

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

На правах рукописи



СТУПАКОВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**АНАЛИЗ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПЕРАЦИЙ СОКРАЩЕНИЯ И
СХЕМ ПОДГОТОВКИ ПРОБ НА ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИКАХ**

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор технических наук,
профессор Козин Владимир Зиновьевич

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПОДГОТОВКА ПРОБ И СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ	13
1.1. Общая схема опробования. Отбор и сокращение проб	13
1.2. Экспериментальные методы определения случайной погрешности сокращения	17
1.2.1. Дисперсионный анализ	17
1.2.2 Дубликатный анализ	20
1.3. Формулы фундаментальной погрешности опробования	22
1.3.1. Два подхода к получению формул	22
1.3.2. Эвристическая формула фундаментальной погрешности опробования.....	23
1.3.3 Аналитическая формула фундаментальной погрешности опробования ...	28
1.4 Постановка задач исследования	31
ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ	35
2.1. Особенности экспериментального определения случайных погрешностей	35
2.1.1. Погрешность экспериментального определения среднеквадратичного отклонения	35
2.1.2. Занижение случайных погрешностей при экспериментах	36
2.1.3. Погрешности дубликатного опробования	38
2.1.4 Опорные зависимости погрешностей анализа и их использование для определения фундаментальной погрешности опробования.....	43
2.2. Экспериментальное определение случайных погрешностей по схеме дисперсионного анализа	46
2.2.1. Особые условия экспериментов	46
2.2.2. Определение случайных погрешностей сокращения по схеме дисперсионного анализа	50
2.2.3 Анализ эффективности дисперсионного анализа с помощью опорных зависимостей	56
2.3. Экспериментальное определение случайных погрешностей сокращения при неразрушающих методах анализа	63

2.4. Определение фундаментальной погрешности опробования на пробах с маркерами	66
2.5 Сравнительная оценка эффективности экспериментальных способов определения случайных погрешностей сокращения проб	71
2.6. Выводы.....	74
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСЧЁТНЫХ ФОРМУЛ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ	76
3.1. Возможности расчётных способов определения случайных погрешностей опробования.....	76
3.2. Развитие расчётной формулы фундаментальной погрешности опробования	80
3.2.1. Необходимость развития расчётных формул.....	80
3.2.2. Учёт нелинейности кумулятивной характеристики гранулометрического состава	82
3.2.3. Учёт ограниченности классов крупности.....	85
3.2.4. Коэффициент формы частиц.....	86
3.2.5. Граничное значение крупности материала навесок	89
3.2.6. Покусковая дисперсия и минералогический фактор.....	91
3.2.7. Покусковая дисперсия и фактор раскрытия	93
3.2.8. Коэффициент качества перемешивания и коэффициент сегрегации	94
3.2.9. Использование опорных зависимостей для	100
определения погрешности неоднородности навесок руд цветных металлов....	100
3.2.10. Сравнение эвристической и аналитической формул фундаментальной погрешности опробования	104
3.3. Экспериментальное сравнение расчётного и эмпирического методов определения фундаментальной погрешности опробования.....	106
ГЛАВА 4 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОРМУЛЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ В ПРАКТИКЕ РАБОТЫ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК.....	116
4.1. Расчётный метод определения погрешности схем подготовки проб	116
4.1.1. Расчётная формула относительной случайной погрешности схемы подготовки проб	116
4.1.2. Методология расчёта и совершенствования схем подготовки проб	119
4. 1.3. Расчёт и совершенствование схем подготовки проб.....	121

4.1.3.1 Оловянная руда	121
4.1.3.2. Никелевая руда.....	126
4.1.3.3. Золотосодержащая руда	127
4.2. Расчёт и совершенствование технологии опробования на обогатительных фабриках.....	128
4.3. Использование опорных кривых для получения коэффициентов формулы ФПО при аттестации стандартных образцов	138
4.4 Экономическая оценка применения формулы фундаментальной погрешности опробования при разработке стандартных образцов.....	144
4.5 Выводы.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	149
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	151
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Добыча минерального сырья всегда сопровождается опробованием. На обогатительных фабриках опробование выполняется постоянно (круглосуточно) во многих точках технологического процесса. Число анализируемых проб измеряется десятками и сотнями тысяч. Каждую анализируемую пробу нужно подготовить к анализу, так как крупность и масса начальной пробы не позволяют выполнить анализ без доведения крупности и массы проб до величин, приемлемых для выполнения анализа. Такая работа выполняется по специальным методикам, включающим схемы подготовки проб. Схемы разрабатывают на основе стандартов с детализацией параметров схем применительно к свойствам минерального сырья и требований к качеству подготовки. Но эта детализация выполняется без каких-либо расчётов, так как существующие стандарты предусматривают только экспериментальную оценку погрешностей, связанных с подготовкой проб.

Развитие теории опробования связано с работами Брунтона Д., Ричардса Р. Х., Чечотта Г. О., Таггарта А. Ф., Локонова М. Ф., Кипниса Ш. Ш., Ткачёва Ю. В., Пожарицкого К. Л., Каллистова П. Л., Краснова Д. А., Альбова М. Н., Карпенко Н. В., Морозова В. В., Комлева А. С., и других.

В работах Козина В.З. представлен комплексный подход к вопросам теории опробования полезных ископаемых исходя из законов распределения вероятностей содержаний контролируемых компонентов и погрешностей опробования.

Мощный импульс теории опробования дали работы П. Жи. На основе его теории выпускаются международные стандарты по опробованию и каждые два года проводятся международные конгрессы по теории опробования – TOS (Theory of Sampling). Практика опробования отражена в стандартах и инструкциях, используемых на обогатительных фабриках.

Подготовка проб связана с изменением крупности и массы пробы. Уже со времён Везина и Брунтона [1] появилось понятие минимальной массы пробы,

отражающее тот факт, что изменение массы пробы вносит в конечный результат анализа неустранимую случайную погрешность. Со временем появилось понимание, что это фундаментальное свойство процедур изменения массы пробы, а случайная погрешность, возникающая при этом, получила название фундаментальной погрешности опробования ФПО или FSE (Fundamental Sampling Error). Известные формулы минимальной массы прямо или косвенно связывали массу пробы со случайными погрешностями. Апофеозом формул минимальной массы пробы стала формула Ричардса-Чечотта, получившая широкое распространение.

Погрешность сокращения пробы до массы q оказалась скрытой в коэффициенте формулы. Рассчитывать схемы подготовки и их совершенствовать на основе такой формулы невозможно.

Необходимо было связать погрешность сокращения с массой, а не наоборот. Такие формулы появились практически одновременно в восьмидесятых годах XX века, когда начали рассчитывать именно погрешности, связанные с изменениями массы и крупности.

Формулы появились в эвристической и аналитической формах. Эвристическая формула отличается тем, что в ней фундаментальная погрешность опробования связана с крупностью частиц пробы и изменением её массы с помощью коэффициентов, корректирующих рассчитываемую погрешность в зависимости от выбранных для коррекции свойств руды. В формуле появились коэффициенты минералогического состава и раскрытия частиц, коэффициенты формы и т.п. Формулу проверяли в разных условиях и приходили к выводу, что надо вводить ещё новые уточняющие коэффициенты. Но, главное, пытались применить формулу в любых ситуациях, связанных с опробованием.

До настоящего времени продолжаются дискуссии и попытки улучшения эвристической формулы. На основе эвристической формулы созданы международные стандарты на опробование.

Аналитическая формула отличается тем, что выведена после формулировки фундаментального понятия покускового опробования. Тем самым был

зафиксирован приоритет массы точечной пробы, равной одному куску. Введена фундаментальная величина – дисперсия покускового опробования, после чего, переходя к массе, образованной большим числом кусков, получена формула, связывающая массу пробы, крупность кусков, массовую долю ценного компонента в руде и массовую долю ценного компонента в минерале, а также плотность минерала и породы. Составляющие формулу величины вошли в неё на основе аналитического вывода. В аналитическую формулу добавлен коэффициент сегрегации, изменяющий фундаментальную погрешность сокращения на величину, зависящую от качества перемешивания пробы. При покусковом опробовании коэффициент сегрегации равен единице и на расчёт FSE не влияет.

Покусковое опробование с формированием объединённой пробы минимальной массы тождественно отбору точечной пробы той же массы при идеальном перемешивании. Чем хуже перемешена проба, тем больше коэффициент сегрегации, и при некотором его значении расчёт погрешности опробования по формулам FSE становится невозможным.

Основное применение формула фундаментальной погрешности опробования получает при расчёте, анализе и совершенствовании операций подготовки проб в отделениях пробоподготовки, а также при подготовке стандартных образцов предприятий, обогащающих руды, и при определении погрешностей отбора анализируемых навесок, так как пробы в этих условиях можно перемешать. Так как идеальное перемешивание производственных опробуемых массивов недостижимо, погрешность отбора проб не может быть рассчитана по формуле фундаментальной погрешности опробования. Но использование поточных анализаторов, приближающих отбор проб к покусковому, и высокочастотный отбор проб создают возможности использования формул ФПО и при отборе проб.

В связи с относительно большими случайными погрешностями опробования минеральных продуктов расчёты и выводы, связанные с опробованием, выполняют с использованием статистических методов обработки получаемых результатов. Но статистические методы расчёта случайных погрешностей дают удовлетворительные оценки этих погрешностей только при большом числе

отдельных измерений, которые должны быть ещё и нормально распределены. При опробовании руд не выполняется ни то и ни другое, в связи с чем статистические характеристики определяются с низкой точностью, кроме того, они получают систематическое занижение, либо необъяснимое завышение в виде так называемых «ураганных» проб.

Статистические экспериментальные оценки технологических показателей необходимы, они привычны, но относиться к ним следует с осторожностью. Кроме того, они не позволяют рассчитывать и совершенствовать технологию опробования.

Ценность формул состоит также в возможности объяснения на их основе получаемых результатов опробования.

Известные формулы постоянно улучшают, пытаясь приспособить их к разнообразным условиям опробования, но если условия опробования учтены, то расчёт случайных погрешностей позволяет исключить из практики работы на обогатительных фабриках трудоёмкие и длительные эксперименты определения статистических характеристик.

Массовое получение и использование большого числа параллельных определений, позволяющее сравнивать экспериментальные результаты расчёта случайных погрешностей сокращения, в практике опробования минерального сырья выполняется при производстве стандартных образцов предприятий (СОП). Выполненные эксперименты на большом числе пробирных анализов позволили получить принципиальные выводы о возможностях экспериментальных методов и получить надёжную базу для сопоставления этих методов с расчётными, основанными на формулах фундаментальной погрешности опробования. Вывод о принципиальных недостатках дубликатного опробования приводит к необходимости использования на обогатительных фабриках для расчёта и анализа схем подготовки проб расчётных вариантов определения случайных погрешностей.

Кроме случайных погрешностей в опробовании возникают и систематические погрешности. Применительно к химическому анализу их соотношение рассмотрению в статье специалистов метрологов в журнале

аналитической химии № 8, за 2023 г [2]. В частности, отмечено, что доминирование систематической погрешности обусловило необходимость создания таких средств контроля правильности, как стандартные образцы. Но при этом утверждается, что систематическая погрешность растёт с уменьшением массовой доли определяемого компонента, ссылаясь на большее расхождение межлабораторных анализов, считая эти расхождения систематической погрешностью, но не учитывая, что случайная погрешность также влияет на эти расхождения, тем более, что в опробовании минерального сырья она с уменьшением массовой доли гиперболически возрастает.

Диссертационная работа, направленная на изучение особенностей применения в опробовании статистических схем определения случайных погрешностей и развитие формул расчета фундаментальной погрешности опробования для анализа и совершенствования операций сокращения и схем подготовки проб, является актуальной.

Объектом исследований являются операции сокращения проб перемешанных массивов минеральных продуктов и подготовки проб на обогатительных фабриках.

Предмет исследования - особенности применения при сокращении и подготовке проб статистических методов определения случайных погрешностей и аналитических формул расчета фундаментальной погрешности опробования.

Цель работы - разработка методики расчета схем подготовки проб на основе развития формул фундаментальной погрешности опробования.

Идея работы - использование формул фундаментальной погрешности опробования взамен статистических методов определения случайных погрешностей, развитие формул фундаментальной погрешности опробования для анализа и совершенствования процесса сокращения и схем подготовки проб.

Задачи исследований:

1. Изучить достоинства и недостатки экспериментальных и аналитических методов определения случайных погрешностей сокращения проб при опробовании минерального сырья.

2. Получить аналитические решения определения параметров формул случайных погрешностей сокращения и подготовки проб.

3. Предложить методику расчета случайных погрешностей операций сокращения и схем подготовки пробы на основе усовершенствованных формул фундаментальной погрешности опробования

Методология и методы исследований.

Методической основой являлись работы зарубежных и отечественных ученых в области опробования минерального сырья и продуктов переработки.

При выполнении работы применяли методы анализа: пробирный, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный.

Гранулометрический состав материалов определяли с помощью лазерного анализатора крупности частиц Mastersizer 3000 (Malvern), для минералогического исследования материалов использовали количественный рентгенографический анализ.

Математическую обработку результатов лабораторных исследований осуществляли с помощью пакета прикладных программ.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные методы определения случайных погрешностей опробования при рекомендуемых международными и отечественными стандартами числах параллельных определений неэффективны.

Для определения случайных погрешностей операций сокращения проб целесообразно использование аналитических формул.

2. Аналитическая формула фундаментальной погрешности опробования, учитывающая нелинейность кумулятивной характеристики гранулометрического состава пробы, узость используемого класса крупности и величину максимального размера куска, является современным развитием теории опробования (TOS).

Опорные зависимости случайной погрешности от массовой доли являются основой получения рабочих формул оценки неоднородности проб при подготовке стандартных образцов предприятий.

3. Методика расчёта случайных погрешностей схем подготовки проб, основанная на аналитической формуле фундаментальной погрешности опробования, позволяет пооперационно анализировать, разрабатывать и совершенствовать схемы подготовки проб.

Обоснованность и достоверность результатов работы подтверждается положительными результатами выполненных исследований, согласованностью выводов теоретических и экспериментальных работ, использованием аттестованных методик при выполнении физико-химических методов анализа, применением современных средств измерений, а также математической обработкой результатов исследований с использованием пакетов прикладных компьютерных программ.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- получены уточненные значения коэффициентов формулы фундаментальной погрешности опробования, учитывающие особенности опробуемого продукта;
- предложен способ расчета случайной погрешности стандартных образцов предприятия на основе опорной зависимости.
- предложена методология анализа и совершенствования схем подготовки проб на основе формулы фундаментальной погрешности опробования .

Практическая значимость работы

На основании формулы расчета погрешности сокращения показана возможность анализа и совершенствования схем подготовки проб на обогатительных фабриках.

На основе опорных зависимостей получены формулы расчёта случайных погрешностей стандартных образцов предприятий состава руд и продуктов переработки.

Реализация результатов работы

Полученные формулы фундаментальной погрешности опробования для расчета погрешности операций сокращения и анализа схем подготовки проб

используются в АО «Иргиредмет» при исследованиях однородности материалов руд и продуктов переработки .

Методика определения параметров схемы подготовки проб на основе расчёта случайной погрешности схемы подготовки внедрена в практику работы отдела технического контроля ООО «Правоурмийское».

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения» Плаксинские чтения (г. Владивосток, 2022 г.); на Международных научно-технических конференциях «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (г. Екатеринбург, 2019 г., 2022 г., 2023 г., 2024 г.).

Публикации

Основные положения работы опубликованы в 17 работах, в том числе в 11 работах в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Личный вклад автора заключается в обосновании цели, задач исследований, а также применяемых методик, выполнении экспериментов по оценке однородности руд и продуктов их переработки, обработке полученных результатов, практической апробации результатов исследований, а также в обобщении полученных результатов и формулировании выводов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников информации из 76 наименований, 2 приложений, содержит 163 листа машинописного текста, 40 рисунков, 32 таблицы.

ГЛАВА 1. ПОДГОТОВКА ПРОБ И СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ

1.1. Общая схема опробования. Отбор и сокращение проб

Опробование представляет собой многооперационную технологическую процедуру (рисунок 1.1).

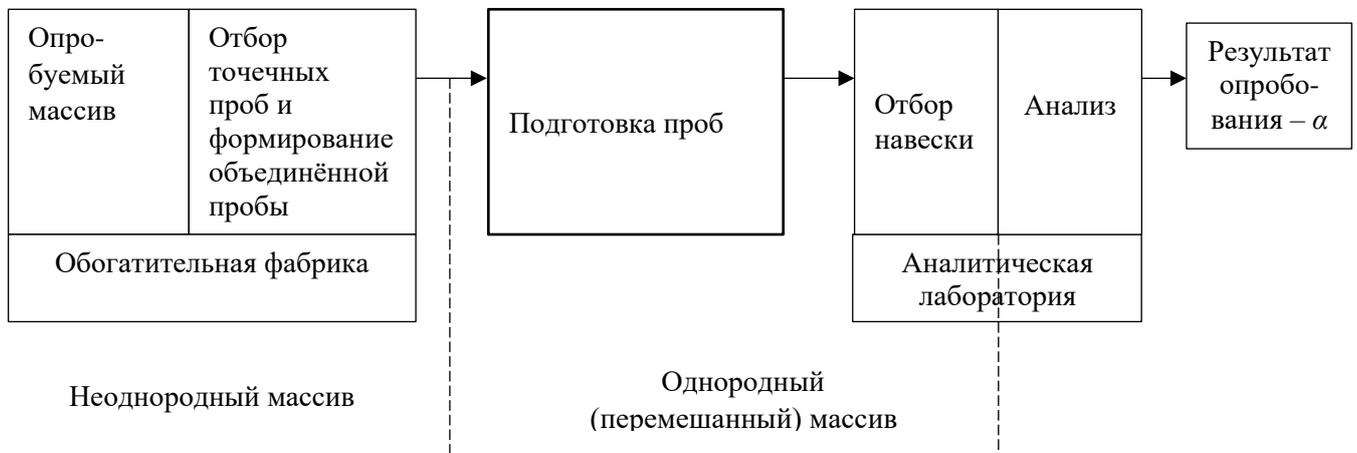


Рисунок 1.1 – Общая схема опробования. Условия сокращения и подготовки проб.

Опробование начинается с отбора точечных проб. Если опробуемый массив перемешан, то одной пробы достаточно. Но опробуемые массивы не перемешаны. Отдельные части (элементы опробуемого массива) отличаются друг от друга. Тогда точечные пробы отбираются от каждого элемента и формируется объединённая проба. Только объединённая проба является представительной для неоднородных массивов. Объединенная проба, передаваемая на последующую подготовку, называется начальной.

Начальная проба имеет крупность и массу больше необходимых для выполнения анализа.

Поэтому начальную пробу подвергают подготовке. Изменение крупности достигается дроблением и измельчением. Изменение массы достигается сокращением пробы.

Процедура опробования (рисунок 1.1) составляет цепочку технологических операций. На объекте опробования отбирают пробы в точках отбора и доставляют их на участок пробоподготовки, где подготавливают пробу к анализу, уменьшая её массу и крупность. В лаборатории отбирают от подготовленной аналитической пробы навески и определяют массовую долю - α .

Отбор проб выполняется в условиях непредсказуемой неоднородности опробуемого массива, зависящей от технологии его образования. Эта неоднородность определяется только экспериментально. Объединённая проба, направляемая в лабораторию для её подготовки к анализу, может быть перемешана. Но неоднородность материала пробы сохраняется. Эта неоднородность предопределена тем, что куски руды отличаются друг от друга, но это отличие может быть определено, и значит, предсказуемо. Подготовка пробы при изменении массы, также связана со случайной погрешностью.

Эта случайная погрешность связана с неустранимой покусковой неоднородностью материала.

Схемы подготовки проб являются обязательной составной частью методик опробования и приводятся в стандартах на опробование руд и концентратов, рисунок 1.2.

Практичной является многостадийная технология подготовки проб. Проба дробится на каждой операции до крупности, предопределяемой возможностями дробилок, и сокращается на каждой операции до установленной промежуточной массы. Государственный стандарт на опробование руд цветных металлов предусматривает пять стадий подготовки пробы [3]. Отношение начальной массы пробы в i – й операции сокращения q_i к массе сокращённой пробы q_{i+1} называется степенью сокращения l_i .

Степень сокращения может быть любой ($l_i > 1$), и при разработке схемы подготовки пробы назначается ориентировочно, после чего уточняется расчётом.

Схема подготовки проб, приведённая в стандарте, используется при составлении рабочих схем подготовки проб на обогатительных фабриках с учётом особенностей каждой фабрики. Эти особенности связаны с оценкой коэффициента вариации опробуемого массива на фабрике и выбором эвристического коэффициента в формуле минимальной массы Ричардса-Чечотта. Какая при этом будет случайная погрешность подготовки пробы – неизвестно.

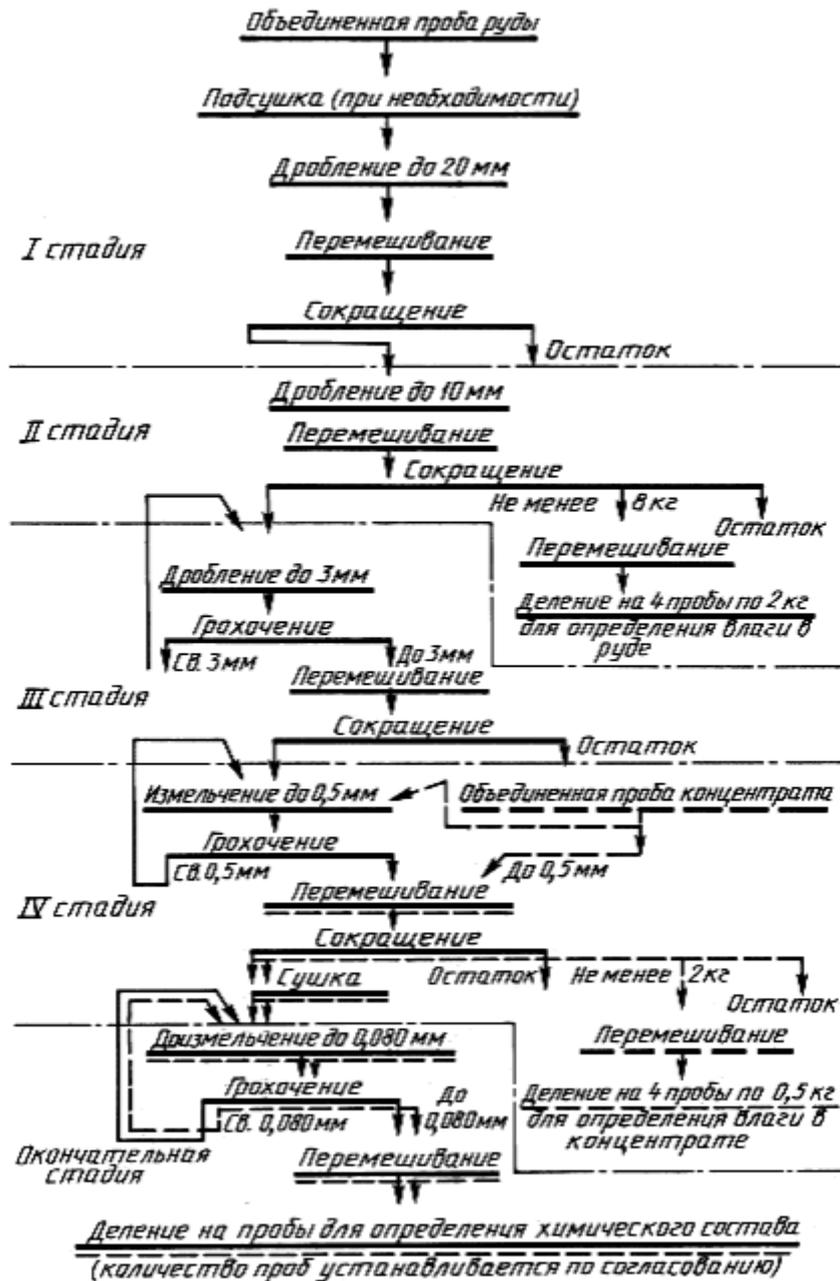


Рисунок 1.2 – Схема подготовки проб по ГОСТ 14180-80

К операциям подготовки проб относится также операция, выполняемая непосредственно в аналитической лаборатории. Это отбор навески для анализа от материала аналитической пробы, передаваемой с участка подготовки проб в лабораторию. Отбор навески выполняется как при химических методах анализа, так и при аппаратурных, например рентгенофлюоресцентном, методах.

Подготовка проб увеличивает случайную погрешность результата опробования, поэтому погрешность схемы подготовки проб или операций сокращения определяют. Это позволяет изменять параметры схемы.

Случайная погрешность подготовки проб возникает прежде всего вследствие уменьшения числа кусков руды в сокращенной пробе. Так как эта погрешность не зависит от качества работы исполнителя, а предопределяется исключительно физической сущностью операций сокращения, такая случайная погрешность в опробовании получила название **фундаментальной** [4]. Так как уменьшение массы материала происходит и при отборе пробы от опробуемого массива, и при анализе (отбор навески), т.е. возникает во всех операциях опробования, она получила название **фундаментальной погрешности опробования (ФПО)**, международная аббревиатура (**FSE**) (Fundamental Sampling Error).

Случайную погрешность отбора проб предопределяет неоднородность опробуемого массива, которая возникает при его формировании в технологической цепочке предприятия. Опробуемый массив при отборе проб всегда не перемешан.

Отобранная начальная проба, в отличие от опробуемого массива, может быть перемешана, тогда при сокращении случайная погрешность предопределяется только неоднородностью кусков материала. Эта неоднородность может быть оценена заранее экспериментально или аналитически, что и даёт возможность рассчитывать схемы подготовки проб.

1.2. Экспериментальные методы определения случайной погрешности сокращения

1.2.1. Дисперсионный анализ

В горнорудной промышленности выполняется большое число анализов руд и продуктов обогащения с использованием навесок, масса которых предопределена условиями выполнения анализа. В большинстве случаев эта масса указана в стандартах на анализ каких-либо продуктов. Так обычно указано, что масса навески для анализа руд цветных металлов равна 1 г, 0,5 г или 0,25 г, для руд благородных металлов 50 г, 25 г. Но во многих случаях эта масса не определена. Это все случаи рентгенофлуоресцентных анализов, спектральных анализов и, в особенности, любых анализов непосредственно в опробуемом массиве (анализаторы, установленные на конвейере либо трубопроводе, рудоконтролирующие станции).

Рентгенофлуоресцентный метод отличается тем, что масса анализируемой навески при выполнении анализа неизвестна. Речь идёт о массе, непосредственно участвующей в формировании результата анализа. По имеющимся данным сжигаемая масса при спектральном анализе составляет 20-50 мг [5], а анализируемая в кювете рентгенофлуоресцентным методом масса равна 100-200 мг.

Число зерен материала, содержащего определяемый компонент, в этих случаях может быть малым, и случайная погрешность таких анализов быстро растёт с уменьшением массовой доли.

Обычно декларируется допустимая случайная погрешность анализа в виде доверительного интервала с 95 % вероятностью, приводимая в виде допустимого расхождения между двумя (тремя) параллельными анализами $\pm \Delta_{\alpha \text{ доп}}$. Так как отбор навески входит в процедуру выполнения любого анализа, то и погрешность отбора навески входит в допустимую погрешность наряду с погрешностью методики измерений (МИ).

В большинстве случаев эти две погрешности не разделены и доля каждой из них в $\Delta_{\alpha \text{ доп}}$ неизвестна.

Экспериментальная оценка каждой из этих погрешностей предусмотрена при разработке стандартных образцов анализируемых продуктов, в том числе стандартных образцов предприятия.

Оценка случайной погрешности отбора навески для анализа изложена в ГОСТ 8.531-2002 ГСИ «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценки однородности». Отличие навесок друг от друга в этом стандарте характеризуют понятием «однородность», понимая под этим среднеквадратичное отклонение результатов, полученных на серии навесок, за вычетом среднеквадратичного отклонения, обусловленного методикой измерений.

В стандарте аттестованное значение доверительного интервала при выполнении анализов предлагается установить по формуле:

$$\Delta_{\alpha \text{ доп}} = \sqrt{(\Delta_{\alpha \text{ МИ}})^2 + (2S_H)^2}. \quad (1.1)$$

Величину S_H предлагается определять экспериментально.

Математически используется однофакторный дисперсионный анализ, оценивается один фактор – отличие навесок друг от друга, т.е. их неоднородность, характеризуемая S_H .

Однако, схема дисперсионного анализа не так ясна, как это необходимо. Для оценки погрешности S_H , связанной с массой навески, нужно на одной и той же навеске выполнить серию n параллельных измерений для исключения погрешности методики измерений - $\Delta_{\alpha \text{ МИ}}$. Но это невозможно, если навеска при однократном измерении разрушается (химанализ), или масса неоднозначна, если навеска не разрушается, но перегружается в измерительном приборе (рентгенофлуоресцентный анализ). Для решения этой задачи при химическом анализе навески предложено переводить в раствор с последующим многократным анализом раствора, а при неразрушающих навеску методах анализа однородность анализируемой части даже не рассматривается.

Таким образом, по предлагаемой в стандарте процедуре в погрешность отбора навески будет входить либо погрешность, связанная с растворением, либо погрешность, связанная с перезагрузкой кюветы.

Основное уравнение дисперсионного анализа состоит в получении ответа по разности дисперсий:

$$S_n^2 = S_\alpha^2 - \frac{S_{MI}^2}{n}. \quad (1.2)$$

Если S_{MI}^2 велико, а n мало, то S_n^2 будет предопределяться погрешностями определения как S_α^2 так и S_{MI}^2 и может быть получен любой произвольной результат.

Стандарт предусматривает даже случай получения отрицательного значения S_n^2 , что противостоит естественности, но при больших погрешностях определения дисперсий возможно.

Общие принципиальные недостатки дисперсионного анализа, принятого как международными, так и отечественными стандартами:

1. Большая погрешность определения дисперсий и расчёт определяемых величин по разности дисперсий.

2. Большая трудоёмкость, стоимость и длительность эксперимента. Так, по стандарту следует выполнять 60-80 измерений, а обычно выполняют бóльший объём работы.

3. Дисперсионный анализ имеет собственные погрешности, зависящие от числа анализируемых проб. Так, для 20 проб экспериментальная дисперсия обладает собственной относительной случайной погрешностью более 30 %. Относительная случайная погрешность разности дисперсий (а именно так определяется погрешность неоднородности по стандарту) может достигать 100 %.

4. В стандарте не предусмотрена оценка возможного влияния вероятной систематической погрешности [6], особенно характерной для золотых руд, которая приводит, как правило, к смещению результатов, обычно в сторону занижения массовых долей.

1.2.2 Дубликатный анализ

Экспериментальный метод оценки случайной погрешности опробования представлен как в международных, так и в отечественных стандартах.

В основу экспериментального метода определения погрешности положено параллельное парное выполнение одних и тех же операций, рисунок 1.3.

От партии отбирается N_T точечных проб, образующих две параллельные пробы, которые делят пополам и подвергают подготовке. Анализ выполняют для двух параллельных навесок. Опробование по схеме необходимо выполнить m раз ($m \geq 10$).

Если расхождение между двумя результатами выполнения одной и той же операции составляет в среднем по абсолютной величине Δ_α , то по свойству нормального закона распределения $S_{\Delta\alpha} = 1,25\Delta_\alpha$, а дисперсия разности $\Delta\alpha_i = \alpha_{i1} - \alpha_{i2}$:

$$S_{\Delta}^2 = S_{\alpha_1}^2 + S_{\alpha_2}^2 = 2S_{\alpha}^2. \quad (1.3)$$

Отсюда $\sqrt{2}S_{\alpha} = 1,25\Delta_{\alpha}$ или $S_{\alpha} = \Delta_{\alpha}/1,13$.

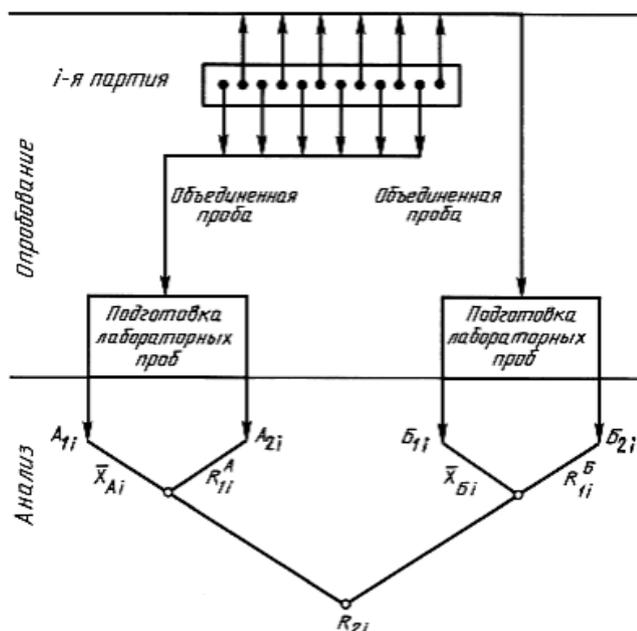


Рисунок 1.3 – Схема дубликатного опробования по ГОСТ 14180-80

Расчёт случайных погрешностей выполняют по формулам:

Погрешность анализа:

$$S_{ан} = \Delta_{\alpha ан}/1,13. \quad (1.4)$$

Погрешность подготовки:

$$S_{\text{под}}^2 = \left(\frac{\Delta\alpha_{\text{под}}}{1,13} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\alpha_{\text{ан}}}{1,13} \right)^2. \quad (1.5)$$

Погрешность отбора проб:

$$S_{\text{от}}^2 = \left(\frac{\Delta\alpha_{\text{от}}}{1,13} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\alpha_{\text{под}}}{1,13} \right)^2, \quad (1.6)$$

где $\Delta\alpha_{\text{ан}}$, $\Delta\alpha_{\text{под}}$, $\Delta\alpha_{\text{от}}$ – средние разности результатов анализа соответствующих операций.

Такая методика определения случайных погрешностей предусмотрена ГОСТ 14180-80, но она трудоёмка, а её использование требует дополнительных методических проработок, связанных, в частности, с выбором интервалов времени между отбором соседних проб или расстояния между ними при опробовании неподвижных масс.

Экспериментальное определение случайных погрешностей отбора проб, их подготовки и анализа в соответствии с ГОСТ 14180-80 выполнено на Талнахской обогатительной фабрике (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Экспериментально полученные случайные погрешности отбора и подготовки проб по ГОСТ 14180-80

Элемент	Средняя массовая доля - $\bar{\alpha}$	Погрешность опробования (отбора и подготовки проб)	
		Абсолютная %, г/т	Относительная, %
Ni	1,8 %	0,02 %	0,9
Cu	4,8 %	0,04 %	1,2
Co	0,1 %	0,001 %	1,0
S	20,0 %	0,1 %	0,5
Pt	6,9 г/т	отрицательное значение	
Pd	6,7 г/т	0,02 г/т	0,3
Rh	0,4 г/т	0,002 г/т	0,5
Ru	0,12 г/т	0,002 г/т	1,7
Ir	0,04 г/т	0,0005 г/т	1,2
Au	0,21 г/т	0,01 г/т	4,7
Ag	5,0 г/т	отрицательное значение	

В таблице 1.1 приведены полученные погрешности отбора и подготовки проб. Обращают на себя внимание небольшие величины относительных случайных погрешностей для металлов, массовая доля которых в руде измеряется граммами на тонну, а для платины и серебра получены отрицательные значения дисперсии. При достаточно больших погрешностях анализа отрицательные дисперсии могли быть

получены и по другим благородным металлам. Такой результат свидетельствует о принципиальных недостатках дубликатного анализа.

1.3. Формулы фундаментальной погрешности опробования

1.3.1. Два подхода к получению формул

К настоящему времени сформировались два подхода к получению формул случайной погрешности сокращения проб – эвристический и аналитический. Оба подхода направлены на получение формулы фундаментальной погрешности опробования, которую следует применять для условий идеального перемешивания.

Эвристическим называем подход к формированию формулы фундаментальной погрешности опробования путём логического объединения влияния предполагаемых факторов на случайную погрешность с подбором коэффициентов, корректирующих связи между факторами. Классическим примером в опробовании является формула минимальной массы пробы Ричардса-Чечотта:

$$q = k \cdot d^2. \quad (1.7)$$

В этой формуле основным фактором, определяющим минимальную массу пробы q , принята максимальная крупность кусков опробуемого массива $d = d_{max} = d_{95}$. Но влияние крупности усиливается подобранной степенью два, а влияние всех остальных возможных факторов предложено учитывать эмпирически подбираемым коэффициентом k , для выбора которого были разработаны подробные таблицы, дающие возможность выбрать коэффициент k в диапазоне 0,2-32 (по Ричардсу) и 0,1-24 (по Чечотту).

Аналитическим называется подход к выбору формулы фундаментальной погрешности опробования путём использования известных математических соотношений, связывающих погрешности с числом отбираемых в пробу отдельных составляющих (кусков), описываемых известными функциями по крупности и

минералогическому составу. Примером в опробовании является формула числа точечных проб от неоднородного массива:

$$N_m = \frac{4V^2}{P^2}. \quad (1.8)$$

В этой формуле используется известная формула изменения дисперсии среднего значения определяемой величины от числа независимых друг от друга элементов опробуемого массива, формирующих объединённую пробу. В этой формуле изменчивость элементов по определяемому компоненту представлена коэффициентом вариации V , а требование к получаемому результату относительной случайной погрешностью P . Степени «два» являются общепризнанными, а коэффициент 4 является округлённым значением величины $1,96^2$ для принятой доверительной вероятности 95 %.

Формулы, связывающие погрешности отбора проб с технологическими показателями, являются основой для анализа и совершенствования схем подготовки проб [7, 8].

1.3.2. Эвристическая формула фундаментальной погрешности опробования

Теория опробования Пьера Жи затрагивает многие вопросы опробования, и большая часть теории состоит из эвристической оценки фундаментальной погрешности опробования (FSE) [4].

FSE можно рассматривать как ошибку отбора проб, полученных при тщательном перемешивании материала. FSE в теории Жи считается минимально возможной дисперсией: при неполном или частичном перемешивании (усреднении) фактическая относительная дисперсия будет выше этого минимума. Существование минимальной дисперсии при полном усреднении также является особенностью теории Висмана [9], в которой дисперсия отбора пробы определяется как сумма дисперсий состава и дисперсии распределения. Теория Висмана была сформулирована еще до появления теории Жи, и ранняя работа Жи содержит ссылки на работы Висмана. Теория Жи обеспечивает прогнозирование величины дисперсии фундаментальной

погрешности опробования, основанной на свойствах материала, из которого отобрана проба и её массы:

$$FSE = \frac{fglcd^3}{M_{sample}}, \quad (1.9)$$

где f – фактор формы частиц; g – фактор диапазона размера частиц материала; l – фактор освобождения частиц в материале; c – фактор минералогического состава материала; d – типичный размер частиц; M_{sample} – масса пробы.

Формула (1.9) известная как «Формула Гу», была получена в предельном случае правильной выборки [4], а f , g , l и c рассматриваются как внутренние свойства материала.

Формулу (1.9) часто представляют в виде (1.10):

$$FSE = \frac{kd^l}{M_{sample}}, \quad (1.10)$$

где k – произведение $fglc$; l – эмпирически определяемый параметр, который делает k независимым от d .

Если материал не был тщательно перемешан до начала отбора проб, то кроме фундаментальной погрешности FSE необходимо добавить дополнительный компонент, чтобы получить общую погрешность опробования, обозначаемую, как TSE (total sampling error):

$$TSE = FSE + GSE + \text{additional variance components}, \quad (1.11)$$

где GSE – дисперсия сегрегации (Grouping and Segregation Error); additional variance components – дополнительные компоненты погрешности, которые указывают на другие возможные погрешности, вызванные, например, изменениями качества материала.

Формула (1.9) применена Бартлеттом и Хокинсом [10] для расчёта минимальной массы пробы при опробовании золотосодержащей руды. Используя типичные значения для различных факторов ($fglcd$), авторы пришли к минимальной массе пробы $9 \cdot 10^5$ кг. Эта очень большая масса была оценена как превышающая фактически требуемую массу пробы, поэтому Бартлетт и Хокинс подвергли сомнению основные допущения формулы Гу. Они предложили заменить формулу (1.9) на следующую:

$$FSE = \frac{Cd^3}{M_{sample}}, \quad (1.12)$$

где C – константа, определяемая экспериментально.

Бартлетт и Вильджоен [11] тоже предложили заменить коэффициент k в формуле (1.9) на C – коэффициент, который определяется экспериментально, а третью степень для крупности материала заменить на неопределённую – b .

$$FSE = \frac{Cd^b}{M_{sample}}. \quad (1.13)$$

Коэффициенты C и b могут быть эмпирически оценены с помощью дисперсионного анализа [12].

Одним из базовых положений теории является предложение о независимых выборках частиц. Однако, такой отбор частиц может быть затруднён. Поэтому FSE действительно не обязательно должна обеспечивать точное «предсказание» или оценку фактической фундаментальной погрешности опробования.

Экспериментальные данные подтверждают вывод о том, что формула (1.9) не обеспечивает точного установления фундаментальной погрешности опробования.

Фундаментальная погрешность опробования – это «неприводимый минимум» ошибки выборки [13], это единственная ошибка, которая может быть оценена до выполнения выборки [14], и возникает из-за присущей ему изменчивости кусков отбираемого материала. Согласно Франсуа-Бонгарсону [15], FSE – это «наименьшая достижимая остаточная средняя погрешность», потеря точности, присущая пробе из-за изменения физического и химического состава, а также распределения частиц по размерам. Она возникает из-за двух характеристик измельчённых рудных материалов, а именно: композиционной неоднородности и распределительной неоднородности. Композиционная неоднородность – это отражение различий во внутреннем составе между отдельными фрагментами отобранных руд, обусловленных способом их образования и составом. Чем больше разница в композиции между отдельными фрагментами, тем больше композиционная неоднородность [16].

Распределительная неоднородность представляет собой разницу в среднем составе партии от одного места к другому, она отвечает за неравномерное распределение материала в группах фрагментов измельчённой руды. На

неоднородность распределения могут влиять большие различия в плотности и составе фрагментов.

Устранение FSE невозможно, потому что руды не имеют однородной структуры или состава материала. Как видно из уравнения (1.9) FSE пропорциональна номинальному размеру частиц в третьей степени и обратно пропорциональна массе пробы. Поэтому уменьшение погрешности опробования (FSE) достигается уменьшением диаметра частиц или увеличением массы пробы. Определение массы, необходимой для опробования материала, является важным. Согласно теории Жи [4], если исходная масса измельчённой руды не очень велика по сравнению с массой пробы, то погрешность опробования может быть выражена следующим образом:

$$\sigma_{\text{FSE}}^2 = \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_l} \right) fgcd^3, \quad (1.14)$$

где M_s – масса пробы, г; M_l – масса партии, г; d – размер частиц материала пробы, мм.

Эвристическая формула (1.9) получена из логических соображений, состоящих в том, что фундаментальная погрешность, вызываемая неоднородностью кусков руды должна быть тем больше, чем куски крупнее и чем меньше масса пробы. Конкретные же свойства кусков учитываются путём введения различных коэффициентов.

В формуле (1.9) четыре коэффициента введены путём учёта «внутренних» свойств материала. Формулы (1.10), (1.12) являются упрощёнными вариантами формулы (1.9) с переходом от степени 3 размера кусков к неопределённой степени l .

