pm 1.96 \sqrt{P(1-P)/kn} \quad (4b)$$

(4a)式と(4b)式では有限修正を省いてある。有限混合物で抜取比0.1以上なら有限修正を要する。また $np > 4$ のランダム混合物からの $u_0 = (p_i - P)/\sigma(p)$ は $N(0,1)$ に従い、さらに $\chi_0^2 = \sum u_0^2 = \sum (p_i - P)^2 / \sigma^2(p)$ は自由度 k のカイ二乗分布に近似できるから、ランダム混合物からの k 組のサンプルの値 p_i の理論分散の95%信頼区間は次式で与えられる。

$$\frac{\sum_{i=1}^k (p_i - P)^2}{\chi^2(k, 0.025)} < \sigma^2(p) < \frac{\sum_{i=1}^k (p_i - P)^2}{\chi^2(k, 0.975)} \quad (5)$$

あるいは、 $F_0 = s^2(\bar{p}) / \sigma^2(p)$ は自由度 k と ∞ の F 分布に従うことを用い、次式としてもよい。

$$\frac{\sum_{i=1}^k (p_i - P)^2}{kF(\infty, k; 0.025)} < \sigma^2(p) < kF(k, \infty; 0.025) \frac{\sum_{i=1}^k (p_i - P)^2}{k} \quad (6)$$

これは $\chi^2(k, \alpha) = kF(k, \infty; \alpha)$ の関係からも導びかれ、等分散検定の基礎になる。 \bar{p} についても同様に扱うことができる。また u_0 、 χ_0^2 、 F_0 を混合度指数として用いることもできよう。

【例題】 2成分粒子混合物から100粒のサンプルをランダムに20組抜取り、各サンプル中の着

目成分粒子数を算定し次の結果を得た。この混合物はランダム混合物といえるか。

38 39 46 53 58 60 41 50 50 43 40 47 38 44 40 40 53 43 50 40 [粒]

[解] $n=100, k=20, p_i=n_{Ai}/n, \Sigma p_i=9.13, \Sigma p_i^2=4.2531, p=\Sigma p_i/k=0.4565$

$$S=\Sigma (p_i-p)^2=\Sigma p_i^2-(\Sigma p_i)^2/k=4.2531-(9.13)^2/20=0.08526$$

$$s^2(p)=S/(k-1)=0.08526/19=0.004487\cdots\cdots\text{実測分散}$$

仕こみ混合率不明のため p を用いる。 $\sigma^2(p)=p(1-p)/(n-1)=0.4565(0.5435)/99=0.002506$

1) p の95%信頼区間 $=p \pm 1.96\sigma(p)=0.4565 \pm 1.96\sqrt{0.002506}=0.3584 \sim 0.5546$

与えられた値のうち0.58と0.60の2個がこの範囲をこえるから、この混合物はランダムとはいえないことになる。

2) $\chi_0^2=S/\sigma^2(p)=0.08526/0.002506=34.02$ を $\chi^2(19, 0.05)=30.1$ と比較すると $\chi_0^2 > \chi^2$ の故 $s^2(p) > \sigma^2(p)$ となり、ランダム混合物とはいえない。

3) $F_0 = s^2(p)/\sigma^2(p) = 0.004487$ で $F(19, \infty; 0.05) = 1.59$ より大きいので、ランダム混合とはいえない。

4) 参考のため Lacey の混合度指数を求めてみる。 $\sigma_0^2 = p(1-p) = 0.2481$ であるから

$$M_4 = \frac{\sigma_0^2 - s^2}{\sigma_0^2 - \sigma^2} = \frac{0.2481 - 0.00449}{0.2481 - 0.00251} = 0.9919$$

であるが、これでもランダム混合とはいえない。

2. 一定粒子数サンプル中の着目成分質量基準含有率の分布

ランダム混合物から採取されるサンプル中の着目成分粒子混入数は二項分布に従うから、採取サンプル中の混入率は粒数基準でなければならないが、採取粒子数が多いと算定は厄介なので、着目成分粒子の質量基準含有率を用いる場合が多い。この場合にもサンプル中の粒子数一定の原則を守らなければならないが、粒数基準混入率の分布のパラメーターがそのまま適用できるとは限らないので注意を要する。ここでは2成分系として異色等大等密度粒子混合物と異密度等大粒子混合物の両者について考えてみる。

2.1. 異色等大等密度の2成分混合物

色だけが異なる A, B の2成分粒子混合物において、表3のように両成分の直径と1粒の質量 w_0 が等しく、混合物全粒子数が N 粒、全質量が M であるとする。この混合物から一定粒子数 n 粒のサンプルを採取するとき、混合物中の着目成分 A の質量基準含有率 X は粒数基準混合率 P に等しく、またサンプルについても $x = p$ であり、粒子数が一定ならサンプル質量もまた一定である。従って混合物 M [kg] からサンプル m [kg] を採取する非復元サンプリングでは有限修正を考慮し、サンプル中の着目成分質量基準含有率 x の期待値と分散は(1d)式で $p = x, P = X, M = Nw_0, m = nw_0$ とおいて、それぞれ次のようになる。

表3 異色等大密度2成分粒子混合物からの一定粒子数サンプリング(着目成分A)の記号

	混 合 物			サ ン プ ル		
	A	B	計	A	B	計
直 径	d	d	-	d	d	-
1 粒質量	w_0	w_0	-	w_0	w_0	-
粒子数	N_A	N_B	N	n_A	n_B	n
粒数分率	$P=N_A/N$	$1-P=N_B/N$	1	$p=n_A/n$	$1-p=n_B/n$	1
質 量	$M_A=N_A w_0$	$M_B=N_B w_0$	$M=N w_0$	$m_A=n_A w_0$	$m_B=n_B w_0$	$m=n w_0$
質量分率	$X=M_A/M$ $=N_A/N$	$1-X=M_B/M$ $=N_B/N$	1	$x=m_A/m$ $=n_A/n$	$1-x=m_B/m$ $=n_B/n$	1

$$E(x) = X$$

$$\sigma^2(x) = \frac{M-m}{M-w_0} X(1-X) \frac{w_0}{m} \quad (7a)$$

同様に復元サンプリングもしくは $M \gg m$ の場合には有限修正が不要で、(1f)式に対応する次式が得られ²⁾、これは英国規格 BS1293 (1946) に与えられている。

$$\sigma^2(x) = X(1-X)(w_0/m) \quad (7b)$$

等大等密度粒子混合物からのサンプル中の着目成分混入率とその分散は粒数基準でも質量基準でも同一で、一定質量サンプリングでも粒子数一定の原則を維持できることが知られる。

