



燃料ガスのサンプリングに関する一考察

—昭和43年4月22日受理—

早稲田大学工学部 塩 沢 清 茂
芝浦工業大学 林 蘭 土

1. 目 的

燃料ガスは一般の流体ガスと同様に取り扱いされているが、実際に測定されたカロリー値のバラツキは意外に大きい。分析について信頼度を高めるためのガス分析法については研究されていたにもかかわらず、サンプリング法に関しては、試料ガスがもとの燃料ガスをどの程度代表しているかについてはいまだに不明確な点が多い。

本研究はつぎの諸点を明らかにすることを目的としている。

(1) サンプルが得られる母集団(工程)の状態からの影響度。

(2) 試料ガスの取り扱い方法。

(3) 試料ガス採取方法として、温度差による変質からのカロリー値の変動などについて全般的に数理統計学的な究明をおこなって、バラツキを最小にするサンプリング方式の検討を試みる。

2. 実 験

前述の研究目的に基づいて、まず技術的および統計学的見地から従来のサンプリング法について検討を加え、つぎのことについて数理統計学的に究明を試みた。

(1) 従来のサンプリング法、すなわち、平均、スナップ、系統サンプリング法の比較とその誤差の特性要因の解析。

(2) 純技術的な問題の検討、すなわち、気体の拡散と分析用封入液によるガスの吸収効果の検討。

(3) 各要因の分散分析と実験計画。

(4) 管理図による解析。

(5) データの構造模型についての検討。

なお、上述の解析に取り上げた品質特性値はガスカロリーで、本実験の対象となる Cokes oven gas は CO_2 , C_mH_n , O_2 , CO , CH_4 , H_2 , N_2 などの成分からなり、その中で O_2 はほとんど trace, CH_4 は 30~60%, H_2 は 15~57%, N_2 は約 10%, CO は約 10%, C_mH_m は約 3%, CO_2 も約 3% を占め、そのカロリ

ーは約 4,000~6,700 kcal/Nm³ である。

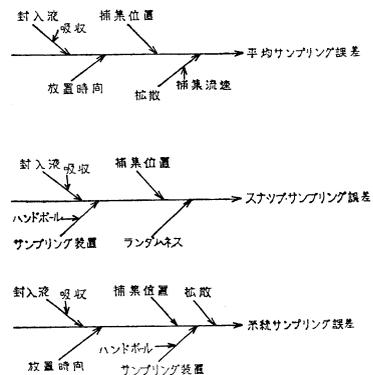
(1) 従来のサンプリング法の比較とその誤差の特性要因の解析。

(a) 平均サンプリング法——ある経過時間(約 1 時間)における流動ガスを連続的に一定量(約 5 l)を試料瓶に捕集し、その中からさらに 100cc 採取する。

(b) スナップ・サンプリング法——時間に一回ハンドボールで流動ガスを試料瓶に約 5 l 捕集し、その中からさらに 100cc 採取する。

(c) 系統サンプリング法——(a) と (b) の方法を併用したもので、一次サンプリングの捕集方法は (b) のスナップサンプリング法と同様におこない、そのガスを一時間に 5 回、約 5 l 捕集し、それを混合したものから 100cc 捕集する。なお上記サンプリング作業は一日、一時間だけおこなう。

各サンプリング誤差の特性要因はつぎのごとし。



(2) 純技術的な問題の検討

(a) ガスの拡散については、気体分子の運動論に基づいて計算してみると、ガスの速度は 780 m/sec/mol/0°C で、つまり気体の分子は毎秒数 100m の速さで動いているにもかかわらず、アンモニアのにおいがひろがる速さから察知できるように、気体の拡散がそれほど速くないのは気体の分子に大きさが大きい、分子

が互いに衝突し合つて Brown 運動をしながら拡散するためであると考えられる。

(b) つぎに分析用封入液による吸収効果を検討してみると、硫酸ナトリウム溶液 (20%)、水、ガス飽和水と弱硫酸、ガス飽和水、グリセリン、食塩水(22%)の6種類で経時変化におけるガスの吸収効果を調べてみた。各封入液をオルザピペットに入れて置き、ガスを100cc ビューレットに取り、各封入液に入れ、1時間ごとに測定してみたところ、各封入液1回目、2回目、3回目使用とも、ガスの経時変化に比例して減量した。その中で硫酸ナトリウム溶液 (20%)、グリセリン、食塩水 (22%)、の3種類が比較的ガスの吸収が少ないので、捕集用封入液としては、食塩水 (22%) を使うことにした。