Но главный недостаток эвристического подхода проявляется в попытке распространить его на «общую погрешность опробования», формула (1.10), которая должна объединить влияние на случайную погрешность как различие кусков, так и различие в их пространственной группировке (в общем смысле сегрегации). Невозможность теоретического объединения в одной формуле этих различий считается принципиальным недостатком теории Жи, обсуждаемой и критикуемой в современной литературе [17].

Попытка создания теории FSE в мировой практике сделана Пьером Жи в труде [4] с последующими уточнениями теоретических положений в публикации [18]. Теория опробования получила в мировой практике наименование «Theory of Sampling» (TOS). На основе теории TOS разрабатываются стандарты на опробование, сама теория вводится в ранг универсальной. Универсальная теория опробования подвергается критике в научном сообществе и среди инженеров-практиков. Особенной резкой критике теорию опробования подвергли в своих работах D.S. Dihalu и B. Geelhoed [19]. Авторы считают, что теория недостаточно практична и недостаточно убедительна. В частности, в своих работах критики теории обосновывают следующий тезис: «.....нет доказательства, что две её (теории опробования) основные теоретические части, а именно – модель дискретного выбора и модель непрерывного выбора – совместимы и не противоречат друг другу».

Несмотря на неоднократные «улучшения» и дополнения теории опробования, связь между названными вариантами отбора не показана и не имеет теоретического подтверждения [20]. Авторами указано, что после выхода наиболее полного изложения теории Пьера Жи, включая базовую оценку дисперсии, число людей, освоивших эту теорию, невелико, и с академической точки зрения, наука должна быть, по крайней мере, понятной «...для большинства заинтересованных людей в этой области исследований» [19].

Указанные два варианта отбора пробы основаны на разных теоретических предпосылках. Дискретный отбор пробы рассматривается как отбор от идеально перемешанного массива, что позволяет получить формулу фундаментальной погрешности отбора (FSE). Переход к непрерывному отбору проб требует введения новой характеристики опробуемого массива, характеризующей его неоднородность (неперемешанность), что не рассматривается как фундаментальная характеристика. Несмотря на многочисленные и неоднократные «улучшения» теории, связь между этими вариантами отбора не показана и представляется неясной [21].

Опробование минерального сырья в горной промышленности играет ключевую роль в обеспечении качества продукции. Теория и практика опробования руд и продуктов обогащения развивались как в связи с требованиями стандартов, так и в связи с развитием самой техники отбора, подготовки и анализа проб [22]. В настоящее время основная техника опробования представлена пробоотбирателями, сократителями и оборудованием для анализа. В оборудовании реализованы различные способы и варианты отбора, сокращения и анализа проб. Использование любого из способов опробования требует понимания условий его практического применения, а также возможностей применяемого оборудования. Это, в свою очередь, требует наличия практичной и обоснованной теории опробования.

Среди разнообразных проблем в области опробования основное внимание традиционно уделяется изучению погрешности опробования и минимальных масс проб, как величин, определяющих условия отбора, подготовки и анализа проб.

Центральные вопросы занимают в теории TOS Пьера Жи [4], но теоретическая база получения формулы фундаментальной погрешности отбора проб не сформулирована, что не позволяет связать формулу с условиями отбора точечных проб и формированием объединённой пробы. Как справедливо отмечено в работе [23] «..... полная и безупречная теория отбора проб будет правильным синтезом идей крупных учёных, которые внесли вклад на протяжении многих лет. Мы предлагаем использовать термин «теория выборки», или «TOS», для такой совершенной и полной теории, которая должна быть разработана».

1.3.3 Аналитическая формула фундаментальной погрешности опробования

Вывод аналитической формулы погрешности сокращения (S_{α}^2) основан на фундаментальном понятии – покусковом отборе проб [6].

Покусковым опробованием называют такой отбор проб, при котором в точечную пробу отбирают один кусок материала. Если в опробуемом массиве куски одинакового размера и полностью раскрыты, то в результате анализа таких

точечных проб могут быть получены только две величины β_m – массовая доля определяемого компонента минерала и 0 – массовая доля определяемого компонента в пустой породе, т.е. при покусковом опробовании гистограмма, будет представлена двумя столбцами.

Гистограммы, для принятых условий являются универсальными и имеют для опробования фундаментальное значение.

Столбцы гистограммы всегда разные по высоте. Для руды и хвостов правые столбцы меньше левых, а для концентратов – наоборот. Поэтому распределения для руды и хвостов называют правоасимметричными, а для концентратов – левоасимметричными.

Покусковая дисперсия (S_K^2) зависит от плотности материала – ρ_m и породы ρ_n и массовой доли компонента в минерале и руде (β_m и α):

$$S_K^2 = \frac{\rho_m}{\rho_n} \cdot \alpha(\beta_m - \alpha) \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{\beta_m} + \frac{\alpha \cdot \rho_n}{\beta_m \cdot \rho_m}\right)^2. \quad (1.15)$$

Формула (1.15) описывает только раскрытые продукты, т.е. не имеющие сростков.

Если опробуемый материал содержит сростки, то покусковая дисперсия определяется по формуле:

$$S_{K\text{ср}}^2 = S_K^2 \cdot \left(\frac{d_3}{d}\right)^{3-b} \text{ при } d > d_3, \quad (1.16)$$

где d – размер кусков руды; d_3 – максимальный размер зерен минерала, содержащего определяемый компонент.

Руда с размером кусков $d < d_3$ раскрыта, а с размером $d > d_3$ представлена сростками.

Для редкой равномерной вкрапленности $b=0$, для жильной – $b=1$ и для слоистой $b=2$. Предельным случаем является массивная руда (она же вскрытая), для которой $b=3$, но и $d_3 = d$. Для неравномерной вкрапленности $b=1,5$.

Фундаментальная погрешность опробования выведена из формулы минимальной массы пробы в условиях идеальной перемешанности, т.е. при

отсутствии сегрегации. Такой опробуемый массив назван однородным. Формула случайной погрешности на основе дисперсии покускового опробования:

$$S_{\alpha}^2 = \frac{2f \cdot S_{\kappa}^2 \cdot \rho \cdot \bar{d}^3}{q}, \quad (1.17)$$

где 2 – коэффициент перерасчёта d_{\max} на \bar{d} ; f – коэффициент формы; ρ – плотность материала пробы; \bar{d} – средняя крупность кусков в пробе; S_{κ}^2 – покусковая дисперсия.

Для бедных по массовой доле продуктов:

$$S_{\kappa}^2 = \frac{\rho_M}{\rho_n} \cdot \alpha \cdot \beta_M, \quad (1.18)$$

где ρ_M – плотность минерала; ρ_n – плотность породы, $\rho_n = \rho$; α – массовая доля определяемого компонента в руде; β_M – массовая доля определяемого компонента в минерале.

После подстановки S_{κ}^2 в формулу (1.17) получаем аналитическую формулу ФПО для раскрытых продуктов:

$$S_{\alpha}^2 = \frac{2 \cdot f \cdot \rho_M \cdot \alpha \cdot \beta_M \cdot \bar{d}^3}{q} \quad (1.19)$$

и для сростков

$$S_{\alpha}^2 = \frac{2 \cdot f \cdot \rho_M \cdot \alpha \cdot \beta_M \cdot \bar{d}_3^{3-b} \cdot \bar{d}^b}{q}. \quad (1.20)$$

Для случая отбора пробы от небольшого по массе опробуемого массива, а это все случаи сокращения проб, формулы (1.19) и (1.20) преобразуются так:

$$S_{\alpha}^2 = 2 \cdot f \cdot \rho_M \cdot \alpha \cdot \beta_M \cdot \bar{d}^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right); \quad (1.21)$$

$$S_{\alpha}^2 = 2 \cdot f \cdot \rho_M \cdot \alpha \cdot \beta_M \cdot \bar{d}_3^{3-b} \cdot \bar{d}^b \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (1.22)$$

где $q_{\text{нач}}$ – начальная масса пробы; $q_{\text{кон}}$ – конечная масса пробы после сокращения.

Так как обычно чередуют операции сокращения и дробления, то погрешность подготовки пробы:

$$S_{\text{под}}^2 = \sum_{j=1}^k \frac{1}{4} f \rho S_{\text{к}j}^2 \cdot (d_{\max})^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (1.23)$$

где k – число стадий, на которых выполняется сокращение. Формула (1.23) получена при условии тщательного перемешивания материала сокращаемой пробы.

Так как возможны случайные погрешности, связанные с качеством выполнения операций, зависящие от исполнителя, то следует ввести коэффициент качества подготовки K_u . Тогда итоговая формула случайной погрешности подготовки пробы будет следующей:

$$S_{\text{под}}^2 = K_u \sum_{j=1}^k \frac{1}{4} f \rho S_{\text{к}j}^2 \cdot (d_{\text{max}})^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right). \quad (1.24)$$

Отличием аналитической формулы фундаментальной погрешности опробования является то, что она получена с использованием фундаментальной характеристики – дисперсии покускового опробования. Все входящие в формулу величины имеют технологический смысл.

1.4 Постановка задач исследования

Схемы подготовки проб многостадийны. Это связано с тем, что технически и экономически подготовить пробу к анализу за одну стадию невозможно и нецелесообразно.

Многостадийность схем подготовки приведёт к необходимости выбора крупности, до которой следует дробить или измельчать пробу на каждой стадии, а также к выбору массы, до которой следует сокращать пробу на каждой стадии. В настоящее время этот выбор делают на основе эвристической формулы, руководствуясь технологическими возможностями дробилок и расчётом сокращённых масс пробы. Так как неизвестна погрешность, которая возникает при сокращении пробы, то такой способ формирования схем подготовки проб не позволяет разработать схему, обеспечивающую заданную погрешность.

Случайные погрешности не рассчитываются и при необходимости их оценки прибегают к экспериментальным методам. В явном виде это наблюдается при определении погрешностей повторяемости и воспроизводимости всех видов

анализа. Эти погрешности оценивают при разработке методик измерений. Поскольку выполнение анализа связано с отбором материала пробы – навески, то целесообразно определение однородности навесок.

Отбор навески – это операция сокращения пробы. Причём заключительная операция в полной схеме подготовки пробы к анализу. Для полной схемы подготовки пробы погрешности повторяемости и воспроизводимости не определяют и в инструкциях на подготовку проб не приводятся. В значительной мере это можно объяснить уникальностью каждой схемы подготовки пробы и трудоёмкостью получения большого числа параллельных экспериментальных определений. Но, несмотря на это, в отечественных и международных стандартах экспериментальное определение случайных погрешностей подготовки проб предусмотрено.

В связи с многостадийностью технологии опробования используют дубликатное опробование.

В отличие от классического понятия случайной погрешности, вызываемой небольшими многочисленными отклонениями при выполнении технологических операций, случайная погрешность сокращения пробы связана с уменьшением массы кускового материала и поэтому может быть рассчитана. Это обстоятельство было отмечено уже в первых работах, связанных с расчётом массы сокращённой пробы Везина и Брунтона, ещё в XIX веке. С тех пор было предложено много формул, связывающих массу пробы, её крупность и случайную погрешность. Большинство этих формул имеет математическое обоснование, но вывод их основан на предполагаемом распределении массовой доли в точечных пробах, которое само по себе является функцией сокращённой массы, в итоге формулы не могут быть использованы для расчётов. Для практических расчётов формулы «обрастали» рядом эмпирически определяемых коэффициентов, требующих в каждом отдельном случае их определения. Наиболее известная и используемая эвристическая формула (1.9) требует экспериментального выбора трёх величин – коэффициентов параметра размера зерна, параметра степени раскрытия и параметра минерального состава. Аналитическая формула, хотя и основана на

фундаментальном покусковом распределении массовой доли, требует развития по расчёту коэффициентов, связанных с грансоставом пробы, определению коэффициента формы, крупности зёрен отдельных минералов, учёта других случайных погрешностей при выполнении работ.

В целом экспериментальные и теоретические оценки случайных погрешностей в настоящее время существуют, но обладают существенными недостатками, поэтому необходимы их изучение и совершенствование.

Экспериментальные методы определения фундаментальной погрешности опробования основаны на использовании дисперсионного анализа и при небольшом числе параллельных анализов (в пределе при использовании дубликатного опробования) дают оценку ФПО с большой погрешностью. Получаемые значения погрешности характеризуют результат опробования целиком, и при любых изменениях параметров опробования необходимо повторять экспериментальную работу.

Анализ и совершенствование операций сокращения и подготовки проб возможно только на основе аналитических формул расчёта ФПО. Но использование формул требует измерения различных величин и знания отдельных коэффициентов. Их получение требует в каждом отдельном случае дополнительных измерений или учёта условий выполнения операций. Поэтому необходимо развитие формул как с учётом различных условий опробования, так и формулировки методических условий измерений, либо получения необходимых для расчёта данных.

Необходимо и совершенствование отечественных стандартов на опробование с включением в них формул и способов расчёта ФПО, как это уже сделано в международных стандартах.

Задачи исследования:

1. Изучить достоинства и недостатки экспериментальных и аналитических методов определения случайных погрешностей сокращения проб при опробовании минерального сырья.

2. Получить аналитические решения определения параметров формул случайных погрешностей сокращения и подготовки проб.

3. Предложить методику расчета случайных погрешностей сокращения и схем подготовки пробы на основе усовершенствованных формул фундаментальной погрешности опробования

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ

2.1. Особенности экспериментального определения случайных погрешностей

2.1.1. Погрешность экспериментального определения среднеквадратичного отклонения

Экспериментальное определение случайных погрешностей предусмотрено как отечественными, так и международными стандартами на опробование руд и продуктов обогащения, а также при выполнении анализов, в частности при определении однородности навесок для анализа [24, 25].

В основе экспериментальных методов определения случайных погрешностей лежит дисперсионный анализ.

Обычная процедура определения среднеквадратичного отклонения S_α какой-либо величины α состоит в том, что выполняется n параллельных определений с последующим расчётом S_α по формуле:

$$S_\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \bar{\alpha})^2}{n-1}}, \quad (2.1)$$

где α_i – результат i -го измерения; $\bar{\alpha}$ – среднеарифметическое значение n измерений.

В экспериментальной работе, связанной с опробованием минерального сырья, приходится ограничиваться небольшим числом n параллельных определений, а величина S_α определяется с погрешностью, которая сама зависит от числа измерений.

Относительная погрешность экспериментального значения среднеквадратичного отклонения P_s равна:

$$P_s = \frac{\Delta S_\alpha}{S_\alpha} \cdot 100 = \frac{2S_\alpha \cdot 100}{S_\alpha \cdot \sqrt{2n-1}} = \frac{200}{\sqrt{2n-1}} \%. \quad (2.2)$$

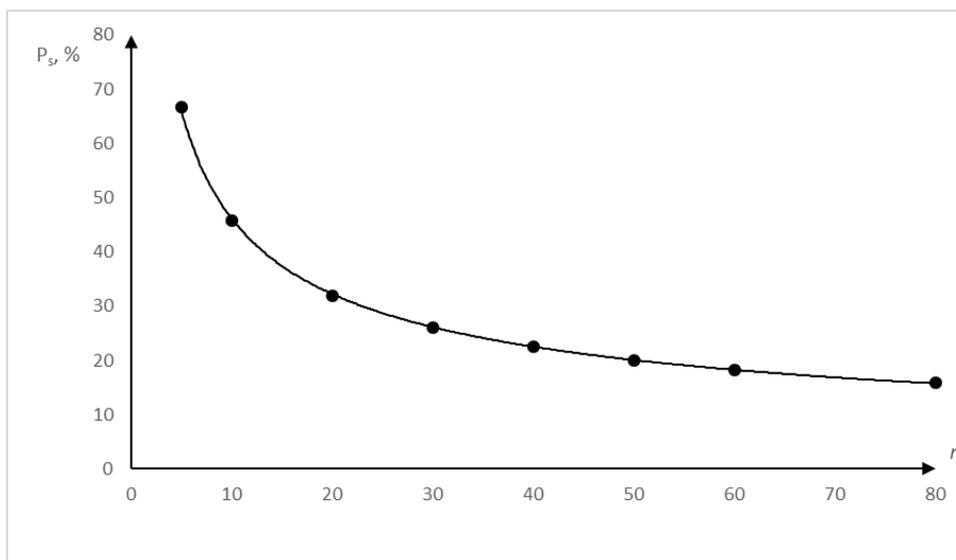


Рисунок 2.1 – Зависимость относительной погрешности определения среднеквадратичного отклонения от числа параллельных определений (опытов)

На рисунке 2.1 приведена зависимость P_s от n , из которой следуют выводы:

- при малых значениях n относительная погрешность экспериментально полученного среднеквадратичного отклонения достигает 100 и более процентов;
- при значениях $n = 80-100$ относительная погрешность экспериментально полученного среднеквадратичного отклонения находится на уровне 15 % и очень медленно снижается при дальнейшем увеличении n .

2.1.2. Занижение случайных погрешностей при экспериментах

Отличительной особенностью рекомендаций по экспериментальному определению случайных погрешностей является небольшое число параллельных определений, что связано с трудоёмкостью и большой стоимостью экспериментальных работ.

Экспериментальная оценка дисперсий состоит в том, что должно быть получено истинное распределение массовой доли в параллельных пробах, соответствующее нормальному закону распределения. Это значит, что получаемые значения массовой доли должны появиться во всем диапазоне изменения массовой

доли относительно среднего значения, т.е. быть в пределах $\pm 2S_\alpha$, где S_α – истинное среднеквадратичное отклонение.

Но размах $R_2 = |\alpha_1 - \alpha_2|$ формируется по двум результатам измерений (анализов для массовой доли) α_1 и α_2 , появление каждого из которых наступает с разной вероятностью. Вероятность появления конкретного значения R_2 равна произведению вероятностей появления каждого из значений α_1 и α_2 . Появление размахов, содержащих α_1 и α_2 , отстоящих от среднего арифметического на величину больше $2S_\alpha$, маловероятно (вероятность $0,05 \cdot 0,05 = 0,0025$). Это означает, что для появления такого результата нужно найти около 400 размахов, $n \approx 400$. Поэтому найденное по размахам при малом n среднеквадратичное отклонение S_α должно быть меньше истинного.

В соответствии со смыслом понятия статистической вероятности полагают, что в каждый диапазон массовой доли должны попасть по крайней мере десятки результатов опытов, что приводит к выводу, что даже цифра $n = 80$ слишком мала [34].

В итоге экспериментальная величина всегда оказывается заниженной. Так на обогатительной фабрике ОАО «Кольская ГМК» [26] при дубликатном опробовании сливов классификаторов полученные экспериментально случайные погрешности анализа на никель, медь и кобальт заметно отличаются от допускаемых методиками измерений погрешностей в сторону занижения (таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Сравнение результатов дубликатного опробования с допустимыми погрешностями анализа по МВИ

Определяемый металл	Массовая доля, %	Экспериментально полученная случайная погрешность анализа, %	Допустимая случайная погрешность анализа по методике измерений, %
Никель	0,560	7,75	12,5
Медь	0,240	9,00	12,5
Кобальт	0,023	21,70	39,1

2.1.3. Погрешности дубликатного опробования

Дубликатное опробование, при котором число n параллельных определений равно двум ($n=2$), привлекает разработчиков методик и стандартов своей кажущейся практичностью, в связи с чем закрепилось как в отечественных, так и в международных стандартах на опробование. Но дубликатное опробование является предельным минимально возможным вариантом дисперсионного анализа.

Методика определения случайных погрешностей по стандарту основана на дубликатном опробовании, когда оценка среднеквадратичного значения случайной погрешности рассчитывается по размаху параллельных анализов:

$$S_{\alpha} = \frac{R_n}{4} = \frac{\alpha_{max} - \alpha_{min}}{4}, \quad (2.3)$$

где S_{α} – среднеквадратичное отклонение массовой доли α ; R_n – размах $\alpha_{max} - \alpha_{min}$, найденный для n параллельных анализов.

Для использования формулы необходимо, чтобы число измерений n было большим, как минимум больше 16, но выполнить даже 16 параллельных измерений в промышленной практике затруднительно.

Обычно имеется возможность выполнить только два параллельных измерения и найти величину размаха R_2 , но среднеквадратичное отклонение S_{α} в этом случае будет определено с большой погрешностью. Чтобы добиться определения S_{α} с приемлемой погрешностью, предложено находить R_2 для большого числа N определений массовой доли на разных пробах, после чего найти среднее значение $\overline{R_2}(N)$:

$$\overline{R_2}(N) = \frac{\sum_i^N R_{2i}}{N}, \quad (2.4)$$

затем найти S_{α} по формуле:

$$S_{\alpha} = \frac{\overline{R_2}(N)}{1,13}. \quad (2.5)$$

В промышленных условиях на Талнахской обогатительной фабрике выполнен дубликатный анализ 304 проб ($N=304$). На каждой пробе выполнено по два ($n=2$) параллельных анализа на медь. Среднее значение массовой доли по

результатам анализа составило $\bar{\alpha} = 3,03\%$. На рисунке 2.2 приведено распределение 304 размахов R_2 . Оно асимметрично. Большие размахи появляются крайне редко: средний размах составляет $\bar{R}_2(304) = 0,035\%$ при среднеквадратичном отклонении $S_{\alpha}=0,031\%$.

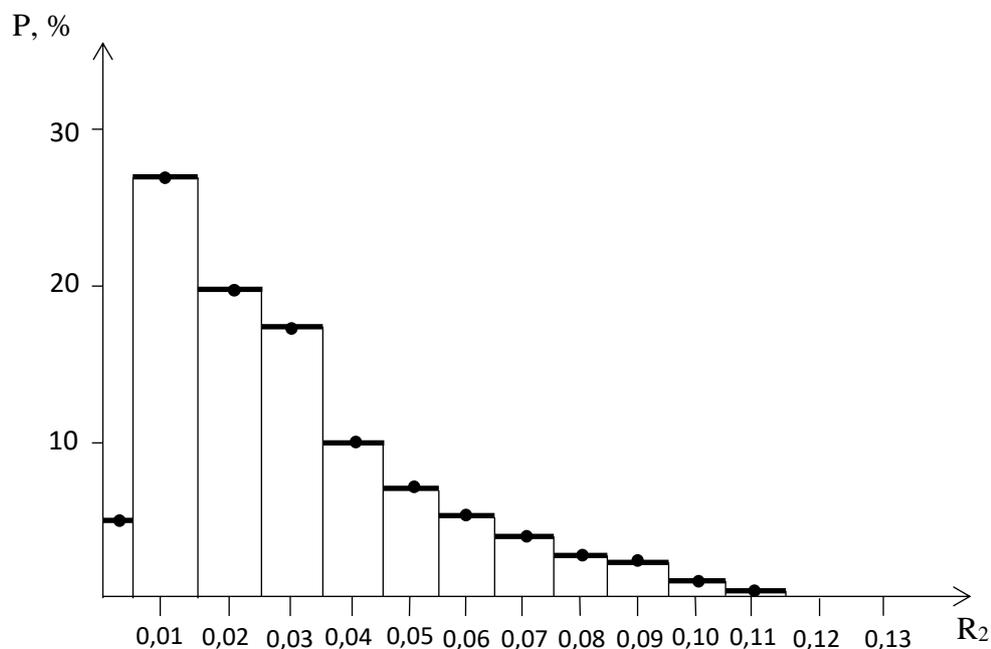


Рисунок 2.2 – Распределение размахов R_2 при 304 определениях массовой доли меди в руде.

Так как число размахов (304) близко к достаточно большому, можно предположить, что получено правильное значение среднеквадратичного отклонения.

Имеющийся массив данных позволяет найти распределение средних размахов для различных N количеств проб. Помимо R_2 , найдены распределения $\bar{R}_2(N)$ для $N = 3, 5, 10, 20, 40$. Величину $\bar{R}_2(304)$ для $N = 304$ допустимо считать истинным и равным числу $0,035\%$. Средние размахи $\bar{R}_2(3)$; $\bar{R}_2(5)$; $\bar{R}_2(10)$; $\bar{R}_2(20)$; $\bar{R}_2(40)$, так же, как и R_2 , распределены асимметрично. При этом отмечено, что диапазон изменений средних размахов с увеличением усредняемых N снижается.

На рисунке 2.3 представлены зависимости границ размахов от N , которые являются границами случайных отклонений размахов и, соответственно, определяемых среднеквадратичных отклонений. Границы разные для положительных и отрицательных отклонений, но они велики и составляют для $N = 10$ от +70% до (-40) % от истинного значения среднего размаха 0,035 %.

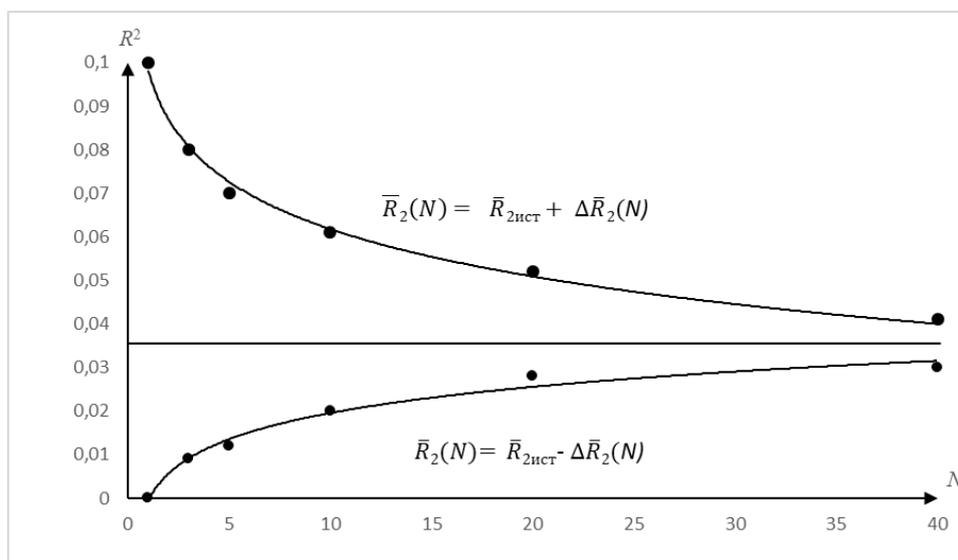


Рисунок 2.3 – Зависимость границ размахов от числа проб

Обычно останавливаются на $N=10$ и видно, какие погрешности определения S_α могут появиться при таком небольшом числе усредняемых результатов.

Возможная отрицательная случайная погрешность \bar{R}_2 меньше, чем положительная, при этом вероятность её появления больше. Это приводит к дополнительному уже отмеченному эффекту вероятного занижения \bar{R}_2 в зависимости от числа N . Это занижение названо вероятной систематической погрешностью $-\Delta\bar{R}_{2всп}$ и количественно оценивается разностью между модой распределения $\bar{R}_{2мо}$ и средним значением $\bar{R}_{2ист}$:

$$\Delta\bar{R}_{2всп} = \bar{R}_{2мо} - \bar{R}_{2ист}.$$

На рисунке 2.4 дана зависимость \bar{R}_{2MO} от N , иллюстрирующая занижение \bar{R}_2 при малом числе проб. Относительное занижение $P_{ВСП}$ составляет:

$$P_{ВСП} = \frac{\Delta \bar{R}_{2ВСП}}{\bar{R}_{2ист}} \cdot 100 \% . \quad (2.6)$$

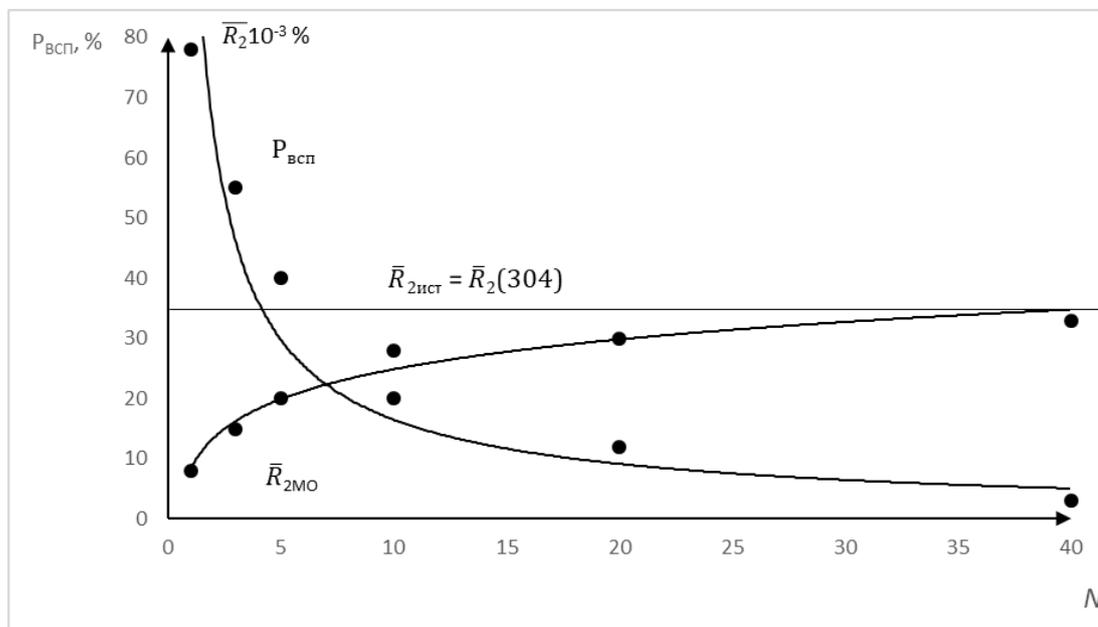


Рисунок 2.4 – Величина моды распределения \bar{R}_{2MO} и относительная вероятная систематическая погрешность определения среднего размаха $P_{ВСП}$

Из рисунка 2.4 следует, что при выполнении рекомендаций стандартов использовать для экспериментального определения погрешностей $N=10$ возможно занижение получаемых результатов на 20 %.

Таким образом, практическое использование размахов дубликатных определений массовой доли при оценке случайных погрешностей опробования по небольшому числу дубликатных анализов в соответствии с ГОСТ 14180-80 приводит к большим случайным и вероятным систематическим погрешностям.

Основной причиной погрешностей дубликатного опробования является малая вероятность появления больших размахов, в связи с чем при реальном числе дубликатных анализов (по ГОСТ 14180-80 число анализов равно 10) экспериментально получаемые оценки дисперсий оказываются заниженными на 20 % и дополнительно характеризуются относительными погрешностями в диапазоне от плюс 70 до минус 40 %.

Для экспериментального определения случайных погрешностей необходимо использовать гораздо большее число результатов опробования, чем то их количество, которое рекомендовано ГОСТ 14180-80.

Выполнение дубликатного опробования с большим числом используемых при расчёте размахов $N \approx 400$ приводит к правильным оценкам погрешностей опробования.

Опыт оценки погрешностей по значительно большему, чем рекомендовано стандартом, числу размахов представлен в работе Карпенко Н.В. [27]. Так, при подготовке ГОСТ 14180-80 Карпенко Н.В. оценила погрешности анализа по полной формуле дисперсии и по размахам для $N = 800$ (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Результаты определения среднеквадратичных погрешностей анализа по полной формуле дисперсии анализа и по размахам при $N = 800$

Продукт и определяемый в нем металл	$S_{ан}$, % по дисперсионному анализу		$S_{ан}$, % по размахам	
	Фабрика 1	Фабрика 2	Фабрика 1	Фабрика 2
Pb концентрат				
Свинец	0,20	0,32	0,18	0,28
Цинк	1,14	0,62	1,14	0,60
Медь	0,83	2,20	0,80	1,88
Zn концентрат				
Цинк	0,26	0,21	0,21	0,23
Свинец	2,00	1,91	1,75	2,10
Медь	3,36	3,01	3,40	3,57

Можно видеть, что при $N = 800$ получены близкие результаты оценок среднеквадратичных погрешностей анализа по трем металлам на двух обогатительных фабриках.

Дубликатное опробование является предельным вариантом дисперсионного анализа. В ряде случаев при желании получить более надёжные оценки массовых долей увеличивают число параллельных определений до трёх или четырёх, но недостатки дубликатного анализа при этом сохраняются.

2.1.4 Опорные зависимости погрешностей анализа и их использование для определения фундаментальной погрешности опробования

При сравнении результатов применения двух методик определения погрешности отбора навески-экспериментальной и расчетной – нельзя заранее утверждать, какая из них дает истинный результат, так как обе методики имеют как достоинства, так и недостатки.

Первая – экспериментальная – основана на использовании дисперсионного анализа, который при небольшом числе определений дает ответы с большой случайной погрешностью, а методика эксперимента может оказаться трудновыполнимой.

Вторая – расчетная – основана на получении ряда величин, входящих в формулы, которые могут быть найдены также с погрешностью.

Поэтому для доказательства истинности получаемых результатов по любой из методик необходима третья – опорная – характеристика, известная и признаваемая специалистами по анализу руд.

Анализом руд и продуктов обогащения занимаются специалисты во всем мире в течение нескольких веков. Накоплен огромный материал, который нелегко обобщить, так как особенности как анализируемых продуктов, так и методик отбора и подготовки проб и собственно анализа приводят к отклонениям от ожидаемых результатов, иногда весьма значительным.

Опорные значения – установленные при аттестации методик анализа границы случайных погрешностей.

Обобщение опорных значений в виде функции от массовой доли приводит к понятию *опорных зависимостей*.

Выявлены устойчивые закономерности массового выполнения пробирных анализов на золото.

Установлена связь относительной случайной погрешности пробирного анализа с массовой долей золота в пробе. Приведем эту связь по монографии Карпенко Н. В. [27] для диапазона массовой доли золота до 20 г/т, рисунок 2.5, которая соответствует «утвержденным в отрасли» нормам.

При выполнении анализов пробирным концентрированием с спектральным или атомно-абсорбционным окончанием зависимость, приближаясь к оси ординат, после 1-2 г/т резко уходит вверх. Но, как видно из рисунка 2.5, относительная погрешность определения золота в навесках не опускается ниже 10 %.

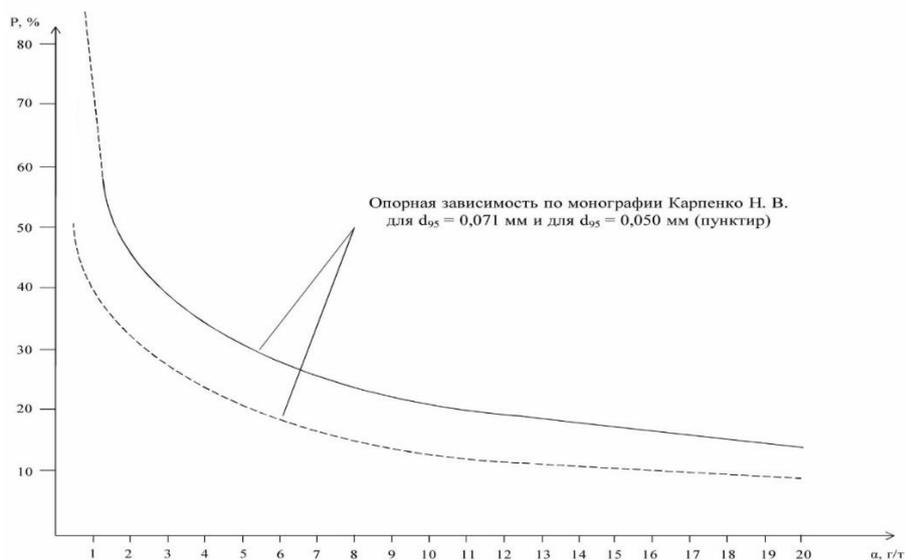


Рисунок 2.5 – Опорная зависимость относительной погрешности анализа от массовой доли.

Нижние границы определяемых массовых долей составляют на навесках 25 г -0,4 г/т., на навесках 100 г-0,1 г/т. Это предел возможностей пробирного анализа. Допустимое расхождение для $\alpha = 0,6-1$ г/т составляет 0,4 г/т. При более низких массовых долях расхождение может достигать 200 % [27].

Аналогичные зависимости могут быть получены по другим нормативным документам – стандартам, методикам и т. п., в которых приводятся допустимые расхождения параллельных анализов.

Приведем зависимости относительной погрешности пробирного анализа, рисунок 2.6, по источникам [27, 29]:

Зависимости не совпадают, так как получены для разных продуктов, но для последующего использования важно отметить условие: относительная погрешность анализа на золото пробирным методом выполняется и не

опускается ниже 15 % для продуктов с массовой долей золота $\alpha = 20$ г/т (и не ниже 10 % при $\alpha = 50$ г/т по монографии Карпенко Н. В.).

Относительная погрешность с уменьшением массовой доли золота возрастает, особенно интенсивно при массовой доле меньше 2 г/т, достигая при α меньше 1 г/т значений 60 % и более.

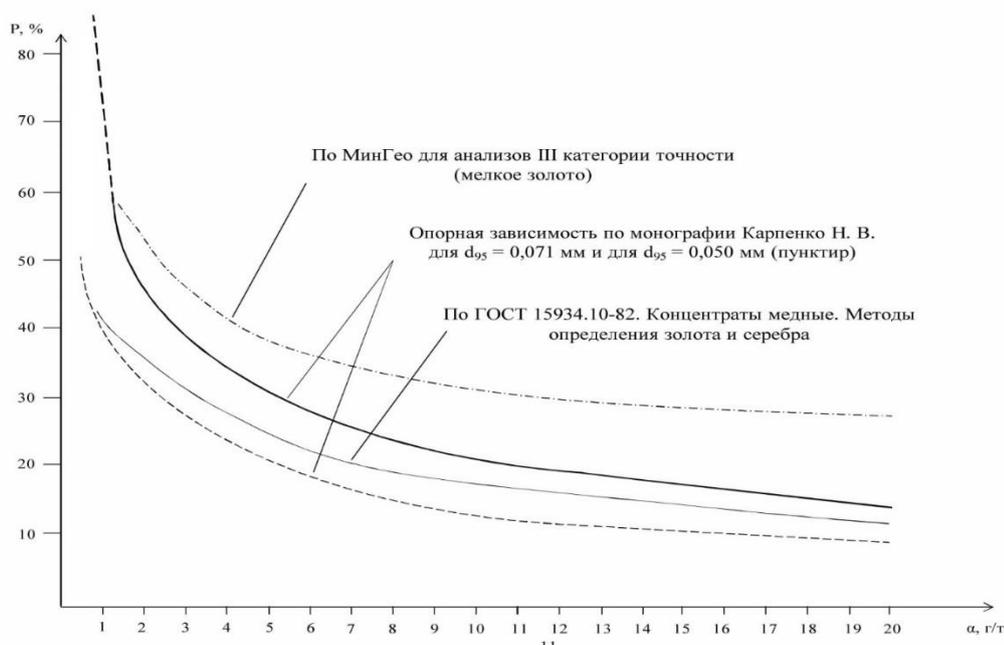


Рисунок 2.6 – Опорные зависимости относительной погрешности пробирного анализа.

В дальнейшем в работе за опорную зависимость примем зависимость по монографии Карпенко Н. В. [27].

В справочнике по пробоотбиранию и анализу благородных металлов [30] показано, что при выполнении пробирных анализов основной вклад в случайную погрешность анализа вносит отбор навески. Поэтому зависимости на рисунках 2.5 и 2.6 описывают фактически погрешность неоднородности навесок для анализа

Нормативная погрешность дана для стандартных условий подготовки проб к анализу, т. е. до крупности 0,071 мм.

При измельчении проб до меньшей крупности относительная погрешность должна снижаться, в частности при крупности 0,050 мм в 1,7 раза. Так как крупность стандартных образцов меняется в этих пределах, дадим нижнюю

допустимую зону относительной погрешности пробирного анализа – пунктир на рисунках 2.5. и 2.6.

Получаемые как экспериментально, так и расчетом результаты должны соответствовать этим зависимостям.

2.2. Экспериментальное определение случайных погрешностей по схеме дисперсионного анализа

2.2.1. Особые условия экспериментов

Экспериментальное определение случайной погрешности сокращения предусмотрено государственным стандартом [24] для определения случайной погрешности при отборе навески для анализа. В эксперименте необходимо выполнить n параллельных определений массовой доли на N навесках с последующим расчётом случайной погрешности метода измерений $S_{МИ}$ как среднего по N навескам при определении $S_{МИ}^2$ по n параллельным определениям на каждой навеске. При этом оговорено, что параллельные определения должны выполняться на одной и той же навеске, для чего её следует переводить в раствор. При неразрушающих методах анализа предполагается, что анализируется одна и та же навеска.

При неразрушающей навеску анализе следует отобрать N проб массой M_0 и выполнить на каждой пробе n анализов, рисунок 2.7. Средняя погрешность n измерений (анализов) даст оценку погрешности метода выполнения измерений $S_{МВИ}$, а погрешность S_α анализа N проб даст оценку погрешности неоднородности проб S_H за вычетом влияния погрешности $S_{МВИ}$ по формуле:

$$S_\alpha^2 = S_H^2 + \frac{S_{МВИ}^2}{n}, \quad (2.7)$$

Расчет дисперсии средних значений анализов N проб:

$$S_\alpha^2 = \frac{\sum_i^N (\bar{\alpha}_i - \bar{\bar{\alpha}})^2}{N-1}, \quad (2.8)$$

где $\bar{\bar{\alpha}}$ – средняя массовая доля по $N \times n$ анализам.

Расчет дисперсии метода выполнения измерений:

$$S_{\text{МВИ}}^2 = \frac{\sum_i^N S_{\text{МВИ}i}^2}{N} = \frac{\sum_i^N \sum_j^n (\alpha_{ij} - \bar{\alpha}_i)^2}{N \cdot (n-1)}. \quad (2.9)$$

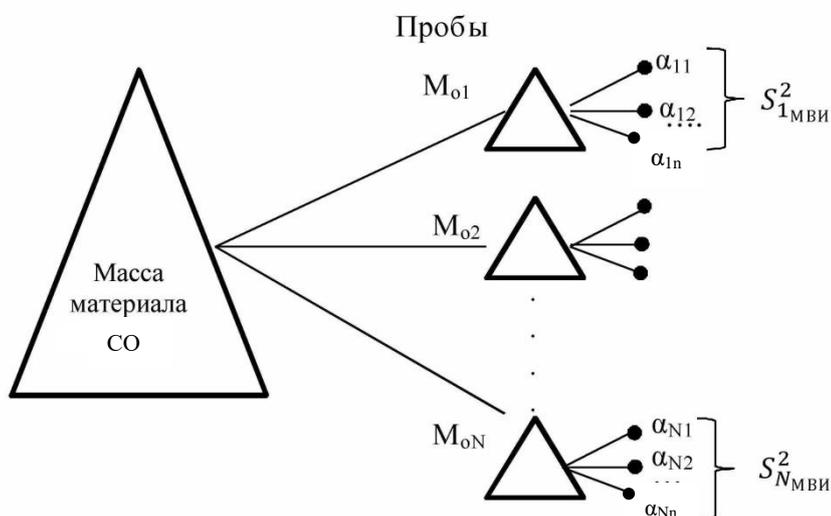


Рисунок 2.7 – Схема эксперимента с неразрушающим навеску анализом, $i = 1 \dots N, j = 1 \dots n$.

Расчет дисперсии (погрешности) неоднородности навесок массой M_o :

$$S_{\text{Н}}^2 = S_{\alpha}^2 - \frac{S_{\text{МВИ}}^2}{n}. \quad (2.10)$$

При анализе с разрушением навески следует отобрать N проб массой M_o , перевести пробы в раствор для обеспечения однородности анализируемых частей раствора, и выполнить n измерений на однородных порциях, рисунок 2.8.