2.2. 異密度等大2成分粒子混合からの一定粒子数サンプリング

等大粒子でも成分により粒子の密度が違えば、1粒の質量は異なっても1粒の体積は変わらない。このような2成分粒子混合物からの一定粒子数サンプリングを考えてみる。粒子は等大でその採取確率は他粒子に関係なく等しいと仮定する。この場合の着目成分含有率として容積もしくは質量基準のいずれかが考えられる。まず容積基準含有率につき述べる。

2.2.1. 容積基準含有率の分布

1 粒の質量が違ってても等大粒子であれば、充填率を一定として着目成分の容積基準含有率は粒子数基準混合率に一致する。このような混合物から一定容積のサンプルを繰返し抜取るとき、サンプル中粒子充填率が一定なら粒子数一定のサンプリングとおなじことになり、1 粒の質量は無関係になる。

表 4 異密度等大 2 成分粒子混合物からの一定粒子数サンプリング (着目成分 A) の記号

	混 合 物			サ ン プ ル		
	A	B	計	A	B	計
直 径	d	d	-	d	d	-
1 粒体積	a	a	-	a	a	-
密 度	ρ_A	ρ_B	-	ρ_A	ρ_B	-
1 粒質量	w_A	w_B	-	w_A	w_B	-
粒子数	N_A	N_B	N	n_A	n_B	n
粒数分率	$P=N_A/N$	$1-P=N_B/N$	1	$p=n_A/n$	$1-p=n_B/n$	1
質 量	$M_A=N_A w_A$	$M_B=N_B w_B$	M	$m_A=n_A w_A$	$m_B=n_B w_B$	m
質量分率	$X=M_A/M$	$1-X=M_B/M$	1	$x=m_A/m$	$1-x=m_B/m$	1
容 積	$V_A = \frac{N_A a}{1-\epsilon}$	$V_B = \frac{N_B a}{1-\epsilon}$	$V = \frac{N a}{1-\epsilon}$	$v_A = \frac{n_A a}{1-\epsilon}$	$v_B = \frac{n_B a}{1-\epsilon}$	$v = \frac{n a}{1-\epsilon}$
容積分率	$Y = \frac{V_A}{V}$ $=N_A/N$	$1-Y = \frac{V_B}{V}$ $=N_B/N$	1	$y = \frac{v_A}{v}$ $=n_A/n$	$1-y = \frac{v_B}{v}$ $=n_B/n$	1

ϵ は空間率で一定とする。

表4に示すように混合物全容積を V [m³], サンプル容積を v [m³], 混合物およびサンプル中の着目成分容積基準含有率もそれぞれ Y, y , 粒子1粒の体積を a [m³] とすれば, $Y = P, y = p, v \propto na, V \propto Na$ で, y の期待値と分散は有限修正を考慮して(7a)式と同様に(1d)式から次式で与えられる。

$$E(y) = Y$$

$$\sigma^2(y) = \frac{V-v}{V-a} Y(1-Y) \frac{a}{v}$$

2.2.2. 質量基準含有率の分布

異密度等大2成分粒子混合物から一定粒子数のサンプルを抜取るときのサンプル中着目成分質量基準含有率の分布につき述べる。

表4で与えられる異密度等大2成分粒子混合物において, Aを着目成分とすると, 混合物中の着目成分質量基準含有率 $X = M_A/M$ と粒子数基準混合率 $P = N_A/N$ との関係は次式で与えられる。

$$X = \frac{M_A}{M} = \frac{N_A w_A}{N_A w_A + N_B w_B} = \frac{P w_A}{P w_A + (1-P) w_B}$$

w_A, w_B はそれぞれ A, B成分粒子1粒の質量である。サンプルについても同様に $p = n_A/n$ を確率変数として次式が得られる。

$$x = \frac{m_A}{m} = \frac{p w_A}{p w_A + (1-p) w_B} \quad (8)$$

p の期待値は P であるから, x の期待値は次式となる。

$$E(x) = X = \frac{P w_A}{P w_A + (1-P) w_B} \quad (9)$$

x の理論分散 $\sigma^2(x)$ は次式から求めることができる。

$$\sigma^2(x) = \left[\frac{dx E(x)}{dp} \right]^2 \sigma^2(p)$$

(8)式, (9)式を用いると, 上式は次のようになる。

$$\sigma^2(x) = \left[\frac{w_A w_B}{\{P w_A + (1-P) w_B\}^2} \right]^2 \sigma^2(p) \quad (10)$$

しかるに抜取りサンプル質量 m の期待値は

$$E(m) = n \{P w_A + (1-P) w_B\}$$

で与えられ, 上式中の $E(m)/n$ は混合物中の粒子1粒の平均質量に相当するから, $E(m)/n = w_{AB}$

で表すと

$$w_{AB} = E(m)/n = Pw_A + (1-P)w_B \quad (11)$$

となり、 w_{AB} はA, B粒子の粒子数基準加重平均であることが知られる。従って(10)式に(1f)式の $\sigma(p)$ と(11)式の関係を用いると、次式が得られる。

$$\sigma^2(x) = \left(\frac{w_A w_B}{w_{AB}^2} \right)^2 \frac{P(1-P)}{n} \quad (12)$$

上式中の混合物中粒子数基準混合率 P を質量基準含有率 X に置換えることを考えてみよう。混合物中粒子1粒の平均質量を(11)式で与えると、混合物全粒子数は $N = M/w_{AB}$ であるから次の関係が得られる。

$$P = N_A/N = (M_A/w_A)/(M/w_{AB}) = Xw_{AB}/w_A \quad (13a)$$

$$1-P = N_B/N = (1-X)w_{AB}/w_B \quad (13b)$$

上の両式を加えあわせると

$$\frac{1}{w_{AB}} = \frac{X}{w_A} + \frac{1-X}{w_B} \quad (14)$$

となり、 w_{AB} は両成分の質量基準調和平均であることが知られる。この関係を(12)式に入れると、 $\sigma^2(x)$ は X の関数として次のように表される。

$$\sigma^2(x) = \frac{X(1-X)}{nw_{AB}} \frac{w_A w_B}{w_{AB}}$$

あるいは上式に(11)式と(14)式を入れて次式を得る。

$$\sigma^2(x) = \frac{X(1-X)}{E(m)} [Xw_B + (1-X)w_A] \quad (15)$$

(9)式と(15)式は着目成分質量基準含有率が X であるランダム混合物から得られる一定粒子数のサンプル中着目成分質量基準含有率 x の分布の期待値と理論分散を示している³⁾。ただし $M \gg m$ として有限修正を省いてある。 $E(m)$ は一定粒子数のサンプル1組の質量の期待値で、 $E(m) = nw_{AB}$ であり、サンプル採取量ではないことに注意されたい。しかし、サンプル質量を大きくすると、その中に含まれる粒子数はほぼ一定に近付き、一定質量サンプリングに近似でき、また異径粒子の場合にも拡張できるとされている³⁾。このように仮定した場合、サンプル1組の最小所要質量は $E(m)$ で、また x が $N(x, \sigma^2(x))$ の正規分布に従うとすれば、95%片側信頼幅を h とし、 $h = 1.96 \sigma(x)$ となるような $E(m)$ の値を次式で求めることができる。