(3) 各要因の分散分析と実験計画

(a) 拡散と封入液の分散分析

平均サンプリング法について拡散と封入液とをそれぞれ2水準とり、分析者2人が毎日交互に採取分析実験を4日間おこない、その結果より解析をおこなつた。

Table 1 Value measured (R×M)

	K_1	K_2
F_1	4730	4850
	4790	4710
	4830	4780
	4760	4780
F_2	4720	4750
	4770	4810
	4850	4720
	4790	4750

Table 2 Table of analysis of variance

要因	s. s.	d. f.	m. s.	$E(V)$	F_0
K	5	1	5	$\sigma_e^2 + 8\sigma_K^2$	0.2
F	3	1	3	$\sigma_e^2 + 8\sigma_F^2$	0.1
E	290	13	22.3	σ_e^2	
T	298	15			

ただし、 F_1 : 封入液 (H_2O)

F_2 : " (NaCl 22% sol.)

K_1 : 拡散 (口径 3m/m)

K_2 : " (" 3m/m)

M : 分析者と測定器具

R : 経時変化

F 分布表で検定すると、封入液、拡散とも有意で

なかつた。

(b) 分析者とサンプリング方法間の分散分析。

Table 3 Value measured ($K \times F \times R$)

	A	B	C
M_1	4760	4740	4700
	4800	4740	4698
M_2	4770	4880	4770
	4770	4850	4860

Table 4 Table of analysis of variance

要因	s. s.	d. f.	m. s.	$E(V)$	F_0
M	147	1	147	$\sigma_e^2 + 6\sigma_M^2$	7.9*
S	25	2	12.5	$\sigma_e^2 + 4\sigma_S^2$	0.7
E	149	8	18.6	σ_e^2	
T	321	11			

ただし、A: 平均サンプリング法

B: スナップ "

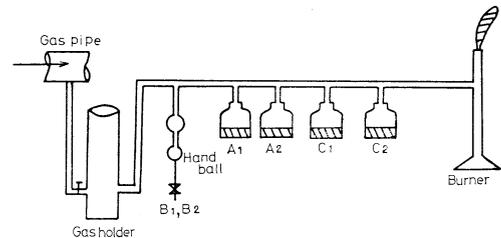
C: 系 統 "

S: サンプリング方法

F 分布表で検定すると、分析者間においては危険率5%で有意であるが、サンプリング方法間においては有意差が認められない。

(c) 上述の解析結果によつて得られた水準に基づき、データの構造模型として、日間を対応のある変量因子とし、サンプリング方法間を対応のない変量因子とし、繰り返えしのある二元配置として実験をおこなつた。なお実験の計画にあつては、データのとり方、試料分割法、試料捕集瓶取付け位置、分析順序、分析者、順序などをランダムに割りづけてカタヨリの入るのを防止することに努めた。

