УДК 622.7.09 DOI: 10.21440/0536-1028-2019-8-81-87

Воспроизводимость и повторяемость результатов измерений и их использование в расчетах погрешностей подготовки и анализа проб руды и продуктов обогащения

Ступакова Е. В.[1]

[1] Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов, г. Иркутск, Россия

***e-mail: stupakova@irgiredmet.ru**

Реферат

Введение. *Известные формулы позволяют аналитически рассчитать случайную погрешность сокращения при разделке проб и подготовке их к анализу, в том числе отбора навесок для анализа, что дает возможность рассчитывать, анализировать и оптимизировать схемы подготовки проб, в том числе и при подготовке стандартных образцов. Все эти величины могут быть установлены непосредственным измерением, но при этом нельзя учесть квалификацию исполнителя.*

Цель исследования *состоит в определении и экспериментальной проверке коэффициента в формуле погрешности сокращения проб, учитывающего качество работы исполнителей при опробовании.*

Методика исследований. *Для экспериментальной оценки качества работы исполнителя выполнены параллельные анализы золотосодержащего концентрата на золото и серебро в двух независимых лабораториях, которые позволяют определить погрешность повторяемости дубликатным способом. Проведено сопоставление работы двух лабораторий по определению относительных случайных погрешностей повторяемости.*

Результаты. *Предложено использовать при расчете случайных погрешностей подготовки проб к анализу коэффициент качества работы исполнителя. Его применение показано на примере расчета схемы подготовки золотосодержащего продукта.*

Выводы. *Формула расчета погрешности сокращения, вызванной уменьшением массы пробы, без учета коэффициента качества работы исполнителя описывает процедуру идеального сокращения. При расчете и анализе схем подготовки проб (включая отбор навесок для анализа) следует учитывать погрешность, вносимую несовершенством выполнения технических операций исполнителем. Отношение погрешности воспроизводимости к погрешности повторяемости в методиках анализа дает коэффициент несовершенства выполнения операций отбора навесок для анализа от пакета, который для руд благородных металлов составляет 1,1–1,6, а для руд цветных металлов 1,2–1,4. Экспериментальное определение погрешностей подготовки проб и их сравнение с расчетными значениями позволяет оценить качество работы лабораторий и принять меры по улучшению их работы.*

Ключевые слова: *воспроизводимость; повторяемость; случайная погрешность; подготовка проб к анализу; коэффициент качества работы исполнителя.*

Введение. В государственном стандарте Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» установлены понятия «повторяемость» и «воспроизводимость» при выполнении измерений, в частности при выполнении анализов массовой доли компонентов в рудах. Условия повторяемости – это «условия, при которых независимые результаты измерений (испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени». Условия воспроизводимости – это «условия, при которых результаты измерений (испытаний) получают одним и

тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования».

Различия этих понятий сводятся к тому, что выполнение анализов различными исполнителями на различном оборудовании характеризуется большей случайной погрешностью, чем одним и тем же исполнителем на одном и том же оборудовании. Так как во всех методиках на выполнение анализов приводятся эти погрешности, то, очевидно, их различие и определяет долю погрешности, вносимую различными исполнителями. Оценка различных погрешностей приведена в литературе [1–3]. Определим эту долю, используя методики анализа руд цветных и благородных металлов. В табл. 1 приведены пределы воспроизводимости и повторяемости для стандартизированных методов анализа, регламентированных в ГОСТ 32221-2013 «Концентраты медные. Методы анализа», и отношение этих погрешностей, которое составляет от 1,1 до 1,6.

Таблица 1. Предел воспроизводимости и повторяемости (ГОСТ 32221-2013 «Концентраты медные. Методы анализа»), их отношение и квадрат отношения
Table 1. Reproducibility and repeatability limit (GOST 32221-2013 Copper Concentrates. Methods of Analysis), their ratio and squared ratio

Диапазон массовой доли элемента	Предел		Отношение	
	воспроизводимости R	повторяемости r	R/r	$(R/r)^2$
		Золото		
Св. 1,0 до 4,0 вкл., г/т	0,90	0,60	1,5	2,25
Св. 30,0 до 60,0 вкл., г/т	7,90	5,90	1,3	1,69
Св. 100, г/т	15,00	10,00	1,5	2,25
		Серебро		
От 10 до 20 вкл., г/т	8,80	5,50	1,6	2,56
Св. 150,0 до 300,0 вкл., г/т	22,00	18,00	1,2	1,44
Св. 1500 до 2000 вкл., г/т	88,00	80,00	1,1	1,21
		Медь		
От 10,0 до 13,0 вкл., %	0,18	0,15	1,2	1,44
Св. 20,0 до 25,0 вкл., %	0,29	0,21	1,4	1,96
Св. 40,0, %	0,47	0,34	1,4	1,96

Пределы воспроизводимости R и повторяемости r, указываемые в стандартах, найдены по результатам определений ответственными лабораториями и могут считаться надежно установленными, а их отношение R/r характеризует допустимую разницу в выполнении анализов в различных лабораториях.