$$E(m) \geq \left(\frac{1.96}{h} \right)^2 X(1-X)[Xw_B + (1-X)w_A]$$

以上から、異密度等大粒子混合物からの一定質量サンプル中の粒子数が一定に近似できる場合のサンプル中着目成分質量基準含有率 x および k 組の x の平均としての \bar{x} の95%信頼区間はランダム混合物につきそれぞれ次式で与えられることが知られる。

$$x \text{ の95\%信頼区間} = X \pm 1.96 \sigma(x)$$

$$\bar{x} \text{ の95\%信頼区間} = X \pm 1.96 \sigma(x) / \sqrt{k}$$

(15)式で着目成分粒子質量分率 X が大きいと、 $w_A \gg w_B$ なら混合物の $\sigma(x)$ が小さくなるのは興味がある。

(15)式は2成分異密度等大粒子にたいするものであるが、その考え方は異径粒子からさらに分布を有する2成分異径粒子群混合物にまで拡張でき、(15)式中の1粒質量を次式のようにそれぞれ分布平均質量に代えてもよいとされている^{3,4,5)}。

$$\sigma^2(x) = \frac{X(1-X)}{E(m)} [(1-X)\Sigma f_{Ai}w_{Ai} + X\Sigma f_{Bi}w_{Bi}] \quad (15a)$$

ただし f_i は1粒の質量が w_i の粒子成分の質量分率である。後節に述べるように、両成分で1粒の質量が異なれば一定質量サンプル中の粒子数は違ってくるが、(15a)式ではそれを一定と仮定し、一定質量サンプリングにも適用できるとしている。計算例を次に示す。

[例題] A,B 両成分粒子のフルイ下(通過)質量分率は次のようである。

フルイ目径, d_i [μm]	75	90	105	125	150	180	210
A成分フルイ下質量分率	0	0.040	0.080	0.120	0.370	0.905	1.00
B成分フルイ下質量分率	0	0.004	0.024	0.037	0.219	0.916	1.00

A, B成分はいずれも球形で密度はそれぞれ $\rho_A = 2.69$, $\rho_B = 2.65$ g/cm³ である。両粒子群を質量比で等量混合したものからサンプル2gを取るとき、サンプル中A成分粒子質量基準含有率の理論分散を求めよ。

[解] 各成分の粒子1粒の質量を $w_i = \pi d_i^3 \rho / 6$ とし、次に1粒のフルイ目間平均質量 \bar{w}_i を求め、 $\Sigma f_i \bar{w}_i$ を計算する。

d_i [μm]	75-90	90-105	105-125	125-150	150-180	180-210	計
w_{Ai} [μg]	0.594	1.027	1.630	2.751	4.574	8.214 13.044	—
\bar{w}_{Ai}	0.810	1.328	2.190	3.752	6.484	10.629	—
f_{Ai}	0.040	0.040	0.040	0.250	0.535	0.095	1.000
$f_{Ai} \bar{w}_{Ai}$	0.032	0.053	0.088	0.938	3.469	1.010	5.590

$w_{Bi} [\mu g]$	0.585	1.012	1.606	2.710	4.683	8.092	12.850	—
\bar{w}_{Bi}	0.798	1.309	2.158	3.696	6.387	10.471	—	—
f_{Bi}	0.004	0.020	0.013	0.182	0.697	0.084	1.000	—
$f_{Bi} \bar{w}_{Bi}$	0.003	0.026	0.028	0.673	4.452	0.880	6.062	—

上の計算から $\Sigma f_{Ai} \bar{w}_{Ai} = 5.590 \mu g$, $\Sigma f_{Bi} \bar{w}_{Bi} = 6.062 \mu g$, $m = 2 g = 2 \times 10^6 \mu g$, $X = 0.5$ より, サンプル 2 g 中の A 成分質量基準含有率 x の理論分散は (15 a) 式に代入して

$$\sigma^2(x) = \frac{(0.5)^2}{2 \times 10^6} [0.5(5.590) + 0.5(6.062)] = 7.2 \times 10^{-7}$$

x の実測分散は x が既知ならサンプル k 組の実測値 x_i を用いて次式で計算される。

$$s^2(x) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (x_i - X)^2 \quad i=1, 2, \dots, k$$

ランダム混合物にたいする $F_0 = s^2(x) / \sigma^2(x)$ は $F(k, \infty)$ に従うから, この関係を用いて $s^2(x)$ がランダム混合物に属するか否かの等分散性を検定することができる。あるいはまた, $\chi_0^2 = \Sigma (x_i - X)^2 / \sigma^2(x)$ は $\chi^2(k) = kF(k, \infty)$ に従うことを用いても同様である。

3. 異径 2 成分粒子混合物からの一定質量サンプリング⁷⁾

等大粒子混合物からのサンプリングは一定粒子数を基準とすることを既に述べた。また一定質量のサンプリングであっても, それが一定粒子数からなり, 着目成分の粒子基準混入率を質量基準含有率に置きかえられるなら支障はない。さらに成分により 1 粒の質量が違って, 粒径が等しく粒子抜取確率が等しければ, 前節の (15) 式のように粒子 1 粒の平均質量を用い一定質量中の粒子数を一定に近似して扱う場合もある。しかし異径粒子混合物では厳密には一定質量サンプル中の粒子数を一定にすることはできないのである。簡単な例で説明しよう。

A, B の 2 成分異径粒子混合物で A 成分粒子 1 粒の質量を w_A , その直径を d_A , B 成分粒子 1 粒の質量を w_B , 直径を d_B とし, その他は表 4 と同様にサンプル n 粒中の A 成分粒子数を n_A , B 成分粒子数を n_B とすると

$$n = n_A + n_B$$

である。またこのときのサンプル質量を m , その中の A, B 成分の質量をそれぞれ m_A , m_B とすると, $m_A = n_A w_A$, $m_B = n_B w_B$ で, かつ $n_B = n - n_A$ であるから

$$m = m_A + m_B = n_A w_A + n_B w_B = n_A w_A + (n - n_A) w_B$$

$$\therefore m = n w_B + n_A (w_A - w_B)$$

上式中の n_A は確率変数でサンプル毎に変動し、サンプル n 粒中に A 成分が全く含まれないこと ($n_A=0$) もあるし、またその逆に n 粒すべてが A 成分粒子のこと ($n_A=n$) もあり得る。上の例で $w_A = 2w_B$ とすると、一定粒子数 $n=100$ 粒のときの $n_A = 0$ と $n_A=100$ に対応する m は $50w_A \sim 100w_A$ の範囲で確率的に変動するが、その変化はサンプル採取時点で予測できないから、粒子数が一定となるようなサンプル質量をあらかじめ設定できないことが知られる。この例での $w_A/w_B = 2$ は $d_A/d_B = 2^{1/3} = 1.26$ に相当する。この程度の範囲は等大粒子に近似して扱われることが多いが、一定質量サンプリングには無視できない影響を持つことに注意しておく必要がある。