なお、サンプリング装置は Fig. 1 のとおりである。



A_1, A_2 : Mean sampling

B_1, B_2 : Snap sampling

C_1, C_2 : Systematic sampling

Fig. 1 Sampling apparatus

Table 5 Value measured

単位 : kcal

	A_1		A_2		B_1		B_2		C_1		C_2	
	x_{11}	x_{12}	x_{21}	x_{22}	x_{11}	x_{12}	x_{21}	x_{22}	x_{11}	x_{12}	x_{21}	x_{22}
1	4730	4570	4640	4730	4650	4640	4520	4650	4710	4770	4620	4590
2	4750	4870	4980	4830	4740	4750	4750	4790	4720	4750	4700	4820
3	4710	4900	4810	4690	4820	4730	4790	4770	4850	4800	4740	4840
4	4770	4800	4840	4820	4970	4770	4820	4770	4960	4800	4780	4800
5	4660	4740	4780	4840	4810	4880	4720	4940	4730	4770	4820	4850
6	4570	4790	4650	4880	4680	4840	4760	4700	4680	4870	4780	4740
7	4620	4720	4920	4800	4700	4800	4910	4770	4780	4810	4640	4770
8	4770	4910	4750	4790	4800	4830	4770	4800	4810	4690	4830	4890
9	4710	4720	4870	4770	4710	4960	4730	4750	4700	4830	4760	4850
10	4690	4740	4820	4690	4780	4730	4840	4780	4780	4830	4750	4750
11	4850	4840	4780	4740	4760	4860	4880	4770	4880	4800	4780	4780
12	4750	4750	4760	4830	4800	4810	4820	4840	4820	4770	4870	4730
13	4760	4830	4810	4820	4800	4800	4740	4860	4720	4790	4770	4770
14	4790	4750	4790	4700	4820	4750	4750	4740	4800	4690	4670	4740
15	4760	4800	4750	4880	4740	4810	4770	4760	4810	4780	4780	4790
16	4690	4740	4810	4760	4820	4800	4740	4760	4720	4820	4750	4710
17	4810	4710	4570	4600	4690	4780	4840	4760	4730	4710	4740	4760
18	4840	4800	4750	4790	4870	4870	4790	4780	4710	4780	4750	4700
19	4790	4770	4670	4830	4690	4826	4780	4800	4760	4760	4780	4820
20	4850	4750	4870	4850	4700	4680	4850	4790	4730	4850	4810	4760
21	4730	4740	4820	4790	4720	4880	4730	4720	4800	4690	4740	4770
22	4730	4690	4680	4720	4710	4700	4700	4670	4730	4750	4730	4640
23	4780	4770	4810	4720	4700	4660	4730	4750	4710	4760	4730	4770
24	4670	4830	4700	4790	4680	4760	4820	4790	4740	4760	4780	4760
25	4850	4790	4840	4820	4740	4770	4810	4850	4770	4730	4790	4810
26	4690	4780	4770	4830	4790	4680	4800	4770	4790	4710	4800	4810
27	4840	4850	4830	4830	4780	4770	4850	4770	4800	4810	4750	4840
28	4810	4820	4800	4850	4810	4850	4820	4860	4810	4840	4880	4820
29	4660	4690	4780	4790	4760	4710	4720	4750	4730	4720	4750	4780
30	4670	4690	4710	4700	4750	4740	4750	4740	4800	4770	4670	4760
31	4710	4690	4720	4780	4420	4750	4770	4650	4660	4780	4760	4690
32	4720	4680	4760	4780	4770	4770	4780	4780	4770	4900	4740	4740
33	4730	4840	4760	4790	4750	4730	4720	4680	4730	4830	4680	4750
34	4640	4720	4790	4780	4790	4810	4770	4820	4770	4730	4710	4840
35	4660	4730	4660	4680	4620	4690	4640	4640	4540	4650	4710	4650
36	4560	4690	4600	4630	4720	4650	4610	4640	4630	4690	4700	4730
37	4660	4730	4600	4620	4720	4700	4700	4760	4640	4750	4680	4670
38	4690	4630	4680	4770	4680	4700	4700	4720	4670	4690	4700	4660
39	4620	4730	4540	4620	4670	4640	4710	4650	4640	4770	4650	4720
40	4680	4770	4770	4830	4700	4780	4690	4830	4700	4800	4720	4760
41	3780	4780	4730	4770	4720	4710	4770	4720	4760	4800	4680	4770
42	4870	4750	4746	4750	4400	4490	4740	4720	4770	4760	4740	4860
43	4690	4540	4630	4630	4640	4500	4540	4680	4700	4600	4590	4670
44	4620	4490	4710	4600	4600	4510	4560	4660	4680	4610	4610	4660