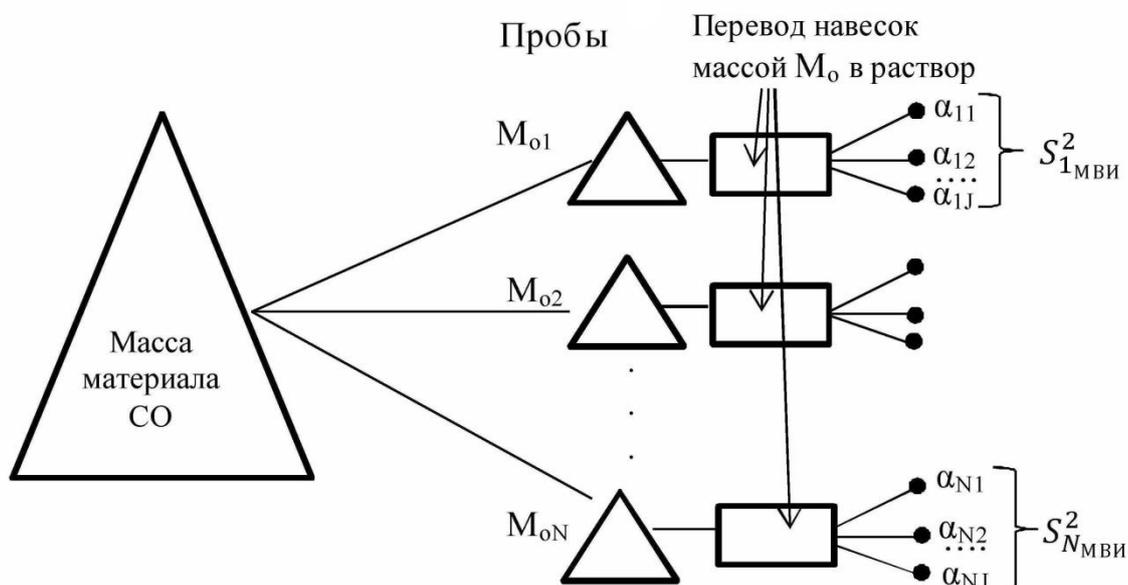


Рисунок 2.8 – Схема эксперимента с разрушающим навеску анализом.

Тогда будут получены такие же оценки $S_{\text{МВИ}}^2$, S_{α}^2 , а расчет S_H^2 будет выполнен по формуле:

$$S_{\alpha}^2 = S_H^2 + \frac{S_{\text{МВИ}}^2}{n},$$

а именно:

$$S_H^2 = S_{\alpha}^2 - \frac{S_{\text{МВИ}}^2}{n}. \quad (2.11)$$

Формулы расчета дисперсии анализов N проб S_{α}^2 , погрешности метода измерений $S_{\text{МВИ}}^2$ и погрешности неоднородности навесок S_H^2 массой M_o в обоих случаях одинаковы.

Отдельно выделим тот факт, что интересующая нас величина S_H^2 определяется по разности дисперсий.

Оба варианта эксперимента по ГОСТ 8.531-2002 на золото реализуемы, но реализации этих вариантов редки:

I вариант – в связи с отсутствием в лабораториях установок для анализа проб массой M_o на золото.

II вариант – в связи с трудоемкостью и длительностью растворения проб массой M_o .

Но случаи реализации обоих вариантов встречаются.

I. Неразрушающий анализ на золото выполняется на навесках массой 500 г и крупностью -1+3 мм с использованием линейного ускорителя электронов ЛУЭ-8-5а [31]. Метод позволяет выполнить анализ проб на золото за 17 секунд с пределом обнаружения $n \cdot 10^{-5} \%$. Возможен анализ на серебро с пределом определения $n \cdot 10^{-4} \%$, вольфрама - $n \cdot 10^{-3} \%$, а также урана, бария, селена, гафния. Условия анализа всей массы обеспечивают форма кюветы, ее вращение при облучении и использование двух сцинтилляционных детекторов при измерении наведенной активности. Использованные пробы через 1-10 минут становятся безвредными, что отличает использование ЛУЭ от нейтронно-активационного анализа.

II. Разрушающий навеску метод анализа с переводом ее в раствор также редок. Почти полное растворение навесок и полное растворение золота возможно

в «царской водке» с добавкой плавиковой кислоты. Разработан ускоренный вариант этого растворения [32]: микроволновое разложение проб в автоклавах смесью HNO_3 и HCl в соотношении 1:3 с добавкой HF 0,5 мл на 10 мл смеси. Суммарная масса одновременно разлагаемых навесок 8-16 г. Золото в жидкой фазе анализировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра

Неразложившиеся осадки проанализированы пробирным методом, и показано, что золота в них нет, т. е. доказана полнота перевода золота в раствор.

Приведены результаты анализов для 4 проб, для каждой из которых выполнено по 5 анализов, что позволяет оценить $S_{\text{МВИ}}$:

№ пробы	Массовая доля, г/т	Пробирный анализ
1	22,40±0,06	22,38
2	19,74±0,08	19,68
3	20,22±0,14	20,00
4	21,55±0,20	21,40

В среднем $\bar{\alpha} = 20,1$ г/т, $\overline{\Delta\alpha} = \pm 0,12$ г/т, т. е. $S_{\text{МВИ}} = 0,06$ г/т, а относительная погрешность $R_{\text{МВИ}} = 0,6$ %.

На других продуктах получено:

$\bar{\alpha} = 200$ г/т; $\overline{\Delta\alpha} = \pm 0,8$ г/т, $R_{\text{МВИ}} = 0,4$ %;

$\bar{\alpha} = 790$ г/т; $\overline{\Delta\alpha} = \pm 2,2$ г/т, $R_{\text{МВИ}} = 0,3$ %.

В итоге показано, что относительная погрешность метода выполнения измерений мала – доли процента.

Оба варианта определения $S_{\text{МВИ}}$ практически не применяются, так как автоматический анализатор анализирует небольшую часть материала навески, которая меняется при любых повторных анализах, а переводить в раствор рудные продукты, включающие минералы с разной растворимостью (в том числе золото, серебро и т.п.) проблематично.

2.2.2. Определение случайных погрешностей сокращения по схеме дисперсионного анализа

В связи с невозможностью массового перевода навесок массой 50 г в раствор при анализе золотосодержащих руд реальное выполнение определения случайных погрешностей отбора навесок выполнено по другой схеме.

В частности, при определении однородности навесок для пробирного анализа при подготовке стандартных образцов предприятий за навеску принята масса 200 г, которую делили на четыре части по 50 г. Получаемые результаты анализа на четырёх навесках по 50 г. использовали для расчёта $S_{\text{мви}}$, хотя в результаты этих анализов входили погрешности отбора навесок массой 50 г.

Так как погрешности сокращения до массы 50 г. в два раза больше погрешностей сокращения до 200 г, то, смешиваясь с $S_{\text{мви}}$, они приводят к завышенным оценкам $S_{\text{мви}}$, и, в итоге к получению отрицательных дисперсий в формуле расчёта дисперсии однородности навесок.

В Приложении 1 приведены протоколы оценки однородности материала стандартных образцов по ГОСТ 8.531-2002. Для материала стандартного образца состава хвостов флотации получена отрицательная дисперсия. По ГОСТ 8.531-2002 в этом случае погрешность отбора навески принимается равной 1/3 от $S_{\text{мви}}$, что является произвольным, необоснованным решением.

Выполнено 32 определения однородности навесок по схеме, представленной в ГОСТ 8.531-2002. В 11 случаях получена отрицательная дисперсия. В каждом определении выполнено 60-80 пробирных анализов, и каждое третье определение привело к произвольному, необоснованному результату.

При положительной дисперсии погрешность метода измерения оказывается завышенной, а погрешность отбора навесок – заниженной, что также следует считать неприемлемым.

В итоге схема дисперсионного анализа для оценки однородности навесок, используемых для анализа минерального сырья, оказывается непригодной по

причине невозможности получения результатов параллельных анализов для расчёта $S_{\text{МВИ}}$ на одной и той же навеске.

Дисперсионный анализ предполагает нормальное распределение измеряемых величин. Распределения массовых долей в навесках (точечных пробах) принципиально асимметричны. На рисунке 2.9 приведена гистограмма массовых долей золота в навесках 50 г. Распределение крайне асимметрично. Дисперсия определяется именно максимальными и минимальными значениями массовой доли α_{max} и α_{min} .

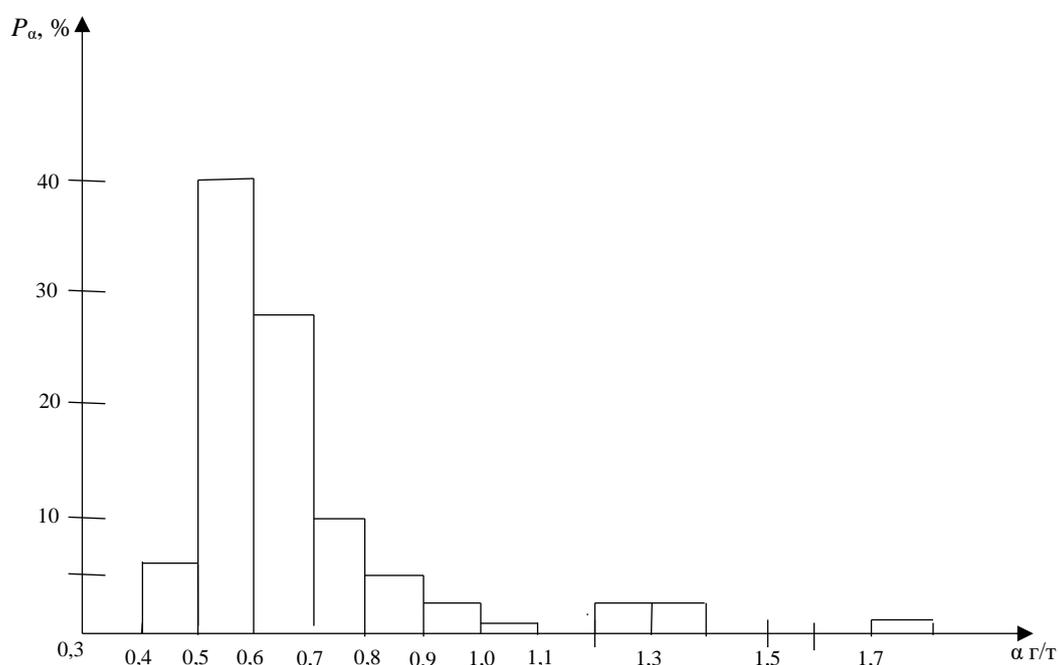


Рисунок 2.9 – Гистограмма распределения массовой доли золота в 80 навесках массой 50 г, $\bar{\alpha} = 0,68$ г/т.

Это принципиальная особенность распределений массовых долей в точечных пробах для минерального сырья. Одна навеска с массовой долей 1,75 г/т существенно искажает результаты дисперсионного анализа.

Выполненные расчёты по протоколам испытаний показали, что при использовании всех результатов анализа серии проб среднеквадратичное отклонение массовой доли $S_{\alpha} = 0,1794$ г/т, а при исключении опыта со «всплеском» массовой доли $S_{\alpha} = 0,1310$ г/т, т.е. изменилось на 27 %. Протоколы расчетов представлены в Приложении 1.

Асимметрия связана с ограниченным (небольшим) числом золотинок в пробе. Протоколы эксперимента по определению однородности стандартных образцов предприятий содержат указание, что оценка крупности материала ведётся по значению d_{90} . На рисунке 2.10 приведены распределения материала по крупности, из которых следует, что в нём возможны частицы в три раза более крупные, чем $d_{90}=0,035$ мм. Частицы золота почти не поддаются измельчению [33], в связи с чем в навесках возможны частицы золота крупностью 0,105 мм и более.

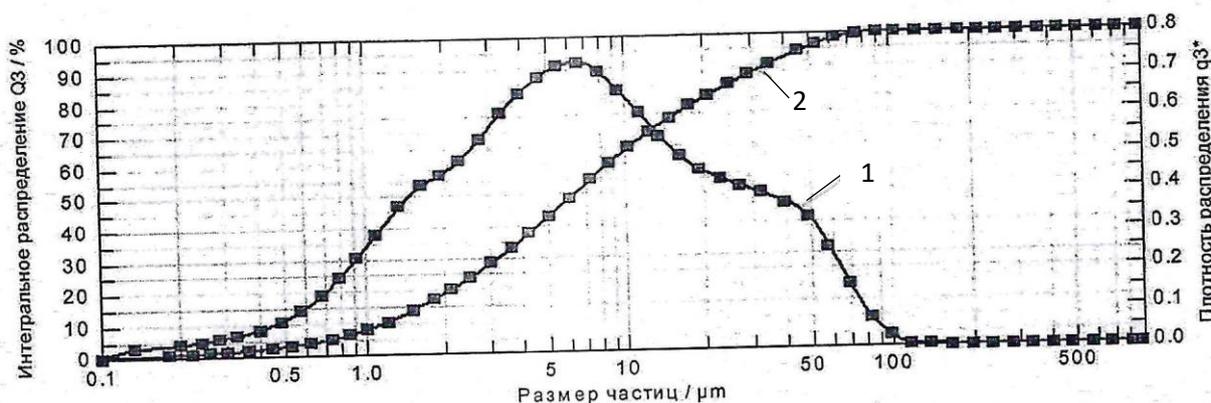


Рисунок 2.10 – Распределение материала навесок по крупности $d_{90}=0,035$ мм, $d_{99}=0,072$ мм $d_{99,99}=0,105$ мм; 1 – плотность распределения, 2 – интегральная функция.

Одна такая золотинок, попавшая в навеску, может повысить массовую долю золота в навеске на 0,4 г/т. На рисунке 2.11. приведены массовые доли золота в навесках при среднем его значении 2,3 г/т с характерными «всплесками» массовой доли в навесках, в которые попали крупные золотинок (№ 8 и № 57).

Для непосредственного сравнения расчётов по полной формуле дисперсии и по размахам выполнено 72 анализа на медь одной и той же пробы на рентгеновском флюоресцентном анализаторе. Среднее значение массовой доли меди составило $\bar{\alpha} = 2,8\%$. Среднеквадратичное отклонение, найденное по формуле дисперсии, равнялось $S_{\alpha} = 0,044\%$. Среднеквадратичное отклонение, найденное по размахам 72 анализов, составило 0,045%. Величина размаха $R_{72}=0,18\%$.

По этим же результатам анализа найдено 36 дубликатных размахов R_2 . Средний размах $\overline{R}_2(36) = 0,033\%$, а среднеквадратичное отклонение, оказалось равным 0,0297%, т. е. – заниженным на 32% относительных.

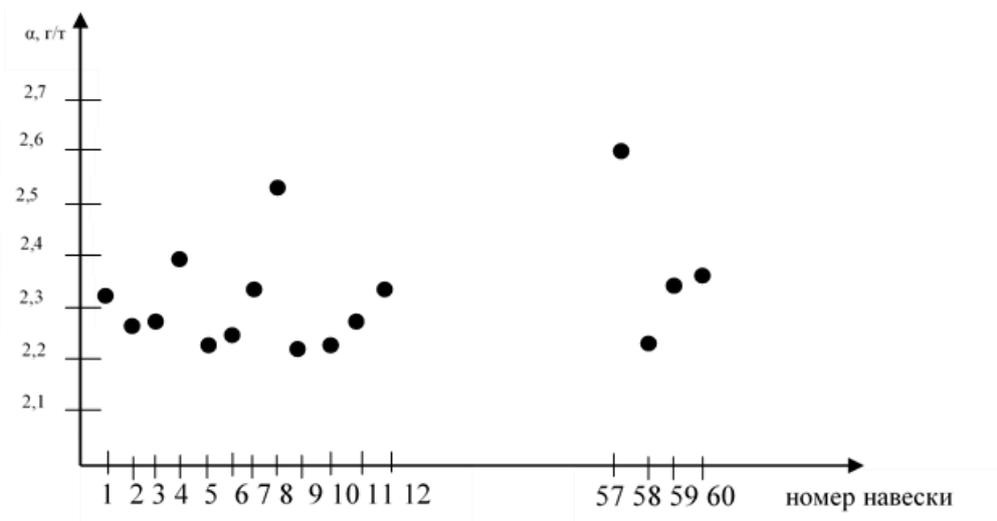


Рисунок 2.11 – Изменение массовой доли золота от навески к навеске массой 50 г.

На рисунке 2.12 в виде гистограммы приведено распределение 36 дубликатных размахов R_2 . На оси абсцисс для сравнения указана величина $R_{72} = 0,18 \%$. Из графика видно, что ни один размах R_2 не превышает значение $0,10 \%$, а само распределение крайне асимметрично.

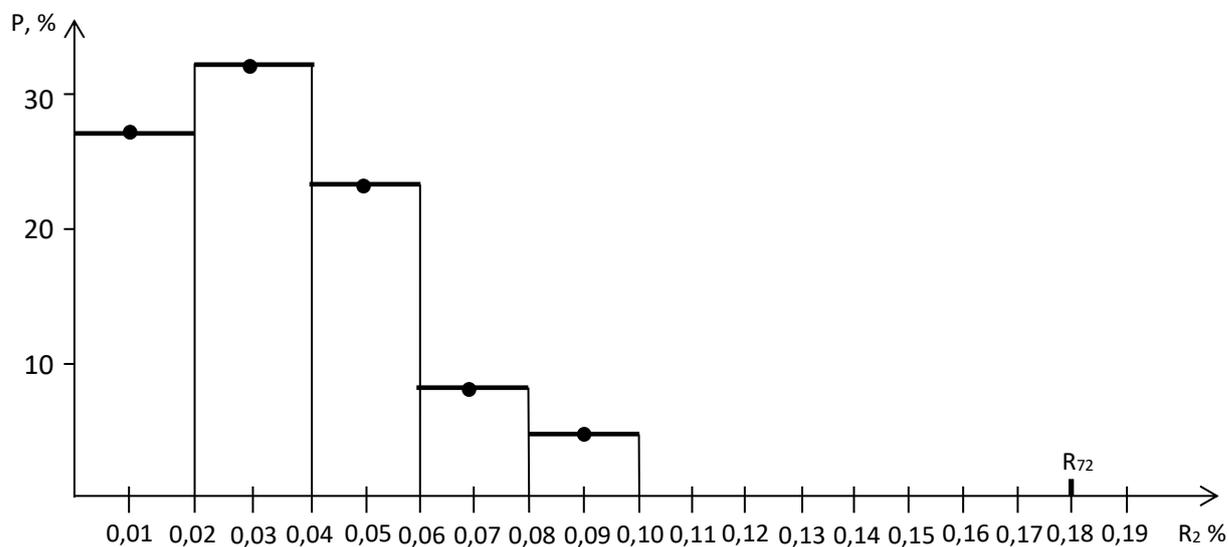


Рисунок 2.12 – Распределение 36 дубликатных размахов R_2

Гистограмма наглядно демонстрирует эффект занижения случайных погрешностей при расчете по средним значениям дубликатных размахов $\overline{R_2}(36)$ по сравнению с размахом 72 параллельных измерений R_{72} .

Дубликатное опробование предусмотрено также ГОСТ 8.531-2002 [24]. В этом стандарте предписывается использование 20 – 30 проб, каждая из которых анализируется несколько раз.

Проведена сравнительная оценка определения относительных погрешностей отбора навесок для анализа стандартных образцов 32-х различных продуктов обогатительных фабрик по стандарту [3] (дубликатное опробование) и по расчету дисперсии по размаху R_{80} результатов анализа всех параллельных навесок ($N = 80$). Результаты представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Сравнительные результаты расчета случайных погрешностей неоднородности навесок по стандарту ГОСТ 8.531-2002 и по размахам R_{80}

N стандартного образца	Массовая доля золота α , г/т	Погрешности неоднородности по стандарту [24]		Размах $R_{80} = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$, г/т	Погрешности неоднородности по размаху R_{80}	
		S_H , г/т	P_H , %		S_H , г/т	P_H , %
1	0,28	0,0027	1,93	0,30 – 0,26	0,0100	7,14
2	1,43	0,0963	13,50	1,96 – 1,19	0,1925	26,90
3	2,92	0,1186	8,12	4,05 – 2,52	0,3825	26,20
4	7,79	0,2560	6,57	9,10 – 6,60	0,6250	16,04
5	6,43	0,2882	8,96	8,20 – 5,20	0,7500	23,30
6	21,75	0,0879	10,04	2,44 – 1,42	0,2550	29,20
7	0,68	0,0793	23,32	1,31 – 0,48	0,2075	61,00
8	2,68	0,0556	4,15	3,82 – 2,10	0,4300	32,10
9	0,26	0,0065	4,97	0,31 – 0,24	0,0175	13,30
10	4,27	0,0861	4,03	4,70 – 3,66	0,2600	12,20
11	31,81	0,3081	1,94	32,60 – 31,10	0,3750	2,36
12	1,51	0,0428	5,66	1,64 – 1,27	0,0925	12,20
13	0,18	0,0114	12,30	0,24 – 0,14	0,0250	27,00
14	1,04	0,0689	13,20	1,46 – 0,81	0,1625	31,10
15	2,48	0,0317	2,55	3,09 – 2,08	0,2525	20,30
16	1,65	0,0142	1,72	1,77 – 1,58	0,0475	5,70
17	0,35	0,0026	1,47	0,37 – 0,33	0,0100	5,70
18	11,00	0,1135	2,06	11,80 – 10,40	0,3500	6,40
19	117,30	2,1237	3,60	124,00 – 98,10	6,475	11,00
20	0,77	0,0090	2,32	0,88 – 0,69	0,0475	12,30
21	2,40	0,0327	2,73	2,57 – 2,21	0,0900	7,50
22	3,37	0,1659	9,83	3,84 – 3,04	0,2000	11,85
23	40,60	0,5147	2,53	43,50 – 37,90	1,4000	6,90
24	1,11	0,0195	3,52	1,23 – 1,00	0,0575	10,38
25	3,37	0,0829	4,92	3,90 – 3,04	0,2150	12,76
26	4,00	0,0517	2,58	4,28 – 3,60	0,1700	8,50
27	45,84	0,7823	3,40	49,40 – 40,90	2,1250	9,30
28	1,61	0,0144	1,79	1,68 – 1,51	0,0425	5,28
29	39,71	0,3512	1,77	41,48 – 38,40	0,7700	3,90
30	0,09	0,0061	13,00	0,11 – 0,08	0,0062	13,30
31	7,47	0,0919	2,46	7,83 – 6,97	0,2150	5,76
32	2,32	0,0296	2,55	2,60 – 2,11	0,1225	10,56

В таблице абсолютная среднеквадратичная случайная погрешность отбора навесок - S_n , P_n – относительная случайная погрешность отбора навесок.

Явно прослеживается занижение погрешностей при дубликатном опробовании по всем 32 стандартным образцам.

Полученные оценки относительных случайных погрешностей отбора навесок наглядно представлены на рисунке 2.13. в функции массовой доли. Видно, что результаты рассеяны во всём диапазоне от 0 до опорной зависимости. Это значит, что при выполнении экспериментов по схеме дисперсионного анализа можно получить любой результат в диапазоне доверительного интервала для случайных погрешностей.

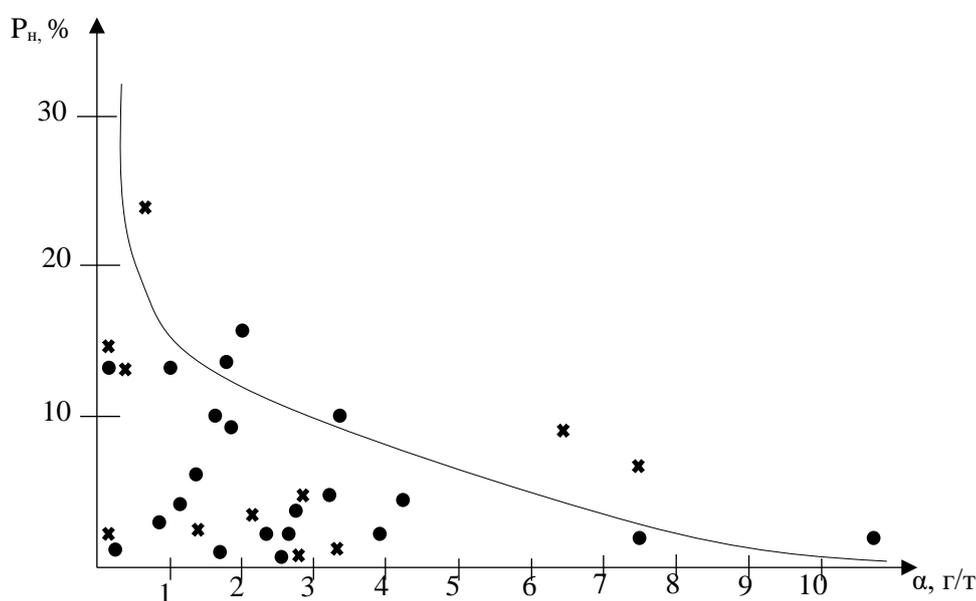


Рисунок 2.13 – Экспериментально полученные относительные случайные погрешности отбора навесок и опорная кривая для их расчёта (крестиками отмечены результаты, полученные по отрицательным дисперсиям).

Для наиболее нагруженного интервала массовой доли $1 \div 2$ г/т для $\alpha=1,81$ г/т и $P_n=15,1$ % получена зависимость (2.12), руководствуясь которой можно декларировать погрешности отбора навесок (однородность навесок) без выполнения большого числа экспериментов по схеме дисперсионного анализа.

$$P_n = \frac{20,3}{\sqrt{\alpha}}, \quad (2.12)$$

Реальное определение случайной погрешности сокращения проб продемонстрировало все недостатки дисперсионного анализа:

- получено 30 % протоколов с отрицательной дисперсией, что связано с большой погрешностью расчёта дисперсий при небольшом числе проб и параллельных определений;
- получены асимметричные распределения массовой доли золота в навесках общепринятой массы 50 г, а также показано большое влияние единичных ураганных проб и возможное наличие крупных (более 0,1 мм) золотинок в отдельных навесках;
- показано массовое занижение случайных погрешностей, определяемых экспериментально по схеме дисперсионного анализа;
- дисперсионный и тем более дубликатный анализы приводят к неопределённым величинам искомых погрешностей, которые могут оказаться любыми в диапазоне $0-\Delta\alpha_{\max}$ или $0-R_H$.

2.2.3 Анализ эффективности дисперсионного анализа с помощью опорных зависимостей

Рассмотрим результаты определения погрешностей неоднородности пяти стандартных образцов по методике, составленной на основе ГОСТ 8.531-2002 [24].

Основные сведения, характеризующие оцениваемые стандартные образцы, представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Основные характеристики стандартных образцов и оценки погрешности неоднородности

№ СО	Массовая доля золота α , г/т	Число определений $N \times n$	Экспериментальное значение S_H , г/т	Относительная погрешность $R_H = \frac{2S_H}{\alpha} \cdot 100\%$
1	0,85	31×2	0,033	7,8
2	12,70	31×2	0,195	3,0
3	0,55	20×4	0,005	1,8
4	1,64	20×4	0,043	5,2
5	6,20	20×4	0,116	3,7

Стандартные образцы по своему характеру подготовки должны соответствовать применяемым в промышленности методикам подготовки проб, поэтому опорной закономерности должны подчиняться и стандартные образцы.

На рисунке 2.14 жирными точками (номера стандартных образцов указаны рядом с точками) отмечены установленные погрешности неоднородности пяти стандартных образцов в сравнении с опорной зависимостью. Все точки находятся далеко от опорной зависимости для всех массовых долей.

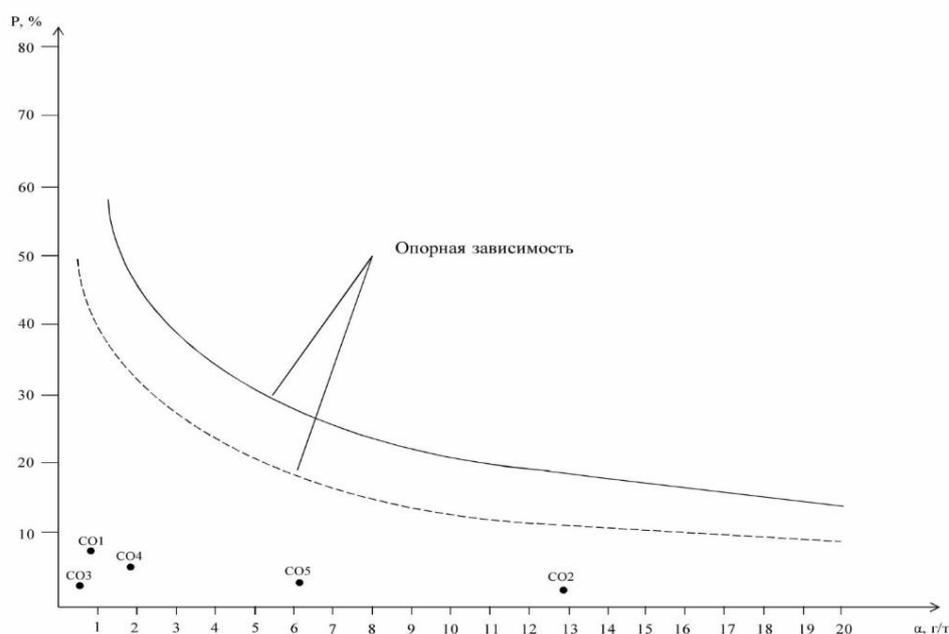


Рисунок 2.14 - Экспериментально найденные погрешности СО и опорные зависимости

Первое, на что обращаем внимание, что получены погрешности для $\alpha = 0,55-12,70$ г/т менее 10 %.

Видим, что эксперимент дает результаты, резко отличающиеся от опорных зависимостей, причем для проб с малой массовой долей золота получены весьма малые относительные погрешности.

Для объяснения этого результата, рассмотрим схему эксперимента, рисунок 2.15. Отбирается N проб массой $M_0 = 200$ г. От пробы массой M_0 отбирается n навесок массой $M_1 = 50$ г., на которых выполняется пробирный анализ с атомно-абсорбционным окончанием. Но этот вариант работы приводит к другой схеме определения погрешности неоднородности навесок, по сравнению со стандартом,

а именно: в расчетную формулу необходимо включить погрешность неоднородности навески $M_l = 50$ г., так как эта погрешность будет добавляться к погрешности $S_{\text{МВИ}}$.

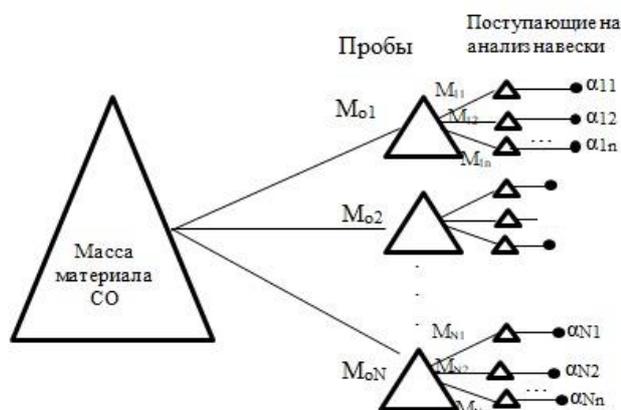


Рисунок 2.15 – Схема выполнения экспериментов, реализуемая практически: $i=1 \dots N, j=1 \dots n$.

В схеме появились две навески. Одна массой $M_o = 200$ г., другая массой $M_l = 50$ г., а результат эксперимента S_α^2 , будет включать три погрешности $S_{\text{НМ}_0}^2$, $S_{\text{НМ}_1}^2$ и $S_{\text{МВИ}}^2$, но $S_{\text{МВИ}}^2$ отдельно рассчитать уже нельзя, а только вместе с погрешностью отбора навески $S_{\text{М}_1}$ по уже известной формуле:

$$S_{\text{М}_1}^2 + S_{\text{МВИ}}^2 = \frac{\sum_i^N \sum_j^n (\alpha_{ij} - \bar{\alpha}_i)^2}{N(n-1)}, \quad (2.13)$$

а искомое значение $S_{\text{Н}}^2$ будет $S_{\text{НМ}_0}^2$, т. е.:

$$S_{\text{НМ}_0}^2 = S_\alpha^2 - \frac{S_{\text{НМ}_1}^2 + S_{\text{МВИ}}^2}{n}. \quad (2.14)$$

Это значит, что декларируемые результаты погрешности неоднородности навесок относятся к навескам 200 г., смешанными с погрешностями неоднородности навесок массой 50 г. Степень смешения зависит от числа параллельных определений n .

Пересчитаем полученные погрешности. Дисперсия погрешности навесок массой 50 г. в соответствии с ГОСТ (в нем предусмотрен пересчет дисперсий на разные массы) больше дисперсии погрешности навесок массой 200 г в 4 раза.

$$S_{\text{Н}50}^2 = 4S_{\text{Н}200}^2.$$

Дисперсия погрешности навесок $S_{M_1}^2$, отбираемых от массы M_0 при отношении $M_0/M_1 = 200/50 = 4$, будет больше дисперсии навесок $S_{M_0}^2$ в 3 раза, так как $\left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_0}\right) = \left(\frac{1}{0,05} - \frac{1}{0,2}\right) = 15$ больше $\left(\frac{1}{M_0} - \frac{1}{\infty}\right) = \left(\frac{1}{0,2} - 0\right) = 5$ в три раза. Тогда справедливы два равенства при $S_{МВИ}^2$ пренебрежимо малом:

$$S_{НМ_0}^2 = S_{\alpha}^2 - \frac{3S_{НМ_0}^2}{n}, \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{4}S_{НМ_1}^2 = S_{\alpha}^2 - \frac{3S_{НМ_1}^2}{n}. \quad (2.16)$$

Откуда

$$S_{НМ_1} = S_{НМ_0} \cdot \sqrt{\frac{1 + \frac{3}{n}}{\frac{1}{4} + \frac{3}{n}}}. \quad (2.17)$$

При $n=2$ $S_{НМ_1} = 1,82 S_{НМ_0}$; при $n=4$ $S_{НМ_1} = 1,87 S_{НМ_0}$.

Следовательно, полученные оценки погрешности неоднородности стандартных образцов $P_{Н200}$ следует увеличить в 1,82 – 1,87 раза, приписываемые $P_{Н50}$ навескам массой 50 г. Тогда таблица 2.8 результатов экспериментальных оценок СО должна выглядеть так, таблица 2.9.

Таблица 2.9 – Относительные погрешности для навесок массой 50 г.

№ СО	Массовая доля α , г/т	Число определений $N \times n$	Относительная погрешность $P_{Н50}$, %
1	0,85	31×2	14,2
2	12,70	31×2	5,50
3	0,55	20×4	3,4
4	1,64	20×4	9,7
5	6,20	20×4	6,9

Найденные в таблице 2.9 погрешности неоднородности $P_{Н50}$ нанесены на рисунок 2.16. Можно видеть, что уже проявляется опорная закономерность, но значения $P_{Н50}$ еще далеки от опорных.

Основные причины занижения кроются в схеме дисперсионного анализа, приводящей к необходимости получения конечного результата по разности дисперсий, а также к усреднению n анализов.

Так как речь идет об одном и том же опробуемом массиве, то схема формирования навесок по 50 г не имеет значения, и погрешность неоднородности может быть найдена по всему массиву анализов в целом, т. е. из рассмотрения можно сразу исключить S_{H200}^2 .

В целом по эксперименту получены результаты анализов 80 или 62 параллельных навесок массой 50 г. Это уже достаточно большое число параллельных анализов, когда появляются и редкие большие отклонения от среднего α_{\max} и α_{\min} .

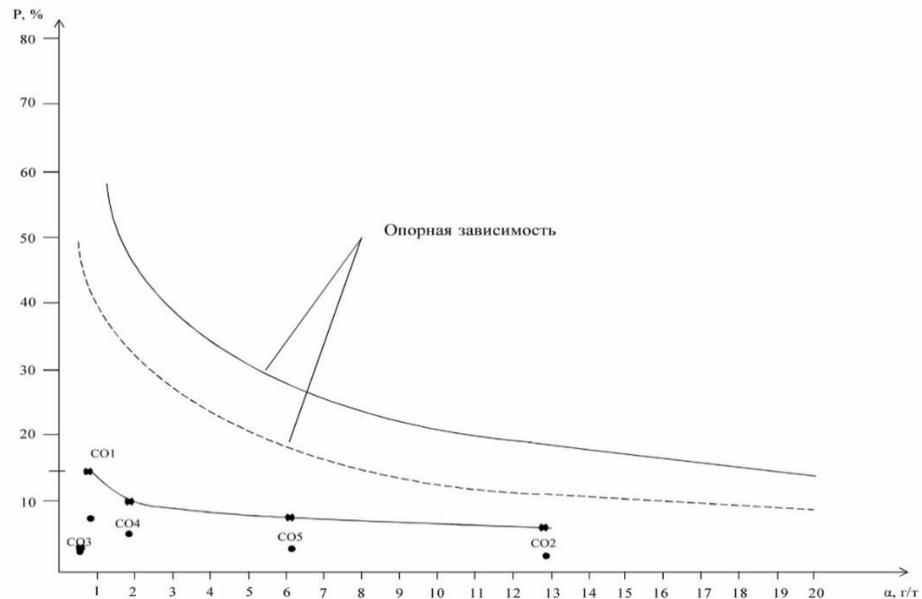


Рисунок 2.16. - Экспериментальные значения P_{H200} (точки) и пересчитанные на P_{H50} (ромбы).

Это значит что погрешность неоднородности навесок массой 50 г можно получить по формуле, эквивалентной формуле расчета дисперсий по большому числу результатов анализа:

$$S_H = \frac{\alpha_{\max} - \alpha_{\min}}{4}. \quad (2.18)$$

Формула применима для небольшого числа анализов, в предположении, что экспериментальные результаты попадают в диапазон $\pm 2S_\alpha$, соответствующий 95 % вероятности. Но с увеличением числа анализов возрастает вероятность выхода значений α_{\max} и α_{\min} за пределы этого диапазона. Поэтому примерно 5 % результатов анализа следует исключать из рассмотрения. Для совокупности 40-60 анализов следует исключать 2 результата по одному наибольшему и наименьшему

для совокупности 60-100 следует исключать 4 результата по два наибольших и наименьших.

В таблице 2.10 представлены элементы расчета и результат – относительная погрешность навески 50 г.

Таблица 2.10 - Оценка погрешности навесок по всем анализам

№ СО	Число анализов	Массовая доля α , г/г	Массовые доли, г/г α_{\max} и α_{\min}	Размах г/г	S_H , г/г	P_{H50} , %
1	62	0,85	1,42-0,68	0,74	0,185	43,5
2	62	12,70	13,4-12,0	1,40	0,350	5,5
3	80	0,55	0,71-0,48	0,23	0,058	21,1
4	80	1,64	1,80-1,28	0,52	0,130	15,8
5	80	6,20	6,90-5,30	1,60	0,400	12,9

Нанесем полученные оценки относительных погрешностей неоднородности навесок на рис. 2.17. и сопоставим с опорной зависимостью. Полученные точки позволяют провести огибающую кривую, которая по форме совпадает с опорной зависимостью. Результаты СО №3 и №4 не лежат на кривой, так как находятся в зоне анализов с высокой погрешностью, но на кривой лежит результат СО №1, находящегося в этой же зоне. Результаты СО №3 и №4 могут быть отягчены вероятными систематическими погрешностями, т. е. в них не попали навески с отдельными редкими крупными золотинами.

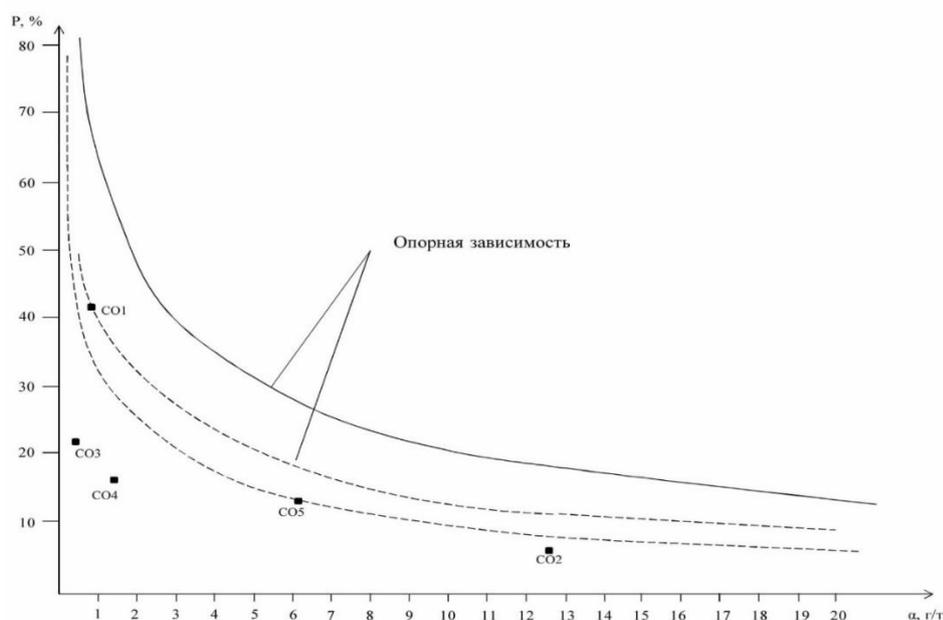


Рисунок 2.17 – Экспериментально полученные погрешности неоднородности P_{H50} по размахам анализов всех проб.

То, что в этом случае в расчет попадают именно редкие результаты (α_{\max} – максимальное значение из 80 или 62 анализов, α_{\min} – минимальное значение из 80 или 62 анализов) покажем на гистограммах анализов навесок СО, которые представим в виде таблиц 2.11-2.15.

Таблица 2.11 – Гистограмма для СО №1 $\bar{\alpha} = 0,85$ г/т

Средняя массовая доля в интервале, г/т	0,65	0,75	0,85	0,95	1,05	1,15	1,25	1,35	1,45	1,55	1,65	1,75	1,85
Число анализов	3	21	26	7	2	0	0	1	1	0	0	0	1

Таблица 2.12 – Гистограмма для СО №2 $\bar{\alpha} = 12,7$ г/т

Средняя массовая доля в интервале, г/т	12,0	12,2	12,4	12,6	12,8	13,0	13,2	13,4	13,6	13,8	14,00
Число анализов	3	9	10	6	9	15	6	3	0	0	1

Таблица 2.13 – Гистограмма для СО №3 $\bar{\alpha} = 0,55$ г/т

Средняя массовая доля в интервале, г/т	0,48	0,5	0,52	0,54	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72
Число анализов	1	1	11	28	29	5	3	0	1	0	0	0	1

Таблица 2.14 – Гистограмма для СО №4 $\bar{\alpha} = 1,64$ г/т

Средняя массовая доля в интервале, г/т	1,25	1,35	1,45	1,55	1,65	1,75	1,85	1,95
Число анализов	1	0	1	16	43	18	1	0

Таблица 2.15 – Гистограмма для СО №5 $\bar{\alpha} = 6,2$ г/т

Средняя массовая доля в интервале, г/т	5,3	5,5	5,7	5,9	6,1	6,8	6,5	6,7	6,9	7,1
Число анализов	3	2	4	11	20	13	14	10	3	0

Так, в таблице 2.11 результат $\alpha = 1,85$ г/т мог не появиться, а в таблице 2.12 результат $\alpha = 14,00$ г/т, в таблице 2.13 результат $\alpha = 0,72$ г/т, в таблице 2.14 результат $\alpha = 1,25$ г/т, а в таблице 2.15 такой результат действительно не появился.