ここでは表 4 の粒径の欄を変えて、A、B 両成分の粒子 1 粒の直径がそれぞれ d_A 、 d_B で、両成分とも粒の揃っている 2 成分異径粒子のランダム混合物から採取した一定質量サンプル中の着目成分質量基準含有率の分布の理論分散を考えてみる⁷⁾。

混合物中の着目成分 A の質量基準混合率 X が与えられているランダム混合物から 1 回に一定質量 m [kg] のサンプルを採取し、その中に含まれる A 成分質量が m_A 、B 成分質量が m_B であり、サンプル中粒子数が n [粒] でそのうち A 成分が n_A 粒、B 成分が n_B 粒とすると、 m_A およびサンプル中着目成分質量基準含有率 $x = m_A/m$ はサンプル毎に変動する確率変数であり、また m は一定なので n 、 n_A は変数となり、次式が成立する。

$$m = m_A + m_B = n_A w_A + n_B w_B \quad (16 a)$$

$$n = n_A + n_B \quad (16 b)$$

w_A と w_B は各成分粒子 1 粒の質量である。1 回目採取の質量 m のサンプルにつき、添字を 1 として

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{A1} + n_{B1} \\ m &= n_{A1} w_A + n_{B1} w_B = n_1 w_B + n_{A1} (w_A - w_B) \end{aligned} \quad (17 a)$$

同様に 2 回目採取のサンプル (質量 m は不変) につき添字を 2 として

$$\begin{aligned} n_2 &= n_{A2} + n_{B2} \\ m &= n_{A2} w_A + n_{B2} w_B = n_2 w_B + n_{A2} (w_A - w_B) \end{aligned} \quad (17 b)$$

m は一定であるから (17 a) 式から (17 b) 式を引き、 n_{B1} と n_{B2} を消去して整理すると

$$n_1 - n_2 = (n_{A1} - n_{A2}) \left(1 - \frac{w_A}{w_B}\right) \quad (18)$$

となる。ここで A、B 各成分粒子 1 粒の質量比を

$$w_A/w_B = r/q \quad (19)$$

とおき, r, q を約数をもたない正の整数とすると, (18式は次のようになる。

$$n_1 - n_2 = (n_{A1} - n_{A2}) \left(\frac{q-r}{q} \right)$$

同様に(17 a)式と(17 b)式から n_{A1} と n_{A2} を消去し, (19式を用いると次式が得られる。

$$n_1 - n_2 = (n_{B1} - n_{B2}) \left(\frac{r-q}{r} \right)$$

上の両式で $n_1 - n_2$ は整数であるから, $n_{A1} - n_{A2}$ は q , $n_{B1} - n_{B2}$ は r で割りきれなければならない。従って n_A と n_B をそれぞれ q および r の倍数として, 次のように置くことができる。

$$n_A = aq \quad a = 0, 1, 2, \dots$$

$$n_B = br \quad b = 0, 1, 2, \dots$$

従って(16 a)式は次のようになる。

$$m = aqw_A + brw_B = qw_A \left(a + b \frac{rw_B}{qw_A} \right)$$

しかるに(19式より, $qw_A = rw_B$ であるから, 上式は次のようになる。

$$m = qw_A(a+b) = rw_B(a+b)$$

これより次の関係が得られる。

$$\frac{m}{qw_A} = \frac{m}{rw_B} = a+b$$

a, b は正の整数であるから, $a+b$ もまた正の整数となる。そこで $m/qw_A = m/rw_B = e$ とし, $a+b=e$ とおくと, e もまた離散値となる。従って一定質量 m のサンプルといっても連続的な値ではなくて不連続な値をとり, $qw_A = rw_B$ のときにのみ $m = eqw_A = erw_B$ となって m が一定値を示すことになる。例えば $w_A = 0.5 \text{ g}$, $w_B = 0.2 \text{ g}$ なら, $r = 5$, $q = 2$ で, $m = eqw_A = erw_B = 1, 2, 3, \dots [\text{g}]$ に限られ, m は 1.5 や 2.5 の値をとれないのである。このように考えると, A成分質量基準混合率(仕込み率)が X であるランダム混合物から $m = eqw_A$ の一定質量になるよう採取したサンプル中に A成分粒子が $m_A = aqw_A$ 含まれる組合せは, $e = a+b$ のうちの a が $0, 1, 2, \dots, e$ となる組合せにおきかえられ, 無限混合物からのサンプリングで a の出現する確率は次の二項分布で与えられることになる。

$$B(a) = \binom{e}{a} X^a (1-X)^{e-a}$$

この場合の a の期待値と理論分散はそれぞれ次のようになる。

$$E(a) = eX$$

$$\sigma^2(a) = eX(1-X)$$

サンプル中のA成分質量基準含有率 x は、 $n_A = aq$ 、 $m = eqw_A$ より

$$x = \frac{n_A w_A}{m} = \frac{aqw_A}{eqw_B} = \frac{a}{e}$$

であり、 $\sigma^2(x) = \sigma^2(a)/e^2$ で、 $e = m/qw_A$ であるから、 x の期待値と理論分散はそれぞれ次式で与えられる。

$$E(x) = E(a)/e = X \tag{20 a}$$

$$\sigma^2(x) = \frac{\sigma^2(a)}{e^2} = X(1-X) \frac{qw_A}{m} \tag{20 b}$$

(20 b)式は数学的には正しいが、実用上には問題がある。例えば w_A/w_B が11/10と111/100の混合物からそれぞれ一定質量をサンプリングすると、前者は $q_1 = 10$ 、後者は $q_2 = 100$ であるから(20 b)式より、 $\sigma^2(x, q_1 = 10)/\sigma^2(x, q_2 = 100) = 1/10$ となるが、実際にはこの比はほぼ1である。これは一定質量サンプルに対する条件を $m = eqw_A = erw_B$ と厳密にしているためである。

