2成分粒子の混合状態評価* —ランダムネスの検定—

渡 辺 治 夫**
Haruo WATANABE

緒 言

付着性がなく、個々に識別できるような粒子の混合操作における混合度指標につき多数の報告^{1,2)}があるが、混合状態の良否に関する議論は少ない。その評価には着目成分粒子が統計的にランダムに分布しているかどうかを判定する基準の設定を考える必要がある。

着目粒子と非着目粒子の2成分混合物において、混合物中の着目成分粒子個数比率 P が与えられれば、未混合あるいは完全混合に関係なく分散（標準偏差の2乗、 σ^2 ）は P のみの関数としてきめられる。混合物中に着目粒子が統計的な意味でランダムに分布していれば、混合物から得られるランダムサンプル n 粒中の着目成分粒子混入数 n_A の分布は、有限混合物からの非復元サンプリングでは超幾何分布、無限大混合物からのサンプリングでは二項分布やポアソン分布で与えられる。 n を大きくすると着目成分粒子混入率 $p = n_A/n$ の分布は中心が P 、分散が σ_0^2/n の正規分布に近似されるから、これを基準として着目粒子がランダムに分布しているか否かを判定できるであろう。これは混合状態もしくは程度の評価はランダムネスの検定に帰着することを示している。

検定にはサンプル中の着目成分粒子混入数や混入率あるいは平均混入率と範囲によるもの、混入率と仕込み混合率の比較、分散比、カイ二乗などの種々の方法が用いられる。これらはまた混合状態の尺度にもなり、さらにその時間的変化は混合過程の検討に役立つと思われる。

ここでは個数を識別できる粒子混合物から得られるランダムサンプル中の着目成分粒子数と比率の理論分布を述べ、これを実測分布と比較してランダム混合の判定に利用することを考えてみる。

1. 混合物着目成分粒子の分布

粒子混合物で与えられる情報として着目成分粒子の目標混合比率がある。また混合物から得られるサンプル中の着目成分粒子混入率は確率変数となり、分布をもつ。

1.1 混合物の目標混合比率と分散

等大密度で個数識別可能な着目粒子 N_A 粒と非着目粒子 N_B 粒よりなる N 粒の2成分混合物があり、この中から1粒を取り出し、着目成分粒子に1、非着目成分粒子に0の得点を与えると、全粒子中の1の比率が P であれば、着目成分粒子の N_A 粒の得点は $N_A = NP$ 、残りの非着目成分粒子の得点は0となり、全得点の全粒子数に対する混合比率（仕込み比率）および混合物の得点の分散 σ_0^2 は次式で与えられる。

$$P = N_A / N \quad (1)$$

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N} \left[(1-P)^2 N_A + (0-P)^2 N_B \right] = P(1-P) \quad (2)$$

図1に示すように、混合状態が分離、ランダムあるいは規則的であっても、全粒子を1粒ずつ調べるのであるから、1の比率が P である限り式(2)の分散の値は変わらず、この3者を区別できないであろう。また混合物から取出した1粒を調べた後に混合物へ戻す復元サンプリングでは N を無限大として扱えるが、その場合

A	1 1 1 1 1 0 0 0 0 0	未混合(完全分離)
B	0 1 0 0 1 0 1 1 0 1	ランダム混合
C	0 1 0 1 0 1 0 1 0 1	規則混合(理想混合)

図1 2成分粒子の混合状態

昭和60年2月4日受付

* 第22回粉体に関する討論会(昭和59年10月、秋田)で一部を発表

** 室蘭工業大学(〒050 室蘭市水元町27-1)

TEL 0143-44-4181 内線319

でも式(2)は成立する。

1.2 サンプル中着目成分粒子混入数と混入率の分布

全粒子数 N ，着目成分粒子混合比率 P の2成分粒子混合物があり，各粒子は等大等密度，識別可能で抜き取られる確率は同一であり，着目成分粒子はランダムに分布しているとする。この混合物から n 粒よりなるサンプルをランダムに抜き取ると，サンプル中の着目成分粒子混入数 n_A は離散値確率変数となる。