上述の実測値を Table 6 のような整理表にまとめる。

Table 6 Data table adjusted

方法 日	A		B		C		方法 日	A		B		C	
	1	4650	4685	4645	4585	4740		4605	23	4775	4765	4680	4740
2	4810	4905	4745	4770	4735	4760	24	4750	4745	4720	4805	4750	4770
3	4805	4750	4775	4745	4825	4790	25	4820	4830	4755	4830	4750	4800
4	4785	4830	4870	4795	4880	4790	26	4735	4800	4735	4785	4750	4805
5	4700	4810	4845	4830	4750	4785	27	4845	4830	4775	4810	4805	4795
6	4680	4815	4760	4730	4775	4780	28	4815	4825	4830	4840	4825	4850
7	4670	4860	4750	4840	4745	4675	29	4675	4785	4735	4735	4725	4765
8	4840	4770	4815	4785	4750	4860	30	4680	4705	4745	4745	4785	4715
9	4715	4820	4835	4740	4765	4805	31	4700	4750	4585	4710	4720	4725
10	4715	4755	4755	4810	4805	4750	32	4700	4770	4770	4780	4835	4740
11	4850	4760	4810	4825	4840	4780	33	4785	4775	4740	4700	4780	4715
12	4750	4795	4805	4830	4785	4800	34	4680	4785	4800	4795	4750	4775
13	4795	4815	4880	4880	4775	4770	35	4695	4670	4655	4640	4595	4680
14	4770	4745	4785	4745	4745	4705	36	4625	4615	4690	4625	4660	4715
15	4780	4815	4775	4765	4795	4785	37	4695	4610	4710	4720	4695	4675
16	4715	4785	4810	4750	4770	4730	38	4660	4725	4690	4710	4680	4680
17	4760	4585	4735	4800	4720	4750	39	4675	4580	4655	4680	4705	4690
18	4820	4770	4870	4785	4745	4725	40	4725	4800	4740	4760	4750	4740
19	4780	4750	4755	4790	4760	4800	41	4780	4750	4715	4745	4780	4725
20	4800	4860	4690	4820	4790	4785	42	4810	4745	4445	4730	4765	4800
21	4785	4805	4800	4725	4745	4755	43	4615	4630	4590	4610	4650	4630
22	4710	4700	4705	4685	4740	4685	44	4555	4655	4555	4610	4645	4635

Table 6 より分散分析表を作成する。

Table 7 Table of analysis of variance

要 因	s. s.	d. f.	m. s.	$E(V)$	F_0
日 間 (A)	763100	43	17746	$\sigma_{C(AB)}^2 + 2\sigma_{B(A)}^2 + 6\sigma_A^2$	8.97**
サンプリング方法間 B(A)	174100	88	1978	$\sigma_{C(AB)}^2 + 2\sigma_{B(A)}^2$	0.94
サンプリング方法内 C(AB)	277400	132	2101	$\sigma_{C(AB)}^2$	
計	1214600	263			

上記分散分析表より、日間変動が高度に有意で、サンプリング方法による誤差変動は有意でなく、製造工程における変動がすこぶる大であることを示している。

(4) 管理図による解析

実験の精度を検定するために、 $\bar{x}-R$ 管理図を画いてみたところ、ほとんど管理限界内に入る。

また、管理図によって $\hat{\sigma}_S^2$ と $\hat{\sigma}_{MR}^2$ とを分離してみると、Table 8 のとおりになる。

Table 8 A comparative

	A法	B法	C法
$\hat{\sigma}^2$	2735	1806	1534
$\hat{\sigma}_S^2$	947	326	118
$\hat{\sigma}_{MR}^2$	3576	2959	2832

計算式, $\hat{\sigma}_{MR}^2 = \left(\frac{\bar{R}}{d_2} \right)^2$
 $\hat{\sigma}_S^2 = \hat{\sigma}^2 - \frac{\hat{\sigma}_{MR}^2}{2}$