A成分1粒の質量 w_A がB成分1粒の質量 w_B の整数倍なら、(20 b)式は簡単になる。この場合の質量比の最小値は $w_A/w_B = 2$ であり、さらに(19)式で $q = 1$ とおけるから、(20 b)式は

$$\sigma^2(x) = X(1-X) \frac{w_A}{m} \tag{21}$$

となり、 x の理論分散は着目成分とした大きな方の粒子1粒の質量 w_A により決められる。この場合のサンプル採取質量は $m = ew_A$ で w_A の整数倍とすればよいことが知られる。この考え方は次節に述べる多成分粒子混合物の取扱いに役立つ。 $w_A = 4w_B$ ($r = 4$, $q = 1$)の異径2成分粒子ランダム混合物からのサンプル採取質量 m に対する $E(x)$ および $\sigma^2(x)$ の変化の様子を図1に示す。

k 組のサンプルの着目成分質量基

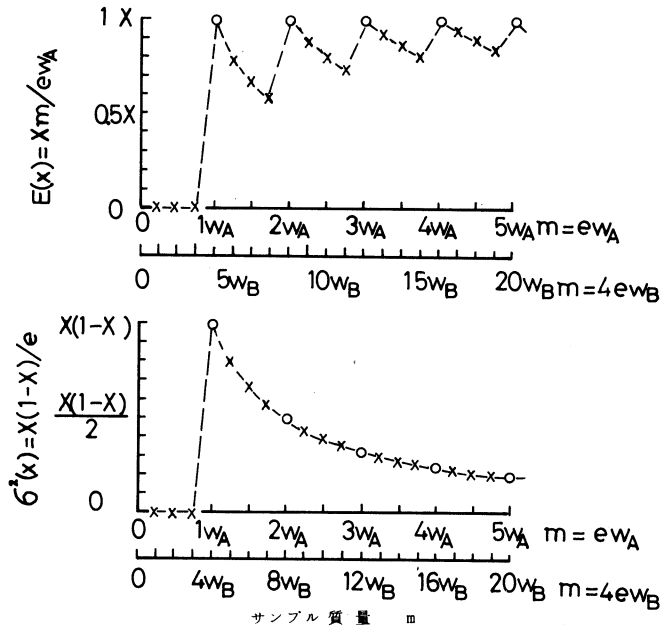


図-1 $w_A = 4w_B$ の異径2成分粒子ランダム混合物からのサンプル採取質量 m に対する $E(x)$ および $\sigma^2(x)$ の関係。○印は $m = ew_A = 4ew_B$ に対する値、×印は e が整数でないときの参考値。

準含有率実測値 x_i にたいする実測分散は次式で求められる。

$$s^2(x) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (x_i - X)^2 \quad i=1, 2, \dots, k$$

従って(20b)式もしくは(21)式の理論分散との比 $F_0 = s^2(x) / \sigma^2(x)$ を求め、 $F(k, \infty; \alpha)$ と比較し、有意水準 α で混合のランダムネスを検定できるであろう。

4. 異径多成分粒子ランダム混合物からの一定質量サンプリング⁷⁾

ここでは前節の異径2成分粒子の場合を拡張し、粒径の異なる多成分粒子で構成されるランダム混合物から採取された一定質量サンプル中の着目成分質量基準含有率の分布について考えてみよう⁷⁾。

それぞれ粒径を有する成分の粒子1粒の質量 w_i は均一で図2のように粒が揃っており、また w_i はその次に軽い $i+1$ 番目成分の粒子1粒の質量 w_{i+1} の整数倍で、成分数が全部で u クラスあるとする。

この仮定から、 w_1 が最も重く、 $w_i = b_{i+1} w_{i+1}$ で b_{i+1} の最小値は2であり、 w_u が最も軽くて次の関係が成立する。

$$w_1 = b_2 w_2 = b_2 b_3 w_3 = b_2 b_3 b_4 w_4 \dots$$

これらの粒子成分がランダムに混合しているか否かを調べるために一定質量のサンプルを採取すると、図2のようにサンプル中の i 番目成分の粒子数を n_i として、サンプル質量 m は次式で与えられる。

$$m = n_1 w_1 + n_2 w_2 + \dots + n_i w_i + \dots + n_u w_u = \sum_{i=1}^u n_i w_i \quad (22)$$

1粒の質量が最大である第1成分のサンプル中の質量基準含有率は $x_1 = n_1 w_1 / m$ であり、その理論分散は、他の成分をすべて非着目成分として2成分系と考えれば、(21)式を適用して次式で与えられる。

$$\sigma^2(x) = X_1(1-X_1) \frac{w_1}{m} \quad (23)$$

上式は x_1 の理論分散が混合物全体中の第1成分(最重粒子)の質量基準仕込み混合率 X_1 とその1粒の質量 w_1 およびサンプル質量 m により決められることを示している。しかしこれが第1成分以外の l 番目成分にもそのまま適用されるものではないことに注意しなければならない。

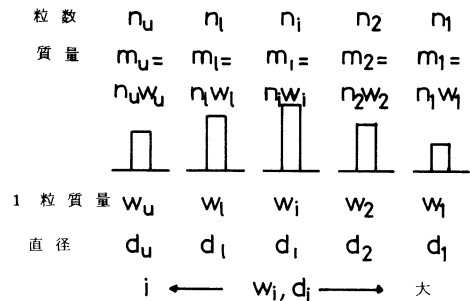


図-2 異径多成分粒子混合物からのサンプルの構成

l 番目の成分に対しては、(22)式よりサンプル質量を

$$m' = n_l w_l = m - \sum_{i=1}^{l-1} n_i w_i = \sum_{i=l}^n n_i w_i \quad (24)$$

とするように採取しなければならない。ここで $\sum_{i=1}^{l-1} n_i w_i =$ 一定と仮定すれば、 m が一定であれば m' もまた一定になる。従ってサンプル中の l 番目の成分質量 m' を基準とする含有率 x'_l と $x_l = n_l w_l / m$ との関係は次のようになる。

$$x'_l = \frac{n_l w_l}{m'} = \frac{n_l w_l / m}{(m - \sum_{i=1}^{l-1} n_i w_i) / m} = \frac{x_l}{1 - \sum_{i=1}^{l-1} x_i} \quad (25 a)$$

ただし $x_i = n_i w_i / m$ である。ランダム混合物全体については上式と同様に次式となる。

$$X'_l = \frac{X_l}{1 - \sum_{i=1}^{l-1} X_i} \quad (25 b)$$

$\sum_{i=1}^{l-1} x_i$ が一定のときの x_l の期待値は、(25 a)式より

$$E(x_l | \sum_{i=1}^{l-1} x_i) = (1 - \sum_{i=1}^{l-1} x_i) X'_l \quad (26)$$

$\sum_{i=1}^{l-1} x_i$ と m が一定なら、混合物を l と l 以外の 2 成分系として扱えばよく、 x'_l の条件付き理論分散は

$$\sigma^2(x'_l | \sum_{i=1}^{l-1} x_i) = X'_l (1 - X'_l) \frac{w_l}{m'}$$

となるから、(24)式と(25 a)式および(25 b)式より上式中の $x'_l = n_l w_l / m'$ を $x_l = n_l w_l / m$ に置きかえ

$$\sigma^2(x_l | \sum_{i=1}^{l-1} x_i) = X'_l (1 - X'_l) \frac{w_l}{m} (1 - \sum_{i=1}^{l-1} x_i) \quad (27)$$