Появление даже одного такого редкого результата резко меняет величины экспериментальных дисперсий, что и привело к существенному приближению экспериментальных результатов для пяти стандартных образцов к опорной зависимости

При больших массовых долях в диапазоне массовых долей полученных опорных кривых допустимую погрешность анализа предопределяет метод выполнения измерений, а при малых массовых долях отбор навески.

Опорные зависимости установленные на основе общепризнанных результатов работы аналитических лабораторий, позволяют оценить эффективность получения относительных случайных погрешностей в том числе и по схеме дисперсионного анализа. Полученные результаты для материала пяти стандартных образцов не совпадающие с опорными зависимостями, потребовали выявления и анализа отклонений от методики по государственному стандарту, а также изменения расчётов погрешности методики выполнения измерений и, в итоге, внести изменения в методику расчётов погрешностей стандартных образцов.

2.3. Экспериментальное определение случайных погрешностей сокращения при неразрушающих методах анализа

Неразрушающие методы анализа руд и продуктов обогащения получают все большее развитие и применение на обогатительных фабриках. Расчёт схем подготовки проб, анализ навесок которых выполняется неразрушающим навеску способом включает и расчёт погрешности сокращения материала до массы анализируемой навески. Но эта масса неизвестна. Она предопределяется условиями её облучения и формирования аналитического сигнала. Но повторно сформировать такую же анализируемую массу невозможно. Остаётся только вариант – не

извлекая пробу из анализатора и не меняя её состояния от измерения к измерению выполнять параллельные анализы.

Наиболее распространённым является рентгенофлуоресцентный анализ. Глубинность метода анализа невелика и навеска, помещаемая в кювету анализатора, анализируется не вся, а только та часть на поверхности кюветы, которая генерирует полезный сигнал.

Для определения массы навески, анализируемой на рентгенофлуоресцентном анализаторе, выполнено N опытов.

В каждом опыте наполняли две кюветы анализатора, выполняли анализ, получая результаты α_{1a} и α_{2a} . Затем, не извлекая кюветы из анализатора, повторно выполняли анализ, получая результаты α_{1b} и α_{2b} . Таким образом выполнен анализ 17 проб, таблица 2.16.

Погрешность метода выполнения измерений рассчитывается с использованием $\overline{\Delta\alpha_{\text{мви}}}$:

$$S_{\text{мви}} = \frac{\overline{\Delta\alpha_{\text{мви}}}}{1,13}; \quad (2.19)$$

$$P_{\text{мви}} = \frac{2S_{\text{мви}}}{\bar{\alpha}} \cdot 100 \% \quad (2.20)$$

Аппаратурная погрешность составила 0,9 %.

Таблица 2.16 – Схема определения аппаратурной погрешности и погрешности анализа

№ пробы	Номера навесок и измерений		Массовая доля, %	Размах $\Delta\alpha_{\text{мви}}$	Среднее из двух измерений	Размах $\Delta\alpha_{\text{ан}}$
1	1	1 _a				
		1 _b				
	2	2 _a				
		2 _b				
2	1	1 _a	√	√	√	√
		1 _b	√			
	2	2 _a	√			
		2 _b	√			
3	1	1 _a				
		1 _b				
	2	2 _a				
		2 _b				
Результаты	-	-	$\bar{\alpha}$	$\overline{\Delta\alpha_{\text{мви}}}$	$\bar{\alpha}$	$\overline{\Delta\alpha_{\text{ан}}}$

Погрешность отбора навески:

$$K_{и} \cdot S_{н}^2 = \left(S_{ан}^2 - \frac{1}{2} S_{МВИ}^2 \right), \quad (2.21)$$

где $K_{и}$ – коэффициент, учитывающий качество работы исполнителя, $K_{и}=2$.

$$S_{ан} = \frac{\overline{\Delta\alpha_{ан}}}{1,13} \quad (2.22)$$

Относительная погрешность отбора навески для анализа составила $P_{н}=3,5\%$.

Масса навески:

$$q_{н} = \frac{g \cdot f \cdot \rho_{м} \cdot \beta_{м} (d_{н})^3 \cdot \bar{\alpha}}{S_{н}^2}, \quad (2.23)$$

где g – коэффициент грансостава, $g=0,25$; f – коэффициент формы, $f=0,4$; $\rho_{м}$ – плотность минерала, содержащего медь, $\rho_{м}=4100 \text{ кг/м}^3$; $\beta_{м}$ – массовая доля меди в минерале, $\beta_{м}=34,6\%$; $\bar{\alpha}$ – массовая доля меди в навеске; $d_{н}$ – крупность зёрен в навеске, $d_{н}=0,1 \text{ мм}$.

Масса навески, анализируемая рентгенофлуоресцентным анализатором оказалась равной 200 мг, а глубинность анализа порошковой пробы 1,8 мм.

Определение погрешности метода выполнения измерений на рентгенофлуоресцентном анализаторе выполнено на разных окнах.

Так как в этом случае навеска не разрушается, ее можно проанализировать многократно. Анализы выполнены на пробе медной руды с массовой долей меди 2,8 %.

После установки кюветы в анализатор при всех последующих измерениях она не смещалась. Первый анализ выполнялся при установке измеряемого окна $10 \times 10 \text{ мм}$, затем окно менялось на 5×5 и $2,5 \times 2,5 \text{ мм}$ и выполнялись измерения на этих окнах. Затем по такой же схеме выполнялись последующие анализы. Относительная погрешность метода выполнения измерений зависит от размера окна и находится в диапазоне 0,77-1,87 %, таблица 2.17.

Таблица 2.17 – Погрешность методики выполнения измерений

Окно	$S_{МВИ}, \%$	$P_{МВИ}, \%$	$S_{МВИ}^2, \%^2$
10×10	0,011	0,77	$1,2 \cdot 10^{-4}$
5×5	0,024	1,70	$5,7 \cdot 10^{-4}$
2,5×2,5	0,026	1,87	$7,0 \cdot 10^{-4}$

Для определения погрешности неоднородности навесок выполнено 36 определений на разных навесках при трех размерах окон: 10×10; 5×5; 2,5×2,5, таблица 2.18. Найдены погрешности результатов анализа S_α и P_α и погрешности неоднородности навесок S_H и P_H .

Таблица 2.18 – Погрешности неоднородности навесок

Окно	$S_\alpha, \%$	$P_\alpha, \%$	$S_\alpha^2, \%^2$	$S_H^2 = S_\alpha^2 - S_{МВИ}^2, \%^2$	$P_H, \%$
10×10	0,036	2,57	$13,0 \cdot 10^{-4}$	$11,8 \cdot 10^{-4}$	2,45
5×5	0,047	3,41	$21,8 \cdot 10^{-4}$	$16,1 \cdot 10^{-4}$	2,91
2,5×2,2	0,057	4,24	$32,2 \cdot 10^{-4}$	$25,2 \cdot 10^{-4}$	3,73

Производители анализатора декларируют погрешность 1-5 % для диапазона массовой доли компонента 1-10 %. Наш результат для $\alpha = 2,8 \%$ дает погрешность 2,5-4,24 % в зависимости от окна, т. е. не противоречит сведениям изготовителя.

2.4. Определение фундаментальной погрешности опробования на пробах с маркерами

Сокращение является необходимой операцией как при подготовке проб, так и при выполнении анализа, так как отбор части материала пробы для анализа является сокращением пробы до массы аналитической навески.

Непосредственное определение погрешности операции сокращения по массовой доле компонента затруднено тем, что при выполнении анализа к погрешности сокращения добавляется погрешность метода выполнения измерений.

Если S_α^2 - дисперсия результатов анализа n параллельных сокращенных проб, то она состоит из двух слагаемых:

$$S_\alpha^2 = S_c^2 + S_{МВИ}^2, \quad (2.24)$$

где S_c^2 - дисперсия погрешности сокращения пробы, в частности отбора материала аналитической навески; $S_{МВИ}^2$ - дисперсия погрешности метода выполнения измерений, т.е. методики анализа.

Для того, чтобы избежать расчетов по формуле (2.24), необходимо, чтобы одна из величин, а именно $S_{\text{МВИ}}^2$, при выполнении эксперимента была равной нулю, т.е. методика выполнения анализа была бы безупречной.

Если бы погрешность метода анализа $S_{\text{МВИ}}^2$ была равна нулю, то погрешность сокращения S_c^2 могла быть найдена непосредственно как погрешность определения массовой доли S_α^2 :

$$S_c^2 = S_\alpha^2. \quad (2.25)$$

Это возможно при использовании маркеров, которые можно точно подсчитать или взвесить в сокращенной пробе. Маркерами будем называть искусственно вводимые в опробуемый материал частицы, отличающиеся каким-либо признаком, позволяющим извлекать эти частицы из проб.

Маркеры в экспериментах используются даже в промышленных условиях. Так для получения сепарационной характеристики тяжелосреднего гидроциклона при обогащении алмазов было изготовлено 4000 маркеров в виде кубиков различной плотности, отличающихся по цвету. Маркеры были направлены в поток поступающей пульпы и выделены из слива и песков промышленного гидроциклона. В итоге была получена реальная сепарационная характеристика.

Достоинством маркеров является то, что они могут иметь правильную форму, одинаковую массу и могут быть точно подсчитаны по количеству и взвешены. Важным обстоятельством является и то, что они могут быть по размерам больше, чем куски максимального размера в сокращаемой пробе, и могут быть отделены от сокращенной пробы с помощью сита, через которое пройдет весь материал пробы, но останутся маркеры. Пробу в этом случае можно рассматривать как состоящую из кусков по массе равных маркерам. Число кусков в сокращенной пробе n_c , равных по массе маркерам, определяется как:

$$n_c = \frac{q_c}{q_m}, \quad (2.26)$$

где q_c и q_m - масса сокращенной пробы и масса маркера.

Если маркеры имеют одинаковые массы, то расчётную формулу погрешности можно представить в следующем виде:

$$S_{\alpha}^2 = q_M \cdot S_K^2 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (2.27)$$

где q_M - масса одного маркера; S_K – покусковая дисперсия, (%), рассчитываемая по формуле:

$$S_K^2 = \frac{\rho_M}{\rho_n} \cdot \alpha_M (100 - \alpha_M),$$

где ρ_M – плотность маркера; ρ_n – плотность породы; α_M – массовая доля маркеров в пробе, %; $q_{\text{кон}}$ и $q_{\text{нач}}$ – конечная и начальная масса сокращённой пробы.

Для экспериментальной проверки составлялась проба кварца массой 100 г с маркерами массой 2 г. Масса одного маркера составила 11,76 мг. В качестве маркеров были приняты шары в виде бисера с плотностью кварца. Массовая доля маркеров в начальной пробе составила $\alpha_M = 1,96$ %.

Было выполнено 480 сокращений составленной пробы с помощью желобчатого сократителя. Маркеры в сокращенной пробе пересчитывались и определялась массовая доля маркеров по формуле:

$$\alpha_M = \frac{n_M \cdot q_M}{q_{\text{нав}}}, \quad (2.28)$$

где n_M – число маркеров в сокращенной пробе.

Для условий эксперимента $q_{\text{нач}} = 102$ г, $q_{\text{кон}} = 6,375$ г, тогда, покусковая дисперсия составит:

$$S_K^2 = \frac{2650}{2650} \cdot 1,96(100 - 1,96) = 192,1(\%)^2.$$

Теоретическая погрешность сокращения в соответствии с формулой (2.27) будет равна:

$$S_c^2 = S_K^2 \cdot q_M \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right) = 192,1 \cdot 11,76 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{6,375} - \frac{1}{102} \right) = 0,3323(\%)^2;$$

$$S_c = 0,5764 \text{ \%}.$$

Относительная теоретическая погрешность сокращения составит:

$$P_c = \frac{t \cdot S_c}{\alpha_M} \cdot 100 = \frac{1,96 \cdot 0,5764}{1,96} \cdot 100 = 57,64\%.$$

Некоторые сведения из протокола результатов эксперимента с маркерами правильной формы представлены в таблице 2.19.

Экспериментально найденная погрешность сокращения:

$$S_c^2 = \frac{\sum(\alpha_i - \bar{\alpha})^2}{N-1} = \frac{\sum(\alpha_i - 1,9525)^2}{480-1} = 0,3203(\%)^2 ; S_c = 0,566\%.$$

Тогда относительная экспериментально полученная погрешность сокращения будет равна:

$$P_c = \frac{1,96 \cdot 0,566}{1,96} \cdot 100 = 56,6\%.$$

Таблица 2.19 – Сведения из протокола результатов эксперимента с маркерами правильной формы из 480 параллельных сокращений

№ навески	Масса навески, $q_{нав}$, Г	Число маркеров n_m , ШТ	Масса маркеров, q_m , Г	Массовая доля маркеров в навеске α_m %
1	6,10	10	0,1176	1,93
2	6,56	14	0,1646	2,51
3	6,91	7	0,0823	1,19
4	6,99	15	0,1764	2,52
•	•	•	•	•
477	7,31	6	0,0706	0,97
478	6,92	17	0,1999	2,89
479	6,22	10	0,1176	1,90
480	6,70	11	0,1294	1,93
Средние значения	6,37	10,54	0,1239	1,9525
Ожидаемые значения	6,37	10,63	0,1250	1,9600

Доверительные интервалы экспериментально полученной погрешности:

$$\Delta P_c = \frac{P_c}{\sqrt{2 \cdot N - 1}} = \frac{56,6}{\sqrt{2 \cdot 480 - 1}} = \pm 1,83\%.$$

Следовательно, экспериментально найденная относительная погрешность сокращения находится в диапазоне 54,77÷58,43. В этот диапазон попадает теоретически определенная относительная погрешность сокращения 57,64 %.

Эксперимент с маркерами измельченного магнетита по крупности совпадающими с зёрнами пробы (произвольная форма).

Возможен вариант определения погрешности сокращения с маркерами произвольной формы путем взвешивания их после извлечения из сокращенной пробы. Такую возможность предоставляют маркеры из магнетита, которые полностью извлекаются с помощью ручного магнита в чехле (РМЧ).

Было выполнено 128 параллельных опытов по сокращению пробы массой 500 г в которой находился магнетит с массовой долей 2 %.

Некоторые сведения из протокола результатов эксперимента с маркерами произвольной формы приведен в таблице 2.20.

Таблица 2.20 – Сведения из протокола результатов эксперимента из 128 параллельных определений

№ навески	Масса навески, $q_{нав}$, г	Масса маркеров магнетита, q_m , г	Массовая доля магнетита α_m %
1	60,00	1,16	1,93
2	64,15	1,35	2,10
3	63,56	1,31	2,06
4	61,11	1,20	1,96
•	•	•	•
125	62,92	1,36	2,16
126	61,47	1,25	2,03
127	65,44	1,30	1,99
128	59,63	1,22	2,05
Средние значения	62,63	1,26	2,01
Ожидаемые значения	62,62	1,25	2,00

Теоретически ожидаемые результаты:

- покусковая дисперсия:

$$S_K^2 = \frac{\rho_m}{\rho_n} \cdot \alpha_m (100 - \alpha_m) = \frac{5000}{2650} \cdot 2(100 - 2) = 370(\%)^2.$$

- масса одного маркера:

$$q_m = 2f\rho\bar{d}^3 = 2 \cdot 0,4 \cdot 5000 \cdot (0,75 \cdot 10^{-3})^3 = 1,688 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

где f – коэффициент формы зерен магнетита; ρ – плотность магнетита; \bar{d} – средневзвешенная по массе крупность зерен магнетита в классе 0,5-1 мм.

- погрешность сокращения:

$$S_C^2 = S_K^2 \cdot q_m \cdot \left(\frac{1}{q_{кон}} - \frac{1}{q_{нач}} \right) = 370 \cdot 1,688 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{1}{62,62} - \frac{1}{500} \right) = 87,277 \cdot 10^{-4}(\%)^2;$$

$$S_C = 0,0934\%.$$

- относительная теоретическая погрешность сокращения:

$$P_c = \frac{1,96 \cdot 0,0934}{2} \cdot 100 = 9,15\%.$$

Экспериментально полученная случайная погрешность:

$$S_c = \sqrt{\frac{\sum(\alpha_i - 2,011)^2}{128 - 1}} = 0,096\%.$$

Относительная случайная погрешность сокращения:

$$P_c = \frac{1,96 \cdot S_c}{2,0} \cdot 100 = 9,41\%.$$

Доверительные интервалы:

$$\Delta P_c = P_c \pm \frac{P_c}{\sqrt{2 \cdot N - 1}} = 9,41 \pm \frac{9,41}{\sqrt{2 \cdot 128 - 1}} = 9,41 \pm 0,59 \%$$

Таким образом, экспериментально найденная относительная случайная погрешность сокращения находится в интервале 8,82-10%. Теоретически предсказанное значение составляет 9,15 % и находится в полученном экспериментально интервале.

Использование маркеров позволило экспериментально оценить возможность применения известных формул вычисления относительной случайной погрешности сокращения.

2.5 Сравнительная оценка эффективности экспериментальных способов определения случайных погрешностей сокращения проб

Выполненная экспериментальная работа с использованием разных методик определения случайных погрешностей сокращения проб даёт основания для оценки их эффективности, таблица 2.21.

Таблица 2.21 – Сравнение экспериментальных методов определения фундаментальной погрешности опробования

Метод определения ФПО	Особенности и недостатки метода	Эффективность использования метода
Дисперсионный анализ (ГОСТ 8-831-2002)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимо выполнять серию n параллельных определений на одной и той же навеске. 2. При небольшом значении n (обычно 3 или 4) погрешность метода анализа занижается. 3. Возможно получение отрицательных дисперсий. 	<p>Используется при подготовке стандартных образцов предприятий.</p> <p>Малоэффективен при небольшом n числе параллельных измерений.</p>
Дубликатный анализ (ГОСТ 14180-80)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Предельный случай дисперсионного анализа $n = 2$. 2. Анализ выполняется на разных навесках, поэтому смешаны погрешность отбора навески и метода выполнения измерений. 3. При небольшом значении N опробуемых партий погрешности эксперимента велики. 4. Возможно получение отрицательных дисперсий. 	<p>Рекомендован обогатительным фабрикам цветной металлургии.</p> <p>Малоэффективен, так как используется предельно малое число n параллельных измерений.</p>
Использование маркеров	<ol style="list-style-type: none"> 1. Выполнение опытов на пробах с маркерами позволяет добиться погрешности метода измерений, равной нулю. 2. Методика использования маркеров требует разработки. 3. Можно выполнить большое число анализов навесок с получением необходимого по точности результата 	<p>Возможно выполнение сотен параллельных измерений.</p> <p>Прост в реализации.</p>
Использование неразрушающих методов анализа	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходима разработка методики анализа одних и тех же проб при условии, что, масса навески неизвестна. 2. Можно выполнить большое число анализов для достижения необходимой точности. 	<p>Апробирован на пробе медной руды.</p> <p>Возможно выполнение сотен параллельных опытов.</p> <p>Незаменим при расчёте и анализе схем подготовки проб с аппаратурным анализом.</p>

Перечислим недостатки экспериментальных методов:

- большая трудоемкость, стоимость и длительность эксперимента. Так, по стандарту следует выполнить анализ 20-30 проб 10 раз т. е. выполнить 200-300 измерений. Такая работа длится несколько суток и стоит несколько десятков тысяч рублей .

- дисперсионный анализ имеет собственные погрешности, зависящие от числа анализируемых проб. Так, для 20 проб экспериментальная дисперсия обладает собственной относительной случайной погрешностью более 30 %. Относительная случайная погрешность разности дисперсий (а именно так определяется погрешность неоднородности по стандарту) может достигать 100 %.
- в стандарте не предусмотрена оценка возможного влияния вероятной систематической погрешности, особенно характерной для золотых руд, которая приводит, как правило, к смещению результатов, обычно в сторону занижения массовых долей.

Достоинства экспериментальных методов:

- получение результатов с помощью проверенного в работе персонала и оборудования и, как следствие, убежденность в их правильности.
- возможность проверки результатов в других лабораториях, работа которых считается безупречной (аккредитованных, сертифицированных).

Но иногда недостатки превышают достоинства, и экспериментальный подход приводит к неожиданным (и даже неприемлемым) выводам.

В № 3 за 2009 г. журнала «Руды и металлы» опубликована информация И. А. Кубанцева «Определение Au, Pt и Pd в стандартных образцах состава руд: результаты межлабораторного эксперимента в США» [36].

С целью проверки качества работы аналитических лабораторий под видом обычных заказов было направлено в каждую лабораторию по 60-100 г материала стандартных образцов с разной массовой долей от кларкового до рудного золота. Пробирный анализ в США традиционно выполняется на навесках 30 г.

Для стандартных образцов установлены пределы массовых долей (min и max). Эти пределы в относительном виде составляют допустимую относительную случайную погрешность для трех видов проб: 3,5 %; 17,1 % и 12,7 %. Эти погрешности в 2-3 раза меньше допустимых погрешностей отдельных результатов даже для навесок 50 г.

Основным результатом работы, на которую было затрачено около 50 тыс. долларов, явился вывод о ненадежности результатов анализа проб на благородные

металлы в подавляющем большинстве аналитических лабораторий, так как только одна из 41-ой лаборатории дала результаты всех трех проб в пределах установленной погрешности, что, конечно, отрицательно характеризует работу аналитических лабораторий. Другого ответа при установленных организаторами заниженных допустимых погрешностях и не могло быть, так как эти погрешности нереальны, а лаборатории не заслуживают отрицательной оценки.

2.6. Выводы

1. Положенный в основу определения фундаментальной погрешности опробования дисперсионный анализ в условиях опробования минерального сырья, отличающихся возможностью выполнения небольшого числа измерений (опытов) приводит к относительным случайным погрешностям в определении составляющих дисперсионного анализа 30 % и более, а погрешность разности дисперсий может достигать 100 % и более, что приводит к отрицательным дисперсиям.

2. Дубликатное опробование, выполняемое с целью определения погрешности сокращения проб при принятых в стандартах числах его повторения $N=10$ позволяет получить оценку погрешности сокращения с высокой долей неопределённости (от 70 % до -40 %), а также с вероятным систематическим занижением 20 %. Для получения приемлемого результата число дубликатных определений должно составлять несколько сотен.

3. Опорные зависимости допустимых погрешностей позволяют показать недостатки дисперсионного анализа, и в тоже время определить погрешность неоднородности навески, т.е. фундаментальную погрешность опробования, а сами опорные зависимости считать отражающими именно фундаментальную погрешность опробования.

4. Для оценки погрешности сокращения при отборе навесок эффективно использование опорных зависимостей, представляющих собой обобщённый,

полученный во многих лабораториях результат дисперсионных анализов. Сопоставление погрешностей, оцениваемых по опорным кривым и полученных по дисперсионному анализу показало существенное (в несколько раз) занижение последних. Это практически исключает определение погрешности сокращения по схеме дисперсионного анализа при N от 20 до 30 значений.

5. Использование маркеров в модельных пробах позволило экспериментально непосредственно определить ФПО и показать возможность применения аналитической формулы ФПО. С маркерами правильной формы выполнено 480 параллельных определений с погрешностью сокращения по теоретической формуле 57,64 %. Экспериментальный результат находится в диапазоне 54,77-58,43 %.

Использование маркеров правильной формы с известной массой каждого позволяет определить относительную случайную погрешность сокращения пробы. Маркеры могут быть по крупности больше, чем размер максимального куска пробы и после сокращения могут выделены с помощью сита.

С маркерами произвольной формы, гранулометрическая характеристика которых совпадает с гранулометрической характеристикой материала пробы, выполнено 128 параллельных сокращений с теоретической погрешностью 9,15 %. Экспериментально полученная погрешность находится в диапазоне 8,82-10,00 %.

6. Основным недостатком экспериментальных методов является оценка погрешности уже созданной технологии опробования. Это исключает возможности минимизировать погрешности и синтезировать рациональную технологию опробования.

Использование маркеров и опорных зависимостей экспериментально подтвердило возможность применения аналитической формулы расчёта случайной погрешности сокращения.

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСЧЁТНЫХ ФОРМУЛ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ

3.1. Возможности расчётных способов определения случайных погрешностей опробования

Результат анализа проб руды и продуктов обогащения получают по сложным схемам, в процессе реализации которых подбирают условия отбора и подготовки проб к анализу. Общая случайная погрешность результата опробования формируется на каждом из этапов работы с пробой - при отборе пробы $S_{от}$, подготовке пробы $S_{под}$ и ее анализе $S_{ан}$:

$$S_{опр}^2 = S_{от}^2 + S_{под}^2 + S_{ан}^2 \quad (3.1)$$

С целью разработки мероприятий по снижению погрешностей при опробовании необходимо знать величину каждого из слагаемых. Для их экспериментального определения ГОСТ 14180-80 предлагает использовать дисперсионный анализ (анализ дисперсий), для чего предложены специальные схемы выполнения экспериментов по опробованию продуктов обогащения [3]. Случаев выполнения таких экспериментов известно немного. Тем не менее, выявлено неожиданное обстоятельство: общая случайная погрешность опробования в значительной мере предопределяется погрешностью анализа. Так, по имеющимся данным, доля погрешности анализа в погрешности результата опробования марганцевого концентрата составила 33 %, аглоруды – 78 %, железорудных окатышей – 55 %. Эксперименты на сульфидных никелевых рудах показали долю погрешности анализа, равную 75,3 % по никелю, 81 % по меди и 70 % по кобальту [39].

Уровень развития современной теории опробования позволяет в настоящее время отказаться от выполнения технически сложного и трудоемкого эксперимента

по определению составляющих случайной погрешности, так как имеются формулы для их расчета [6]:

Погрешность отбора проб $S_{от}$ определяется по формуле:

$$S_{от}^2 = \frac{S_m^2}{N_m}, \quad (3.2)$$

где S_m^2 - дисперсия точечных проб, устанавливаемая экспериментально; N_m - число точечных проб.

Погрешность подготовки пробы $S_{под}$ может быть определена по формуле:

$$S_{под}^2 = K_u \sum_{j=1}^k 2f S_{kj}^2 \rho (\bar{d}_j)^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{j\text{кон}}} - \frac{1}{q_{j\text{нач}}} \right), \quad (3.3)$$

где K_u - коэффициент качества работы исполнителей, $K_u \approx 1,3$; f - коэффициент формы, $f = 0,3-0,5$; S_{kj}^2 - покусковая дисперсия; ρ - плотность пробы; \bar{d}_j - средняя крупность пробы на j -ой операции сокращения; k - число операций сокращения; $q_{j\text{нач}}$ и $q_{j\text{кон}}$ - начальная и конечная масса пробы на j -ой операции сокращения.

Погрешность анализа $S_{ан}$ рассчитывается согласно формуле:

$$S_{ан}^2 = \frac{1}{n_{нав}} (S_{нав}^2 + S_m^2) = \frac{1}{n_{нав}} \left[2f S_{кнав}^2 \cdot \rho (\bar{d}_{нав})^3 \left(\frac{1}{q_{нав}} - \frac{1}{q_{пак}} \right) + S_m^2 \right], \quad (3.4)$$

где $n_{нав}$ - число анализируемых навесок; $S_{нав}$ - погрешность отбора навески; S_m - погрешность метода анализа; ρ - плотность навески; $\bar{d}_{нав}$ - средняя крупность навески; $q_{нав}$ и $q_{пак}$ - масса навески и исходного пакета.

Поскольку в методиках анализа погрешность отбора навески $S_{нав}$ и погрешность метода анализа S_m не отделены друг от друга, в качестве критерия правильности результата анализа установлены доверительные интервалы расхождения двух параллельных анализов в целом $\Delta\alpha$.

Тогда для расчета случайной погрешности результата анализа используется формула:

$$S_{ан}^2 = \frac{1}{n_{нав}} \cdot \left(\frac{\Delta\alpha_{доп}}{1,13} \right)^2, \quad (3.5)$$

где $\Delta\alpha_{доп}$ - допустимое расхождение двух параллельных анализов.

С использованием формул 3.1-3.4 рассчитаны составляющие погрешности опробования ряда продуктов обогащения на фабрике, обогащающей медно-цинковые руды. Доля погрешности анализа в общей погрешности опробования для руды составила от 70 до 76 %; для медного концентрата - от 88 до 89 %; для цинкового концентрата - от 83 до 88 %; для отвальных хвостов - от 90 до 92 %. Приведенные значения показывают, что при опробовании наблюдается общая тенденция - случайная погрешность анализа занимает преобладающее положение в общей случайной погрешности опробования.

Противоположное явление зафиксировано при анализе проб золотой руды.

В работе [30] приведено экспериментальное определение составляющих погрешности анализа золотой руды с помощью схемы дисперсионного анализа. Было отобрано 24 навески, от каждой навески подготовлено по 2 дубликата раствора, каждый из дубликатов проанализирован атомно-абсорбционным методом. Условия выполнения опыта: массовая доля золота - 8,36 г/т; крупность частиц золота - от 0,1 до 0,2 мм; масса навески - 20 г. Определено, что коэффициент вариации отбора навески составляет 18,04 %; коэффициент вариации подготовки дубликатов растворов - 2,22 %; коэффициент вариации атомно-абсорбционного метода измерения - 1,53 %. В работе сделан вывод, что основной вклад в погрешность определения (анализа) вносит отбор навески. В связи с этим авторы работы [30] предлагают отбирать более представительную навеску. Однако не уточняется, какова масса этой навески. На основании положений современной теории опробования массу навески можно рассчитать.

Для того чтобы погрешность отбора навески была соизмерима с погрешностями операций отбора и подготовки проб, коэффициент вариации отбора навески примем равным 2 %. Тогда навеска должна иметь массу

$$q_{\text{нав}} = \frac{(V_{\text{нав}}^2 q_{\text{нав}})_{\text{экс}}}{V_{\text{нав}}^2},$$

где $V_{\text{нав}}$ коэффициент вариации отбора навески; индекс «экс» означает, что значение получено по результатам эксперимента.

Рассчитанная масса для навески – 1627,2 г - недопустимо велика.

Покажем, что полученный вывод мог быть сделан без выполнения экспериментов путем расчета погрешности отбора навески:

$$S_{\text{нав}}^2 = 2fS_{\text{кнав}}^2 \rho(\bar{d}_{\text{нав}})^3 \left(\frac{1}{q_{\text{нав}}} - \frac{1}{q_{\text{пак}}} \right) = 2f \cdot \frac{q_m}{q_n} \alpha \beta_m \rho(\bar{d})^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{нав}}} - \frac{1}{q_{\text{пак}}} \right), \quad (3.6.)$$

где ρ_m – плотность минерала (золота); ρ_n – плотность породы; α – массовая доля золота в пробе; β_m – массовая доля золота в самородном золоте.

В результате расчетов получена погрешность отбора навески $S_{\text{нав}}=1,6$ г/т.

Коэффициент вариации отбора навески по приведенному расчету составит:

$$V_{\text{нав}} = \frac{S_{\text{нав}}}{\alpha} \cdot 100 = 19,2\%.$$

Полученное значение коэффициента вариации близко к экспериментальному значению 18,04 %.

В итоге с помощью как эксперимента, так и расчета показано, что при массах используемых навесок доля погрешности отбора навески при массовых долях определяемого компонента более 0,1 % остается невелика, а при малых массовых долях становится преобладающей.

Итак, погрешность отбора навески для анализа может быть найдена расчетным путем. Принятые в соответствии с методиками анализа массы навесок приемлемы только до некоторых значений массовой доли ценного компонента: для руд цветных металлов это значение массовой доли составляет примерно 0,1 % (при массе навески 1 г), для золотых руд – от 1 до 2 г/т (масса навески 50 г). Для меньших массовых долей ценного компонента массы навесок следует увеличивать. Для руд цветных металлов необходимо снижать погрешности используемых методов определения массовой доли (методов анализа), а для бедных продуктов следует увеличивать массы навесок.

У расчетных методов также есть недостатки:

- недоверие практических работников к результатам расчета по формулам, основания получения которых в методиках не излагаются. Соответственно возникают сомнения в правильности их применения в конкретных случаях.
- излишнее доверие к формулам, вошедшим в стандарты и используемым в практике работы [40].

- в расчетные формулы входят величины, которые следует определять до расчета, что сопровождается также случайными погрешностями.

Достоинства расчетных методов:

- нужны однократные измерения нескольких величин, входящих в расчетную формулу. В рассматриваемом случае это масса навески, массовая доля определяемого компонента в навеске и в минерале, грансостав навески, плотность навески, коэффициент формы зерен навески.

- погрешности измерения этих параметров навески обычно невелики, что предопределяет меньшую погрешность расчетных значений погрешности неоднородности навесок по сравнению с экспериментальным методом.

- погрешности неоднородности навесок можно рассчитать (пересчитать) при любых отклонениях параметров навесок от начальных.

Несмотря на почти естественные полученные закономерности и формулы расчет погрешности навесок для анализа не является общепринятым и не входит в стандарты и методики как при выполнении обычных анализов, так и при подготовке, аттестации и использовании стандартных образцов. В этих работах до сих пор опираются на экспериментальные методы определения погрешностей на основе различных вариантов дисперсионного анализа.

3.2. Развитие расчётной формулы фундаментальной погрешности опробования

3.2.1. Необходимость развития расчётных формул

Известные формулы фундаментальной погрешности опробования принципиально отличаются друг от друга. Одна из них получена эвристическим путем – путем наращивания коэффициентов к основе, в которую входят крупность опробуемого массива и массы проб. Другая получена аналитическим путем исходя из фундаментального понятия «покусковое опробование» и теоретически полученной формулы покусковой дисперсии.

Эвристическая формула [4]:

$$S_{\alpha}^2 = Rfgcd^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (3.7)$$

где R – коэффициент, учитывающий сегрегацию; f – коэффициент формы; g – коэффициент, зависящий от гранулометрического состава; c – минералогический фактор; l – показатель, зависящий от кумулятивной характеристики грансостава; d – максимальная крупность опробуемого массива; $q_{\text{нач}}$ – начальная масса при отборе пробы; $q_{\text{кон}}$ – конечная масса после отбора пробы.

Аналитическая формула [6]:

$$S_{\alpha}^2 = K_u k_d f \rho S_k^2 d^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (3.8)$$

где K_u – коэффициент, учитывающий качество перемешивания исполнителем; k_d – коэффициент, учитывающий граничное значение d ; f – коэффициент формы; ρ – плотность материала пробы; d – максимальный размер кусков опробуемого массива; $q_{\text{нач}}$ – начальная масса при отборе пробы; $q_{\text{кон}}$ – конечная масса после отбора пробы.

Обе формулы структурно близки и устанавливают зависимость массы пробы от крупности и физико-химических свойств частиц опробуемого материала. Различие формул в специфике учёта свойств опробуемого продукта и условий выполнения опробования, а также в аналитическом выводе коэффициентов.

В эвристической и аналитической формулах крупность материала пробы - d представлена в третьей степени. Масса любой частицы равна произведению плотности частиц на её объём. Принятая единица измерений объёма – м^3 , следовательно, любое сочетание размеров частиц при измерении её объёма должно давать размерность м^3 . Для простых моделей частиц в форме куба или шара размер ребра или диаметр шара в формулу объёма входят в третьей степени, что и представлено в эвристической и аналитической формулах. Так как крупность частиц материала определяют с помощью сит с квадратными ячейками, то в обеих формулах в качестве формы отдельной частицы принят куб. Однако, гранулометрический состав не определяется только размером и формой частиц, это

более сложное понятие и для расчёта величины случайной погрешности необходимо решение следующих вопросов:

- как учесть нелинейность характеристики гранулометрического состава;
- как учесть ограниченность классов крупности материала пробы;
- как учесть реальную форму частиц.

Неоднозначно также само понятие крупности d . Традиционно в опробовании используют понятие $d_{\max} = d_{95}$, под которым понимают размер квадратной ячейки сита, через которое проходит 95 % материала пробы. Но при опробовании продуктов с малыми массовыми долями, измеряемыми в г/т или кар/т такая граница крупности оказывалась неприемлемой, так как редкие частицы полезного минерала, оказываясь, в основном, в надрешётном продукте и заметно отличаясь по размеру от d_{95} , существенно искажали результат анализа. В этом случае следует переходить от d_{95} к d_{97} или d_{99} .

Различны толкования учёта в формуле минералогического состава и описания раскрытия минеральных зёрен.

Но главное условие использования формул фундаментальной погрешности связано с требованием идеального перемешивания пробы, что связано с оценкой погрешности в реальных, а не в идеальных условиях. Это означает, что обе формулы нуждаются в дополнительном развитии и сопоставлении.

3.2.2. Учёт нелинейности кумулятивной характеристики гранулометрического состава

Кумулятивные характеристики гранулометрического состава нелинейны. Но известные функции, такие, как степенная или Розина-Раммлера в формулу фундаментальной погрешности опробования не включают так как это приводит к их усложнению [41], хотя попытки включения функций или фракций крупности известны [42], но не получили дальнейшего развития.

Возможен учёт нелинейности в приемлемом для расчётов виде, если нелинейную функцию аппроксимировать линейными отрезками.

Для расчёта минимальной массы пробы для раскрытых продуктов может быть использована базовая формула [6]:

$$q = f \cdot \frac{S_K^2}{S_{\text{доп}}^2} \rho d^3. \quad (3.9)$$

Переход к крупности $0-d_{\text{max}}$ выполняется интегрированием:

$$q = \int_0^{d_{\text{max}}} f(d) \cdot \frac{S_K^2}{S_{\text{доп}}^2} \rho d^3 \omega(d) dd = \frac{S_K^2}{S_{\text{доп}}^2} \rho \int_0^{d_{\text{max}}} f(d) d^3 \omega(d) dd. \quad (3.10)$$

Реальные кумулятивные характеристики грансостава выглядят так, как на рисунке 3.1. Аппроксимируем $R_+(d)$ двумя линейными отрезками, приняв за точку перехода от одного отрезка к другому d_{50} .

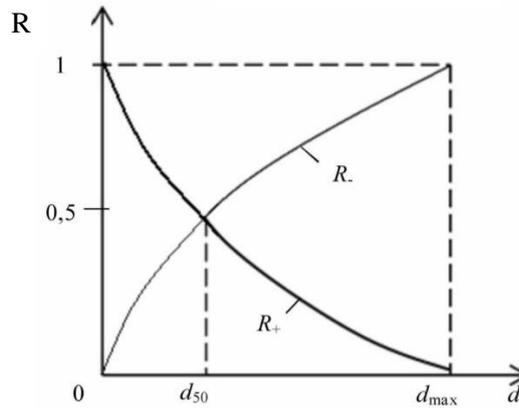


Рисунок 3.1 - Обычный вид кумулятивных характеристик R - и R_+

Тогда плотность распределения вероятности $\omega(d)$ будет для диапазона $0-d_{50}$

$$\omega(d) = \frac{0,5}{d_{50}};$$

для диапазона $d_{50}-d_{\text{max}}$: $\omega(d) = \frac{0,5}{d_{\text{max}}-d_{50}}$.

Приняв, что при d_{max} и d_{50} коэффициенты формы разные f_{max} и f_{50} получаем:

$$\begin{aligned} q &= \frac{S_K^2}{S_{\text{доп}}^2} \rho \left(\int_0^{d_{50}} f_{50} d^3 \cdot \frac{0,5}{d_{50}} dd + \int_{d_{50}}^{d_{\text{max}}} f_{\text{max}} d^3 \cdot \frac{0,5}{d_{\text{max}} - d_{50}} dd \right) = \\ &= \frac{1}{8} f_{\text{max}} \frac{S_K^2}{S_{\text{доп}}^2} \rho \left[d_{\text{max}}^3 + d_{\text{max}}^2 d_{50} + d_{\text{max}} d_{50}^2 + \left(1 + \frac{f_{50}}{f_{\text{max}}} \right) d_{50}^3 \right]. \quad (3.11) \end{aligned}$$

Обозначим отношение $d_{50}/d_{\max} = C_{50}$, тогда, обозначив k_{50} скобку со слагаемыми C_{50} :

$$q = \frac{1}{8} f_{\max} \rho d_{\max}^3 \frac{S_{\kappa}^2}{S_{\text{доп}}^2} \cdot \left[1 + C_{50} + C_{50}^2 + C_{50}^3 \left(1 + \frac{f_{50}}{f_{\max}} \right) \right] = \frac{k_{50}}{8} f_{\max} \rho d_{\max}^3 \cdot \frac{S_{\kappa}^2}{S_{\text{доп}}^2}. \quad (3.12)$$

Если $\omega(d)$ – постоянна и равна $1/d_{\max}$, то $C_{50} = \frac{1}{2}$, и если $f_{50} = f_{\max}$, то $k_{50} = 2$, тогда:

$$q = \frac{2}{8} f_{\max} \rho d_{\max}^3 \cdot \frac{S_{\kappa}^2}{S_{\text{доп}}^2}.$$

Величина отношения $\frac{2}{8}$ соответствует значению коэффициента $g=0.25$ в эвристической формуле.

Обычно $C_{50} < \frac{1}{2}$, например $C_{50} = 0,42$, тогда при $f_{50} = f_{\max}$:

$$k_{50} = \left[1 + C_{50} + C_{50}^2 + C_{50}^3 \left(1 + \frac{f_{50}}{f_{\max}} \right) \right] = 1,74.$$

Это значит, что коэффициент g должен быть меньше, чем 0,25, а именно 0,22.

Таким образом, для учёта вида гранулометрической характеристики при расчёте случайной погрешности сокращения следует найти грансостав материала и коэффициент k_{50} , который может снизиться с 2 до 1,5 и менее.

В итоге формула фундаментальной погрешности опробования примет вид:

$$S_{\alpha}^2 = \frac{k_{50}}{8} f_{\max} \cdot \rho d_{\max}^3 \cdot S_{\kappa}^2 \cdot \frac{1}{q}. \quad (3.13)$$

В дальнейшем коэффициент, учитывающий свойства гранулометрического состава, будем обозначать k_d .

3.2.3. Учёт ограниченности классов крупности

Проба может быть представлена материалом, из которого отсеян какой-либо класс. Если отсеян мелкий класс, то интегрирование базовой формулы расчёта минимальной массы для раскрытых сrostков следует вести от d_{\min} до d_{\max} :

$$q = \frac{S_k^2}{S_{\text{доп}}^2} f \rho \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d^3 \cdot \frac{1}{d_{\max} - d_{\min}} \cdot dd = \frac{1}{4} \frac{S_k^2}{S_{\text{доп}}^2} f \rho d_{\max}^3 \left(1 + \frac{d_{\min}}{d_{\max}} + \frac{d_{\min}^2}{d_{\max}^2} + \frac{d_{\min}^3}{d_{\max}^3} \right). \quad (3.14)$$

Обозначим $\frac{d_{\min}}{d_{\max}} = C$, тогда:

$$q = \frac{1}{4} \frac{S_k^2}{S_{\text{доп}}^2} f \rho d_{\max}^3 (1 + C + C^2 + C^3) = k_d \cdot \frac{S_k^2}{S_{\text{доп}}^2} f \rho d_{\max}^3. \quad (3.15)$$

Если $d_{\min}=0$, то $C=0$, $k_d=0,25$; $d_{\min}=0,5d_{\max}$, то $C=0,5$, $k_d \approx 0,5$; $d_{\min}=d_{\max}$, то $C=1$, $k_d=1$.