粒子混合物からのサンプリングは一般に有限混合物からの非復元サンプリングであり，表1に示すように N_A 粒の着目成分粒子を含む N 粒の有限混合物からのランダムサンプル n 粒中に着目成分粒子が n_A 粒混入している確率は， n_A を確率変数として次式の超幾何分布で与えられる。

$$H(n_A) = \frac{\binom{N_A}{n_A} \binom{N-N_A}{n-n_A}}{\binom{N}{n}} \quad (3)$$

上式による n_A の期待値と分散は次式で与えられる。

$$E(n_A) = \sum_{n_A=0}^n n_A H(n_A) = nP \quad (3a)$$

$$V(n_A) = E(n_A^2) - E^2(n_A) = \frac{N-n}{N-1} nP(1-P) \quad (3b)$$

サンプル中の着目成分粒子混入率 $p = n_A/n$ もまた確率変数であり，上式よりその期待値と分散は次式で与えられることが知られる。

$$E(p) = E(n_A/n) = P \quad (3c)$$

$$V(p) = V(n_A/n) = \frac{N-n}{N-1} \frac{P(1-P)}{n} \quad (3d)$$

式(3b)，(3d)中の $(N-n)/(N-1)$ は有限修正と呼ばれ， $1-n/N$ で近似できる。 n/N は抜取比で $n/N < 0.1$ なら有限修正は1に近似できる。

N が無限大もしくは復元サンプリングの場合，サンプル n 粒中に着目成分粒子が n_A 粒混入する確率は，式(3)で N を無限大として次式の二項分布で表される。

$$B(n_A) = \binom{n}{n_A} P^{n_A} (1-P)^{n-n_A} \quad (4)$$

表1 2成分粒子有限混合物からの非復元サンプリング

	有限混合物	サンプル
着目粒子数	N_A	n_A
非着目粒子数	$N_B = N - N_A$	n_B
全粒子数	$N = N_A + N_B$	$n = n_A + n_B$
着目成分比率	$P = N_A / N$	$p = n_A / n$

二項分布による n_A の期待値と分散は次式で与えられる。

$$E(n_A) = nP \quad (4a)$$

$$V(n_A) = nP(1-P) = n\sigma_0^2 \quad (4b)$$

また式(4a)，(4b)より二項分布における着目成分粒子混入率 p の期待値と分散は次式で与えられることが知られる。

$$E(p) = P \quad (4c)$$

$$V(p) = \sigma_p^2 = \sigma_0^2 / n = P(1-P) / n \quad (4d)$$

式(4b)，(4d)は式(3b)，(3d)の有限修正を1とした場合に相当している。

$P < 0.1$ ， $nP < 5$ のとき，式(4)の二項分布は $nP = \lambda$ として次式のポアソン分布に近似される。

$$Pr(n_A) = (\lambda^{n_A} / n_A!) e^{-\lambda} \quad (5)$$

$$E(n_A) = \lambda \quad (5a)$$

$$V(n_A) = \lambda \quad (5b)$$

ランダム混合というのは，仕こみ混合比率既知の混合物から取られたサンプル中の着目成分粒子混入率が式(3)～(5)で与えられるような分布に従うことであるとされる。

これらの分布はいずれも離散分布であるが， n を大きくすると p は連続変数に近似して扱えるようになり，次節で述べるようにその分布を正規分布に近似できる。

1.3 サンプル中着目成分粒子混入率の正規分布近似

着目成分粒子仕こみ混合比率 P が既知の無限大混合物からランダムに抜き取られるサンプル n 粒中の着目成分粒子 n_A 粒は確率変数で，その期待値は式(4a)，分散は式(4b)で与えられるから，正規化統計量 $(n_A + 0.5 - nP) / \sqrt{nP(1-P)}$ は中心極限定理により標準正規分布 $N(0,1)$ に漸近する。0.5は連続修正である。これから着目成分粒子混入率 p についても

$$\left(p + \frac{1}{2n} - P \right) / \sqrt{P(1-P)/n} = (p - P + \frac{1}{2n}) / \sigma_p$$