を得る。ここで $\sum x_i$ を変数として扱えば、

$$\sigma^2(x_l) = E \{ \sigma^2(x_l | \sum_{i=1}^{l-1} x_i) \} + \sigma^2 \{ E(x_l | \sum_{i=1}^{l-1} x_i) \}$$

の関係があるから、(26)式と(27)式より上式は次のようになる。

$$\sigma^2(x_l) = X'_l (1 - X'_l) \frac{w_l}{m} (1 - \sum_{i=1}^{l-1} x_i) + X'_l{}^2 \sigma^2(\sum_{i=1}^{l-1} x_i) \quad (28)$$

上式中の $\sigma^2(\sum x_i)$ は不明であるが、これは次のようにして求められる。すなわち

$$x_l = \sum_{i=1}^l x_i - \sum_{i=1}^{l-1} x_i$$

の関係を用いて

$$\sigma^2\left(\sum_{i=1}^l x_i\right) = \sigma^2(x_l + \sum_{i=1}^{l-1} x_i) = \sigma^2(x_l) + \sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right) + 2E(x_l \sum_{i=1}^{l-1} x_i) - 2x_l \sum_{i=1}^{l-1} X_i \quad (29)$$

を得る。しかるに $E(x) = E\{E(x|y)\}$ の関係があるから、上式の最終第3項は

$$E(x_l \sum_{i=1}^{l-1} x_i) = E\{E(x_l \sum_{i=1}^{l-1} x_i | \sum_{i=1}^{l-1} x_i)\} = E\left\{\sum_{i=1}^{l-1} x_i E(x_l | \sum_{i=1}^{l-1} x_i)\right\}$$

$$= E\left\{\sum_{i=1}^{l-1} x_i \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{l-1} x_i}{\sum_{i=1}^{l-1} X_i}\right) x_l'\right\} = X_l' E\left\{\sum_{i=1}^{l-1} x_i - \left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right)^2\right\}$$

$$= X_l' \{E(\sum_{i=1}^{l-1} x_i) - E(\sum_{i=1}^{l-1} x_i)^2\}$$

ここで $E(\sum x_i) = \sum X_i$, $E(\sum x_i)^2 = \sigma^2(\sum x_i) + \{E(\sum x_i)\}^2$ の関係があるから

$$E(x_l \sum x_i) = X_l' \sum_{i=1}^{l-1} X_i - X_l' \left\{\sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right) + \left(\sum_{i=1}^{l-1} X_i\right)^2\right\}$$

となり、これに(25b)式の関係を用いると

$$E(x_l \sum x_i) = X_l' \sum_{i=1}^{l-1} X_i \left\{1 - \frac{\sum_{i=1}^{l-1} X_i}{\sum_{i=1}^{l-1} X_i}\right\} - X_l' \left\{\sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right)\right\} = X_l' \sum_{i=1}^{l-1} X_i - X_l' \sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right)$$

となるから、これを(29)式に代入すると、次式が得られる。

$$\sigma^2\left(\sum_{i=1}^l x_i\right) = \sigma^2(x_l) + \sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right) - 2X_l' \sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right)$$

上式に(28)式の $\sigma^2(x_l)$ を代入して整理すると次式を得る。

$$\sigma^2\left(\sum_{i=1}^l x_i\right) = X_l (1 - X_l') \frac{w_l}{m} + (1 - X_l')^2 \sigma^2\left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i\right) \quad (30)$$

(30)式はサンプル中の l 成分までの濃度の理論分散を与える。ランダム混合物における個々の成分の分散 $\sigma^2(x_l)$ を(28)式により求めるには、まず $1 \sim l$ 成分の和にたいする分散を(30)式から求めておかなければならないことが知られる。

(28)式および(30)式に対応するサンプル k 組の実測分散はそれぞれ次式で与えられる。

$$s^2(x_l) = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k (x_{lj} - X_l)^2$$

$$s^2\left(\sum_{i=1}^l x_i\right) = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \left(\sum_{i=1}^l x_{ij} - \sum_{i=1}^l X_i\right)^2$$

従ってこれを理論分散と比較して検定することができる。

[例題] 多成分粒子混合における理論分散

粒子径の揃った5種類の球形粒子を混合する。各成分の1粒質量 w_i と質量基準混合率 X_i は次の通りである。

種類, i	1	2	3	4	5	計
1粒質量, w_i [mg]	0.52	0.20	0.089	0.012	0.0018	—
質量分率, X_i	0.22	0.21	0.23	0.12	0.22	1.00

この混合物から一定質量 $m=29\text{mg}$ のサンプル25組をランダムに抜取り、サンプル中の各成分の質量基準混入率 x_i を測定する。この場合の x_i の理論分散を求めてみよう。

まず与えられた数値を整理して X'_i を求める。

成分 i	1粒質量 w_i [mg]	整数比	質量基準 混合率, X_i	残留率 $\sum_{i=1}^l X_i$	$\sum_{i=1}^{l-1} X_i$	$1 - \sum_{i=1}^{l-1} X_i$	$X'_i = \frac{X_i}{1 - \sum_{i=1}^{l-1} X_i}$
1	$w_1=0.52$	2600	$X_1=0.22$	0.22	0	1.00	$X'_1=0.22$
2	$w_2=0.20$	1000	$X_2=0.21$	0.43	0.22	0.78	$X'_2=0.27$
3	$w_3=0.089$	445	$X_3=0.23$	0.66	0.43	0.57	$X'_3=0.40$
4	$w_4=0.012$	60	$X_4=0.12$	0.78	0.66	0.34	$X'_4=0.35$
5	$w_5=0.0018$	9	$X_5=0.22$	1.00	0.78	0.22	$X'_5=1.00$