В эвристической формуле $k_d = g$ – коэффициент диапазона размера частиц, зависящий от грансостава. Значения g , которое близко к 0,25 для большинства руд, может быть оценено по отношению верхнего размера ($d_{\text{в}}$) к нижнему пределу размера ($d_{\text{н}}$) следующим образом:

- большой диапазон ($d_{\text{в}}/d_{\text{н}} > 4$), $g = 0,25$;
- средний диапазон ($2 \leq d_{\text{в}}/d_{\text{н}} \leq 4$), $g = 0,5$;
- малый диапазон ($d_{\text{в}}/d_{\text{н}} < 2$), $g = 0,75$;
- один размер ($d_{\text{в}}/d_{\text{н}} = 1$), $g = 1,0$.

Таким образом, получена формула, объединяющая принятую в ISO 12743-2018 и в эвристической формуле градацию коэффициента g и позволяющая найти его значение при любом значении k_d .

В аналитической формуле следует использовать для наиболее распространённых случаев, когда $d_{\min}=0$, коэффициент в k_d равный $\frac{1}{4} = 0,25$. Для узких классов k_d следует принимать равному 1. Тогда для случая, когда ценный материал представлен частицами, близкими к d_{\max} , как правило, это ковкие частицы, следует полагать $k_d=1$.

3.2.4. Коэффициент формы частиц

Пробы руд и продуктов обогащения представлены материалом, состоящим из отдельных частиц различной крупности. Частицы материала имеют неправильную форму, это значит, что ни одна из простых геометрических форм, для которой можно записать расчётную формулу объёма или массы, не может быть точной моделью куска. Поэтому для дальнейших расчётов принимают за основу одну из простых геометрических форм, например, куб и определяют для него объём и массу частицы – куска. Если известна ячейка сита – d_c , соответствующего рассматриваемому узкому классу крупности, то вводят коэффициент формы f , позволяющий согласовать объём и массу куска произвольной формы с кубической. Коэффициент формы – объёмный коэффициент, учитывающий некубичность частиц и трудность прохождения её через сито.

Коэффициент формы для многих продуктов находится в диапазоне 0,3-0,4. Для ряда условий может быть меньше. Куликов А. А. [43] принимает для рассыпных месторождений золота коэффициент формы золотинок $f = 0,25$, а для коренных месторождений $f = 0,05$.

Коэффициент формы – статистический коэффициент, описывающий совокупность зерен. Поэтому общий подход определения f : взять n_3 зерен крупностью d , взвесить их и найти f по формуле:

$$f = \frac{q}{n_3 \cdot \rho d^3}. \quad (3.16)$$

Реально следует выделить узкий класс $d_{\max} \div d_{\min}$ и найти среднее значение \bar{d} :

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\frac{d_{\max}^3 + d_{\min}^3}{2}}. \quad (3.17)$$

Так, если взять сита $d_{\max} = 0,071$ мм и $d_{\min} = 0,063$ мм, то

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\frac{0,071^3 + 0,063^3}{2}} = 0,0672 \text{ мм.}$$

Класс -0,071+0,063 мм обычно хорошо выделяется на ситах. Класс -0,02 мм выделить практически невозможно. Поэтому f_{50} определить труднее.

Оценим влияние f_{50} на k_{50} . Видим, что f_{50} влияет на k_{50} незначительно. Даже, если f_{50} будет в 2 раза больше f_{\max} , это изменит k_{50} с 1,5 до 1,55, т.е. основное значение приобретает f_{\max} .

Другими словами, для навесок следует взять класс $-0,071+0,063$ мм, средняя крупность которого $\bar{d} = 0,0672$ мм, отобрать от него массу один-два миллиграмма и подсчитать число зерен.

Ожидаемое число зерен в этой массе 2-3 тысячи.

Результаты фактического определения коэффициента формы в материале, подготовленном для анализа, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Коэффициент формы зерен в навеске f_{\max}

Класс крупности, мм	Среднее значение, \bar{d} , мм	Масса зерен, мг	Число зерен, n_z	Коэффициент формы, f_{\max}
-0,071+0,063	0,0672	0,7	1705	0,33
-0,100+0,071	0,0879	2,1	2367	0,32
-0,100+0,063	0,0855	1,5	1749	0,33

Очевидно, что f_{\max} для зерен аналитической крупности находится в интервале 0,3-0,35.

Определение коэффициента формы f по измерениям размеров отдельных золотин.

Из рудного золота получено 5 золотин. Масса пяти золотин 1 мг, их линейные размеры в мкм:

№1 432×408×95;

№2 480×312×87;

№3 504×240×55;

№4 312×288×30;

№5 480×216×29.

Принимаем $d_{\max}=0,5$ и $d_{\min}=0,3$ мм, тогда $\bar{d}=0,4$ мм

$$f_{\text{Au}} = \frac{q_{\text{Au}}}{n_z \cdot \rho_{\text{Au}} \cdot (\bar{d})^3} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 18000 \cdot (0,4 \cdot 10^{-3})^3} = 0,17.$$

Коэффициент формы можно определить по линейным размерам золотин (l , b , h) по формуле:

$$f_{Au} = \frac{h}{\sqrt{lb}}$$

Это отношение толщины золотины к ее площади. Для золотины №1

$$f_1 = \frac{95}{\sqrt{432 \cdot 408}} = 0,23; f_2 = 0,22; f_3 = 0,16; f_4 = 0,10; f_5 = 0,09.$$

Среднее значение $f_{Au} = 0,16$.

Определение коэффициента формы по массе золотин в выделенном классе крупности.

Для оценки реального коэффициента формы золота выделено рудное золото из 100 кг материала на центробежном сепараторе с внутренней турбулизацией.

В классе -0,2+0,1 мм оказалось 157 зерен золота массой 1,6 мг.

Коэффициент формы золотин при \bar{d} равном 0,165 мм

$$f = \frac{q}{n_z \cdot \rho \cdot \bar{d}^3} = \frac{1,6 \cdot 10^{-6}}{157 \cdot 18000 \cdot (0,165 \cdot 10^{-3})^3} = 0,13.$$

Морфология золотин в других классах существенно не отличалась от золотин в классе -0,2+0,1 мм.

В итоге можно предположить, что золотины как ковкий материал имеют коэффициент формы меньше, чем зерна руды примерно в два раза, в частности $f_{Au} = 0,13 - 0,17$.

Определение коэффициента формы золотин по опорной зависимости.

Среднеквадратичное отклонение S_H погрешности неоднородности связано с относительной погрешностью P_H и P_α формулой:

$$S_H = \frac{P_H \cdot \alpha}{2 \cdot 100}.$$

Подставим это выражение в формулу для коэффициента формы золотин, получим:

$$f_{Au} = \frac{P_\alpha^2 \cdot \alpha \cdot q_H}{(2 \cdot 100)^2 \cdot K_H \cdot \beta_{MPM} d_{99}^3}.$$

По опорной зависимости для $\alpha = 5$ г/т, $P_\alpha = 30$ %. Тогда:

$$f_{Au} = \frac{30^2 \cdot 5 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{200^2 \cdot 2 \cdot 0,9 \cdot 10^6 \cdot 18 \cdot 10^3 (0,071 \cdot 10^{-3})^3} = 0,16,$$

что практически совпадает с найденными значениями f_{Au} .

В эвристической формуле величина коэффициента формы принимается равной 0,5.

В аналитической формуле для определения величины коэффициента формы применяется метод оценки, основанный на определении числа зёрен (частиц) материала и измерении их массы. Коэффициент формы находится в диапазоне 0,30-0,40, а для ковких зёрен 0,13-0,17.

3.2.5. Граничное значение крупности материала навесок

Традиционно в опробовании используется понятие d_{\max} или d_{95} , т. е. за крупность навески принимается размер квадратной ячейки сита, через которую проходит 95 % пробы.

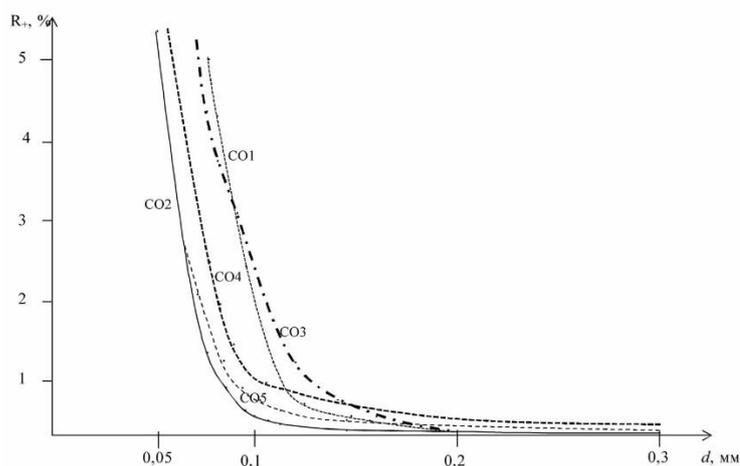


Рисунок 3.3 – Части гранулометрических характеристик стандартных образцов крупнее d_{95} .

Но если в пробе имеются ковкие зерна, то они в подавляющей мере остаются в более крупных классах. Рабочим пределом тогда можно считать d_{99} . Современные анализаторы крупности навесок позволяют достаточно точно определить эту величину. На рисунке 3.3. представлены части гранулометрических характеристик проб СО в диапазоне $+d_{95}$, из которых следует, что значения d_{99} ($R_+ = 1\%$) определяются хорошо.

Расчет по общей формуле показал, что использование величин d_{95} и даже d_{98} применительно к СО золота дает заниженные результаты по сравнению с опорной зависимостью. Золото, по-видимому, находится в крупных зернах навески.

Поэтому для оценки расчетного метода следует принимать значение d_{99} .

Основную погрешность вносят крупные зерна золота, которые остаются, как недробимые частицы в самых крупных классах, поэтому расчет погрешности СО выполнен по формуле расчета по самому крупному классу d_{99} без интегрирования по грансоставу. Расчетная формула:

$$S_H^2 = K_{и} \cdot f_{Au} \cdot \alpha \beta_M \cdot \rho_{Au} \cdot (d_{99})^3 / q_H, \quad (3.19)$$

где $K_{и}$ – коэффициент качества отбора навески исполнителем, $K_{и} = 1,3$; f_{Au} – коэффициент формы золотинок, $f_{Au} = 0,15$; α – массовая доля золота; β_M – доля золота в золотинок (пробность); ρ_{Au} – плотность золотинок, $\rho_{Au} = 18000 \text{ кг/м}^3$; d_{99} – крупность навески, соответствующая 99 % минусового класса; q_H – масса навески, $q_H = 50 \text{ г}$.

Так как погрешность навесок определяют зерна, содержащие определяемый компонент, то появляется два варианта расчета погрешностей неоднородности

- для *однородных* по физическим свойствам зерен навесок формула:

$$S_H^2 = K_{и} k_d \cdot f_M \cdot \alpha \beta_M \cdot \rho_M \cdot d_{95}^3 / q_H. \quad (3.20)$$

- для *неоднородных* по физическим свойствам зерен навесок, в частности золота, формула:

$$S_H^2 = K_{и} k_d f_{Au} \cdot \alpha \cdot \beta_M \cdot \rho_{Au} d_{99}^3 / q_H. \quad (3.21)$$

Расчет погрешностей стандартных образцов на золото выполним по формуле для ковких зерен (3.21).

Для стандартного образца №1 (СО №1):

$$S_H^2 = 1,3 \cdot 0,15 \cdot 0,85 \cdot 0,88 \cdot 10^6 \cdot 18 \cdot 10^3 \cdot (0,105 \cdot 10^{-3})^3 / (50 \cdot 10^{-3}) = 0,0607 \text{ (г/т)}^2 ;$$

$$S_H = 0,246 \text{ г/т}; P_H = 58,0 \%$$

Результаты расчета по пяти СО сведены в таблице 3.2 и отражены на рисунке 3.4.

Таблица 3.2 – Расчет погрешности неоднородности по формуле (3.21).

СО	α , г/т	f_{Au}	β_M , г/т	ρ_{Au} , кг/м ³	d_{99} , мм	S_H , г/т	P_{H50} , %
1	0,85	0,15	$0,88 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^3$	0,105	0,246	58,0
2	12,70	0,15	$0,88 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^3$	0,079	0,621	9,8
3	0,55	0,15	$0,88 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^3$	0,130	0,27	99,5
4	1,64	0,15	$0,88 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^3$	0,106	0,348	42,4
5	6,20	0,15	$0,88 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^3$	0,088	0,511	16,5

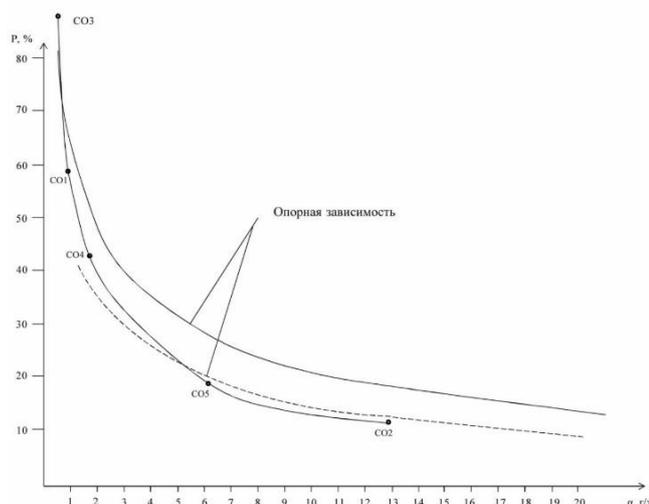


Рисунок 3.4 - Расчетные значения P_{H50} для стандартных образцов по формуле для ковких зерен (точки) и обобщающая их зависимость

Видим, что расчеты по теоретической формуле близки к опорной зависимости.

3.2.6. Покусковая дисперсия и минералогический фактор

Покусковым опробованием является такой отбор проб, при котором в точечную пробу отбирают один кусок.

Допустим, что в опробуемом массиве все куски одинакового размера и полностью β_m – раскрыты. Полностью раскрытый кусок представлен либо чистым минералом, либо породой. В результате анализа таких проб могут быть получены только дв массовая доля определяемого компонента в чистом минерале и 0 (ноль) – массовая доля определяемого компонента в пустой породе. В итоге при покусковом опробовании будет получена гистограмма, состоящая из двух столбцов (рисунок 3.5).

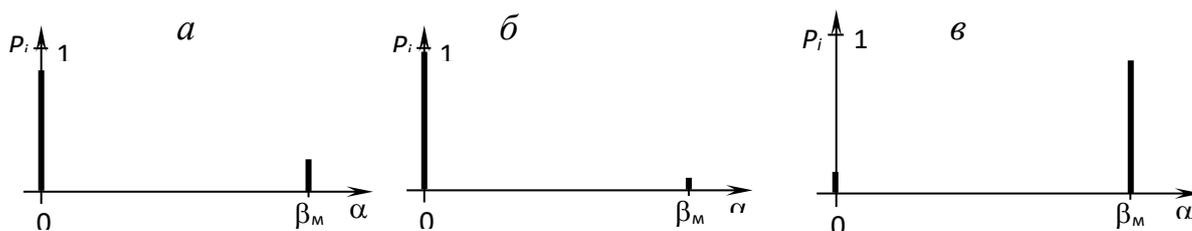


Рисунок - 3.5 Гистограммы, получаемые при покусковом опробовании: *a* – для руды; *б* – для хвостов; *в* – для концентрата

На рисунках правые столбцы соответствуют доле минеральных зерен, а левые – породных. Представленные на рисунке 3.5 гистограммы (распределения) являются универсальными для любой руды, хвостов или концентрата и поэтому имеют для опробования фундаментальное значение.

Их особенностью является асимметричность. Столбцы, как правило, являются разными по высоте. Обычно для руды и хвостов правые столбики намного меньше левых, а для концентратов – наоборот.

Поэтому распределения для руды и хвостов будем считать правоасимметричными, а для концентратов – левоасимметричными.

Достоинством этих гистограмм является то, что их можно построить, зная лишь массовую долю определяемого компонента в опробуемом массиве.

Фундаментальной характеристикой является и найденная на его основе покусковая дисперсия S_K^2 :

$$S_K^2 = \frac{\rho_M}{\rho_n} \cdot \alpha \cdot (\beta_M - \alpha) \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{\beta_M} + \frac{\alpha \cdot \rho_n}{\beta_M \cdot \rho_M}\right)^2. \quad (3.22)$$

Покусковая дисперсия зависит от четырех величин: плотности минерала и породы (ρ_M и ρ_n) и массовой доли компонента в минерале и руде (β_M и α).

В диапазоне $\alpha < 0,1\beta_M$ формула покусковой дисперсии имеет простой вид:

$$S_K^2 = \frac{\rho_M}{\rho_n} \cdot \alpha \cdot \beta_M. \quad (3.23)$$

В эвристической формуле введено понятие минералогический фактор (c):

$$c = \frac{(1-\alpha_M)[(1-\alpha)\rho_n + \alpha_M\rho_M]}{\alpha_M} \quad (3.24)$$

В этой формуле α_M – массовая доля минерала, а α – это массовая доля элемента в руде (продуктах переработки), ρ_n и ρ_M – плотности породы и минерала.

Покусковая дисперсия получена выводом, исходя из свойств гистограмм, а минералогический фактор составлен логически, исходя из доли минерала и плотностей минерала и породы.

3.2.7. Покусковая дисперсия и фактор раскрытия

Покусковая дисперсия является фундаментальной характеристикой опробуемого массива. Однако полученная в п. 3.2.6. формула описывает только раскрытые продукты, т. е. не имеющие сростков.

Естественно, получение формулы требует допущений. Допустим, что все сростки (а крупность всех кусков одинакова) одинаковы и содержат одинаковое число кубических зерен определяемого минерала размером d_3 . Заменяем характеристику куска минерала β_M характеристикой сростка β_{cp} . Так как сростки – это обычно бедные продукты, то запишем упрощенную формулу:

$$S_{к\ cp}^2 = \frac{\rho_{cp}}{\rho_n} \cdot \alpha \cdot \beta_{cp}. \quad (3.25)$$

Найдем β_{cp} :

$$\beta_{cp} = \frac{n_3 \cdot \rho_M \cdot d_3^3 \cdot \beta_M}{\rho_{cp} \cdot d^3}. \quad (3.26)$$

Видим, что в выражении β_{cp} есть неопределенная величина – число зерен минерала в сростке - n_3 .

Можно предложить три модели вкраплённости: редкую равномерную, жильную и слоистую вкрапленность. За основу взято кубическое зерно минерала объемом d_3^3 . Тогда для редкой равномерной вкрапленности $n_3 = 1$; для жильной – $n_3 = d/d_3$; для слоистой – $n_3 = d^2/d_3^2$.

Общая формула для n_3 :

$$n_3 = \left(\frac{d}{d_3}\right)^b, \quad (3.27)$$

т. е. для редкой равномерной вкрапленности $b=0$; для жильной – $b=1$ и для слоистой – $b=2$. Предельным случаем является массивная руда (она же вскрытая), для которой $b=3$, но и $d_3=d$. Необходимо также введение понятия неравномерной вкрапленности, для которой ориентировочно можно принять $b=1,5$.

Условно считаем, что руда с размером кусков $d < d_3$ раскрыта, а с размером $d > d_3$ представлена сростками.

В эвристической формуле косвенно учёт размеров зёрен сводится к определению некоторого размера d_1 , при котором минерал полностью раскрыт, а в формулу этот размер вводится в виде отношения $\left(\frac{d_1}{d}\right)^{0,5}$.

Экспериментально определить размер d_1 можно только на больших по массе пробах, масса которых не указывается, а степень 0,5 не обоснована. В аналитической формуле степень выбирается на основе определения текстуры руды.

3.2.8. Коэффициент качества перемешивания и коэффициент сегрегации

Перемешивание проб необходимо при сокращении пробы на одну или несколько частей. При идеальном перемешивании не имеет значения сколько порций (частей) материала формируется при сокращении, и теоретически вполне достаточно однократного отбора сокращённой части. Однако, идеальное перемешивание кусковых проб невозможно. Поэтому в эвристическую и аналитическую формулы введён коэффициент, названный «коэффициентом качества работы исполнителя». В международном стандарте по опробованию ISO 12743 коэффициент сегрегации принят равным 2 [44].

На этапах подготовки и анализа работа с пробой включает в себя выполнение операций сокращения и последующего анализа.

Погрешность сокращения проб минерального сырья состоит из нескольких составляющих:

$$S_{\alpha}^2 = S_c^2 + S_u^2 + S_l^2 + S_m^2, \quad (3.30)$$

где S_c^2 – погрешность, связанная с уменьшением массы материала, представляющего опробуемый массив; S_u^2 – погрешность исполнителя, работающего по одной методике на одном и том же оборудовании; S_l^2 – погрешность, связанная с использованием других методик и оборудования при выполнении сокращения; S_m^2 – погрешность метода анализа навески, получаемой в результате завершающей операции сокращения перед выполнением анализа.

Погрешность по формуле (3.30) получила название погрешность воспроизводимости.

Если исключить величину S_d^2 , то формула будет преобразована в формулу, получившей название погрешности повторяемости:

$$S_\alpha^2 = S_c^2 + S_u^2 + S_m^2. \quad (3.31)$$

Определение величины отдельных слагаемых необходимо при составлении методик подготовки проб. Но, так как при каждом отдельном сокращении анализ сокращенной пробы не выполняется, оценить соотношение величин S_c^2, S_u^2, S_m^2 невозможно.

Трудоемкую и не позволяющую получить реальную погрешность сокращения процедуру следует изменить: найти устойчивое соотношение $S_c^2 + S_u^2$ и ввести коэффициент K_u , учитывающий это соотношение.

Тогда формула (3.31) может быть записана как:

$$S_\alpha^2 = K_u S_c^2 + S_m^2. \quad (3.32)$$

В формуле (3.32) неизвестна погрешность метода анализа S_m^2 . Если использовать маркеры, вводимые в сокращаемую пробу в качестве определяемых компонентов, то погрешность S_m^2 будет равна нулю и K_u , будет определяться формулой:

$$S_\alpha^2 = K_u S_c^2. \quad (3.33)$$

Использование маркеров позволяет определить S_c^2 расчетом по известной формуле – распределению Пуассона, для чего нужно знать ожидаемое среднее число маркеров в сокращенной пробе \bar{m} :

$$P_{m_{\text{теор}}} = \frac{\bar{m}^m}{m!} \cdot e^{-\bar{m}}, \quad (3.34)$$

где m – фактическое число маркеров в сокращенной пробе.

Дисперсия распределения Пуассона численно равна среднему числу маркеров, т. е. $S_m^2_{\text{теор}} = S_c^2 = \bar{m}$

Если определяемая массовая доля маркеров $\bar{\alpha} = \bar{m} \cdot \frac{q_1}{q_c}$, то:

$$S_{\alpha \text{ теор}}^2 = \left(\frac{q_1}{q_c} \right)^2 S_{m \text{ теор}}^2 = \left(\frac{\bar{\alpha}}{\bar{m}} \right)^2 \cdot \bar{m} = \frac{(\bar{\alpha})^2}{\bar{m}}, \quad (3.35)$$

где q_1 – масса одного маркера; q_c – масса сокращенной пробы.

Коэффициент K_u может быть найден как при подсчете числа маркеров в сокращенных пробах с определением $S_{m \text{ эксп}}$, так и при определении массовых долей и расчете $S_{\alpha \text{ эксп}}$, по одной из формул (3.36) и (3.37).

Экспериментальные дисперсии при большом числе результатов удобно определить с помощью распределений по формулам:

$$S_{m \text{ эксп}}^2 = \sum_{i=1}^k (m_i - \bar{m})^2 \cdot P_{m_i}; \quad (3.36)$$

$$S_{\alpha \text{ эксп}}^2 = \sum_{i=1}^k (\alpha_i - \bar{\alpha})^2 \cdot P_{\alpha_i}, \quad (3.37)$$

где m_i или α_i – число маркеров или массовая доля в i -ом интервале распределения; \bar{m} и $\bar{\alpha}$ – среднее число маркеров или средняя массовая доля; P_{m_i} и P_{α_i} – доля результатов опробования, попавшая в i -ый интервал распределения; k – число интервалов на оси абсцисс.

Тогда K_u может быть определен также по двум формулам (3.38) и (3.39):

$$K_u = \frac{S_{m \text{ эксп}}^2}{S_{m \text{ теор}}^2}; \quad (3.38)$$

$$K_u = \frac{S_{\alpha \text{ эксп}}^2}{S_{\alpha \text{ теор}}^2} = \frac{\bar{m} \cdot S_{\alpha \text{ эксп}}^2}{(\bar{\alpha})^2}. \quad (3.39)$$

Для определения K_u поставлен эксперимент, состоящий в сокращении пробы массой 100 г, в которую было введено 2 г маркеров. Проба состояла из дробленного кварца, маркеры цветные бусинки. Масса одного маркера 11,76 мг, т.е. в пробу введено 170 маркеров. Степень сокращения была равной 16. Ожидаемое число маркеров в сокращенных пробах $\bar{m} = 10,625$.

Выполнено 480 сокращений, результаты которых сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты определения числа маркеров $m_{\text{ЭКСП}}$ в сокращенных пробах, а также $P_{m_{\text{ЭКСП}}}$ и $\alpha_{\text{ЭКСП}}$.

Показатель	Интервалы чисел маркеров										
	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24
Число маркеров в интервале $m_{\text{ЭКСП}}$	10	10	58	115	124	67	53	14	14	10	5
Доля числа маркеров в интервале $P_{m_{\text{ЭКСП}}}$	0,002	0,02	0,12	0,24	0,26	0,14	0,11	0,03	0,03	0,02	0,01
Массовая доля маркеров в интервале $\alpha_{\text{ЭКСП}} \%$	0,55	0,92	1,29	1,66	2,03	2,40	2,77	3,14	3,51	3,87	4,24

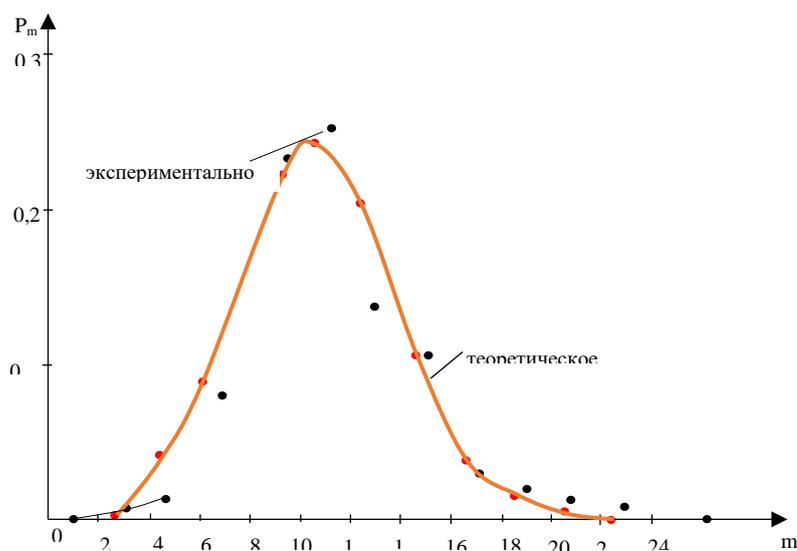


Рисунок 3.6 – Экспериментальное распределение числа маркеров m в сокращенных пробах

(точки) и теоретическое по распределению Пуассона $P_{m_{\text{теор}}} = \frac{10,625^m}{m!} \cdot e^{-10,625}$

На рисунке 3.6. приведены теоретическое распределение $P_{m_{\text{теор}}}$, рассчитанное по формуле (3.35) и экспериментальное $P_{m_{\text{ЭКСП}}}$, построенное по данным таблицы 3.3. По этим распределениям найдены теоретические и

экспериментальные среднеквадратичные отклонения числа маркеров и массовых долей в сокращенных пробах.

Теоретические значения:

$$S_{m_{\text{теор}}} = \sqrt{\overline{m}_{\text{теор}}} = \sqrt{10,625} = 3,26\$,$$

$$S_{\alpha_{\text{теор}}} = \frac{\overline{\alpha}_{\text{теор}}}{\sqrt{\overline{m}_{\text{теор}}}} = \frac{1,96}{\sqrt{10,625}} = 0,6013\%.$$

Экспериментальные значения:

$$\overline{m}_{\text{эксп}} = 11,22$$

$$S_{m_{\text{эксп}}}^2 = \sum_{k=1}^{i=1} P_{m_{\text{эксп}}} \cdot (m_{\text{эксп}i} - \overline{m}_{\text{эксп}})^2 = 13,76$$

$$S_{m_{\text{эксп}}} = 3,71 \%$$

Аналогично рассчитано $S_{\alpha_{\text{эксп}}} = 0,6844$.

Расчет можно выполнять по любой из формул (3.38) или (3.39).

$$K_u = \left(\frac{S_{m_{\text{эксп}}}}{S_{m_{\text{теор}}}} \right)^2 = \left(\frac{3,71}{3,26} \right)^2 = 1,3 \text{ или } K_u = \left(\frac{S_{\alpha_{\text{эксп}}}}{S_{\alpha_{\text{теор}}}} \right)^2 = \left(\frac{0,6844}{0,6013} \right)^2 = 1,3.$$

Аналогичные эксперименты выполнены с маркерами из магнетита. Крупность, магнетита и материала пробы (-1+0,5 мм).

Проба массой 500 г, в которой находилось 10 г магнетита (массовая доля $\overline{\alpha} = 2\%$) сокращалась до массы 62,5 г. Из сокращенной пробы ручным магнитом извлекался магнетит и взвешивался.

Средняя масса одного маркера:

$$q_1 = f\rho(\overline{d})^3 = 0,4 \cdot 5000 \cdot (0,75 \cdot 10^{-3})^3 = 840 \cdot 10^{-9} \text{ кг} = 0,84 \text{ мг},$$

где ρ - плотность магнетита, 5000 кг/м³; f - коэффициент формы, для дробленых руд $f = 0,4$; \overline{d} - средняя крупность маркеров, $\overline{d} = 0,75$ мм.

Среднее число маркеров в сокращенной пробе:

$$\overline{m} = \frac{q_c \cdot \overline{\alpha}}{q_1} = \frac{62,5 \cdot 0,02}{0,84 \cdot 10^{-3}} = 1488,$$

где q_c - масса сокращенной пробы, г; $\overline{\alpha}$ - средняя массовая доля магнетита; q_1 - масса отдельного маркера, г.

Выполнено 128 сокращений, результаты которых представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты сокращения проб с маркерами из магнетита

Показатель	Интервалы массовых долей, %					
	1,7-1,8	1,8-1,9	1,9-2,0	2,0-2,1	2,1-2,2	2,2-2,3
Средняя массовая доля в интервале α_i	1,75	1,85	1,95	2,05	2,15	2,25
Число результатов сокращений в интервале n_i	1	8	51	60	7	1
Доля результатов в интервале $P_{\alpha_{\text{эксп } i}} = \frac{n_i}{128}$	0,0078	0,0625	0,3984	0,4695	0,0540	0,0078

Средняя массовая доля $\bar{\alpha}$:

$$\bar{\alpha} = \sum_{k=1}^{i=1} \cdot P_{\alpha_{\text{эксп } i}} \cdot \alpha_i = 2,0 \%$$

Экспериментальная дисперсия $S_{\alpha_{\text{эксп}}}^2$:

$$S_{\alpha_{\text{эксп}}}^2 = \sum_{k=1}^{i=1} \cdot P_{\alpha_{\text{эксп } i}} \cdot (\alpha_i - \bar{\alpha})^2 = 0,0738 \%$$

Коэффициент $K_{\text{и}}$:

$$K_{\text{и}} = \frac{\bar{m} S_{\alpha_{\text{эксп}}}^2}{(\bar{\alpha})^2} = \frac{1488 \cdot 0,0738^2}{2^2} = 2,0.$$

Значения погрешностей воспроизводимости - R и повторяемости - r в государственных стандартах и рабочих методиках анализа имеют большой разброс, характеризуемый «неопределенностью» экспериментальных величин как средних, так и среднеквадратичных отклонений. Эта «неопределенность» для 10-12 лабораторий и трех параллельных опытов в каждой лаборатории равна 30-40 % [28].

В рекомендациях [45] указано, что отношение R/r должно быть в диапазоне 1,2-2,0, и при относительной погрешности в 30-40 % может достигать до 3.

В других стандартах [29, 46] приведены значения R и r , дающие большой разброс отношений.

Для золота $1,27 \div 1,50$, для серебра $1,10 \div 1,70$, для меди $1,2 \div 2,0$.

Средняя величина D/d по этим стандартам равна 1,46.

В формулу сокращения проб это отношение входит во второй степени. Следовательно,

$$K_u = \left(\frac{D}{d}\right)^2 = 2,13, \quad (3.40)$$

т.е. K_u для определения погрешности воспроизводимости должен быть больше 2.

В теоретической формуле погрешности сокращения проб не учитываются погрешности исполнителей, выполняющих эту технологическую операцию в условиях участков пробоподготовки обогатительных фабрик, что приводит к дополнительным погрешностям. Такие погрешности целесообразно учитывать коэффициентом K_u . Непосредственными экспериментами на пробах дробленого кварца с маркерами (стеклянными бусинками) получен коэффициент $K_u=1,3$ с маркерами правильной формы и постоянной массы и $K_u=2,0$ с маркерами из магнетита той же крупности, что и материал пробы, полностью извлекаемых из сокращенной пробы с помощью ручного магнита.

Сопоставлением допустимых погрешностей воспроизводимости и повторяемости в стандартах на анализ медных и золотосодержащих продуктов показано, что для учета качества работы различных исполнителей (лабораторий) поправочный коэффициент (в среднем равный 2,13) может увеличиваться до 3,0.

Введение в формулу погрешности сокращения коэффициентов K_u позволяет рассчитывать реальные погрешности сокращения, и на их основе оценивать получаемые результаты опробования минеральных продуктов.

3.2.9. Использование опорных зависимостей для определения погрешности неоднородности навесок руд цветных металлов

Расчетная погрешность неоднородности навесок руд цветных металлов в зависимости от массовой доли будет равна:

$$P_H = \frac{k}{\sqrt{\alpha}}, \quad \% \quad (3.41)$$

где a – массовая доля металла, %; k – коэффициент, зависящий от вида металла и параметров навески.

В частности для меди для стандартных условий подготовки навесок получено $k = 0,74$, т. е. для меди:

$$P_H = \frac{0,74}{\sqrt{\alpha}}, \% \quad (3.42)$$

На рисунке 3.7. показана расчетная зависимость P_H от α для меди.

На этом же рисунке показана зависимость погрешности химических методов анализа руд и концентратов цветных металлов на медь [27].

Рисунок 3.7. показывает, что погрешность неоднородности навесок P_H для анализа руд и концентратов цветных металлов составляет примерно $1/10 \div 1/5$ погрешности анализа P_α . А так как дисперсии складываются в квадратах, то в формуле $S_\alpha^2 = S_H^2 + S_{МВИ}^2$, S_H^2 составляет примерно $(0,01-0,04) S_{МВИ}^2$, т. е. ничтожную часть.

Это значит, что выполняя эксперимент и находя S_α^2 , мы фактически находим $S_{МВИ}^2$.

В работе [53] для стандартных образцов предприятий СОП установлены границы абсолютной погрешности аттестованных значений массовых долей при доверительной вероятности 0,95. Результаты этой работы и рассчитанные относительные погрешности аттестованных СОП представлены таблицей 3.5.

Таблица 3.5 – Экспериментальные значения погрешностей для СОП

Продукт	Анализируемые компоненты			
	Свинец		Цинк	
	Массовая доля α и абсолютная погрешность $\pm\Delta\alpha$	Относительная погрешность $P_\alpha, \%$	Массовая доля α и абсолютная погрешность $\pm\Delta\alpha$	Относительная погрешность $P_\alpha, \%$
Руда	7,52±0,28	3,7	0,34±0,02	5,9
Концентрат Pb	61,8±0,60	1,0	2,43±0,08	3,3
Концентрат Zn	2,94±0,14	4,8	51,1±0,30	0,6
Хвосты	0,6±0,05	8,3	0,20±0,01	5,0

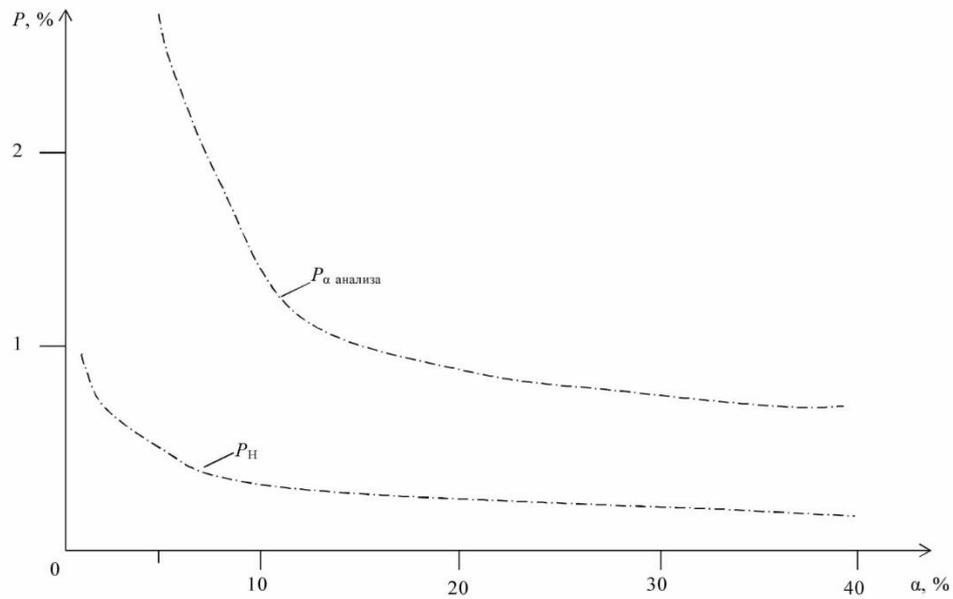


Рисунок 3.7 – Расчетная относительная погрешность неоднородности P_H [6] и химического анализа руд и концентратов цветных металлов P_{α} анализа [27]

На рисунке 3.8. представлены установленные стандартами относительные погрешности P_{α} анализов на свинец, цинк и медь в функции массовой доли α . Там же нанесены экспериментально установленные значения погрешностей стандартных образцов предприятия. Видно их хорошее совпадение. Это значит, что можно не выполнять эксперименты по определению погрешностей стандартных образцов, а приписывать их, руководствуясь стандартной зависимостью, рисунке 3.8., по формуле:

$$\Delta\alpha = \pm \frac{P_{\alpha} \cdot \alpha}{100},$$

Определенные таким образом погрешности $\Delta\alpha$ будут более точными, чем экспериментально найденные, так как положенные в основу расчета закономерности, приводимые в стандартах, установлены на основе большого числа анализов во многих лабораториях.

Так как стандартные зависимости для свинца, цинка и меди близки, погрешность метода выполнения измерений химическими методами для стандартных условий, а фактически погрешность результата анализа, можно рассчитывать по формуле (для $\alpha > 0,1 \%$):

$$P_{\alpha} = \frac{7}{\sqrt{\alpha}}, \%. \quad (3.43)$$

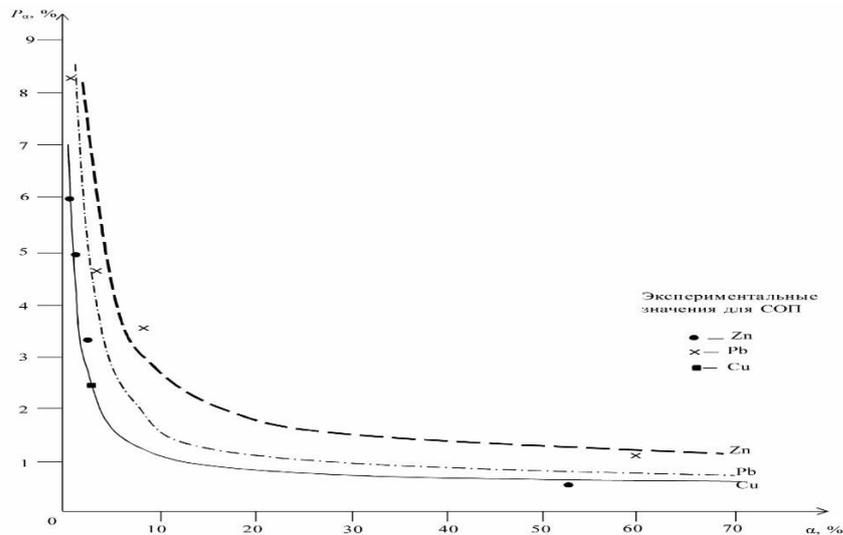


Рисунок 3.8 – Относительные погрешности химических методов анализа (линии) [27] и найденные погрешности неоднородности СОП (точки и крестики) [53], а также погрешность РФА на медь (квадрат)

В схеме дисперсионного анализа погрешность неоднородности навесок находят по формуле:

$$S_{\text{H}}^2 = S_{\alpha}^2 - \frac{S_{\text{МВИ}}^2}{n},$$

где n – число параллельных анализов одной и той же навески, изменяется в пределах $2 \div 10$.

В этом случае появляется надежда, что погрешность неоднородности навесок S_{H}^2 можно определить. Но уменьшение доли влияния $S_{\text{МВИ}}^2$ даже в 10 раз (при $n=10$) при погрешностях при экспериментального определения $S_{\alpha}^2 = 20-30\%$ не дает возможности найти небольшую величину S_{H}^2 .

Теоретически при $n = \infty$ $S_{\text{H}}^2 = S_{\alpha}^2$, $S_{\text{МВИ}}^2$ снизится до уровня $0,01 S_{\alpha}^2$ при $n=100$. В этом случае уменьшаемое и вычитаемое в формуле S_{H}^2 становятся соизмеримыми, и появляется возможность экспериментально рассчитать S_{H}^2 .

Принципиально такая возможность появляется при $S_{\text{МВИ}} = 0$. Таковую возможность предоставляет работа с маркерами, при которой можно выбрать из навески все попавшие в нее маркеры и выполнить расчет массовой доли с погрешностью, равной нулю.

Такая работа выполнена на модельном материале кварце крупностью -1,5+1,0 мм. Маркерами были те же частицы кварца, но окрашенные, что позволяло их полностью извлекать из навесок. Массовая доля окрашенных частиц составляла 2,5 %.

Экспериментально для навесок массой 8 г. дисперсия неоднородности составила $S_H^2 = 0,18 \%^2$, а для навесок массой 2 г $S_H^2 = 0,76 \%^2$.

По расчету эти величины будут равны 0,188 $\%^2$ и 0,752 $\%^2$.

Таким образом, погрешность неоднородности навесок для руд цветных металлов находить с помощью дисперсионного анализа нецелесообразно.

3.2.10. Сравнение эвристической и аналитической формул фундаментальной погрешности опробования

Сравнение эвристической и аналитической формул фундаментальной погрешности опробования представлено в таблице 3.6

В эвристической формуле показатели (коэффициенты) назначаются ориентировочно без возможной детализации зёрен по измельчаемости, структуры сrostков и без указаний возможных отклонений, в частности коэффициентов формы. В эвристической формуле не учтена нелинейность характеристики гранулометрического состава, не учтено различие сrostков по структуре.

Эвристический подход в определении коэффициентов формулы осложняют её практическое применение для расчёта погрешности опробования.

Расчётный метод оценки случайной погрешности сокращения проб основан на использовании аналитической формулы:

$$S_c^2 = k_u k_d f S_K^2 \rho(d)^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right),$$

где $q_{\text{нач}}$ – масса пробы до сокращения; $q_{\text{кон}}$ – масса пробы после сокращения; f – коэффициент формы; ρ – плотность материала пробы; d – крупность материала пробы.

$$S_K^2 = \frac{\rho_M}{\rho_{\Pi}} \alpha (\beta_M - \alpha),$$

где ρ_M – плотность минерала, содержащего определяемый элемент; ρ_{Π} – плотность породы; α – массовая доля определяемого элемента в материале пробы; β_M – массовая доля определяемого элемента в минерале.