は $N(0,1)$ に漸近することが知られる。混合物が N 粒よりなる有限混合物で $n/N > 0.1$ なら，上式の分母は有限修正を考慮して $(1-n/N)\sigma_p$ とする必要がある。

以上のことから， p の確率密度分布関数 $f(p)$ は連続分布として次式の正規分布 $N(P, \sigma_p^2)$ で近似できることが知られる。

$$f(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{p-P}{\sigma_p} \right)^2 \right\} \quad (6)$$

ただし上式では N および n が十分に大きいとして有限修正と連続修正を省略してある。 p の分布関数が式(6)に近似できる条件としては一般に $nP \geq 5$ ， $P \leq 0.5$ とされているが，厳密には表2³⁾が与えられている。

表2 P と正規分布近似所要サンプル粒子数 n の最小値³⁾

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

* P が極めて小さいとき、 n_A は $nP=\lambda$ のポアソン分布に従う。

表2は $N(P, \sigma_p^2)$ の95%信頼区間内に二項分布の P を含まない確率が5.5%以下であり、かつ上方限界をはずれる確率が2.5~3.5%、下方限界をはずれる確率が2.5~1.5%となるようにして求められている。式(6)による p の期待値と分散は、採取比が0.1以下なら式(4c)、(4d)と同一で次式で与えられる。

$$E(p) = P \quad (6a)$$

$$V(p) = \sigma_p^2 = P(1-P)/n \quad (6b)$$

この関係を用いるランダムネスの検定は後述する。

着目成分粒子仕込み比率 P および標準偏差 σ_0 が既知のランダム混合物から n 粒よりなるサンプルを k 組抜取った場合、各サンプル中の着目成分粒子混入率 p_i の平均値 $\bar{p}$ は次式で求められ、これも確率変数となる。

$$\bar{p} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k p_i \quad i=1, 2, \dots, k \quad (7)$$

$\bar{p}$ は $N(P, \sigma_p^2)$ からの k 組のサンプルの平均値であるから、 $\bar{p}$ は $N(P, \sigma_p^2/k)$ に従い、 $\bar{p}$ の期待値と分散は次式で与えられる。

$$E(\bar{p}) = P \quad (7a)$$

$$V(\bar{p}) = \sigma_p^2/k = \sigma_0^2/kn = P(1-P)/kn \quad (7b)$$

p と $\bar{p}$ の正規分布関数の1例を二項分布、ポアソン分布とともに図2に示す。

P が小さくて n が大なら n_A は式(5)のポアソン分布に従うから、式(5a)、(5b)より、 $(n_A - \lambda)/\sqrt{\lambda}$ の分布

は $N(0,1)$ に漸近し、 $\lambda \geq 5$ で正規分布に近似できる。

これらはいずれも目標仕込み混合比率が与えられ、混合物中に着目成分粒子がランダムに散らばっているとき、これから抜き取られたサンプル中の着目成分粒子混入率の分布を示している。

1.4 実測分散

k 組のサンプル中の着目成分混入率 p_i の実測分散は次式で求められる。

$$\hat{\sigma}_p^2 = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (p_i - P)^2 \quad (8)$$

上付ヤマガタは推定値を表す。式(8)は混合目標仕込み比率 P が既知の場合のものである。 P が不明で P の代りにサンプル k 組の p_i の平均値 $\bar{p}$ を用いるときは自由度が1個減少し、式(8)右辺の除数は k の代りに $k-1$ となる⁴⁾。 $\hat{\sigma}_p^2$ の実測分散 $\hat{\sigma}_p^2$ はそれ自体ランダム変数であるが、その期待値は σ_p^2 の不偏推定値であり、次式が成立する。

$$E(\hat{\sigma}_p^2) = \sigma_p^2 = P(1-P)/n \quad (8a)$$

粒子が規則的に配列している完全理想混合物では、混合物のどこからサンプルを取っても着目成分粒子混入率 p は仕込み混合比率 P に等しいから、式(8)より $\hat{\sigma}_p^2 = 0$ である。

以上述べてきたように、ランダム混合物からの採取サンプル粒子数 n が大きければ、サンプル中の着目成分粒子混入率 p の分布は正規分布に近似できるから、その理論分散と p の分布範囲を実測値と比較してランダム混合であるかどうかを調べることができる。次にその検定方法をいくつか述べてみよう。