(30式を用いて $\sigma^2(\sum_{i=1}^l x_i)$ を求める。

$$l=1 \quad \sigma^2(x_1) = X_1(1-X'_1) \frac{w_1}{m} + (1-X'_1)\sigma^2(0) = 0.22(1-0.22) \frac{0.52}{29} = 30.8 \times 10^{-4}$$

$$l=2 \quad \sigma^2(x_1+x_2) = X_2(1-X'_2) \frac{w_2}{m} + (1-X'_2)\sigma^2(x_1) = 0.21(1-0.27) \frac{0.20}{29} + (1-0.27)^2(30.8 \times 10^{-4}) = 27 \times 10^{-4}$$

$$\text{同様にして} \quad \sigma^2(x_1+x_2+x_3) = 14 \times 10^{-4}$$

$$\sigma^2(x_1+x_2+x_3+x_4) = 6.3 \times 10^{-4}$$

$$\sigma^2(x_1+x_2+x_3+x_4+x_5) = 0$$

この結果を用いて(28式より $\sigma^2(x_i)$ を求める。 $\sigma^2(x_1)$ は上の計算で求められている。

$$i=2 \quad \sigma^2(x_2) = X_2(1-X'_2) \frac{w_2}{m} + X_2^2 \sigma^2(0+x_1) = 0.21(1-0.27) \frac{0.20}{29} + (0.27)^2(30.8 \times 10^{-4}) = 12.8 \times 10^{-4}$$

$$i=3 \quad \sigma^2(x_3) = X_3(1-X'_3) \frac{w_3}{m} + X_3^2 \sigma^2(x_1+x_2)$$

$$=0.23(1-0.40) \frac{0.089}{29} + (0.4)^2(27 \times 10^{-4}) = 8.6 \times 10^{-4}$$

以下同様にして $\sigma^2(x_4) = 2 \times 10^{-4}$, $\sigma^2(x_5) = 6.2 \times 10^{-4}$ を得る。

$k=25$ 組のサンプル実測値 x_i から得られる実測分散 $s^2(x)$ の95%信頼区間は

$$F(25, \infty; 0.975) < s^2 / \sigma^2 < F(25, \infty; 0.025)$$

の関係をを用いて次のようになる。

$$0.53\sigma^2 < s^2 < 1.62\sigma^2$$

5. 層別サンプリング分散分析による混合度の検定

前節まではランダム混合物からのサンプル中の粒子数および質量を基準とする着目成分濃度の理論分散につき述べたが、これらが不明でもその分散を推定してランダム混合物であるか否かを調べる方法がある。それは層別サンプリングにより層間分散と層内分散を求め、分散分析により両者を比較して有意差の有無を判定しようとする方法である。これによれば質量基準濃度の理論分散が不明な場合にも適用できると考えられる。

ここでは説明を簡単にするため容器内での回分混合を例にとりあげる。図3に示すように、容器内で濃度変化のあると考えられる方向を b 個の小区間の層に分割し、各層からそれぞれ一定質量のサンプルを r 組ずつランダムに採取する。各層はできるだけ濃度が均一に近くなるように選り、また表面と底部で濃度差がでないようによくかきまぜるか、あるいは底部に達するようなコアサンプルを取るようにならなければならない。サンプル中の着目成分質量基準含有率（以下濃度という）の実測値を x_{ij} とする。 i は分割小区間層の位置で、 $i=1, 2, \dots, b$, j は同一層におけるサンプル繰返し採取数に対応し、 $j=1, 2, \dots, r$ であり、採取サンプル総数は br 組となる。サンプリングは層内濃度差をできるだけ小さく、層間濃度差はできるだけ大きくなるように層別して行うので、これを層別サンプリングといい、これにより各層濃度平均に差があるかどうかを調べようとするものである。

	1	2	...	j	...	r	行和	列平均	期待値
第1層	x_{11}	x_{12}	...	x_{1j}	...	x_{1r}	$T_{1.}$	$\bar{x}_{1.}$	X_1
第2層	x_{21}	x_{22}	...	x_{2j}	...	x_{2r}	$T_{2.}$	$\bar{x}_{2.}$	X_2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
第 <i>i</i> 層	x_{i1}	x_{i2}	...	x_{ij}	...	x_{ir}	$T_{i.}$	$\bar{x}_{i.}$	X_i
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
第 <i>b</i> 層	x_{b1}	x_{b2}	...	x_{bj}	...	x_{br}	$T_{b.}$	$\bar{x}_{b.}$	X_b
列和	$T_{.1}$	$T_{.2}$...	$T_{.j}$...	$T_{.r}$	$T_{..}$	$\bar{x}_{..}$	X

図—3 2成分粒子混合物からの層別サンプリングによる着目成分濃度実測値

層別サンプリングによる濃度実測値 x_{ij} は次式のように分解できる。

$$x_{ij} = X + \gamma_i + \epsilon_{ij} = X + (X_i - X) + (x_{ij} - X_i)$$

ここで X は混合物中の着目成分仕込み濃度、 X_i は各層の期待濃度、 $\gamma_i = X_i - X =$ 位置効果（層間濃度変動）で $\sum \gamma_i = 0$ であり、 $\epsilon_{ij} = x_{ij} - X_i =$ 層内濃度変動（誤差）は $N(0, \sigma_e^2)$ に従う正規変量である。上式は実測値にたいし次のように書ける。

$$x_{ij} - \bar{x}_{..} = (\bar{x}_i - \bar{x}_{..}) + (x_{ij} - \bar{x}_i) \tag{31}$$

上式中の各平均は次式で求められる。

$$\bar{x}_{..} = \frac{1}{br} \sum_{i=1}^b \sum_{j=1}^r x_{ij} = \frac{1}{br} \sum_{i=1}^b T_i \quad \text{総平均濃度}$$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r x_{ij} = \frac{1}{r} T_i \quad \text{層内平均濃度}$$

また上式中の各項は次のように名付けられる。

- $x_{ij} - \bar{x}_{..}$ 濃度総変動
- $\bar{x}_i - \bar{x}_{..}$ 層間濃度変動
- $x_{ij} - \bar{x}_i$ 層内濃度変動

総平均濃度、層内平均濃度、層間濃度変動、層内濃度変動の期待値は次のようになる。

$$E(\bar{x}_{..}) = X$$

$$E(\bar{x}_i) = X_i$$

$$E(\bar{x}_i - \bar{x}_{..}) = \gamma_i$$

$$E(x_{ij} - \bar{x}_i) = \epsilon_{ij}$$

(31)式の両辺を2乗して加えあわせ、 $\sum \sum (\bar{x}_i - \bar{x}_{..})(x_{ij} - \bar{x}_i) = 0$ の関係を用いると次式が得られる。

$$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_{..})^2 = r \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x}_{..})^2 + \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

上式内各項は平方和と呼ばれるもので、計算には次式が用いられる。

$$S_T = \text{総平方和} = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_{..})^2 = \sum_i \sum_j x_{ij}^2 - \frac{(\sum_i \sum_j x_{ij})^2}{br}$$

$$S_B = \text{効果平方和} = r \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x}_{..})^2 = \frac{1}{r} \sum_i (\sum_j x_{ij})^2 - \frac{(\sum_i \sum_j x_{ij})^2}{br}$$

$$S_e = \text{残差平方和} = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = S_T - S_B$$