Таблица 3.6 – Сравнение формул фундаментальной погрешности опробования

Показатель	Эвристическая формула	Аналитическая формула	Отличие аналитической формулы от эвристической
Нелинейность гранулометрической характеристики	-	$k_{50} \leq 2$	k_{50} можно рассчитать по экспериментальной кривой
Ограниченность классов крупности	$g=1; 1,3; 2; 4$	$k_d=1; 2; 4$	k_d определяется по отношению d_{\min}/d_{\max}
Коэффициент формы	$f=0,5$	$f=0,33$ $f=0,17$	Найден экспериментально для руд и ковких минералов
Максимальная крупность	d_{95}	$d_{95} - d_{99}$	Гибкий выбор d_{\max} по кривой грансостава
Минералогический фактор	$C = \frac{(1 - \alpha_M)[(1 - \alpha)\rho_n + \alpha_M \rho_M]}{\alpha_M}$	$S_K^2 = \frac{\rho_M}{\rho_{\Pi}} \cdot \alpha (\beta_M - \alpha)$	Покусковая дисперсия получена аналитически
Фактор раскрытия	$\left(\frac{d_1}{d}\right)^{0,5}$	$\left(\frac{d_3}{d}\right)^{3-b}$	Учитывает крупность зёрен минерала и текстуру руды
Качество перемешивания	$K_{\Pi}=2,0$	$K_{\Pi}=1,3-3,0$	Определено экспериментально

Приняв в формуле расчёта покусковой дисперсии $\rho_{\Pi}=\rho$, получим:

$$S_c^2 = k_u k_d f \alpha (\beta_M - \alpha) \rho_M (d)^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right). \quad (3.45)$$

Влияние отдельных величин, входящих в формулу случайной погрешности сокращения различно при изменении этих величин в практически встречающихся пределах [54].

Ранжирование этих величин по степени влияния на величину случайной погрешности сокращения позволяет перейти на структурно более простой вариант:

$$S_c^2 = k_u k_d f \alpha (\beta_m - \alpha) \rho_m \cdot \frac{(d)^3}{q_{\text{кон}}} \quad (3.46)$$

И для сротков:

$$S_c^2 = k_u k_d f \alpha (\beta_m - \alpha) \rho_m \cdot (d_3)^{3-b} \frac{(d)^b}{q_{\text{кон}}} \quad (3.47)$$

Если выделить постоянные для руды составляющие $k_u k_d f \rho_m \cdot (d_3)^{3-b}$, то формула фундаментальной погрешности приобретает ясный для ранжировки вид:

$$S_c^2 = K \cdot \alpha (\beta_m - \alpha) \cdot \frac{(d)^b}{q_{\text{кон}}} \quad (3.48)$$

Изменения α , d и $q_{\text{кон}}$ будут предопределять фундаментальную погрешность опробования.

3.3. Экспериментальное сравнение расчётного и эмпирического методов определения фундаментальной погрешности опробования

При выполнении расчета необходимо использовать ряд величин, каждая из которых по-разному влияет на конечный результат, а также имеет разные относительные изменения.

При анализе золотосодержащих продуктов основное влияние оказывают три величины:

1. Крупность материала навесок, которая входит в формулу в третьей степени и существенно меняется в зависимости от условий подготовки материала. Так как основное влияние на расчет погрешности оказывают самые крупные частицы золота, следует использовать величину крупности d_{99} , которую можно определить лишь с помощью современных гранулометров после построения кумулятивной характеристики грансостава.

2. Массовая доля. Изменяется в широких пределах и должна быть установлена предварительным анализом серии навесок.

3. Масса навески. Так как для различных диапазонов массовой доли в соответствии со стандартами на анализ могут использоваться навески разной массы, эта масса должна быть указана.

Остальные величины, входящие в формулу для золотосодержащих материалов, изменяются меньше и могут быть приняты постоянными:

1. Плотность золота $\rho_{\text{Au}} = 18000 \text{ кг/м}^3$;
2. Пробность золота 900, в связи с чем массовая доля золота $\beta_{\text{M}} = 0,9 \cdot 10^6 \text{ г/т}$;
3. Коэффициент формы золотин $f_{\text{Au}} = 0,17$;
4. Коэффициент качества работы исполнителей $K_{\text{и}} = 2$.

Тогда, если крупность подставлять в мм, а массу навески в граммах, а массовую долю золота в г/т, то:

$$S_{\text{н}}^2 = k_{\text{и}} f_{\text{Au}} \rho_{\text{Au}} \beta_{\text{M}} \cdot \alpha d_{99}^3 / q_{\text{н}} = 2 \cdot 0,17 \cdot 18000 \cdot 0,9 \cdot 10^6 \alpha d_{99}^3 / q_{\text{н}} = \\ = 5500 \cdot \alpha d_{99}^3 / q_{\text{н}}.$$

Отсюда:

$$S_{\text{н}} = 74,2 \cdot \sqrt{\frac{\alpha d_{99}^3}{q_{\text{н}}}}, \text{ Г/Т}$$

и относительная погрешность неоднородности:

$$P_{\text{н}} = \frac{2S_{\text{н}}}{\alpha} \cdot 100 = 14843 \cdot \sqrt{\frac{d_{99}^3}{\alpha \cdot q_{\text{н}}}}, \% \quad (3.49)$$

По этой рабочей формуле выполнены расчеты погрешностей неоднородности для 18 стандартных образцов.

Представлены основные параметры стандартных образцов, таблица 3.7 продуктов пяти предприятий. С помощью рабочей формулы погрешности неоднородности найдены относительные погрешности всех образцов, помещенные в ту же таблицу 3.7. Представлены протоколы испытаний крупности стандартных образцов с определением d_{99} , внесенные в таблицу 3.7.

На рисунке 3.9. нанесены расчетные значения относительных погрешностей неоднородности. Расчётные значения соответствуют опорной кривой, построенной для $d_{\text{max}}=0,05$ мм. Крупности продуктов разные, поэтому имеют разные отклонения от опорной кривой.

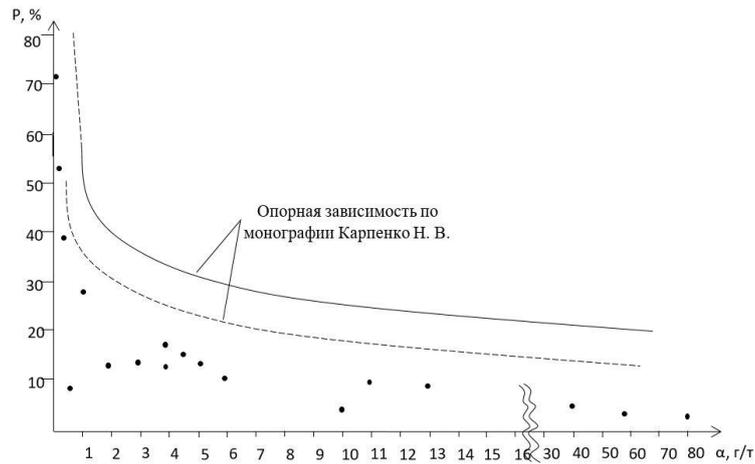


Рисунок 3.9 – Опорная зависимость относительной погрешности

Таблица 3.7 – Исходные данные для расчета относительных погрешностей неоднородности

Номер предприятия	Номер образца	Продукт	Расчётные параметры			Расчетное значение погрешностей неоднородности $P_n, \%$
			Крупность $d_{99}, \text{мм}$	Масса навески $q_n, \text{г}$	Массовая доля $\alpha, \text{г/т}$	
1	1	Au-Ag руда	0,062	50	0,197	73,0
	2	Au-Ag руда	0,063	50	0,259	65,2
	3	Au-Ag руда	0,052	50	0,842	27,1
	4	Au-Ag руда	0,050	50	3,733	12,1
2	5	Cu концентрат	0,028	15	82,570	2,0
	6	Zn концентрат	0,031	25	13,122	4,5
3	7	Au-Ag руда	0,072	50	0,921	42,2
	8	Au-Ag руда	0,071	50	2,111	27,3
	9	Au-Ag руда	0,073	50	4,860	18,8
	10	Au-Ag руда	0,066	50	11,110	10,7
4	11	хвосты	0,061	50	0,834	34,6
	12	питание флотации	0,053	50	2,894	15,0
	13	Zn концентрат	0,024	25	4,199	5,4
	14	Pb концентрат	0,029	25	39,943	2,3
5	15	питание флотации	0,063	50	9,644	9,1
	16	хвосты	0,049	50	6,190	7,8
	17	пвосты цианирования	0,042	50	3,668	8,0
	18	флотоконцентрат	0,013	50	53,000	0,36

Экспериментальная оценка однородности материала навесок выполняется по формуле дисперсионного анализа.

Определение однородности СО выполнялось на навесках разной массы в зависимости от массовой доли золота в них в диапазоне от 50 до 15 г. Экспериментальные оценки однородности стандартных образцов приведены в

таблице 3.8. В таблице в графе S_n поставлено значение $\frac{S_{МВИ}}{3}$, если получена отрицательная дисперсия.

Таблица 3.8 – Результаты определения P_n по ГОСТ 8.531-2002 ГСИ, по размаху и с учетом $P_{МВИ}$

Номер предприятия	Номер СО	Число параллельных анализов	Результаты эксперимента			
			S_n , г/т	P_n , % по ГОСТ	P_n размах, %	P_n размах – $P_{МВИ}$
1	1.	80	$\frac{S_{МВИ}}{3}$	9,1	38,2	37,7
	2.	80	0,0082	6,3	55,8	55,5
	3.	80	$\frac{S_{МВИ}}{3}$	6,8	28,0	27,3
	4.	80	0,0519	2,8	17,4	16,3
2	5.	80	1,47	3,6	4,0	4,0
	6.	80	0,4	6,1	11,9	10,3
3	7.	80	$\frac{S_{МВИ}}{3}$	11,4	24,4	23,6
	8.	80	$\frac{S_{МВИ}}{3}$	4,4	13,0	11,5
	9.	80	0,123	5,1	14,4	13,1
	10.	80	0,07	1,3	11,1	9,3
4	11.	80	0,0021	0,5	9,6	7,5
	12.	80	0,0240	1,6	13,5	12,1
	13.	80	0,1862	8,9	16,8	15,7
	14.	80	0,7740	3,9	10,1	8,1
5	15.	80	$\frac{S_{МВИ}}{3}$	1,1	3,6	3,6
	16.	80	0,1809	5,8	9,8	7,7
	17.	80	0,068	3,7	12,1	10,5
	18.	80	0,319	1,2	3,9	3,9

Приведем полученные по ГОСТ 8.531-2002 результаты на рисунке 3.10. Видим, что полученные результаты явно занижены, а характерная зависимость не проявляется. Это происходит в связи с принципиальными недостатками дубликатного опробования, усугубляемого рекомендациями находить погрешность неоднородности при получении отрицательной дисперсии как одну треть от S .

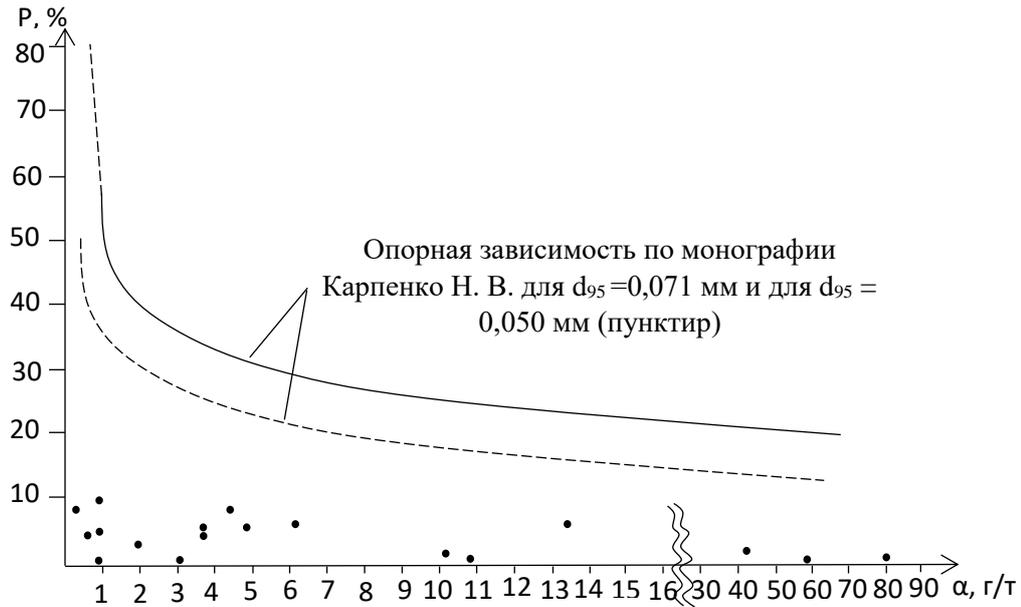


Рисунок 3.10 – Опорная зависимость относительной погрешности пробирного анализа от массовой доли

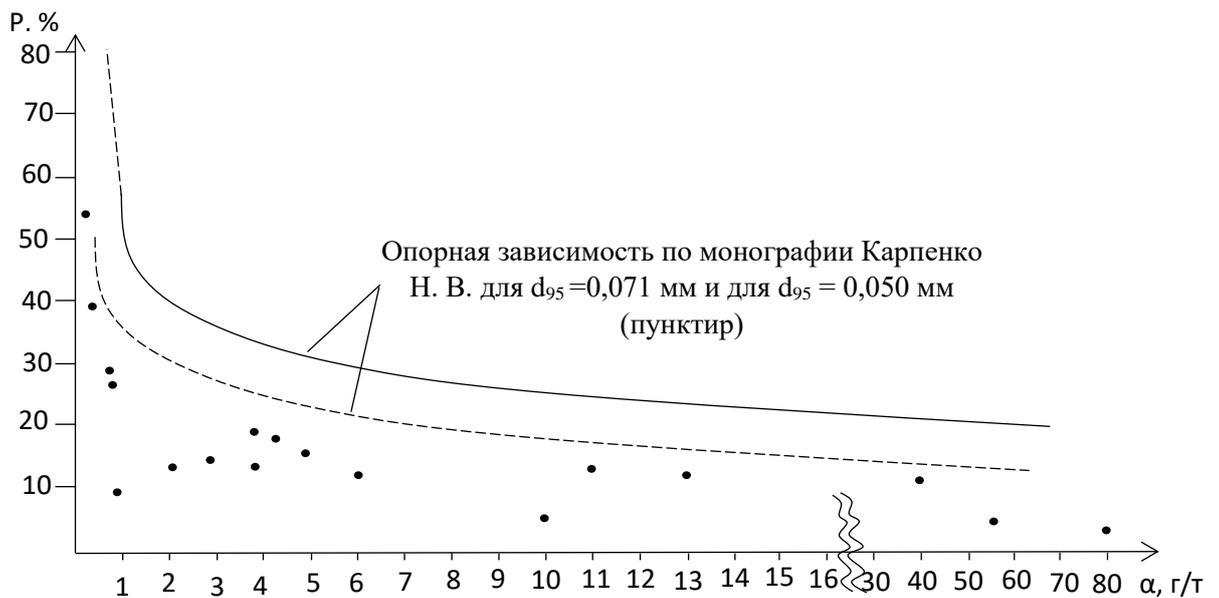


Рисунок 3.11 – Опорная зависимость относительной погрешности пробирного анализа от массовой доли золота и экспериментальные значения по размаху с учетом $P_{\text{МВИ}}$

При выполнении 80 параллельных анализов погрешность неоднородности навесок может быть найдена по размаху. Но по размаху анализов определены относительные погрешности неоднородности навесок, смешанные с погрешностями метода выполнения измерений. Найдем $P_{\text{МВИ}}$ как среднее по

результатам анализа трех богатых продуктов с массовыми долями 39,94 г/т, 53 г/т и 82,52 г/т, $P_{\text{МВИ}}=6\%$.

Тогда погрешности неоднородности, будут (при $P_{\text{разм}} > P_{\text{МВИ}}$):

$$P_H = \sqrt{P_{\text{разм}}^2 - P_{\text{МВИ}}^2}$$

На рисунке 3.11 показаны найденные P_H с учетом $P_{\text{МВИ}}$.

Найденные по размахам с учетом $P_{\text{МВИ}}$ относительные погрешности неоднородности показывают, что они соответствуют опорной зависимости. Ожидать совпадения нельзя, так как экспериментальные погрешности сами определяются с погрешностями. Кроме того, крупность СО различна.

Сравнение расчетного и экспериментального методов оценки однородности материала выполним с помощью таблицы 3.9.

В таблице 3.9 приведены необходимые для расчета данные: α , d_{99} и q_H . Полученные расчетом погрешности по рабочей формуле, нанесены совместно с экспериментальными на рисунок 3.12. По совокупности точек следует, что расчет по размахам и по формуле дают хорошо сходящиеся результаты. Полного совпадения быть не может, так как даже при числе анализов 60-80 дубликатное опробование дает заниженный результат. С переходом к размаху 60-80 анализов возможные занижения экспериментальных значений P_H все же остаются. Все экспериментальные значения P_H для α менее 3 г/т явно занижены. Это значит, что для продуктов с малой массовой долей (менее 3 г/т) 80 параллельных анализов недостаточно. Их количество следует увеличивать, что еще более усугубляет трудоемкость экспериментального метода и преимущество расчетного.

На рисунке 3.12 показано, что опорная зависимость является надёжной основой для определения погрешностей отбора навесок (по стандарту однородности навесок) и позволяет исключить из практики работы со стандартными образцами трудоёмкий дисперсионный анализ.

Но более важным выводом является эффективность расчётного метода определения случайных погрешностей сокращения проб, позволяющего для известных условий построить опорную зависимость, и по известным крупностям

d_{99} , массам навесок и массовым долям находить случайную погрешность навески непосредственно по опорной зависимости.

Таблица 3.9 - Расчетные ($P_{\text{пр}}$) и экспериментальные ($P_{\text{нэ}}$) погрешности неоднородности

Номер предприятия	Номер СО	Крупность d_{99} , мм	Масса навески $q_{\text{н}}$, Г	Массовая доля α , г/т	$P_{\text{пр}}$	$P_{\text{нэ}}$
1	1.	0,062	50	0,197	73,0	37,7
	2.	0,063	50	0,259	65,2	55,5
	3.	0,052	50	0,842	27,1	27,3
	4.	0,050	50	3,733	12,1	16,3
2	5.	0,28	15	82,570	2,0	4,0
	6.	0,031	25	13,122	4,5	10,3
3	7.	0,072	50	0,921	42,2	23,6
	8.	0,071	50	2,111	27,3	11,5
	9.	0,073	50	4,860	18,8	13,1
	10.	0,066	50	11,110	10,7	9,3
4	11.	0,061	50	0,834	34,6	7,5
	12.	0,053	50	2,894	15,0	12,1
	13.	0,024	25	4,199	5,4	15,7
	14.	0,029	25	39,943	2,3	8,1
5	15.	0,063	50	9,644	9,1	3,6
	16.	0,049	50	6,190	7,8	7,7
	17.	0,042	50	3,668	8,0	10,5
	18.	0,013	50	53,000	0,36	3,9

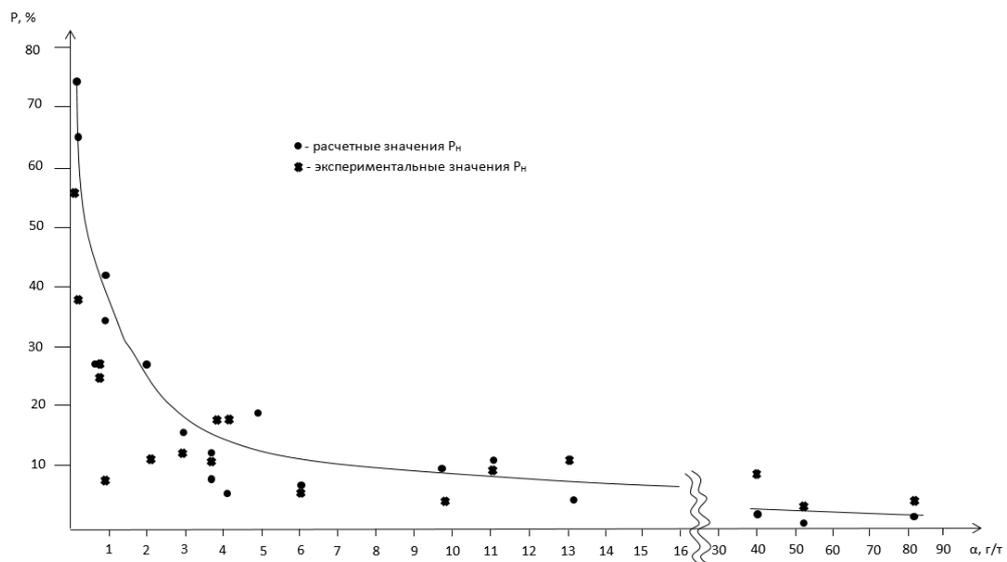


Рисунок 3.12. – Соотношение расчетных и экспериментальных значений $P_{\text{н}}$.

Соотношение расчетных и экспериментальных погрешностей неоднородности показывает, что экспериментально определять граничные (допустимые) значения случайных погрешностей нецелесообразно.

3.4 Выводы

Сравнительный анализ формулы фундаментальной погрешности опробования показал различие эвристического и аналитического подхода к получению формулы ФПО.

Показано, что в эвристической формуле коэффициенты и степени раскрытия зёрен принимаются ориентировочно, кривизна характеристик гранулометрического состава не учитываются, минералогический фактор неопределён. Это приводит к тому, что с момента получения эвристической формулы вводятся различные дополнения её структуры [54-56], т.е. вводятся новые коэффициенты и уточняются старые. В аналитической формуле, используемой в литературе, коэффициенты также используются без их детального обоснования в каждом конкретном случае.

В представленной работе получены обоснованные значения коэффициентов, степени раскрытия зёрен и исключен минералогический фактор путём введения дисперсии покускового опробования. В итоге расчёты фундаментальной погрешности опробования становятся обоснованными.

1. Эвристическая и аналитическая формулы расчёта случайной погрешности сокращения проб, используемые в зарубежной и отечественной практике совершенствования схем подготовки структурно идентичны. Различия связаны с эвристическим, либо аналитическим определением коэффициентов формул и степенью обоснованности эмпирически определяемых коэффициентов формы, вида вкраплённости и влияния сегрегации на результаты расчёта.

2. Обоснованы коэффициенты формулы фундаментальной погрешности опробования, учитывающие особенности опробуемого продукта и технологии работы с пробой.

- Учёт гранулометрического состава в формуле фундаментальной погрешности опробования состоит в расчёте коэффициента k_d , учитывающего кривизну кумулятивной характеристики. Коэффициент узости класса крупности получен в виде функции от минимального значения крупности, учитываемого в расчёте.

- Коэффициент формы, согласующий реальный объём частицы с кубической может быть получен только экспериментально, так как его теоретическое значение как отношение объёма сферической частицы к кубической при равных величинах диаметра шара и ребра куба, вошедшие в международный стандарт, далеки от экспериментально получаемых величин. Для руд, не содержащих ковких включений, эта величина составляет 0,32-0,33, доходя до 0,40, а для продуктов, содержащих ковкие включения 0,13-0,17, доходя до 0,20.

- Минералогический фактор понятие неопределённое. При массовой доле минерала, приближающейся к нулю, минералогический фактор стремится к бесконечности. Для фундаментального понятия «покусковое опробование» используется аналитически выводимая покусковая дисперсия, зависящая только от плотностей минерала и породы и массовых долей компонента в минерале и породе.

- Фактор раскрытия в эвристической формуле предопределяется крупностью минерала, при котором он полностью раскрыт, но раскрытие зёрен минерала происходит постепенно по мере уменьшения крупности и связывать крупность «полного» раскрытия с размером кусков измельчённого материала нельзя. Полное раскрытие наступает при крупности пробы, приближающейся к нулю. Для оценки раскрытия следует принимать в расчёт крупность зёрен полезного минерала и структуру руды.

- Коэффициент исполнителя (качества перемешивания материала) находится в диапазоне 1,3-2,0 для условий повторяемости и более 2,0 для условий воспроизводимости. Определять его величину следует с использованием маркеров,

при этом погрешность метода измерений может быть принята равной нулю, что позволяет избежать ошибок, связанных с применением дисперсионного анализа.

3. Экспериментальный метод позволяет получить результат, совпадающий с опорной зависимостью, только в случае выполнения сотен параллельных опытов (опробований). При изменении условий опробования эксперименты необходимо повторять.

4. Расчётный метод определения фундаментальной погрешности опробования позволяет получить результат, соответствующий опорной зависимости, непосредственно после измерения входящих в формулу величин, прежде всего крупности, массы и массовой доли.

ГЛАВА 4 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОРМУЛЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ В ПРАКТИКЕ РАБОТЫ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

4.1. Расчётный метод определения погрешности схем подготовки проб

4.1.1. Расчётная формула относительной случайной погрешности схемы подготовки проб

Опробование руд и продуктов обогащения является обязательной технологической операцией, позволяющей контролировать качество поступающего сырья и выпускаемых концентратов, а также рассчитывать показатели работы обогатительных фабрик [55]. Отбираемые пробы обычно имеют такие массы и крупности кусков, которые не позволяют их анализировать без соответствующей подготовки. Так как расчет или экспериментальное определение погрешностей операций подготовки не выполняют, схемы подготовки проб могут быть не оптимальными по принятым параметрам, а погрешность подготовки проб неприемлемо большой. Экспериментальный подход дает весьма приблизительные результаты [56, 57]. Использование стандартных образцов позволяет оценить только качество собственно анализа, но не результаты опробования в целом [53, 58, 60, 61].

В настоящее время массы в схеме подготовки проб определяют в зависимости от коэффициентов вариации массовой доли в продукте, от которого отбирается проба. Этот продукт (руда, концентраты или хвосты) характеризуются двумя видами неоднородности:

1. Покусковая неоднородность, связанная с различием по массовой доле отдельных кусков.

2. Объемная неоднородность, связанная с локализацией кусков с разной массовой долей в отдельных объемах опробуемого массива.

В соответствии с ГОСТ 14180-80 коэффициент вариации как величину, характеризующую неоднородность, определяют на реальных партиях руды, концентрата или хвостов, которые не могут быть тщательно перемешаны. Расчет по коэффициентам вариации, соответствующим неоднородности опробуемых продуктов, приводит к ошибочным решениям. В лабораторных условиях неоднородность проб характеризует покусковая неоднородность, зависящая от различия по массовой доле отдельных кусков.

Имеется зарубежный опыт стандартизации опробования и, в частности, стандартизации подготовки проб. Обобщающим является «горизонтальный стандарт» по представительному опробованию DS 3077:2013 Representative sampling- Horizontal standard, развивающий общие международные стандарты ISO 11648-1 and 2, Statistical aspects of sampling from bulk materials-Part 1: General Principles, Part 2: Sampling of particular materials [47, 48]. В DS 3077:2013 указаны как отдельные: стандарты по отбору проб, стандарты по подготовке проб и стандарты по анализу. Отечественные стандарты обычно объединяют отбор и подготовку проб, и с момента их принятия не перерабатывались.

Соответствующим отечественному стандарту ГОСТ 14180-80 является международный стандарт ISO 12743:2018. Copper, lead, zinc and nickel concentrates- Sampling procedures for determination of metal and moisture content [49] и дополняющие его стандарты по экспериментальным методам определения погрешностей ISO 12744:2006 (E). Copper, lead, zinc and nickel concentrates- Experimental methods for checking the precision of sampling. ISO 13292:2006 (E). Copper, lead, zinc and nickel concentrates- Experimental methods for checking the bias of sampling [50, 51].

Основой как отечественных, так и международных стандартов является экспериментальное определение погрешностей дубликатным опробованием, недостатки которого отражены в работе [59]. Но в международных стандартах уже введены формулы расчета погрешностей сокращения на основе так называемой

фундаментальной погрешности, что еще предстоит сделать при подготовке новых отечественных стандартов на опробование.

Теория опробования позволяет рассчитывать параметры схем подготовки проб и на этой основе разрабатывать их [4, 6, 60, 61].

Различие отдельных кусков материала в пробе описывается покусковой дисперсией S_K^2 . Для раскрытых продуктов с массовой долей $\alpha < 0,1\beta_M$ (β_M – массовая доля компонента в чистом минерале) покусковая дисперсия равна [6]:

$$S_K^2 = \frac{\rho_M}{\rho_{\Pi}} \alpha \beta_M, \quad (4.1)$$

где ρ_M и ρ_{Π} – плотности минерала, содержащего ценный компонент, и породы.

Покусковой коэффициент вариации:

$$V_K = \frac{S_K}{\alpha} \cdot 100 = \sqrt{\frac{\rho_M \cdot \beta_M}{\rho_{\Pi} \cdot \alpha}} \cdot 100, \quad \%, \quad (4.2)$$

где n – число кусков в сокращенной пробе.

Относительная погрешность одной операции сокращения будет равна:

$$P^2 = \frac{4V_K^2}{n}, \quad (4.3)$$

А погрешность схемы подготовки, состоящей из l операций сокращения:

$$P_{\text{сх}}^2 = \sum_{j=1}^l P_j^2. \quad (4.4)$$

Покусковая дисперсия при наличии сростков находится с учетом крупности кусков d и крупности зерен ценного минерала d_3 :

$$S_{K_{\text{ср}}}^2 = S_K^2 \cdot \left(\frac{d_3}{d}\right)^{3-b}, \quad (4.5)$$

где d – размер кусков пробы; d_3 – размер зерен полезного минерала; b – коэффициент, учитывающий вкрапленность зерен полезного минерала в кусках пробы. Экспериментально величину b степени при размере кусков руды в формуле минимальной массы пробы оценивал Краснов Д. А. [62], и получал для руд цветных металлов значения меньше двух. Экспериментальное определение этой же величины по методике Каллистова П.Л. описал Крылов Г.В. [63], получивший для жильных руд $b=1,5$.

Покусковой коэффициент вариации для сростков:

$$V_{\text{кр}} = V_k \cdot \left(\frac{d_3}{d}\right)^{3-b}. \quad (4.6)$$

Так как в общем случае начальная крупность пробы может быть больше d_3 , то в формуле погрешности схемы будут две группы слагаемых:

$$P_{\text{сх}}^2 = \sum_{j=1}^t P_{\text{кр}j}^2 + \sum_{j=t+1}^{\ell} P_{\text{к}j}^2. \quad (4.7)$$

Преобразуем формулу (4.7) с учетом формул (4.2), (4.3), (4.5) и (4.6):

$$P_{\text{сх}}^2 = \sum_{j=1}^t \frac{4V_{\text{кр}j}^2}{n_j} + \sum_{j=t+1}^{\ell} \frac{4V_{\text{к}j}^2}{n_j} = K_c \cdot \left[\sum_{j=1}^t \frac{d_j^b}{q_j} + \sum_{j=t+1}^{\ell} \frac{d_j^3}{q_j \cdot d_3^{3-b}} \right], \% ; \quad (4.8)$$

$$K_c = \frac{K_u \cdot f \cdot \rho_M \cdot \beta_M \cdot d_3^{3-b} \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{\alpha}. \quad (4.9)$$

В величину K_c включены все постоянные для рассматриваемой схемы величины. Размеры кусков руды и зерен минерала следует подставлять в миллиметрах.

4.1.2. Методология расчёта и совершенствования схем подготовки проб

Методологию предлагаемых решений покажем на схеме подготовки пробы медной руды. Пусть составлена схема (рисунок 4.1), на которой указаны крупности кусков и массы проб. Для медной руды $K_u = 2$; $f = 0,4$; $\rho_M = 4100$ кг/м³; $b = 1,5$; $\beta_M = 34,6$ %; $d_3 = 1$ мм; $\alpha = 1,3$ %. Находим K_c по формуле (4.9):

$$K_c = \frac{2 \cdot 0,4 \cdot 4100 \cdot 34,6 \cdot 1^{1,5} \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{1,3} = 0,873.$$

Относительная случайная погрешность схемы подготовки проб по формуле (4.8):

$$\begin{aligned} P_{\text{сх}}^2 &= 0,873 \cdot \left[\left(\frac{20^{1,5}}{60} + \frac{10^{1,5}}{15} + \frac{3^{1,5}}{1,4} \right) + \left(\frac{0,5^3}{0,1 \cdot 1^{1,5}} + \frac{0,1^3}{0,001 \cdot 1^{1,5}} \right) \right] = \\ &= 0,873 \cdot [(1,5 + 2,1 + 3,7) + (1,25 + 1,0)] = 8,34 \%^2; \\ P_{\text{сх}} &= 2,89 \%. \end{aligned}$$

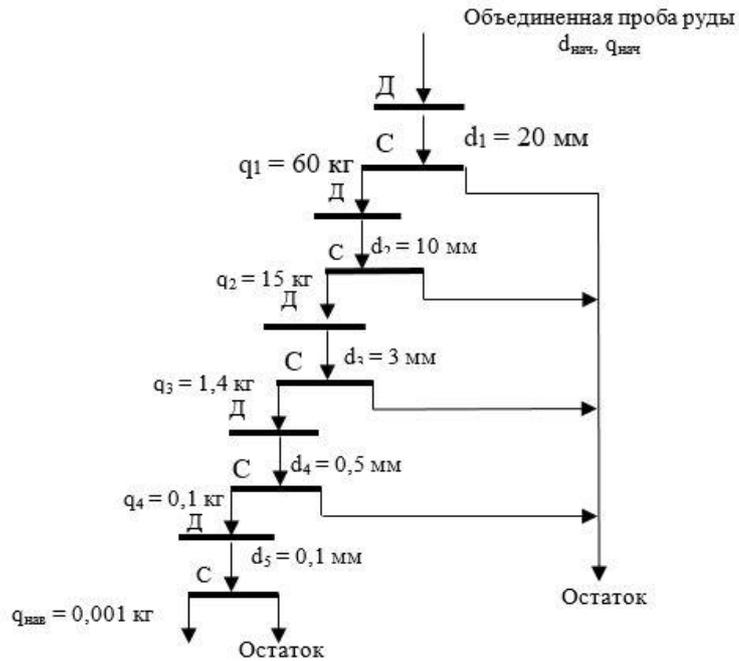


Рисунок 4.1 - Схема подготовки пробы медной руды.
 Д – операция дробления или измельчения; С – операция сокращения.

Можно видеть, что для рассчитанной схемы наибольший вклад в погрешность вносят вторая и третья стадии подготовки. Для уменьшения этого вклада изменим крупность пробы на второй стадии с 10 мм до 6 мм, а на третьей с 3 мм до 1,5 мм, оставив массы сокращенных проб прежними. Тогда

$$P_{сх}^2 = 0,873 \cdot \left[\left(\frac{20^{1,5}}{60} + \frac{6^{1,5}}{15} + \frac{1,5^{1,5}}{1,4} \right) + \left(\frac{0,5^3}{0,1 \cdot 1^{1,5}} + \frac{0,1^3}{0,001 \cdot 1^{1,5}} \right) \right] = 5,26 \%^2.$$

Случайная погрешность существенно снизилась и составила $P_{сх} = 2,3 \%$

Расчет и анализ схем с использованием формул на основе покусковых коэффициентов вариации позволяет принимать обоснованные решения по совершенствованию схем подготовки проб.

Ярким примером является необоснованность изменений в стандарте ГОСТ 14180-80 в схеме подготовки проб. В редакции 1995 года в стандарте крупность материала навески для анализа была указана 0,08 мм вместо прежних 0,1 мм. Расчетом получено, что относительная случайная погрешность схемы подготовки проб до крупности 0,1 мм составила 2,89 %. Если бы аналитическая проба массой 0,1 кг была измельчена не до 0,1 мм, а до 0,08 мм, то погрешность

схемы составила бы $P_{сх} = 2,81 \%$, т. е. изменилась бы не существенно. Если же необходимо истирать материал пробы до 0,08 мм или даже до 0,02 мм, в частности для рентгенофлюоресцентного анализа, то для этого можно истереть только материал навески, т. е. 1 грамм.

Как видим, расчет схемы подготовки должен быть основан на покусковом коэффициенте вариации. В связи с этим п. 5.3 ГОСТ 14180-80 должен быть полностью переработан, а таблица 4 стандарта исключена из него. Вместо таблицы, основанной на коэффициенте вариации массовой доли в руде, следует составить таблицу по формуле (4.10):

$$q = \frac{K_c}{P_{доп}^2} \cdot d^b, \quad (4.10)$$

где $P_{доп}$ – допустимая относительная погрешность операции сокращения, %; K_c – коэффициент, найденный по формуле (4.9); d – максимальный (d_{95}) размер кусков сокращаемой пробы, мм.

Методика определения параметров схем состоит из следующих этапов:

1. Составляется схема подготовки пробы с учетом возможностей оборудования.
2. Рассчитывается погрешность подготовки пробы по формуле (4.8).
3. Изменяя параметры схемы (число стадий, крупности и массы пробы) в технологически допустимых пределах находят сочетание параметров, обеспечивающее наименьшую погрешность.

4. 1.3. Расчёт и совершенствование схем подготовки проб

4.1.3.1 Оловянная руда

Отбор проб кусковых продуктов на обогатительных фабриках приводит к получению начальных проб большой массы. Так при отборе проб руды подземной добычи на медно-цинковых фабриках получают пробы начальной массы 480 кг, а на оловянных фабриках 1280 кг. Это связано с требованием к пробоотбирателям,

которые должны иметь ширину ковша более трех размеров максимальных (d_{95}) кусков руды, а также с отбором требуемого количества точечных проб. Начальные пробы от кусковых продуктов требуют подготовки до крупности и массы, пригодной для анализа. В связи с большой по сравнению с необходимой для анализа крупностью схемы подготовки проб оказываются многостадийными. В этих схемах крупность пробы и массы, до которых сокращают пробы на каждой стадии, назначают ориентировочно, исходя из технологических возможностей дробильно-измельчительных лабораторных аппаратов.

Подготовка проб необходима не только при оперативном и товарном опробовании крупнокусковых руд [64], но и при использовании на предприятиях высокопроизводительных анализаторов массовой доли [65], как для руд цветных металлов [66], так и на железообогатительных [67] и золотообогатительных фабриках [61]. Подготовка проб необходима при всех вариантах опробования в процессе исследований [68], как непосредственно на обогатительных фабриках [69], так и в лабораториях [70].

К подготовке проб относится и технологическая операция, выполняемая обычно аналитиками, отбор навески непосредственно используемой для анализа при любом виде анализа, независимо от вида используемой аппаратуры [71,72].

Для рассчитываемой схемы подготовки пробы K_c является постоянный величиной и имеет размерность, дающую при расчёте по формуле (4.8) относительную случайную погрешность в процентах.

Слагаемые в скобках в формуле (4.8) дают информацию о вкладе каждой стадии схемы подготовки пробы в итоговую погрешность. Меняя массы сокращаемых проб и крупности на отдельных стадиях можно выполнить оптимизацию схемы подготовки.

Для подготовки начальной пробы массой 1280 кг при отборе проб от материала крупностью 80 мм составлена пятистадийная схема подготовки пробы, рис. 4.2а, соответствующая типовой схеме по ГОСТ 14180-80.

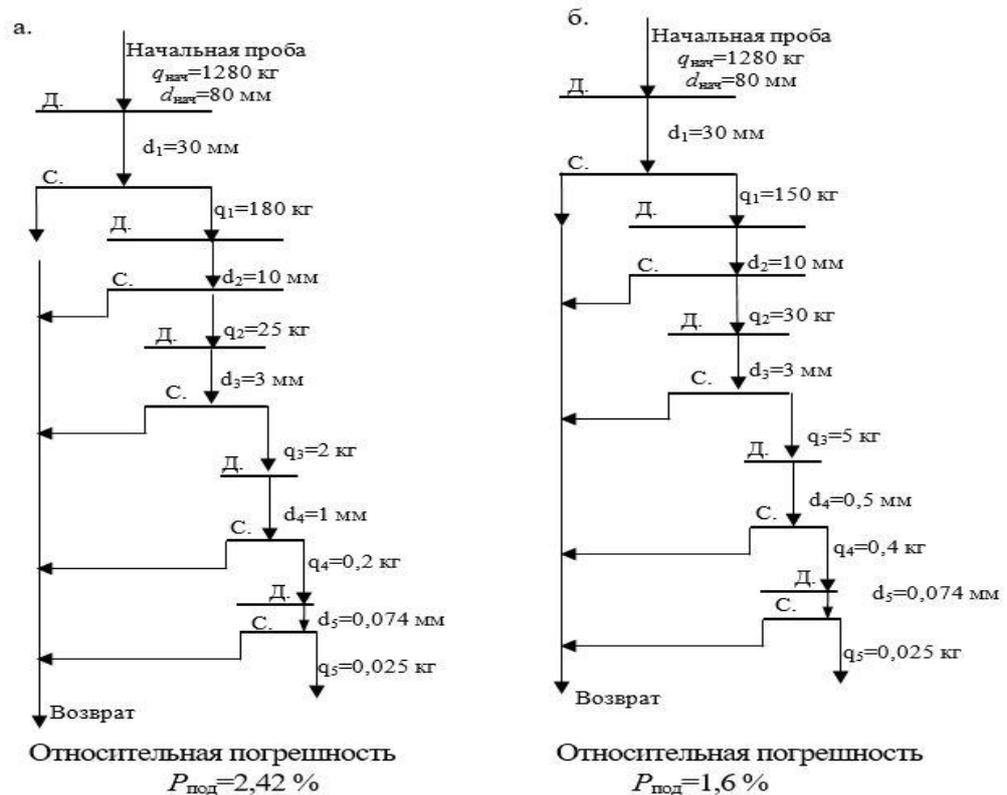


Рисунок 4.2 – Запроектированная (а) и оптимизированная (б) схема подготовки пробы крупностью 80 мм

Д – операция дробления или измельчения, С – сокращение пробы.

Для определения K_c схемы установлены величины: минерал касситерит, плотность $\rho_M=7000$ кг/м³, массовая доля олова в касситерите 78,8 %, а в руде 0,67 %, размер зёрен касситерита $d_3=0,2$ мм:

$$K_c = \frac{2 \cdot 0,4 \cdot 7000 \cdot 78,8 \cdot 0,2^{3-1,5} \cdot 10^{-5}}{0,67} = 0,59.$$

Относительная случайная погрешность запланированной схемы подготовки пробы по формуле (4.8):

$$P_{сх}^2 = 0,59 \left(\frac{30^{1,5}}{180} + \frac{10^{1,5}}{25} + \frac{3^{1,5}}{2} + \frac{1^{1,5}}{0,2} + \frac{0,074^3}{0,025 \cdot 0,2^{3-1,5}} \right) =$$

$$= 0,59(0,913 + 1,265 + 2,598 + 5,0 + 0,160) = 5,862\%^2.;$$

$$P_{сх}=2,42\%.$$

Расчёт по формуле (4.8) позволяет определить (слагаемые в скобках) слабые места схемы. В первую очередь – неудачно запланирована четвёртая стадия, дающая слагаемое, равное 5,0, и третья стадия, дающая слагаемое 2,598.