2. 粒子混合状態のランダムネス検定

サンプル中の着目成分粒子混入率の分布は、ランダム混合物からであれば正規分布 $N(P, \sigma_p^2)$ に従うことを用いて、混合物中の着目成分粒子分布のランダムネスを検定することを考えてみる。

2.1 p の検定 (P, σ_p^2 既知)

着目成分粒子数混合比率 P が既知のランダム混合物から取られた n 粒のサンプル中の着目成分粒子混入率 p の分布は、 $nP \geq 5$ 、 $n/N < 0.1$ なら式(6)の正規分布に近似できるから、式(6a)、(6b)を用いて p にたいする95%信頼区間は次式で与えられる。

$$P - 1.96\sqrt{P(1-P)/n} < p < P + 1.96\sqrt{P(1-P)/n} \quad (9)$$

これから、 p から推定される混合物の P_0 が仕込み混合比率 P に等しいとする帰無仮説 $H_0: P_0 = P$ にたいする有意水準(危険率)5%の検定方式が次式のように導か

図2 $P=0.1$, $n=50$, $k=4$ の二項分布、ポアソン分布、 $f(p)$, $f(\bar{p})$ の分布

れる。

$$|u_0| = \frac{p - P}{\sqrt{P(1-P)/n}} < 1.96 \quad (10)$$

ただし対立仮説 $H_1: P \neq P$ とする。すなわち $|u_0| < 1.96$ であれば、サンプル中着目成分粒子混入率 p から推定される混合物の混合比率が混合物の目標混合比率に等しいといえる確率が95%であるから、有意水準5%でランダム混合であるとし、 $|u_0| > 1.96$ ならランダム混合とはいえないとする。

実際にはランダムサンプルを k 組取るので、 p の値には k 組の測定値のうちの p_{max} もしくは p_{min} を用いればこの目的を達することができるであろう。この場合、ランダム混合の判定基準は次式で与えられる。

$$(u_0)_{max} = \frac{p_{max} - P}{\sqrt{P(1-P)/n}} < 1.96$$

$$(u_0)_{min} = \frac{p_{min} - P}{\sqrt{P(1-P)/n}} > -1.96$$

図3は180°ひねり4枚エレメントの静止型混合器に大豆を6回通過させた例である。図3左に各回毎の $n=100$ 粒、 $k=4$ 組のランダムサンプル中の着色粒子混入率の測定値を示してある。両成分の間に仕切りがあり両者が完全に分離されている混合開始前では、サンプルは着目成分粒子だけの $p_{max}=1$ 、または非着目成分粒子だけの $p_{min}=0$ のいずれかである。 p の分布が破線の95%信頼区間内に入ればランダム混合とする。また着目成分粒子が整然と規則的に配列するような理想的完全混合状態なら、どのサンプルでも $p=P$ を示すであろうから $u_0=0$ である。図3右に式(10)による

u_0 と通過回数の関係を示す。これから u_0 は混合状態を表す指標のひとつとなることが知られるであろう。

2.2 分散の検定 (F検定, σ_p^2 既知)

前節で述べたように、 n が大きければランダム混合物からのサンプル中着目成分粒子混入率 p は $N(P, \sigma_p^2)$ の正規分布に近似できるから、 k 組のサンプルから得られる p_i を用いて式(8)から求められる実測分散 $\hat{\sigma}_p^2$ と実測分散の期待値 σ_p^2 との比を F_0 とすると、

$$F_0 = (\hat{\sigma}_p / \sigma_p)^2 \quad \hat{\sigma}_p^2 > \sigma_p^2 \quad (11)$$