表 5 一元配置分散分析表

要 因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	期待値
層間、B	S_B	$\phi_B = b - 1$	$V_B = S_B / \phi_B$	$F_0 = V_B / V_e$	$E(V_B) = \sigma_e^2 + r\sigma_B^2$
層内、e	S_e	$\phi_e = b(r-1)$	$V_e = S_e / \phi_e$	-	$E(V_e) = \sigma_e^2$
計、T	S_T	$\phi_T = br - 1$	-	-	-

$$S_T = S_B + S_e$$

各平方和の自由度から理論分散の推定値としての不偏分散を求め、表5の分散分析表が得られる。 F_0 は分散比で、ランダム混合状態ならF分布に従うから、検定すべき仮説を

$$H_0: \gamma_i = 0 \quad \text{または} \quad \sigma_B^2 = 0$$

$$H_1: \gamma_i > 0 \quad \text{または} \quad \sigma_B^2 > 0$$

とし、 $F_0 < F(\phi_B, \phi_e; \alpha)$ なら H_0 が採択され、容器内に濃度の有意差は認められなくてランダム混合であるとしてよいことになり、また $F_0 > F(\phi_B, \phi_e; \alpha)$ なら H_1 が採択され、容器内はランダム混合とはいえないことになる。 ϕ は自由度、 α は有意水準で通常は5%にとられる。

ランダム混合状態でどの層の期待濃度も等しくて $x_i = X$ なら $\sigma_B^2 = 0$ となり、 $\sigma_e^2(x)$ は(2)式に一致し、次式のようになる。

$$E(V_e) = \sigma_e^2(x) = X(1-X) \frac{w_1}{m}$$

また粒子数基準濃度 p の場合には、 $\sigma_e^2(p)$ は(1f)式となる。

ここで述べた検定では、層内繰返し間の誤差 ϵ_{ij} は $N(0, \sigma_e^2)$ に従うとしているので、検定に先立ち、層内繰返し間の濃度の範囲 R_i を求め、その平均の99.73%信頼上限値の $D_4 \bar{R}$ をこえる R_i がなく、各層が等分散であることを確認しておく必要がある。 D_4 は係数で繰返し数 r の関数として数値表に与えられている。

【例題】 等量の白と黒の粒子を水平回転円筒混合器に、はじめ両者を隔離充填し、400回転後の長さ方向分割各層の白粒子濃度を測定して次の結果を得た。

第1層	0.51	0.56	0.59
第2層	0.57	0.55	0.56
第3層	0.50	0.50	0.57

混合度評価と質量基準粒子濃度

第4層	0.51	0.50	0.53
第5層	0.39	0.40	0.34

この状態はランダム混合といえるか。

[解]

データをまとめると次のようになる。

層	1	2	3	4	5	計
R_i	0.08	0.02	0.07	0.03	0.06	0.26
T_i	1.66	1.68	1.57	1.54	1.13	7.58
T_i^2	2.76	2.82	2.46	2.37	1.28	11.69

層数 $b = 5$, 繰返し数 $r = 3$, $\bar{R} = \Sigma R_i / b = 0.26 / 5 = 0.052$, $D_4(r=3) = 2.575$ の故, $D_4 \bar{R} = 2.575 (0.052) = 0.134$ となり, これをこえる R_i はないから等分散の仮定は成立する。次に分散分析の計算を行う。

$$\Sigma \Sigma x_{ij} = \Sigma T_i = 7.58, \Sigma \Sigma x_{ij}^2 = 3.906 \text{ より}$$

$$S_T = 3.906 - \frac{(7.58)^2}{5 \times 3} = 0.076$$

$$\Sigma T_i^2 = 11.69 \text{ より}$$

$$S_B = \frac{11.69}{3} - \frac{(7.58)^2}{5 \times 3} = 0.067$$

この結果を分散分析表にまとめると, 次のようになる。

	S	ϕ	V	F_0	
層間(B)	0.067	4	0.017	18.6**	$F(4, 10; 0.01) = 5.99$
層内(e)	0.009	10	0.0009	—	
計(T)	0.076	14	—	—	

以上から $F_0 > F$ であり, 混合状態は有意水準 1% でランダムとはいえないことが知られる。

結 言

粒子の混合状態の良否の判定をサンプル中の着目成分粒子が統計的な分布法則に従ってランダムに分布しているかどうかという点に置きかえて検討した。とくに異径粒子混合や異密度粒子の混合で質量基準濃度を用いるときに問題となる理論分散について述べ, さらに層間分散を層内分

散と比較する分散分析により混合状態のランダムネスを調べる方法を示した。混合状態の判定には統計的検定法を取入れていく必要があると考えられる。

記 号

a :	1 粒体積[m ³]または整数	[—]	r :	組数, 繰返し数, または整数	[—]
b :	整数または層分割数	[—]	S :	平方和	
D_4 :	係数	[—]	s :	サンプル実測標準偏差	
d :	粒径	[m]	T :	合計	
E :	期待値		u :	正規化変量, 最軽粒子成分	
e :	$a+b$, 整数	[—]	V :	混合物容積[m ³], 不偏分散	
F :	F 分布		v :	サンプル容積	[m ³]
f_i :	粒子質量分率	[—]	w :	1 粒質量	[kg]
h :	95%片側信頼幅		X :	混合物着目成分仕込み濃度	[—]
k :	サンプル組数	[—]	x :	サンプル中着成分濃度	[—]
l :	粒子成分		Y :	混合物着目成分容積分率	[—]
M :	混合物質量	[kg]	y :	サンプル中容積分率濃度	[—]
M_4 :	混合度指数	[—]	α :	有意水準	
m :	サンプル質量	[kg]	γ :	位置効果	
N :	混合物中粒子数	[—]	ϵ :	誤差	
n :	サンプル中粒子数	[—]	ρ :	粒子密度	[kg/m ³]
P :	混合物着目成分仕込み粒子数	[—]	σ :	理論標準偏差	
p :	サンプル中着目成分粒子数	[—]	ϕ :	自由度	
q :	整数	[—]	χ^2 :	カイ2乗	
R :	範囲				

添字 : A, 成分 (着目); B, 成分または層間; e, 誤差; T, 合計。

引用文献

1. Cochran, W.G. : "Sampling Techniques", 2nd ed., p. 57, John Wiley & Sons, 1963.
2. Manning, A.B. : J. Inst. Fuel, 11 (No. 56), 153 (1937).
3. Stange, K. : Chem. Ing. Tech., 26, 331-337 (1954)
4. Poole, K.R., Taylor, R.F., Wall, G.P. : Trans. Inst. Chem. Eng., 42, T166 (1964)
5. Harnby, N. : "Mixing in the process Industries", ed. N. Harnby et al., p. 23-28, Butterworths, 1985.
6. Stange, K. : Chem. Ing. Tech., 35, 580-582 (1963)
7. Sommer, K. : "Probennahme von Pulvern und koernigen Massengut", S. 142, Springer-Verlag, 1979.