Предложим такие изменения схемы: в первой стадии сократим пробу до 150 кг, во второй стадии пробу сократим до 30 кг, в третьей стадии сократим пробу до 4 кг, в четвертой стадии будем дробить пробу до 0,5 мм и сокращать её до 0,4 кг. Остальные величины в схеме оставим без изменений, тогда:

$$P_{сх}^2 = 0,59 \left(\frac{30^{1,5}}{150} + \frac{10^{1,5}}{30} + \frac{3^{1,5}}{5} + \frac{0,5^{1,5}}{0,4} + \frac{0,074^3}{0,025 \cdot 0,2^{3-1,5}} \right) =$$

$$= 0,59(1,095 + 1,054 + 0,987 + 0,884 + 0,181) = 2,479 \%^2;$$

$$P_{сх} = 1,6 \%$$

Это значит, что получена новая схема, рисунке 4.2б, подготовки пробы с относительной случайной погрешностью почти в два раза меньше, чем запроектированная.

Другая схема подготовки пробы запроектирована для руды крупностью 10 мм (рисунок 4.3а). Схема содержит 3 стадии. Так как руда та же самая $K_c=0,59$. Начальная масса пробы 20 кг.

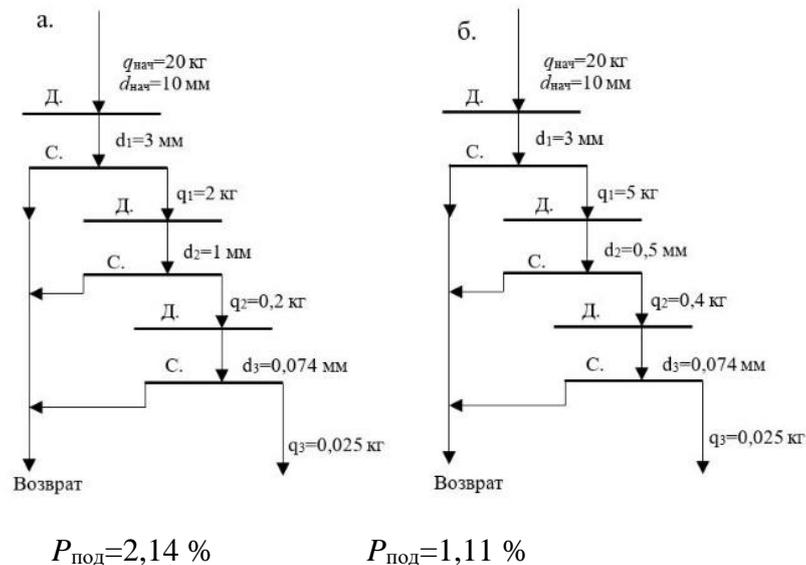


Рисунок - 4.3 Запроектированная (а) и оптимизированная (б) схемы подготовки пробы крупностью 10 мм

Найдём относительную случайную погрешность запроектированной схемы.

$$P_{сх}^2 = 0,59 \left(\frac{3^{1,5}}{2} + \frac{1^{1,5}}{0,2} + \frac{0,074^3}{0,025 \cdot 0,2^{3-1,5}} \right) =$$

$$= 0,59(2,598 + 5,0 + 0,181) = 4,59 \%^2;$$

$$P_{сх} = 2,14 \%$$

По большому различию слагаемых в скобках очевидно, что схема не оптимальна.

Предложим на первой стадии сокращать пробу до 5 кг, на второй стадии дробить её до 0,5 мм и сокращать до 0,4 кг, тогда:

$$P_{\text{сх}}^2 = 0,59 \left(\frac{3^{1,5}}{5} + \frac{0,5^{1,5}}{0,4} + \frac{0,074^3}{0,025 \cdot 0,2^{3-1,5}} \right) =$$

$$= 0,59(1,039 + 0,884 + 0,181) = 1,241 \%^2;$$

$$P_{\text{сх}} = 1,11 \%$$

В итоге получена схема (рисунок 4.3б), позволяющая подготовить пробу к анализу с погрешностью в два раза меньше, чем у запроектированной.

Схемы подготовки проб составляются на каждой обогатительной фабрике индивидуально, руководствуясь рекомендованной схемой ГОСТ 14180-80 и учитывая возможности дробления и сокращения проб на существующем оборудовании. Такой подход не приводит к наилучшим схемам подготовки.

Для получения схем, близких к оптимальным, необходимо рассчитывать по изложенным формулам относительную случайную погрешность запланированной схемы, после чего, используя результаты расчёта по стадиям подготовки, изменить параметры схемы подготовки таким образом, чтобы все стадии подготовки вносили в случайную погрешность одинаковый вклад. Изменения следует вносить не выходя для имеющегося оборудования за пределы возможных степеней дробления и сокращения проб.

Если все слагаемые в формуле (4.8) будут одинаковыми, схема будет оптимальной, т.е. её использование будет приводить к наименьшей относительной случайной погрешности.

Применение рекомендаций ГОСТ 14180-80 по расчёту масс сокращённых проб по формуле Ричардса-Чечотта такую возможность исключает, и на фабриках используют разработанные без расчётов схемы подготовки проб.

Так как при анализе проб отбор навески для анализа является дополнительной операцией схемы подготовки проб, включение в расчёт схемы операции отбора навески позволит обнаружить дополнительные резервы снижения случайной погрешности опробования в целом.

4.1.3.2. Никелевая руда

На Талнахской обогатительной фабрике функционирует система опробования руды крупностью -100 мм. Особенностью системы является дробление пробы и ее измельчение непосредственно после отбора точечной пробы массой 40 кг. Число точечных проб за сутки 180. Подготовка пробы к анализу проводится по схеме, рисунок 4.4.

Относительная случайная погрешность подготовки пробы на никель, при $K_c = 0,41$.

$$P_{cx}^2 = K_c \cdot \left[\frac{d_1^3}{q_1 d_3^{3-1,5}} + \frac{d_2^3}{q_{нав} \cdot d_3^{3-1,5}} \right] = 0,41 \cdot \left[\frac{0,7^3}{0,08 \cdot 0,8^{1,5}} + \frac{0,08^3}{0,001 \cdot 0,8^{1,5}} \right] = 2,75 \%^2.$$

Погрешность подготовки пробы $P_{cx}=1,66 \%$.

Основная погрешность при подготовке пробы предопределяется очень большой степенью сокращения измельченной до 0,7 мм начальной пробы. Рекомендовано получаемую пробу массой 0,25 кг доводить до крупности 0,4 мм, после чего отбирать массу 0,08 кг, (операция показана на рисунке 4.4 пунктиром). Тогда относительная случайная погрешность будет равна $P_{cx}=1,24 \%$.

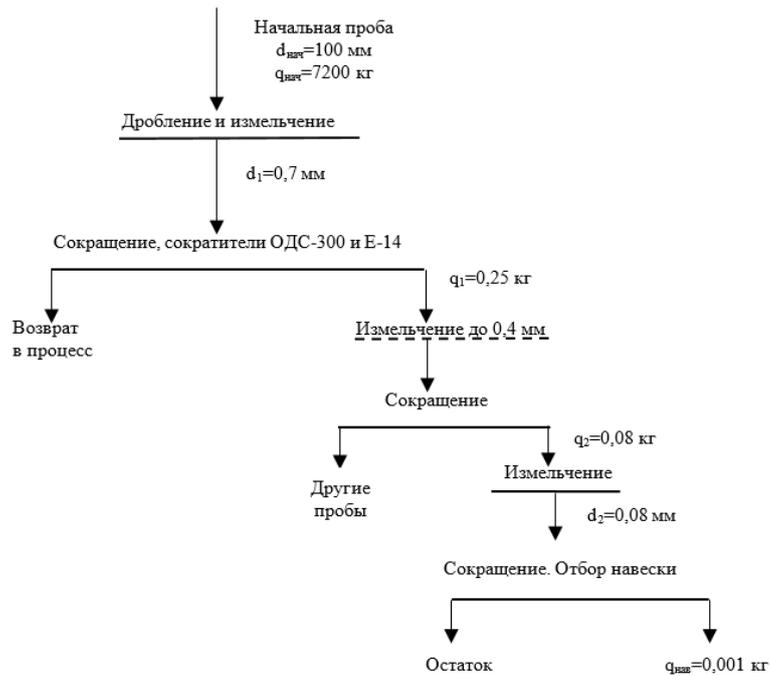


Рисунок - 4.4 Схема подготовки пробы руды на Талнахской обогатительной фабрике.

4.1.3.3. Золотосодержащая руда

Другие выводы получаем для фабрики, обогащающей золотосодержащую руду. На рисунке 4.5. представлена схема подготовки пробы хвостов такой фабрики. Для золотосодержащих продуктов $K_n = 2$; $f = 0,17$; $\rho_M = 18000$ кг/м³; $b = 0$; $\beta_M = 10^6$ г/т; $d_3 = 0,1$ мм; $\alpha = 0,2$ г/т, тогда:

$$K_c = \frac{2 \cdot 0,17 \cdot 18000 \cdot 10^6 \cdot 0,1^{3-0} \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{0,2} = 306.$$

$$P_{сх}^2 = 306 \cdot \left[\frac{0,3^0}{1,8} + \frac{0,071^3}{0,05 \cdot 0,1^3} \right] = 306 \cdot [0,55 + 7,16] = 2358,7 \%^2.$$

$$P_{сх} = 48,6 \%$$

В этой схеме подготовки пробы основную погрешность вносит отбор навески на пробирный анализ массой 0,05 кг, что является заданной величиной. Но измельчение 1,8 кг до крупности 0,071 мм трудоемкая операция и можно уменьшить массу измельчаемой пробы до 0,6 кг. Погрешность подготовки пробы повысится до 52 %, но трудоемкость подготовки существенно снизится. Напомним,

что допустимая относительная погрешность анализа золотосодержащих навесок пробирным методом с массовой долей золота 0,2 г/т равна 46,7 %.

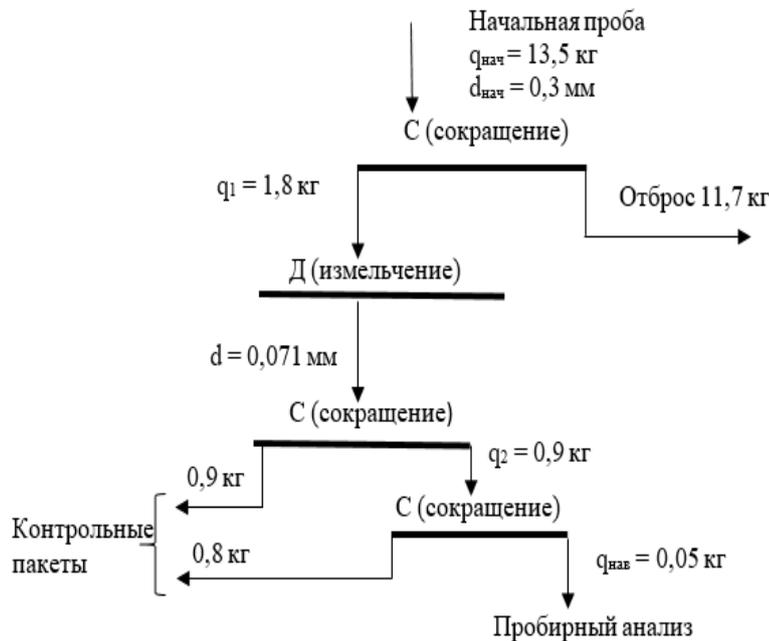


Рисунок 4.5 – Схема подготовки пробы золотосодержащих хвостов

4.2. Расчёт и совершенствование технологии опробования на обогатительных фабриках

Опробование руды и продуктов обогащения на обогатительных фабриках выполняется постоянно. По результатам опробования вводят необходимые изменения режимов обогащения, рассчитывают показатели, технологические и товарные балансы.

Технология опробования включает в себя ряд отдельных технологических операций: отбор точечных проб, формирование объединенной пробы, многостадийную подготовку пробы и анализ. Каждая из этих операций выполняется по методикам, разработанным на основе стандартов с учетом конкретных условий отбора проб, их подготовки и анализа. Результат реализуемой технологии опробования содержит случайную погрешность. С использованием случайной погрешности выполняются управляющие воздействия при оперативном

опробовании, определяется наличие систематической погрешности, оценивается значимость расхождений результатов обогащения при испытаниях режимов, определяется качество расчетов технологических балансов и допустимая невязка товарного баланса.

Обычно расчет случайной погрешности опробования не выполняется, а предлагается определять случайную погрешность экспериментально. Экспериментальная методика определения случайных погрешностей трудоемка, и выполняется редко.

Требования к качеству опробования различны в зависимости от того с какой целью они получены, а также в зависимости от ценности полезного компонента. Наиболее высокие требования предъявляются во взаимоотношениях потребителей с поставщиками - обогатительными фабриками. Так в договоре на поставку медного концентрата указано, что допустимое расхождение в анализах партий равно 0,8 %. Это значит, что при отправке партии, как и при ее получении, допустимое отклонение равно 0,57 % (меньше в $\sqrt{2}$). И технология опробования (отбора проб, подготовки их и анализа) должна это обеспечить. Значение случайной погрешности необходимо при выявлении систематической погрешности. Это может быть связано с разрешением спора между поставщиком и потребителем. Это может быть связано с оценкой испытаний новых режимов или нового оборудования.

Случайная погрешность опробования в соответствии с технологической схемой, включающей последовательно выполняемые операции отбора, подготовки и анализа проб, определяется по формуле:

$$S_{\bar{\alpha}}^2 = S_{\text{от}}^2 + S_{\text{под}}^2 + S_{\text{ан}}^2, \quad (4.11)$$

где $S_{\bar{\alpha}}$, $S_{\text{от}}$, $S_{\text{под}}$ и $S_{\text{ан}}$ – случайные среднеквадратичные погрешности результата опробования, отбора, подготовки и анализа проб.

Результатом опробования является средняя массовая доля $\bar{\alpha}$ определяемого компонента для опробуемого массива, если он неподвижен, или для контрольного

периода, если опробуется поток материала на конвейере или в трубопроводе. Поэтому у $S_{\bar{\alpha}}$ поставлен индекс среднего – черта над $\bar{\alpha}$.

Так как обычно анализируется объединенная проба, полученная отбором N_m точечных проб, то формулу (4.11) следует представить так:

$$S_{\bar{\alpha}}^2 = \frac{S_{от}^2}{N_m} + \frac{S_{под}^2}{N_{об}} + \frac{S_{ан}^2}{n}. \quad (4.12)$$

$S_{под}^2$ делится на $N_{об}$, если за контрольный период накапливается проба для анализа. Например, за 2 часа отбирается 8 точечных проб, которые подготавливаются к анализу, и на анализ направляется накопленная за смену проба. В 12 часовой смене будет подготовлено 6 проб. Тогда $N_m = 8 \cdot 6 = 48$, $N_{об} = 6$, n – число усредняемых результатов анализа.

Полная формула случайной погрешности:

$$S_{\bar{\alpha}}^2 = \frac{S_m^2}{N_m} + \frac{K_u}{N_{об}} \cdot \sum_{j=1}^k \cdot k_d f S_{kj}^2 \cdot \rho(d_j)^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{j\text{кон}}} - \frac{1}{q_{j\text{нач}}} \right) + \frac{1}{n} \cdot \left[k_d f S_{кнав}^2 \cdot \rho(d_{нав})^3 \cdot \left(\frac{1}{q_{нав}} - \frac{1}{q_{пак}} \right) + \frac{1}{n_m} S_M^2 \right], \quad (4.13)$$

где S_m^2 – дисперсия точечных проб для рассчитываемого контрольного периода; N_m – число точечных проб, отбираемых в течение контрольного периода; K_u – коэффициент качества работы исполнителя при подготовке проб, $K_u = 2$; $N_{об}$ – число объединенных на контрольном периоде проб, подвергающихся подготовке к анализу; k – число стадий подготовки проб; k_d – коэффициент, учитывающий гранулометрический состав пробы. Для равномерного распределения $k_d = 0,25$; f – коэффициент формы зерен. Для рудных минералов $f = 0,4$, для золота и других ковких компонентов $f = 0,2$. S_{kj}^2 – покусковая дисперсия на j -ой стадии сокращения пробы; ρ – плотность пробы, кг/м³; d_j – крупность материала пробы на j -ой стадии сокращения; q_j – масса пробы на j -ой стадии сокращения, кг; n – число анализируемых навесок; n_m – число измерений массовой доли на одной навеске; S_M^2 – случайная погрешность (дисперсия) метода анализа (метода выполнения измерений); $q_{нав}$ и $q_{пак}$ – масса навески, направляемой на анализ, и масса подготовленной к анализу пробы в пакете.

Расчет по полной формуле (4.13) позволяет получить среднеквадратичную погрешность результата опробования, но в связи с необходимостью подсчета покусковой дисперсии на каждой стадии сокращения проб расчет становится громоздким.

Для получения расчетной формулы следует найти коэффициент схемы подготовки K_n , объединяющий повторяющиеся при расчетах величины.

Для руд, хвостов и других бедных по массовой доле продуктов:

$$K_n = \frac{K_u \cdot k_{df} \cdot \rho_m \cdot \beta_m \cdot 10^{-5}}{\alpha}. \quad (4.14)$$

Для концентратов и других богатых по массовой доле продуктов:

$$K_n = \frac{K_u k_{df} \rho_m \cdot (\beta_m - \alpha) \left[1 - \frac{\alpha}{\beta_m} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_m} \right) \right]^2 \cdot 10^{-5}}{\alpha}, \quad (4.15)$$

где ρ_n и ρ_m - плотности породы и минерала; β_m - массовая доля компонента в минерале.

Удобно также перейти к расчету относительной случайной погрешности, исключив промежуточные преобразования, по одной конечной формуле:

$$P_{\alpha}^2 = \frac{4V_m^2}{N_m} + \frac{K_n}{N_{об}} \left[\sum_{j=1}^l d_j^b d_3^{3-b} \left(\frac{1}{q_{j \text{ кон}}} - \frac{1}{q_{j \text{ нач}}} \right) + \sum_{j=l+1}^k d_j^3 \left(\frac{1}{q_{j \text{ кон}}} - \frac{1}{q_{j \text{ нач}}} \right) \right] + \frac{1}{n} \left[K_n d_{нав}^3 \left(\frac{1}{q_{нав}} - \frac{1}{q_{пак}} \right) + \frac{P_m^2}{n_m} \right]. \quad (4.16)$$

В этой формуле размеры крупности d и d_3 подставляются в миллиметрах, а массы в килограммах. Коэффициент вариации V_T и погрешность метода анализа P_m подставляются в процентах.

Так как конечные массы при сокращении в несколько раз меньше начальных, а n_m равен единице, формулу (4.16) можно представить в виде рабочей расчетной формулы:

$$P_{\alpha}^2 = \frac{4V_m^2}{N_m} + \frac{K_n}{N_{об}} \left(\sum_{j=1}^l \frac{d_j^b d_3^{3-b}}{q_j} + \sum_{j=l+1}^k \frac{d_j^3}{q_i} \right) + \frac{1}{n} \left(\frac{K_n d_{нав}^3}{q_{нав}} + P_m^2 \right). \quad (4.17)$$

Расчет операций сокращения выполняется от 1 до l для сrostков ($d_j > d_3$) и от l до k ($d_j \leq d_3$) для раскрытого материала.

В формулах d_3 – крупность зерен минерала $d_{95,3}$, а b – показатель вкрапленности [2]. Для неравномерно вкрапленных руд $b=1,5$.

В формулах (4.16) и (4.17) используются величины, которые следует предварительно определить для рассчитываемой точки опробования.

Таким образом, из трёх слагаемых рабочей расчётной формулы случайной погрешности опробования, два связаны с аналитической формулой. Формула (4.16) относительной случайной погрешности позволяет рассчитывать погрешности для любой действующей технологии опробования на фабрике и улучшать ее.

Практические расчеты выполнены на реальных схемах подготовки проб руд, концентратов и хвостов обогатительных фабрик.

Для расчета принята технология опробования руды на медно-цинковой фабрике. Расчет выполнен по двум компонентам: основному (медь) и попутному (золото). Анализ на медь выполняется за смену, а анализ на золото выполняется один раз в 10 суток (20 смен). В течение этих периодов накапливаются объединенные пробы.

Для практических расчетов необходимо подготовить данные для расчета. Схему подготовки пробы следует изобразить в удобном для расчета виде, оставив только операции дробления (Д) (измельчения) и сокращения (С), рисунок 4.6.

Сведения о руде и технологии опробования сведем в таблице 4.1.

Расчет по меди выполняется на основе таблицы 4.1 и формул (4.14) и (4.16).

По формуле (4.14) определяем коэффициент схемы подготовки пробы K_n по меди

$$K_n = \frac{K_u \cdot g \cdot f \cdot \rho_m (\beta_m - \alpha) \cdot 10^{-5}}{\alpha} = \frac{2 \cdot 0,25 \cdot 0,4 \cdot 4100 \cdot (34,6 - 0,95) \cdot 10^{-5}}{0,95} = 0,29.$$

По формуле (4.16) определяем относительную случайную погрешность результата опробования. Формулу запишем для схемы подготовки на рисунке 4.6.

$$\begin{aligned} P_{\alpha_{Cu}}^2 &= \frac{4V_T^2}{N_T} + \frac{K_{II}}{N_{об}} \left[d_1^b \cdot d_3^{3-b} \left(\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q_{нач}} \right) + d_2^b \cdot d_3^{3-b} \left(\frac{1}{q_2} - \frac{1}{q_1} \right) + d_3^b \cdot d_3^{3-b} \left(\frac{1}{q_3} - \frac{1}{q_2} \right) + d_4^3 \left(\frac{1}{q_4} - \frac{1}{q_3} \right) \right] + \\ &+ \frac{1}{n} \left[K_{II} \cdot d_4^3 \left(\frac{1}{q_{нав}} - \frac{1}{q_{пак}} \right) + P_M^2 \right] = \frac{4 \cdot 7,4^2}{48} + 0,29 \cdot \frac{1}{6} \cdot \left[10^{1,5} \cdot 0,8^{1,5} \left(\frac{1}{24} - \frac{1}{48} \right) + 3^{1,5} \cdot 0,8^{1,5} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{24} \right) + 1^{1,5} \cdot 0,8^{1,5} \left(\frac{1}{0,4} - \frac{1}{6} \right) + 0,08^3 \left(\frac{1}{0,1} - \frac{1}{0,4} \right) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \left[0,29 \cdot 0,08^3 \left(\frac{1}{0,0005} - \frac{1}{0,6} \right) + 2^2 \right] = 4,56 + 0,13 + 2,15 = 6,84 \end{aligned}$$

$$P_{\alpha_{Cu}}^- = 2,6 \% .$$

Таблица 4.1 – Сведения о руде и технологии опробования руды

Составные части технологии опробования	Необходимые для расчета величины	Обозначение	Металлы	
			Медь	Золото
Сведения о руде	Размер вкраплений минералов	d_3	0,8 мм	0,1 мм
	Показатель вкрапленности	b	1,5	0
	Коэффициент формы	f	0,4	0,2
	Плотность минерала	ρ_m	4100 кг/м ³	18000 кг/м ³
	Массовая доля полезного компонента в минерале	β_m	34,6 %	0,9·10 ⁶ г/т (с учетом пробыности)
	Массовая доля полезного компонента в руде	α	0,95 %	1,7 г/т
Отбор проб	Коэффициент вариации массовой доли за смену	V_T	7,4 %	40 % (за 10 суток)
	Число точечных проб в объединенной пробе	$N_{Tоб}$	8	8
	Число объединенных проб	$N_{об}$	6	120 за декаду
	Число точечных проб для рассчитываемого контрольного периода	N_T	48	960
	Начальная крупность пробы	$d_{нач}$	40 мм	40 мм
	Начальная масса объединенной пробы	$q_{нач}$	48 кг	48 кг
Подготовка пробы	Крупность пробы по стадиям	d_1	10 мм	10 мм
		3 мм	3 мм
			1 мм	1 мм
	Масса пробы по стадиям	d_n	0,08 мм	0,08 мм
		q_1	24 кг	24 кг
		6 кг	6 кг
			0,4 кг	0,4 кг
		q_n	0,1 кг	0,1×120=12 кг
	Коэффициент исполнителя	K_H	2	2
Анализ проб	Число навесок	n	2	2
	Масса пакета	$q_{пак}$	0,6 кг	12 кг
	Масса навески	$q_{нав}$	0,5 г	50 г
	Относительная погрешность метода анализа	P_M	2 %	10 %

Расчет по золоту – проба декадная накопленная.

По формуле (4.14) находим K_H :

$$K_H = \frac{2 \cdot 0,25 \cdot 0,2 \cdot 18000 (0,9 \cdot 10^6 - 1,7) \cdot 10^{-5}}{1,7} = 9529,4 .$$

По формуле (4.16) находим P_{α}^- :

$$P_{\alpha_{Au}}^2 = \frac{4 \cdot 40^2}{960} + 9529,4 \cdot \frac{1}{120} \left[10^0 \cdot 0,1^3 \left(\frac{1}{24} - \frac{1}{48} \right) + 3^0 \cdot 0,1^3 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{24} \right) + 1^0 \cdot 0,1^3 \left(\frac{1}{0,4} - \frac{1}{6} \right) + 0,08^3 \left(\frac{1}{0,1} - \frac{1}{0,4} \right) \right] + \frac{1}{2} \left[9529,4 \cdot 0,08^3 \left(\frac{1}{0,05} - \frac{1}{12} \right) + 10^2 \right] = 6,66 + 0,49 + 98,8 = 105,95$$

$$P_{\alpha_{Au}}^- = 10,3 \% .$$

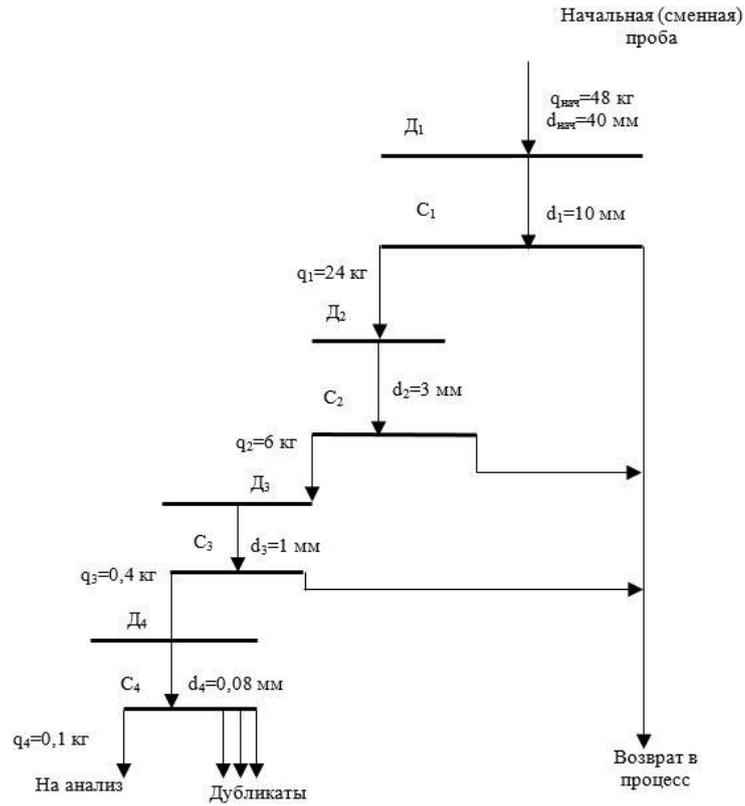


Рисунок - 4.6 Схема подготовки пробы руды

Расчет погрешности опробования концентрата.

Схема подготовки объединенной пробы концентрата представлена на рисунке 4.7.

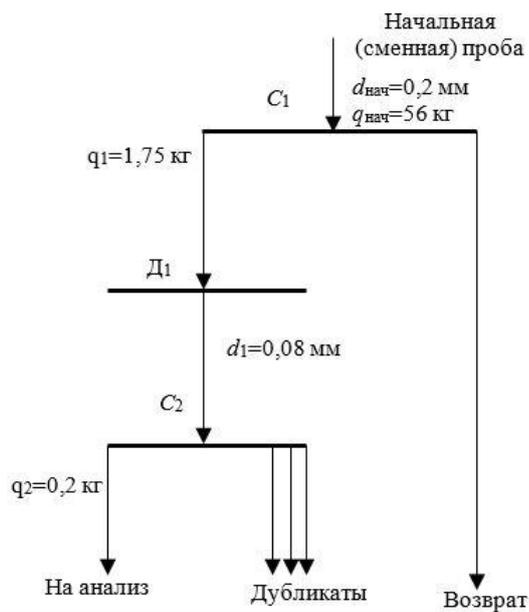


Рисунок - 4.7 Схема подготовки пробы концентрата

Сведения о технологии опробования концентрата представлены в таблице 4.2. Сведения о руде те же, что и в таблице 4.1. Проба концентрата подготавливается к анализу и анализируется один раз в смену.

Таблица 4.2 – Сведения о технологии опробования концентрата

Составные части технологии опробования	Необходимые для расчета величины	Обозначение	Металлы	
			Медь	Золото
Отбор проб	Массовая доля полезного компонента в концентрате	β	18 %	6 г/т
	Коэффициент вариации массовой доли за смену	V_T	2,2 %	3,7 %
	Число точечных проб, составляющих объединенную пробу	N_T	48	48
	Число объединенных проб	$N_{об}$	1	1
	Начальная крупность пробы	$d_{нач}$	0,2 мм	0,2 мм
	Начальная масса объединенной пробы	$q_{нач}$	56 кг	56 кг
Подготовка пробы	Крупность пробы по стадиям	d_1	0,08 мм	0,08 мм
	Масса пробы по стадиям	q_1	1,75 кг	1,75 кг
		q_2	0,2 кг	0,2 кг
	Коэффициент исполнителя	$K_{и}$	2	2
Анализ проб	Число навесок	n	2	2
	Масса пакета	$q_{пак}$	0,2 кг	0,2 кг
	Масса навески	$q_{нав}$	0,5 г	50 г
	Относительная погрешность метода анализа	P_M	1 %	10 %

Расчет погрешности при опробовании концентрата, накоплении и анализе сменной пробы. По формуле (4.15) определяем K_n для меди

$$K_n = \frac{2 \cdot 0,25 \cdot 0,4 \cdot 4100 \cdot (34,6 - 18) \left[1 - \frac{18}{34,6} \left(1 - \frac{3000}{4100} \right) \right]^2 \cdot 10^{-5}}{18} = 0,0056.$$

$$P_{\beta_{Cu}}^2 = \frac{4 \cdot 2,2^2}{48} + \frac{0,0056}{1} \left[0,2^3 \cdot \left(\frac{1}{1,75} - \frac{1}{56} \right) + 0,08^3 \left(\frac{1}{0,2} - \frac{1}{1,75} \right) \right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \left[0,0056 \cdot 0,08^3 \left(\frac{1}{0,0005} - \frac{1}{0,2} \right) + 1,0^2 \right] = 0,4 + 0,0004 + 0,503 = 0,903 ; P_{\beta_{Cu}} = 0,95 \% .$$

Расчет для золота в концентрате.

K_n определяем по формуле (4.14) (бедный продукт).

$$K_n = \frac{2 \cdot 0,25 \cdot 0,2 \cdot 18000 (0,9 \cdot 10^6 - 6) \cdot 10^{-5}}{6} = 2700$$

$$P_{\beta_{Au}}^2 = \frac{4 \cdot 3,7^2}{48} + 2700 \left[0,2^3 \cdot 0,1^3 \left(\frac{1}{1,75} - \frac{1}{56} \right) + 0,08^3 \left(\frac{1}{0,2} - \frac{1}{1,75} \right) \right] +$$

$$+\frac{1}{2}\left[2700\cdot 0,08^3\left(\frac{1}{0,05}-\frac{1}{0,2}\right)+10^2\right]=1,14+7,66+60,4=69,2; P_{\beta \text{ Au}}=8,3\%.$$

Расчет погрешности для хвостов.

Схема подготовки хвостов приведена на рисунке 4.8.

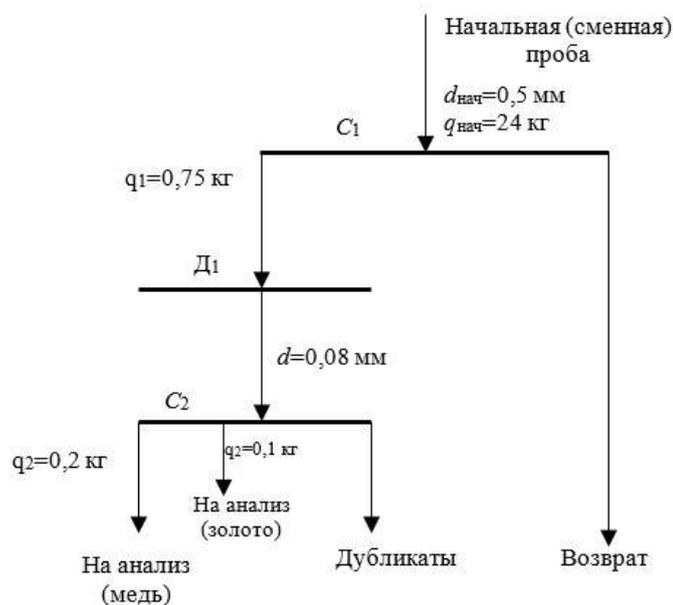


Рисунок 4.8 – Схема подготовки пробы хвостов

Таблица 4.3 – Сведения о технологии опробования хвостов

Составные части технологии опробования	Необходимые для расчета величины	Обозначение	Металлы	
			Медь	Золото
Отбор проб	Массовая доля полезного компонента в хвостах	ν	0,2 %	0,5 г/г
	Коэффициент вариации массовой доли за смену	V_T	7,8 %	15 %
	Число точечных проб, составляющих объединенную	N_T	48	480 (за 5 суток)
	Число объединенных проб	$N_{об}$	1	30 (за 5 суток)
	Начальная крупность пробы	$d_{нач}$	0,5 мм	0,5 мм
Подготовка пробы	Начальная масса объединенной пробы	$q_{нач}$	24 кг	24 кг
	Крупность пробы по стадиям	d_1	0,08 мм	0,08 мм
	Масса пробы по стадиям	q_1	0,75 кг	0,75 кг
		q_2	0,2 кг	0,1×10=1 кг (за 5 суток)
Анализ проб	Коэффициент исполнителя	$K_{и}$	2	2
	Число навесок	n	2	2
	Масса пакета	$q_{пак}$	0,2 кг	1 кг
	Масса навески	$q_{нав}$	0,5 г	50 г
	Относительная погрешность метода анализа	P_M	2 %	10 %

Расчет K_{Π} для меди:

$$K_{\Pi} = \frac{2 \cdot 0,25 \cdot 0,4 \cdot 4100(34,6 - 0,2) \cdot 10^{-5}}{0,2} = 1,4 .$$

$$\begin{aligned} P_{\vartheta_{\text{Cu}}}^2 &= \frac{4 \cdot 7,8^2}{48} + \frac{1,4}{1} \left[0,5^3 \cdot \left(\frac{1}{0,75} - \frac{1}{24} \right) + 0,08^3 \left(\frac{1}{0,2} - \frac{1}{0,75} \right) \right] + \frac{1}{2} \left[1,4 \cdot 0,08^3 \left(\frac{1}{0,0005} - \frac{1}{0,2} \right) + 2^2 \right] = \\ &= 5,07 + 0,24 + 2,7 = 8,01 ; P_{\vartheta_{\text{Cu}}} = 2,83 \% . \end{aligned}$$

Расчет K_{Π} для золота:

$$K_{\Pi} = \frac{2 \cdot 0,25 \cdot 0,2 \cdot 18000(0,9 \cdot 10^6 - 0,5) \cdot 10^{-5}}{0,5} = 32400 .$$

$$\begin{aligned} P_{\vartheta_{\text{Au}}}^2 &= \frac{4 \cdot 15^2}{480} + \frac{32400}{30} \left[0,5^0 \cdot 0,1^3 \left(\frac{1}{0,75} - \frac{1}{24} \right) + 0,08^3 \left(\frac{1}{0,1} - \frac{1}{0,75} \right) \right] + \frac{1}{2} \left[32400 \cdot 0,08^3 \left(\frac{1}{0,05} - \frac{1}{1} \right) + 10^2 \right] = \\ &= 1,87 + 6,23 + 207,6 = 215,7 ; P_{\vartheta_{\text{Au}}} = 14,7 \% . \end{aligned}$$

Расчет случайных погрешностей позволяет выполнить анализ существующей технологии опробования. Предлагаемая методика расчета относительной случайной погрешности позволяет охватить расчетом всю технологию опробования и целенаправленно менять параметры технологии.

Представлены расчеты относительных случайных погрешностей опробования на медь и золото для медно-цинковой обогатительной фабрики для трех точек опробования: руда, концентрат и хвосты. Основной компонент медь, а золото – попутный.

Так, сменный анализ на медь в руде выполняется с погрешностью 2,6 %, причем основной вклад в погрешность вносит отбор точечных проб. Очевидно, точечные пробы следует отбирать чаще. Предложения по подходу к высокочастотному отбору точечных проб изложены в работе [74,75]. Можно также предложить накапливать все точечные пробы за смену, а подготовку выполнять только накопленной сменной пробы. Пробы на золото накапливаются за декаду. Основной вклад в погрешность определения массовой доли золота в руде за декаду вносит анализ. Следует увеличить число параллельных навесок для анализа.

Погрешность опробования на медь по концентрату вполне приемлема. Погрешность определения сменного значения качества концентрата на медь составляет 0,95 %, большую часть составляет погрешность метода анализа. Следует рассмотреть альтернативный вариант анализа. Такой же вывод можно сделать по золоту.

Погрешность опробования хвостов на медь за смену составляет 2,83 %, а на золото 14,7 %. Для улучшения результата по меди следует увеличивать число точечных проб, а по золоту – увеличить число навесок.

4.3. Использование опорных кривых для получения коэффициентов формулы ФПО при аттестации стандартных образцов

Стандартные образцы (СО) занимают ключевое место в химических и других видах измерений, обеспечивая единство измерений в мире. Являясь одним из доступных и эффективных средств передачи единицы величины, стандартные образцы широко используются в лабораториях разных стран для градуировки, поверки, калибровки средств измерений, валидации, аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений, а также при оценке квалификации лабораторий.

Стандартные образцы состава руд и продуктов их переработки должны удовлетворять требованиям однородности материала. Технология приготовления материала СО должна обеспечить однородность его состава. Однородность гомогенизированного материала экспериментально исследуют и оценивают с тем, чтобы была уверенность в том, что аттестуемая характеристика СО имеет одинаковое значение в любой части материала или его вариации не превосходят некоторого заданного уровня.

Процедура гомогенизации исходного материал не позволяет достичь пренебрежимо малых вариаций значения аттестуемой характеристики по всему объему, поэтому в число метрологических характеристик СО включают

погрешность неоднородности (S_n). Алгоритмы оценивания этой погрешности регламентируются ГОСТ 8.531-2002. Оценку однородности СО проводят после достижения необходимого гранулометрического состава гомогенного материала стандартного образца.

Для экспериментальной оценки однородности используют методики измерений с установленной характеристикой погрешности ($S_{мви}$), при этом систематическая погрешность должна оставаться постоянной или изменяться за время проведения измерений пренебрежимо мало по отношению к случайной погрешности.

В соответствии с ОСТ 41-08-268-04 [76] погрешность неоднородности (значение погрешности от неоднородности СО) не должна превышать установленного норматива 0,33 допустимого среднего квадратического отклонения или относительной погрешности результатов анализа, выполняемого методами III категории точности.

Российская отраслевая нормативная база, содержащая требования к анализу рудного материала, применению и разработке стандартных образцов представлена следующими основными документами:

- ОСТ 41-08-212-04 «Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов».

- ОСТ 41-08-205-04 «Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение»

- ОСТ 41-08-268-04 «Стандарт отрасли. Отраслевые стандартные образцы элементного состава твердых негорючих полезных ископаемых и горных пород. Разработка, аттестация, утверждение (признание), регистрация, выпуск, применение».

Разработку и выпуск стандартных образцов могут осуществлять любые организации отрасли, имеющие необходимые условия и опыт работы, без

оформления лицензии или других разрешений на право проведения таких работ; для стандартных образцов должны быть установлены метрологические характеристики, которые нормируют в технической документации на разработку СО; нормируют метрологические характеристики СО из числа следующих: значение аттестуемой характеристики (содержание компонента), погрешность аттестованного значения, погрешность от неоднородности материала, срок годности экземпляра.

Применяемые стандартные образцы должны иметь минеральный и химический состав, характерный для изучаемого типа руды или минерального сырья, а технология изготовления исходного материала должна обеспечивать необходимую степень измельчения материала стандартного образца, однородность его химического состава и стабильность аттестуемых характеристик в течение срока годности.

В соответствии с предлагаемой ГОСТ 8.531-2002 процедурой оценки случайной погрешности в погрешность отбора навески будет входить либо погрешность, связанная с растворением, либо погрешность, связанная с перезагрузкой кюветы в измерительном приборе при неразрушающих методах анализа.

Аттестованное значение случайной погрешности опробования должно соответствовать опорной зависимости, но в реальных условиях характеристики стандартных образцов отличаются от характеристик, закреплённых для конкретного вида анализа не только по массовой доле, но и по крупности и массе навески.

Аналитическая формула случайной погрешности сокращения может быть разделена на две части. В одну часть включим все коэффициенты, которые необходимо устанавливать или назначать, а в другую измеряемые и изменяющиеся величины сокращённой пробы:

$$S_n^2 = K_u k_d \cdot f \cdot \rho_m \cdot \beta_m \cdot \frac{\alpha \cdot d_{\max}^3}{q_n}. \quad (4.18)$$

Относительная случайная погрешность сокращения:

$$P_H = \frac{2 \cdot S_H}{\alpha} \cdot 100 = 2 \cdot 100 \cdot \sqrt{K_u k_d f \rho_M \beta_M} \cdot \sqrt{\frac{d_{\max}^3}{\alpha \cdot q_H}} = K_o \cdot \sqrt{\frac{d_{\max}^3}{\alpha \cdot q_H}}, \quad (4.19)$$

где K_o – коэффициент, определяемый с помощью опорной зависимости:

$$K_o = P_H \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot q_H}{d_{\max}^3}}, \quad (4.20)$$

где P_H – относительная погрешность анализа по опорной зависимости для массовой доли α ; q_H – масса навесок, используемых при получении опорной зависимости; d_{\max} – крупность материала навесок при получении опорной зависимости.

Если масса навесок и крупность материала не меняется, формула относительной случайной погрешности сокращения может приобрести предельно простой вид:

$$P_H = \frac{66}{\sqrt{\alpha}} \quad (4.21)$$

Нанесем на рисунок 4.9. расчеты по формуле крестиками. Видим, что формула в точности описывает зависимость $P_\alpha = f(\alpha)$.

Так как в настоящее время стремятся обеспечить крупность материала навесок предельно малой, в частности $d_{\max} = 0,071$ мм, получим формулу для этого случая:

$$P_H = \frac{45}{\sqrt{\alpha}} \quad (4.22)$$

и нанесем эту зависимость на рисунке 4.9. пунктиром.