は自由度 k と ∞ の F 分布 ($F(k, \infty)$ と表す) に従い⁵⁾、その95%信頼区間は次式で与えられる。

$$\frac{1}{F(\infty, k, 0.025)} < F_0 < F(k, \infty, 0.025) \quad (12)$$

したがって帰無仮説 $H_0: \sigma_{p_0}^2 = \sigma_p^2$ 、対立仮説を $H_1: \sigma_{p_0}^2 \neq \sigma_p^2$ として、実験から求められる F_0 が式(12)の範囲内に入れば、実測分散 $\hat{\sigma}_p^2$ から推定される混合物の p の分散 $\sigma_{p_0}^2$ がランダム混合物の σ_p^2 に等しいといえる確率が95%であり、混合状態はランダムであるとする。これから F_0 は混合状態の尺度のひとつとなることが知られる。

図3の実験値によるF検定の例を表3第4列に示す。

2.3 分散の検定 (カイニ乗, σ_p 既知)

k 組のサンプルより得られる実測分散の検定にカイニ乗分布を用いることもできる。ランダム混合粒子から得られるサンプル中の着目成分粒子混入率 p_i は $N(P, \sigma_p^2)$ の正規分布に従い、 $u_i = (p_i - P) / \sigma_p$ は $N(0, 1)$ の標準正規分布に従うから

図3 粒子混合過程における p と u_0 の変化

表3 図3の実験値のFおよびカイ二乗検定
 $P=0.4, n=100, k=4, \sigma_p^2=0.0024$

通過回数	S	$\hat{\sigma}_p^2=S/k$	$F_0=\hat{\sigma}_p^2/\sigma_p^2$	$\chi_0^2=S/\sigma_p^2$	$(R/d_2)^2$
1	0.3112	0.0778	32.40**	129.7**	0.110
2	0.1365	0.0341	14.20**	56.9**	0.050
3	0.0451	0.0113	4.71**	18.8**	0.017
4	0.0141	0.0035	1.47	5.9	0.006
5	0.0240	0.0060	2.50	10.0	0.009
6	0.0069	0.0017	0.72	2.9	0.005

$$S=\sum (p_i-P)^2$$

$$F(4, \infty, 0.025)=2.79, F(4, \infty, 0.005)=3.72$$

$$\chi^2(4, 0.025)=11.14, \chi^2(4, 0.005)=14.86$$

**は1%有意で H_0 が棄却されることを示す。

$$\chi_0^2=\sum_{i=1}^k u_i^2=\sum \left(\frac{p_i-P}{\sigma_p} \right)^2 \quad (13)$$

を作ると、 χ_0^2 の分布は自由度 k のカイ二乗分布に近似できる。カイ二乗分布の期待値は k 、分散は $2k$ で、 χ_0^2 にたいする95%信頼区間は次式で与えられる。

$$\chi^2(k, 0.975) < \chi_0^2 < \chi^2(k, 0.025) \quad (14)$$

したがって式(13)で計算される χ_0^2 が式(14)の条件を満足し、ランダム混合物にたいする χ^2 の95%信頼区間内であれば、混合状態がランダムである確率は95%であるとしてよいであろう。これがカイ二乗検定といわれるものである。なお式(8)、(11)、(13)から

$$\chi_0^2(k)=k\hat{\sigma}_p^2/\sigma_p^2=kF_0(k, \infty)$$

の関係が得られるから、カイ二乗検定は結局F検定とおなじであり、 χ_0^2 も u_0 と同様に混合度の指標のひとつとなることが知られるであろう。

$k \geq 30$ なら $\sqrt{2\chi^2}$ は $N(\sqrt{2k-1}, 1)$ の正規分布に近似できることを利用し、

$$u_0=\sqrt{2\chi_0^2}-\sqrt{2k-1} \quad k \geq 30$$

を求め、 $u(0.025)=1.96$ と比較して検定することもできる。

カイ二乗検定にはこの他にポアソン分布の正規分布近似を用いるもの、あるいは多項分布に基づく分割表による検定⁶⁾などがある。 $P \ll 1$ で $\lambda=5$ のポアソン分布が正規分布に近似できるとき、 χ_0^2 は次式で求められる。