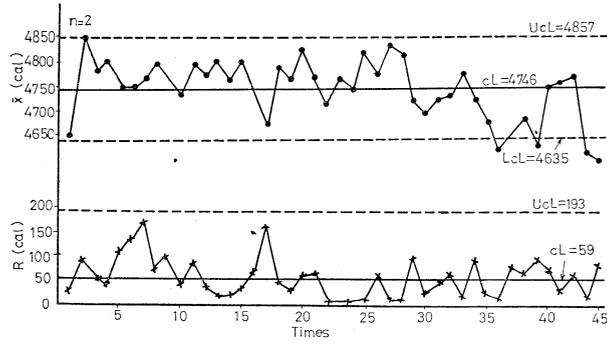


Fig. 2 A method

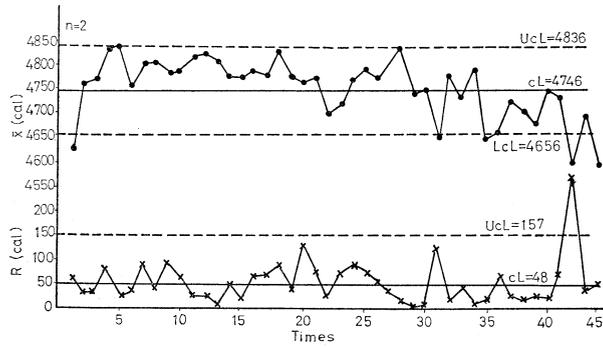


Fig. 3 B method

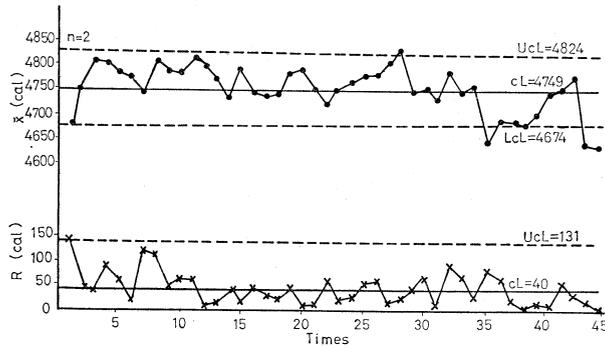


Fig. 4 C method

(5) データの構造模型についての検討

1 時間を単位とすると、

A法——工程；平均

サンプリング：1回

縮分：2回

測定：2回

$$x_{iej k} = \mu + \bar{P}_i + R_j + M_{jk} + Se$$

B法——工程

サンプリング：1回

縮分：2回

測定：2回

$$x_{iej k} = \mu + \bar{P}_i + Se + R_j + M_{jk}$$

C法——工程＋サンプリング：1回

縮分：2回

測定：2回

$$x_{iej k} = \mu + \bar{P}_i + Se + R_j + M_{jk}$$

ただし、 μ ：母平均

Se ：サンプリング誤差

R ：縮分誤差

M ：測定誤差

P : 工程誤差

各法の分散はつぎのようになる。

$$A \text{ 法: } V(x_{iejk}) = \sigma_P^2 + \frac{\sigma_R^2}{4} + \frac{\sigma_M^2}{4} + \frac{\sigma_S^2}{2}$$

$$B \text{ 法: } V(x_{iejk}) = \sigma_P^2 + \frac{\sigma_R^2}{4} + \frac{\sigma_M^2}{4} + \frac{\sigma_S^2}{2}$$

$$C \text{ 法: } V(x_{iejk}) = \sigma_{P+S}^2 + \frac{\sigma_R^2}{4} + \frac{\sigma_M^2}{4}$$

1 時間を単位とした時のとつたデータの構造を図示すると、つぎのようになる。

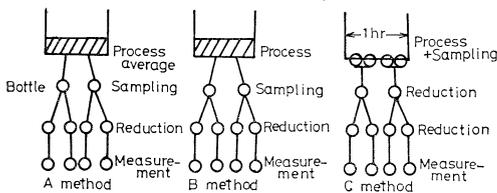


Fig. 5 The structure of the data in unit hour

3. 結 論

(1) C法は、工程、サンプリングの誤差変動が大きい場合、プールして均一化を図ることができる。

(2) C法は、技術的に他の2法にくらべて分析試薬の節約ができ、かつ比較的手間がかからない。

(3) 管理図によつて σ_S^2 と σ_{MR}^2 とを分離した結果からみると、C法は他の2法にくらべて σ_S^2 が最小である。

(4) 日間変動、すなわち、工程の変動が大であるために各サンプリング方法間に有意差がなかった。

(5) 以上のことから一応、標準サンプリング法として、C法を採用するを可とする。

Consideration about the Sampling of Fuel Gas

by Kiyoshige Shiozawa and Lin Lan Tu*

(Waseda University, *Shibaura Institute of Technology)

SYNOPSIS:—The character of fuel gas is considered as same as the general gas, but in practice, the variation of the calorific value measured is unexpectedly large. It is the purpose of this study to know the effects of any of the following problems.

(a) The degree of influence from the state that the sample is collected from the population (manufacturing process).

(b) The method of treatment to the sample gas.

(c) The variation of calorific value from generating by temperative difference on sampling method.

This study is to try to investigation in sampling method that the variation makes a minimum value by mathematical and statistical and statistical research on all of the above problems.

In conclusion, the following results have been obtained by this study.

(1) If the variation of error of the manufacturing process and sampling is large, method (c) will be able to plan on uniformity by pooling.

(2) The results of separating $\hat{\sigma}_S^2$ and $\hat{\sigma}_R^2$ with control chart show that $\hat{\sigma}_S^2$ of method (c) is the minimum.