Случайная погрешность анализа S_α состоит из двух составляющих – погрешности отбора навески S_H и погрешности метода выполнения измерений $S_{\text{МВИ}}$:

$$S_\alpha^2 = S_H^2 + S_{\text{МВИ}}^2. \quad (4.23)$$

По стандарту рекомендуется одну из величин, в частности S_H , находить по разности:

$$S_H^2 = S_\alpha^2 - S_{\text{МВИ}}^2. \quad (4.24)$$

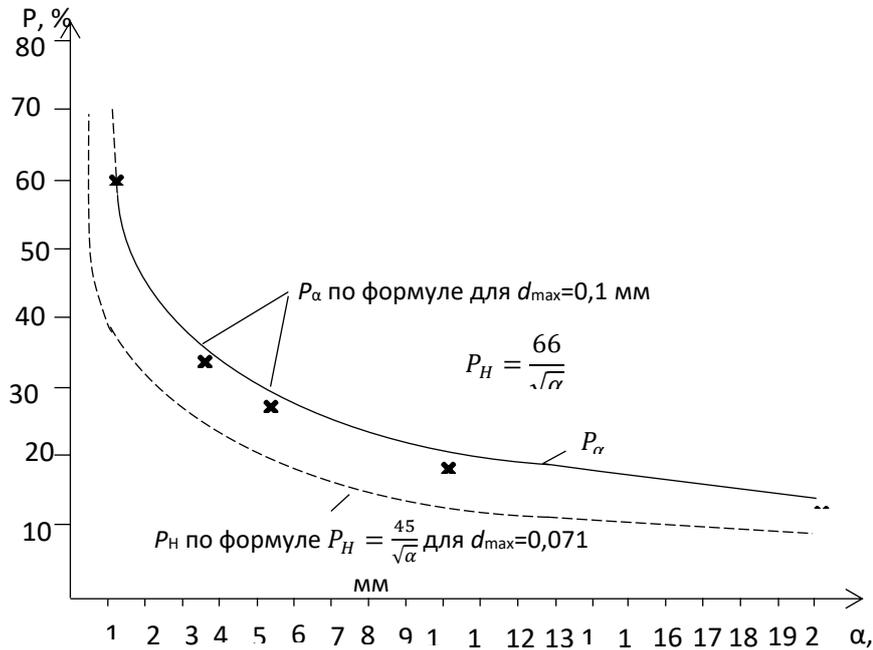


Рисунок 4.9. – Зависимость относительной погрешности анализа P_α от массовой доли золота в пробе и погрешности отбора навесок P_H

Если S_H^2 мало по сравнению с $S_{\text{МВИ}}^2$, то оценка S_H^2 по этой формуле ненадежна. Практически часто получают отрицательное значение S_H^2 , что недопустимо.

Расчетный путь определения S_H^2 исключает эту ненадежность. Так, по опорной зависимости, получаемой при $d_{\max}=0,1$ мм на навесках 50 г, для массовой доли 5 г/т относительная погрешность анализа равна 30 %, то:

$$K_o = 30 \cdot \sqrt{\frac{5 \cdot 50}{0,1^3}} = 15000.$$

Следовательно, расчётная формула случайной погрешности отбора навесок при производстве стандартных образцов будет рассчитываться по формуле:

$$P_H = 15000 \cdot \sqrt{\frac{d_{\max}^3}{\alpha \cdot q_H}}, \% \quad (4.25)$$

Например, для 2 г/т:

$$P_H = 15000 \cdot \sqrt{\frac{0,13}{2 \cdot 50}} = 47,4\%,$$

что полностью соответствует опорной зависимости.

Но если изменится не только массовая доля 1 г/т, но и крупность $d=0,071$ мм и навеска 25 г, то:

$$P_n = 15000 \cdot \sqrt{\frac{0,071^3}{1,25}} = 56,7\%.$$

Экспериментальные по ГОСТ 8.531-2002 и расчётные по формуле (4.25) результаты получены для материала стандартных образцов руд золотосодержащих. Исследование характеристик навесок проведено на материале стандартных образцов (СО) состава руд золотосодержащих месторождений «Адуляровое», «Александра», «Сари-Гунай». Материал стандартных образцов отобран и подготовлен в соответствии с ГОСТ 14180-80, ОСТ 48-276-86, ОСТ 41-08-249-85 и ОСТ 41-08-268-04. Гранулометрический анализ материала выполнен на лазерном дифракционном анализаторе. Исследования минерального состава материала СО проведены в ФГБУ «ВИМС». Определение физико-механических свойств материала (удельной плотности) выполнено пикнометрическим методом. Пробность золота для материала месторождения «Александра» определена атомно-абсорбционным методом и составляет от 869 до 889.

Оценка однородности материала стандартных образцов проведена в Испытательном аналитическом центре АО «Иргиредмет» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510043) по основному аттестуемому компоненту – золоту.

Для оценки однородности отбирали случайным образом N проб и для каждой из них выполняли по n параллельных определений массовых долей золота пробирным или пробирно-атомно-абсорбционным методами.

Материал стандартных образцов был просушен и измельчен, при этом достигнут гранулометрический состав, при котором 95 % массы пробы имеет размер зерен менее 0,074 мм, а 100 % массы - размер зерен менее 0,100 мм. Материал гомогенизирован (усреднен) на специальном оборудовании - смесителе-гомогенизаторе с последующим квартованием и отбором проб для исследования однородности материала. Результаты экспериментальных исследований однородности материала стандартных образцов, представлены в таблице 4.4.

Экспериментальные значения погрешностей неоднородности явно занижены. Основные причины занижения погрешности неоднородности кроются в схеме дисперсионного анализа, приводящей к необходимости получения конечного результата по разности дисперсий, а также к усреднению небольшого числа n результатов анализов.

Таблица 4.4 - Результаты экспериментальных исследований однородности материала стандартных образцов

№ СО	Массовая доля золота a , г/т	Число определений (результатов анализа) $N \times n$	Экспериментальное значение погрешности неоднородности (S_n), г/т	Относительная погрешность неоднородности,	
				по ГОСТ 8.531-2002	по формуле (4.25)
1	0,85	31×2	0,033	7,8	46,3
2	12,7	31×2	0,195	3,0	12,0
3	0,55	20×4	0,005	1,8	57,6
4	1,64	20×4	0,043	5,2	33,3
5	6,2	20×4	0,116	3,7	17,1

Расчёт случайной погрешности отбора навесок для анализа по формуле (4.25), полученной на основе опорной зависимости, даёт реальные границы случайных погрешностей, соответствующие большим погрешностям пробирных анализов.

4.4 Экономическая оценка применения формулы фундаментальной погрешности опробования при разработке стандартных образцов

Экономический эффект применения формулы фундаментальной погрешности опробования при разработке стандартных образцов рассчитан на следующих условиях:

- количество рабочих дней в году – 248;
- масса одного СОП – 100 кг, производительность – 40 типов СОП в год;
- аттестуемые элементы – золото, серебро.

Результаты расчета экономического эффекта представлены в Таблице 4.5

Таблица 4.5 – Расчет экономического эффекта применения формулы фундаментальной погрешности опробования при разработке стандартных образцов

Наименование этапа	Разработка с оценкой однородности по ГОСТ 8.531	Разработка с оценкой однородности по предлагаемой формуле ФПО
	Стоимость в рублях без НДС за 1 СОП	Стоимость в рублях без НДС за 1 СОП
Входной контроль (приемка) материала (золотосодержащей руды)	7 500,00 Р	7 500,00 Р
Дробление: (сушка, дробление)	33 601,50 Р	33 601,50 Р
Истирание (крупность 0,071 мм)	43 557,50 Р	43 557,50 Р
Гомогенизация (усреднение) материала: (предусмотрена дополнительная подготовка исходного материала в связи с возможным содержанием самородных включений пластичных металлов)	120 716,50 Р	120 716,50 Р
Контроль качества истирания	7 467,00 Р	7 467,00 Р
Минералогический анализ	17 423,00 Р	17 423,00 Р
Гранулометрический анализ	7 467,00 Р	7 467,00 Р
Общий химический анализ	37 335,00 Р	37 335,00 Р
Оценка однородности по ГОСТ 8.531 (экспериментальные исследования материала СО проводятся в аккредитованном Испытательном центре (лаборатории))	240 000,00 Р	-
Метрологическая экспертиза отчёта по оценке однородности	3 733,50 Р	3 733,50 Р
<i>Межлабораторная аттестация:</i>	242 906,50 Р	
- выбор лабораторий высокого рейтинга;	2 489,00 Р	2 489,00 Р
- составление программы межлабораторной аттестации;	15 222,50 Р	15 222,50 Р
- приобретение средств контроля точности работы лабораторий;	12 445,00 Р	12 445,00 Р
- рассылка образцов для контроля;	14 000,00 Р	14 000,00 Р
- статистическая обработка результатов испытаний;	11 250,00 Р	11 250,00 Р
- составление отчёта по результатам межлабораторной аттестации стандартного образца;	37 500,00 Р	37 500,00 Р
- установление значений аттестованных характеристик	150 000,00 Р	150 000,00 Р
Оформление паспортов на стандартный образец	24 890,00 Р	24 890,00 Р

Оформление этикеток (включая типографическую печать маркировочных этикеток и этикеток СО, этикетирование и маркировку экземпляров СО)	21 200,00 Р	21 200,00 Р
Фасовка по 200 грамм	28 667,50 Р	28 667,50 Р
Итого за 1 тип СОП	1 079 371,50 Р	839 371,50 Р
Итого за 40 типов СОП	43 174 860,00 Р	33 574 860,00 Р
Экономический эффект за 1 тип СОП		1 079 371,00 – 839 371,50 = 240 000,00 Р
Экономический эффект за 40 типов СОП		43 174 860,00 – 33 574 860,00 = 9 600 000,00 Р

По результатам расчета ожидаемый годовой экономический эффект от применения формулы фундаментальной погрешности опробования для оценки однородности 40 типов СОП составит 9 600 000 рублей.

4.5 Выводы

Операции сокращения проб в опробовании распространены чрезвычайно широко. Как отдельная технологическая операция сокращение выполняется в аналитических лабораториях, при этом степень сокращения может достигать 100÷200, а сама погрешность отбора навески входит составной частью в погрешность анализа. Массу навески подбирают такой, чтобы случайная погрешность её отбора, т.е. операции сокращения, была бы практически приемлемой. Особую остроту оценка приемлемости возникающей случайной погрешности принимает при использовании стандартных образцов, в связи с чем для определения такой погрешности используют стандарт, предусматривающей экспериментальное определение фундаментальной погрешности опробования. Но использование этого стандарта приводит к неопределённому ответу, так как результат попадает в широкую область допустимой погрешности дисперсионного анализа. Это значит, что приписанная стандартным образцам случайная погрешность оказывается необоснованной.

Схемы подготовки проб содержат несколько операций сокращения, массы и крупности проб хорошо измерены, условия перемешивания контролируются. Поэтому случайная погрешность схемы подготовки пробы может быть описана аналитической формулой, на основе которой может быть выполнено её совершенствование.

Выполнены расчёты схем подготовки медных, медно-цинковых, золотых, никелевых и оловянных руд и показаны варианты их улучшения.

Отдельно выполнена проверка одного из изменений в ГОСТ 14180-80, а именно переход с крупности 0,1 мм на крупность 0,08 мм и показана неэффективность этого перехода для медных руд. Показана также нелогичность выбора масс пробы на стадиях подготовки на основе коэффициента вариации опробуемого массива.

1. Получена формула относительной случайной погрешности любой схемы подготовки проб, позволяющая на основе измеренных характеристик руды найти погрешность запланированной схемы, после чего изменить крупности и массы пробы по стадиям, получив усовершенствованный вариант схемы подготовки пробы. При этом может быть существенно снижена случайная погрешность схемы, либо снижена трудоёмкость её выполнения с допустимым повышением случайной погрешности.

2. Формула относительной случайной погрешности технологии опробования, полученная на основе формулы фундаментальной погрешности опробования позволяет рассчитать погрешность технологии опробования в целом и сопоставлять влияние отдельных операций опробования с целью минимизации погрешности. Для медно-цинковой обогатительной фабрики с попутным золотом показано, что для разных продуктов и разных компонентов решения по совершенствованию технологии опробования будут отличаться друг от друга.

3. Определение фундаментальной погрешности опробования отдельной операции подготовки проб – сокращения, эффективно выполнять с помощью аналитической формулы ФПО с определёнными для конкретных условий коэффициентами, а также подобранным значением крупности d_{\max} . Для золотых

руд $d_{\max} = d_{99}$. Эффективно использовать опорные зависимости для получения обобщённого коэффициента в формуле относительного значения фундаментальной погрешности опробования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании теоретических и экспериментальных исследований изложены новые обоснованные решения по анализу и совершенствованию схем подготовки проб, имеющие существенное значение в опробовании минерального сырья.

Основные итоги выполненных теоретических и экспериментальных исследований могут быть сформулированы в виде следующих выводов:

1. Экспериментальные способы определения случайных погрешностей сокращения при практически назначаемых количествах параллельных опытов неэффективны. Они приводят к занижению результата до 20 %, а также к получению отрицательной дисперсии при расчёте случайной погрешности сокращения по разности дисперсии анализа и дисперсии метода выполнения измерений.

Введено понятие опорных зависимостей, представляющих собою границы абсолютных величин случайных погрешностей в функции массовой доли, включаемые в методики определения массовых долей минеральных продуктов. Эти границы установлены аттестованными лабораториями и позволяют оценивать качество получаемых экспериментально результатов. С использованием опорных зависимостей показано, что даже 60 или 80 параллельных определений не позволяют получить оценку случайной погрешности сокращения на уровне доверительных интервалов.

2. Формулы фундаментальной погрешности определения позволяют рассчитывать случайные погрешности опробования в виде границ доверительных интервалов. Отдельные составляющие формул следует принимать на основе знаний характеристик гранулометрического состава: нелинейность кумулятивной характеристики гранулометрического состава пробы, узость класса крупности, назначаемая величина d_{\max} . Коэффициент формы следует принимать в диапазоне 0,32-0,40 для большинства руд и 0,16-0,20 для руд с ковкими зёрнами. Необходимо

учитывать раскрытие зёрен по структуре минеральных агрегатов. Качество перемешивания оценивается коэффициентами в диапазоне 1,3-2,0.

3. Разработана методика расчета случайных погрешностей и совершенствования схем подготовки проб на примерах медной, оловянной, никелевой и золотосодержащей руды: снижение погрешности подготовки в 1,5-2 раза, введение дополнительных операций подготовки проб, снижение измельчаемых масс.

На основе опорных зависимостей получены формулы расчета случайных погрешностей стандартных образцов предприятий. Расчет погрешности однородности материала стандартных образцов является экономически целесообразным, в связи с исключением затрат на анализ большого количества проб. Сокращение затрат при аттестации 40 типов стандартных образцов составляет 9,6 млн.руб.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Локонов, М. Ф. Опробование на обогатительных фабриках/М. В. Локонов // Москва: Госгортехиздат. – 1961 – 276 с.
2. О систематической погрешности результата количественного химического анализа: от неправильных терминов до ошибочных концепций / Шаевич Р. Б., Будников Г. К., Громов Ю. И., Панкратов А. Н. // Журнал аналитической химии. - 2023. - № 8 (78). - С. 745-753.
3. ГОСТ 14180-80 Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги. М.: Издательство стандартов - 27 с.
4. Gy, P. Sampling of Particulate Material: Theory and Practice/P.Gy// Elsevier: Amsterdam, 1982. - 431 p.
5. Кустанович, И.М. Спектральный анализ / И.М. Кустанович // Москва: Высшая школа. – 1972 - 352 с.
6. Козин, В. З. Опробование минерального сырья / В.З. Козин // Екатеринбург: Изд-во УГГУ. 2011 - 316 с.
7. Разработка методик опробования сырья и продуктов на содержание цветных и драгоценных металлов на обогатительных и металлургических предприятиях / А.Н. Глазатов, Л.Ш. Цемехман // Часть 1. Цветные металлы. – 2015. - №10. - С. 54-59.
8. Разработка методик опробования сырья и продуктов на содержание цветных и драгоценных металлов на обогатительных и металлургических предприятиях / А.Н. Глазатов, Л.Ш. Цемехман // Часть 2. Цветные металлы. – 2015/ - №12. - С. - 18-24.
9. Visman, J. Demosterneming van heterogene binomial korrelmengsels, in het bijzonder steenkool //1947. PhD Thesis, Delft.
10. Bartlett, H.E., Hawkins, D.M. /The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, vol. 2. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg (Chapter 13) // In: Stanley, G.G. (Ed.), 1987.

11. Bartlett, H.E., Viljoen, R. Variance relationships between masses, grades and particle sizes for gold ores from the Witwatersrand / H.E. Bartlett, R. Viljoen. // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2002. P. 491–499.
12. Box, G.E.P., Hunter, W.G., Junter, J.S. Statistics for Experimenters/ C.E.P. Box, W.C. Hunter, J.S. Junter // Wiley, New York. 1978.
13. Minnit, R.C.A., Rice, P.M., Spangenberg, C. Part 1 Understanding the components of the fundamental sampling error: a key to good sampling practice/ R.C.A. Minnit, P.M. Rice, C. Spangenberg // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2007. P. 505-511.
14. Petersen, L., Dahl, C.K., Esbensen, K.H., Correct Sampling A Fundamental Prerequisite for Proper Chemical Analysis / L. Petersen, C.K. Dahl, K.H. Esbensen // ACABS Research Group, I. ACABS Posters.
15. Bongarcon, F. The most common error in applying 'Gy's Formula' in the theory of mineral sampling, and the history of the liberation factor / F. Bongarcon, P.Gy // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2002. - P. 475-479.
16. Pitard, F.F. Pierre Gy's sampling theory and sampling practice. Heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control / F.F. Pitard // CRC Press, Inc.1993. - 488 p.
17. Dube, J.S. Revisiting Pierre Gy's formula (TOS) e A return to size-density classes for applications to contaminated soils, coated particular aggregates and mixed material systems / J.S.Dube, K.H. Esbensen // Analytical Chimica Asta, 2022. P.1-21.
18. Gy, P. Sampling of discrete materials – a new introduction to the theory of sampling. I. Qualitative approach /P.Gy // Chemometrics and Intelligent laboratory Systems, vol.74, 2004. - P.7-24.
19. Dihalu, D.S. A new multi-axial particle shape factor-application to particle sampling / D.S. Dihalu, B. Geelhoed B // Analyst, 2011. 136 (18):3783-8.
20. Geelhoed, B. Is Gy's formula for the Fundamental Sampling Error accurate? Experimental evidence / B. Geelhoed // Minerals Engineering, 24 (2), 2011. - P. 169-173.

21. Geelhoed, B. Approaches in Material Sampling / B. Geelhoed // Delft University Press, 2010. - 152 p.

22. Minnit, R.C.A., Esbensen K.H. Pierre Gy's development of the Theory of Sampling: a retrospective summary with a didactic tutorial lots / R.C.A. Minnit, K.H. Esbensen // TOS Forum, 2017, Issue 7. – P. 7-19.

23. Geelhoed, B A Critique of Gy's Sampling Theory / B. Geelhoed, D.S. Dihalu // <https://www.semanticscholar.org/paper/A-Critique-of-Gy's-Sampling-Theory-Dihalu-Geelhoed/4350681f23c85166e055ddea08f46cfa72112e2b>

24. ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Изд-во стандартов, 18 с.

25. ГОСТ 8.532-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. М.: Изд-во стандартов, 12 с.

26. Глазатов, А.Н. Совершенствование методики опробования сливов классификации на обогатительной фабрике ОАО «Кольская ГМК» / А.Н. Глазатов, Л.Ш. Цемехман, Н.К. Спицын, А.М. Казаков, М.Н. Новиков, С.В. Соколов // Обогащение руд, №3, 2010. - С.35-38.

27. Карпенко, Н. В. Опробование и контроль качества продуктов обогащения руд / Н.В. Карпенко // Москва: Недра. - 1987. - 216 с.

28. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

29. ГОСТ 32221-2013 Концентраты медные. Методы анализа.

30. Барышников, И.Ф. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / И.Ф. Барышников // Москва: Metallurgy. - 1978. - 432 с.

31. Шеметов, П. А. Управление качеством рудного потока в карьере Мурунтау / П.А. Шеметов, В.Н. Бычков // Горный вестник Узбекистана. 2001, №2. С. - 31-35.

32. Петухов, О. Ф. Микроволновое разложение золотосодержащих технологических продуктов / О.Ф. Петухов, Г.С. Саттаров, А.М. Музафаров // Горный вестник Узбекистана, №1, 2007. - С. 61-63.

33. Локонов, М. Ф. Методика подготовки для анализа проб руды, содержащей интерметаллические соединения платиновых металлов / М.Ф. Локонов, М.И. Петрова, Е.П. Рейнгардт // Обогащение руд, №1, 1984. - С. 44 – 47.

34. СТ СЭВ 876-78 Прикладная статистика. Правила определения оценок и доверительных границ для параметров нормального и логарифмически нормального распределения. Случай полностью определенных выборок (ИУС 4-87).

35. Uhlig, S. Process control by modern X-ray fluorescence (XRF) analysis // Proc. of the XX international mineral processing congress, Germany, – 1997, p. 175 – 182.

36. Кубанцев, И. А. Определение Au, Pt и Pb в стандартных образцах состава руд: результаты межлабораторного эксперимента в США / И.А. Кубанцев // Руда и металлы, №3, 2009.

37. Никитенко, Е. М. Совершенствование пробирного анализа руд Дегдеканского месторождения / Е.М. Никитенко, М.Б. Евтушенко, Т.И. Юшина // Обогащение руд, №1, 2019. - С. 34-38.

38. Reddi, G. S., Rao C. R. M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // Analyst. 1999. Vol. 124. P. 1531–1540.

39. Глазатов, А. Н. Совершенствование методики опробования сливов классификации на обогатительной фабрике ОАО «Кольская ГМК» / А.Н. Глазатов, Л.Ш. Цемехман, Н.К. Спицын, А.М. Казаков, М.Н. Новиков, С.В. Соколов // Обогащение руд, №3, 2010. - С. 35-38.

40. Козин, В. З. Об использовании формулы Ричардса-Чечотта для определения массы представленной пробы / В.З Козин, А.С. Комлев // Обогащение руд, №3, 2016. - С.47-51.

41. Киреева, Т. А. Влияние вида и параметров распределения гранулометрического состава опробуемого продукта на коэффициенты формулы

минимальной массы пробы / Т.А. Киреева // Известия вузов. Горный журнал, №9, 1991. - С. 119-120.

42. Svensmark, B Extensions to the Theory of Sampling 1. The extended Gy's formula, the segregation paradox and the fundamental Sampling uncertainty (FSU). *Analytica Chimica Acta*. 1187 (2021).

43. Куликов, А. А. Техничко-методические основы опробования горных пород на золото / А.А. Куликов, А.Б. Куликова // Москва: Наука, 1988. 112 с.

44. Napier-Munn T. J., Whiten W. J., Faramarzi F. Bias in manual Sampling of rock particles. *Minerals Engineering*. V. 153., 1 July, 2020, article106260.

45. РМГ-61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

46. ГОСТ 15934.10-82. Концентраты медные. Методы определения золота и серебра.

47. DS 3077:2013 Representative sampling- Horizontal standard.

48. ISO 11648-1 and 2, Statistical aspects of sampling from bulk materials-Part 1: General Principles, Part 2: Sampling of particular materials.

49. ISO 12743:2018. Copper, lead, zinc and nickel concentrates-Sampling procedures for determination of metal and moisture content.

50. ISO 12744:2006 (E). Copper, lead, zinc and nickel concentrates-Experimental methods for checking the precision of sampling.

51. ISO 13292:2006 (E). Copper, lead, zinc and nickel concentrates-Experimental methods for checking the bias of sampling.

52. Бондаренко, А. В. Создание автоматической системы опробования пульповых продуктов для горно-обогатительных предприятий / А.В. Бондаренко, П.А. Захаров, Е.С. Шевелев // Горный журнал №11, 2016. - С.75-79.

53. Прокопьева, С. В. Стандартные образцы для контроля технологических процессов и качества готовой продукции / С.В. Прокопьева, Е.В. Ступакова // Золотодобыча, №7, 2013. - С. 5-6.

54. Jean-Sebastien Dube, Kim H. Esbensen. Revisiting Pierre Gy's formula (TOS) e A return to size-density classes for applications to contaminated soils, coated particular aggregates and mixed material systems. *Analytica Chimica Acta*. 1193 (2022).
55. Lotter N.O. Evans C.L. Engstrom K. Sampling – A key tool in modern process mineralogy/ *Minerals Engineering*. V. 116, 15 January 2018. p. 196-202.
56. Geoffrey Lyman. A Statistical Theory for Sampling of Particulate Materials. *Minerals*, 2023, 13, 905.
57. Козин, В. З. Экспериментальное определение случайных погрешностей опробования на обогатительных фабриках / В.З. Козин, А.С. Комлев // *Обогащение руд*, №2, 2017. - С. 44-48.
58. Верховин, С. С. OLGA: поточный анализатор золота Gekko Systems / С.С. Верховин // *Золотодобыча*, № 10, 2021.
59. Козин, В. З. Об использовании дубликатного опробования для оценки случайных погрешностей / В.З. Козин, А.С. Комлев, Е.В. Ступакова // *Обогащение руд*, №6, 2019. - С. 36-41.
60. Ткачев, Ю. А. Обработка проб полезных ископаемых / Ю.А. Ткачев, А.А. Шеин // Москва: Недра, 1987. 189 с.
61. Соколов, А. Д. Промышленная установка ГАА «Au-изомер» / А.Д. Соколов, М.И. Демский // *Золотодобыча*, №12 (277), 2021. - С. 23-25.
62. Краснов, Д. А. Теоретические основы и расчётные формулы определения веса проб / Д.А. Краснов // Москва: Недра, 1969. - 126 с.
63. Крылов, Г. В. Упрощение обработки разведочных проб / Г.В. Крылов // *Материалы совещания 5-7 октября 1960 г. Вопросы методики опробования рудных месторождений при разведке и эксплуатации*. Госгеолтехиздат. М. 1962 С.27-35.
64. Морозов, В. В. Управление процессами дробления и грохочения с использованием визиометрического анализа руды / В.В. Морозов, И. Хурэлчулуун, Л. Дэлгэрбат // *Цветные металлы*, №7, 2021. - С. 17-23.
65. Морозов, В. В. Разработка и применение автоматизированных систем управления процессами обогащения полезных ископаемых / В.В. Морозов, В.П.

Топчаев, К.Я. Улитенко, В. Ганбаатар В, Л. Дэлгэрбат // Москва: Изд. «Руда и металлы», 2013, 508 с.

66. Kejonen I., Haavisto O, Martikainen J., Suontaka V, Musuku B. Improving grade control efficiency with rapid on-line elemental analysis//Mineral Engineering. 2018 Vol. 124. P. 68-73.

67. Engströrn K. Esbensen K.H. Evaluation of sampling systems in iron concentrating and pelletizing processes – Quantification of Total Sampling Error (TSE) vs. process variation // Minerals Engineering V. 116, 15 January 2018, pp. 203-208.

68. Ramsey M. H., Ellison S.L.R., Rostron P.et al. Measurement uncertainty arising from Sampling: a guide to methods and approaches – 2 nd edition// Eurachem. 2019. P. 109.

69. Ляпин, А. Г. Новшества технического контроля / А.Г. Ляпин // Горный журнал, №7, 2019. - С. 30-31.

70. Lotter N.O. Evans C.L. Engströrn K. Sampling – A key tool in modern process mineralogy/ Minerals Engineering. V. 116, 15 January 2018. p. 196 – 202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.013>.

71. Якимов, И. С. Рентгеновский технологический контроль на предприятиях горно-металлургического комплекса цветной металлургии / И.С. Якимов, О.Е. Безрукова, П.С. Дубинкин, А.Ф. Шиманский // Цветные металлы, №9, 2019. - С. 56-62.

72. Кудрявцев, В. Ю. Технический контроль как инструмент повышения конкурентности продукции комбината / В.Ю Кудрявцев, Т.Ю. Галасс, И.С. Степанова, А.А. Дробышев // Горный журнал, №6, 2022. - С. 49-53.

73. Napier-Munn T. J., Whiten W. J., Faramarzi F. Bias in manual Sampling of rock particles. Minerals Engineering. V. 153., 1 July, 2020, article106260.

74. Комлев, А. С. Комбинированный способ отбора и сокращения проб минеральных продуктов / А.С Комлев // Екатеринбург: Изд., «Форт Диалог-Исеть, 2020. - 216 с.

75. Комлев, А. С. Особенности содержания и применения требований государственного стандарта на методы отбора и подготовки проб руд и

концентратов цветных металлов / А.С. Комлев // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXI Международной научно-технической конференции. Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2017. С. 111 – 123.

76. ОСТ 41-08-268-04 «Отраслевые стандартные образцы элементного состава твердых негорючих полезных ископаемых и горных пород. Разработка, аттестация, утверждение (признание), регистрация, выпуск, применение».

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Протоколы расчета однородности

Расчет характеристики однородности концентрата медного (Au)

Номер пробы n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X _{ср,n}	(X ₁ -X _{ср,n}) ²	(X ₂ -X _{ср,n}) ²	(X ₃ -X _{ср,n}) ²	(X ₄ -X _{ср,n}) ²	(X _{ср,n} -X _{ср}) ²
1	2,32	2,28	2,28	2,40	2,32	0,00000000	0,00160000	0,00160000	0,00640000	0,00000563
2	2,24	2,24	2,36	2,52	2,34	0,01000000	0,01000000	0,00040000	0,03240000	0,000430563
3	2,24	2,24	2,28	2,36	2,28	0,00160000	0,00160000	0,00000000	0,00640000	0,001540562
4	2,36	2,28	2,32	2,44	2,35	0,00010000	0,00490000	0,00090000	0,00810000	0,000945563
5	2,24	2,28	2,40	2,40	2,33	0,00810000	0,00250000	0,00490000	0,00490000	0,000115563
6	2,32	2,36	2,24	2,24	2,29	0,00090000	0,00490000	0,00250000	0,00250000	0,000855562
7	2,40	2,32	2,32	2,44	2,37	0,00090000	0,00250000	0,00250000	0,00490000	0,002575563
8	2,28	2,44	2,12	2,40	2,31	0,00090000	0,01690000	0,03610000	0,00810000	0,000855562
9	2,24	2,16	2,48	2,32	2,30	0,00360000	0,01960000	0,03240000	0,00040000	0,000370562
10	2,20	2,12	2,36	2,28	2,24	0,00160000	0,01440000	0,01440000	0,00160000	0,006280562
11	2,28	2,28	2,28	2,36	2,30	0,00040000	0,00040000	0,00040000	0,00360000	0,000370562
12	2,28	2,32	2,36	2,36	2,33	0,00250000	0,00010000	0,00090000	0,00090000	0,000115563
13	2,28	2,32	2,28	2,47	2,34	0,003306250	0,000306250	0,003306250	0,017556250	0,000333063
14	2,36	2,32	2,36	2,36	2,35	0,00010000	0,00090000	0,00010000	0,00010000	0,000945563
15	2,36	2,32	2,40	2,40	2,37	0,00010000	0,00250000	0,00090000	0,00090000	0,002575563
16	2,44	2,40	2,44	2,28	2,39	0,00250000	0,00010000	0,00250000	0,01210000	0,005005563
17	2,28	2,11	2,28	2,32	2,25	0,001056250	0,018906250	0,001056250	0,005256250	0,005148062
18	2,12	2,32	2,24	2,36	2,26	0,01960000	0,00360000	0,00040000	0,01000000	0,003510562
19	2,60	2,24	2,36	2,28	2,37	0,05290000	0,01690000	0,00010000	0,00810000	0,002575563
20	2,32	2,28	2,28	2,32	2,30	0,00040000	0,00040000	0,00040000	0,00040000	0,000370562
				X _{ср}	2,32	0,110562500	0,123012500	0,105762500	0,134612500	0,034151250

N= 20

J= \sqrt{N} 4

Сумма квадратов отклонений результатов внутри проб	SSe	0,4739500
Сумма квадратов отклонений между средними арифметическими по пробам	SSн	0,13660500
Выборочные средние квадраты отклонений результатов внутри проб	SSср	0,0078992
Выборочные квадраты отклонений результатов между пробами	SSнр	0,0071897
Учитывая, что M ₀ /M = 1, а SSнр < SSср	Sn(нн)	0,0296

Табл. 2.3.

Расчет характеристики однородности хвостов флотации (СХФЛ) (Au)

Номер пробы n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X _{ср,n}	(X ₁ -X _{ср,n}) ²	(X ₂ -X _{ср,n}) ²	(X ₃ -X _{ср,n}) ²	(X ₄ -X _{ср,n}) ²	(X _{ср,n} -X _{ср}) ²
1	1,61	1,61	1,65	1,61	1,62	0,000100000	0,000100000	0,000900000	0,000100000	0,000126563
2	1,60	1,58	1,63	1,62	1,61	0,000056250	0,000756250	0,000506250	0,000156250	0,000001562
3	1,64	1,61	1,55	1,55	1,59	0,002756250	0,000506250	0,001406250	0,001406250	0,000451563
4	1,64	1,58	1,62	1,63	1,62	0,000506250	0,001406250	0,000006250	0,000156250	0,000076563
5	1,63	1,58	1,66	1,61	1,62	0,000100000	0,001600000	0,001600000	0,000100000	0,000126563
6	1,57	1,58	1,55	1,59	1,57	0,000006250	0,000056250	0,000506250	0,000306250	0,001314062
7	1,61	1,59	1,60	1,57	1,59	0,000306250	0,000006250	0,000056250	0,000506250	0,000264062
8	1,63	1,62	1,56	1,57	1,60	0,001225000	0,000625000	0,001225000	0,000625000	0,000189062
9	1,51	1,55	1,64	1,61	1,58	0,004556250	0,000756250	0,003906250	0,001056250	0,000976562
10	1,59	1,56	1,64	1,55	1,59	0,000025000	0,000625000	0,003025000	0,001225000	0,000564062
11	1,59	1,60	1,61	1,64	1,61	0,000400000	0,000100000	0,000000000	0,000900000	0,000001563
12	1,65	1,59	1,63	1,62	1,62	0,000756250	0,001056250	0,000056250	0,000006250	0,000189063
13	1,58	1,53	1,66	1,58	1,59	0,000056250	0,003306250	0,005256250	0,000056250	0,000451562
14	1,62	1,61	1,56	1,62	1,60	0,000306250	0,000056250	0,001806250	0,000306250	0,000039062
15	1,62	1,58	1,67	1,64	1,63	0,000056250	0,002256250	0,001806250	0,000156250	0,000351563
16	1,62	1,60	1,63	1,61	1,62	0,000025000	0,000225000	0,000225000	0,000025000	0,000039063
17	1,58	1,60	1,63	1,64	1,61	0,001056250	0,000156250	0,000306250	0,000756250	0,000014063
18	1,61	1,67	1,61	1,65	1,64	0,000625000	0,001225000	0,000625000	0,000225000	0,000689063
19	1,66	1,65	1,68	1,65	1,66	0,000000000	0,000100000	0,000400000	0,000100000	0,002626562
20	1,61	1,60	1,64	1,66	1,63	0,000306250	0,000756250	0,000156250	0,001056250	0,000351563
				X _{ср}	1,61	0,013225000	0,015675000	0,023775000	0,009225000	0,008843750

N= 20

J= 4

Сумма квадратов отклонений результатов внутри проб	S _{Se}	0,0619000
Сумма квадратов отклонений между средними арифметическими по пробам	S _{Sn}	0,03537500
Выборочные средние квадраты отклонений результатов внутри проб	S _{Secp}	0,0010317
Выборочные квадраты отклонений результатов между пробам	S _{Snep}	0,0018618
Учитывая, что M ₀ /M = 1, а S _{Snep} > S _{Seep}	S _{u(uh)}	0,0144

Расчет характеристики однородности свинцового концентрата (с-т Pb) Cu, %

Номер пробы n	X ₁	X ₂	X ₃	Xер,n	(X1-Xер,n) ²	(X2-Xер,n) ²	(X3-Xер,n) ²	(Xер,n-Xер) ²
1	2,497	2,532	2,530	2,5197	0,000513778	0,000152111	0,000106778	0,000090567
2	2,523	2,504	2,500	2,5090	0,000196000	0,000025000	0,000081000	0,00001323
3	2,524	2,510	2,490	2,5080	0,000256000	0,000040000	0,000324000	0,00004623
4	2,534	2,473	2,510	2,5057	0,000802778	0,001067111	0,000018778	0,000020100
5	2,491	2,503	2,517	2,5037	0,000160444	0,000000444	0,000177778	0,000042034
6	2,499	2,529	2,524	2,5173	0,000336111	0,000136111	0,000044444	0,000051600
7	2,494	2,510	2,505	2,5030	0,000081000	0,000049000	0,000094000	0,000051123
8	2,480	2,567	2,502	2,5163	0,001320111	0,002567111	0,000205444	0,000038234
9	2,547	2,504	2,532	2,5277	0,000373778	0,000560111	0,000018778	0,000306834
10	2,538	2,532	2,520	2,5300	0,000064000	0,000004000	0,000100000	0,000394022
11	2,529	2,525	2,518	2,5240	0,000025000	0,000001000	0,000036000	0,000191822
12	2,554	2,518	2,505	2,5257	0,000802778	0,000058778	0,000427111	0,000240767
13	2,516	2,519	2,491	2,5087	0,000053778	0,000106778	0,000312111	0,000022200
14	2,509	2,523	2,463	2,4983	0,000113778	0,000608444	0,001248444	0,000139634
15	2,481	2,527	2,537	2,5150	0,001156000	0,000144000	0,000484000	0,000023522
16	2,459	2,530	2,520	2,5030	0,001936000	0,000729000	0,000289000	0,000051123
17	2,514	2,527	2,547	2,5293	0,000235111	0,000005444	0,000312111	0,000368000
18	2,511	2,504	2,512	2,5090	0,000004000	0,000025000	0,000090000	0,000001322
19	2,500	2,503	2,494	2,4990	0,000001000	0,000016000	0,000025000	0,000124323
20	2,476	2,406	2,470	2,4507	0,000641778	0,001995111	0,000373778	0,0003538267
			Xер	2,5102	0,009073222	0,008254556	0,004597556	0,005681439

N= 20
J= 3

Сумма квадратов отклонений результатов внутри проб	SSe	0,0219253
Сумма квадратов отклонений между средними арифметическими по пробам	SSu	0,01704432
Выборочные средние квадраты отклонений результатов внутри проб	SSeep	0,0005481
Выборочные квадраты отклонений результатов между пробам	SSuep	0,0008971
Учитывая, что M ₀ /M = 1, а SSuep > SSeep	Su(uh)	0,0108

расчет без 20 результата:

Номер пробы n	X ₁	X ₂	X ₃	Xер,n	(X1-Xер,n) ²	(X2-Xер,n) ²	(X3-Xер,n) ²	(Xер,n-Xер) ²
1	2,497	2,532	2,530	2,5197	0,000513778	0,000152111	0,000106778	0,000040781
2	2,523	2,504	2,500	2,5090	0,000196000	0,000025000	0,000081000	0,000018324
3	2,524	2,510	2,490	2,5080	0,000256000	0,000040000	0,000324000	0,000027886
4	2,534	2,473	2,510	2,5057	0,000802778	0,001067111	0,000018778	0,000057974
5	2,491	2,503	2,517	2,5037	0,000160444	0,000000444	0,000177778	0,000092430
6	2,499	2,529	2,524	2,5173	0,000336111	0,000136111	0,000044444	0,000016424
7	2,494	2,510	2,505	2,5030	0,000081000	0,000049000	0,000094000	0,000105693
8	2,480	2,567	2,502	2,5163	0,001320111	0,002567111	0,000205444	0,000009319
9	2,547	2,504	2,532	2,5277	0,000373778	0,000560111	0,000018778	0,000206956
10	2,538	2,532	2,520	2,5300	0,000064000	0,000004000	0,000100000	0,000279535
11	2,529	2,525	2,518	2,5240	0,000025000	0,000001000	0,000036000	0,000114903
12	2,554	2,518	2,505	2,5257	0,000802778	0,000058778	0,000427111	0,000153412
13	2,516	2,519	2,491	2,5087	0,000053778	0,000106778	0,000312111	0,000021289

0,017292

T1=

3,439877

T2=

1,147911

T=2,56

2,4507

2,4983

2,4990

2,5030

2,5030

2,5037

2,5057

2,5080

2,5087

2,5090

2,5090

2,5150

2,5163

2,5173

2,5197

2,5240

2,5257

2,5293

2,5300

I/3Δ=0,063

0,010427

T1=

1,433545

T2=

1,603484

T=2,53

2,4983

2,4990

2,5030

2,5030

2,5037

2,5057

2,5080

2,5087

2,5090

2,5090

ПРИЛОЖЕНИЕ 2



Акционерное общество
Иркутский научно-исследовательский институт
благородных и редких металлов и алмазов

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательских работ

Настоящим подтверждаю, что в период 2018-2019 годы ответственным исполнителем научно-исследовательских работ (далее – НИР) – Ступаковой Е.В., под руководством научного руководителя НИР – д.т.н., заведующего кафедрой ОПИ ФГБОУ ВО «УГГУ» профессора Козина В.З., в соответствии с условиями договоров выполнено:

1. «Разработка методов оценки погрешности отбора проб для разработки стандартных образцов и анализа золотосодержащих руд», Договор № 45-202-18 от 01.02.2018;
2. «Расчет и анализ схем подготовки руд и продуктов их переработки на основе аналитических и экспериментальных определений их характеристик», Договор № 45-205-19 от 04.02.2019;

В рамках Договоров выполнены экспериментальные исследования по определению основных характеристик (крупность, плотность, массовая доля основного компонента) материала более 30 различных стандартных образцов состава руд и продуктов их переработки, необходимых для расчета погрешности сокращения и анализа схем подготовки проб.

Полученные по результатам НИР методические рекомендации по применению формулы фундаментальной погрешности опробования для расчета погрешности сокращения проб и анализа схем подготовки проб используются при исследованиях однородности материалов руд и продуктов их переработки.

Основные материалы НИР применяются в качестве методической основы при разработке нормативно-технической документации, устанавливающей требования к подготовке проб руд и продуктов их переработки.

Заместитель генерального директора
по научной работе и инновациям
АО «Иргиредмет», д.т.н., проф.


 Г.И. Войлошников

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ПРАВООУРМИЙСКОЕ»

ОГРН 1072717000179, ОКПО 80033692, ИНН/КПП 2717015290/271701001,
юридический адрес: 682707, РФ, Хабаровский край, Солнечный район, п. Горный, Литера
«А», офис 1, почтовый адрес: 682711, Хабаровский край, п. Солнечный, ул. Ленина, д.27
тел./факс +7 (42146) 2-33-24, pravourmiyskoe@seligdar.ru

Исх. № ___ б/н ___
от «_13_» __12__ 2023 г.

Справка

о внедрении методики определения параметров схемы подготовки проб оловянной руды

Разработанная Ступаковой Е.В. методика определения параметров схемы подготовки проб на основе расчёта случайной погрешности схемы подготовки, внедрена в практику работы Отдела технического контроля ООО «Правоурмийское».

Практические расчеты схем подготовки проб оловянной руды крупностью 80 и 10 мм показали, что разработанные в соответствии с ГОСТ 14180-80 схемы не оптимальны. Выполнена оптимизация схемы с целью минимизации случайной погрешности подготовки проб. Изменение крупности и масс пробы руды по стадиям схемы в допустимых пределах технологических возможностей оборудования предприятия привели к снижению случайной погрешности в два раза, что свидетельствует о целесообразности и эффективности применения методики.

При введении дополнительных целевых функций и ограничений методика определений параметров схемы подготовки проб позволяет оптимизировать схемы с целью получения максимальной производительности оборудования или минимального расхода энергии.

Генеральный директор

руководитель организации



подпись

И.В. Корытов

расшифровка подписи