$$\chi_0^2=\sum_{i=1}^k (n_{Ai}-\lambda)^2/\lambda$$

この場合の χ_0^2 の分布は自由度 k のカイ二乗分布に近似できる。

図3の実験値を用いたカイ二乗検定の例を表3第5列に示してある。F検定、カイ二乗検定とも図3の傾向とよく一致することが認められるであろう。

2.4 範囲による実測標準偏差の検定

混合物から得られる k 組のサンプルの着目成分粒子

混入率の最大値と最小値の差である範囲 R は、サンプル間バラツキを表す統計量のひとつで、これから実測標準偏差 $\hat{\sigma}_p$ を求めることができる。正規分布 $N(P, \sigma_p^2)$ からのサンプルの R は正規分布に近似でき、その期待値と標準偏差は次式で与えられる。

$$E(R)=d_2\sigma_p \quad (15a)$$

$$\sqrt{V(R)}=d_3\sigma_p \quad (15b)$$

したがって、 $R/d_2=\hat{\sigma}_p$ として式(8)によらずに $\hat{\sigma}_p$ を求めることができる。 d_2, d_3 の値はサンプル組数 k の関数として統計数値表⁷⁾に与えられている。 d_2 は次式で略算することもできる。

$$d_2=k/\sqrt{k-0.5} \quad 2 \leq k \leq 10$$

表3第6列に図3の値による $(R/d_2)^2$ の値を示し、式(8)による第3列の値と比較できるようにしてある。

$\bar{p}$ が式(7a)、(7b)よりのランダム混合物の $\bar{p}$ にたいする95%信頼区間である $P \pm 1.96\sqrt{P(1-P)/kn}$ の範囲内に入り、かつ R が式(15a)、(15b)から得られる R の95%信頼区間の $(d_2 \pm 1.96d_3)\sqrt{P(1-P)/n}$ の範囲内に入っているならば、混合物はランダム混合状態にあるといえることができる。これは品質管理図法における平均値と範囲による方法である。これはまたつぎの検定法に表すことができる。

$$1-1.96\frac{d_3}{d_2} < \frac{R/d_2}{\sqrt{P(1-P)/n}} < 1+1.96\frac{d_3}{d_2} \quad (16)$$

この検定における帰無仮説と対立仮説は

$$H_0: \sigma_{p0}=\sigma_p \quad H_1: \sigma_{p0} \neq \sigma_p$$

である。すなわち実測標準偏差 $\hat{\sigma}_p=R/d_2$ とランダム混合物からのサンプル標準偏差理論値 $\sigma_p=\sqrt{P(1-P)/n}$ との比が式(16)の範囲内であればランダム混合といえる。またこれは式(11)より知られるように、 $\hat{\sigma}_p/\sigma_p=\sqrt{F_0}=\sqrt{\chi_0^2/k}$ に相当する。

図3の値による $\bar{p}$ と R の混合器通過回数による経過を図4に示す。 $\bar{p}$ はほぼ一定値を示すが、 R は図3と

図4 $\bar{p}$ と R の混合回数にたいする経過
(使用数値は図3と同一)

同様な傾向を示している。これから $(R/d_2)/\sqrt{P(1-P)/n}$ も混合状態を表す指標のひとつとなることが知られるであろう。

3. サンプルング

これまででは採取サンプル粒子数 n を一定として述べてきたが、サンプルの組毎に n が違って n_i であれば

$$E(\bar{p}) = E\left(\frac{\sum_{i=1}^k n_{Ai}}{\sum_{i=1}^k n_i}\right) = P$$

$$V(\bar{p}) = V\left(\frac{\sum_{i=1}^k n_{Ai}}{\sum_{i=1}^k n_i}\right) = P(1-P) / \sum n_i$$

となることに注意する必要がある。 $n_i = n$ 一定なら上式は式(7a),(7b)に一致する。

等大等密度で色だけ異なる2成分粒子混合物の全粒子数を N 、その質量を M 、これから得られたサンプルの粒子数を n 、その質量を m 、着目成分を A の添字で表すと、混合物粒子1粒の質量 m_0 は両成分とも同一であるとしているから、着目成分の粒子数比率と質量分率を混合物につき P, X 、サンプルについてそれぞれ p, x とすると

$$P = \frac{N_A}{N} = \frac{N_A m_0}{N m_0} = \frac{M_A}{M} = X, \quad P = \frac{n_A}{n} = \frac{m_A}{m} = x$$

である。また式(3d)より

$$\sigma_p^2 = \frac{N-n}{N-1} \frac{P(1-P)}{n} = \frac{M-m}{M-m_0} \frac{X(1-X)m_0}{m}$$

が成立する。 $M \gg m$ なら有限修正は1としてよい。

上式は一定粒子数のサンプルングを基礎としており、等大等密度粒子では質量もしくは容積一定のサンプルでもこれまで述べた理論が適用できることを示している。粒子1粒の質量が成分により異なると、粒子数が一定になるようなサンプル質量はサンプル組毎に変化し、またサンプル中の粒子出現確率は採取時点で変わるので、一定粒子数に対応するサンプル質量をあらかじめきめておくことはできない。したがって質量一定のサンプル中の着目成分粒子質量分率を用いる混合状態の検定にはこれまで述べてきた理論は適用できないことに注意しなければならない。質量分率にたいする検定には、ランダム混合物からのサンプルの質量分率濃度の分散の理論値^{8,9)}、もしくは多数の実験によるランダム混合の質量分率濃度の分散と実測分散を比較する必要があるが、ここでもランダム混合とはなにかという問題がでてくるのである。

結 言

目標混合率既知のランダム混合物から得られるサンプルの着目成分粒子混入率の分布を正規分布に近似し¹⁰⁾、それによる検定や混合度指標をいくつか述べた。これらはいずれも個数分布に基礎をおき、個々の粒子の識別計数が前提になる。粒子混合操作では目標混合率が与えられている利点を活用すべきであろう。

着目成分目標混合率が極めて小さく、かつサンプル粒子数を多くできないときには、二項分布の部分積をF分布、あるいはポアソン分布の部分積をカイ二乗分布から求め、それによる信頼区間を用いてより厳密な検定ができる。付着性あるいは規則混合の存在は、サンプルの粒数や組数などの吟味のスケールに関連してくるものであり、混合にマクロとミクロな観点が必要であろう。

使 用 記 号

A	: 着目成分	[—]	M	: 混合物質量	[kg]
d_2, d_3	: 式(15)の係数	[—]	m	: サンプル質量	[kg]
F_0	: 式(11)	[—]	m_0	: 粒子1個質量	[kg]
i	: i 番目サンプル	[—]	N	: 混合物粒子数	[—]
k	: サンプル組数	[—]	n	: サンプル粒子数	[—]

P	: 仕込み混合比率	[—]	x	: サンプル中着目成分質量分率	[—]
p	: サンプル中着目成分粒子混入率	[—]	λ	: ポアソン分布母数	[—]
$\bar{p}$	: サンプル k 組の平均	[—]	σ_0^2	: 混合物分散	[—]
R	: 範囲	[—]	σ_p^2	: σ_0^2/n サンプル理論分散	[—]
u_0	: 式(10)	[—]	$\hat{\sigma}_p^2$	: 式(8), サンプル実測分散	[—]
X	: 混合物中着目成分質量分率	[—]	χ_0^2	: 式(13), カイ二乗	[—]

引用文献

- 1) 蟹瀬巖: 化学工学, **25**, 857(1961)
- 2) Fan, L. T., S. J. Chen and A. A. Watson: *Annual Review, Ind. Eng. Chem.*, **62**, [7], 53(1970)
- 3) Cochran, W. G.: "Sampling Techniques", p.57, John Wiley & Sons(1963)
- 4) Sommer, K: "Probennahme von Pulvern und Koernigen Massenguetern", S.10-11, Springer-Verlag(1979)
- 5) 山口賢治: 粉体工学会誌, **21**, 590-595 (1984)
- 6) Gayle, J. B., O. L. Lacey and J. H. Gary: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1279-1282(1958)
- 7) 山内二郎編: "統計数値表", 60 (C5表), 日本規格協会 (1973)
- 8) Stange, K.: *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 331-337(1954)
- 9) Buslik, D.: *ASTM Bull.*, No. 165, 66-73(TP 62-99)(1950)
- 10) 納谷嘉信, 倉原文照: 品質管理, **14**, 966-969(1963)