Методология. В настоящее время имеются формулы, позволяющие аналитически рассчитать случайную погрешность сокращения, в том числе отбора навесок для анализа [4–7]. Это позволяет рассчитывать, анализировать и оптимизировать схемы подготовки проб, в том числе и при подготовке стандартных образцов.

Формула для определения случайной погрешности операции сокращения [8]:

$$S_{\text{с}}^2 = 2K_{\text{и}} f\, \alpha\beta_{\text{м}}\rho_{\text{м}}\bar{d}^3\left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}}\right), \quad (1)$$

где f – коэффициент формы кусков, составляющих пробу; α – массовая доля компонента в пробе; $\beta_{\text{м}}$ – массовая доля компонента в минерале; $\rho_{\text{м}}$ – плотность ми-

нерала; $\overline{d}$ – средняя крупность; $q_{нач}$ и $q_{кон}$ – начальная и конечная массы при сокращении пробы.

Все эти величины могут быть установлены непосредственным измерением, но их использование не позволяет учесть квалификацию исполнителя. Для этого в формулу введем коэффициент качества работы исполнителя – $K_и$:

$$K_и = \left(R / r\right)^2. \tag{2}$$

Как видно по табл. 1, значение коэффициента $K_и$ находится около величины 2.

Покажем использование коэффициента качества работы исполнителя $K_и$ на примере расчета схемы подготовки золотосодержащего продукта (рис. 1) [8].

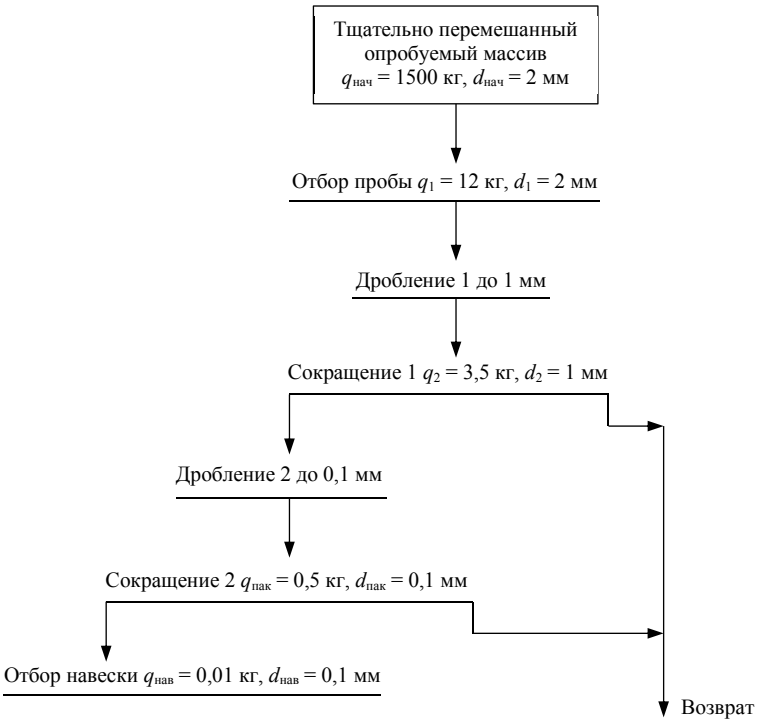

Рис. 1. Схема отбора и подготовки пробы от тщательно перемешанного массива

Fig. 1. Circuit of sample collection and preparation from the well-stirred mass

Любая операция сокращения (отбора) пробы вносит в результат случайную погрешность. Для схемы, представленной на рис. 1, находим случайные погрешности отбора пробы и стадий сокращения пробы по формуле [8]:

$$S_{от}^2 = S_с^2 = 2K_и f\,\alpha\beta_м\rho_м\overline{d}^3\left(\frac{1}{q_{кон}} - \frac{1}{q_{нач}}\right), \tag{3}$$

где f – коэффициент формы золотин, f = 0,17; $K_и$ – коэффициент, учитывающий качество работы, $K_и$ = 2; α – массовая доля золота в продукте, 4000 г/т; $\beta_м$ – массовая доля золота в золотинах, 0,85 · 10^6 г/т; $\rho_м$ – плотность золота, 20 · 10^3 кг/м^3; $\overline{d}$ – средняя крупность материала в партии, мм, $\overline{d} = d_{max} / 2$; $q_{кон}$ и $q_{нач}$ – начальная и конечная массы при сокращении пробы, кг.

Результаты расчетов случайных погрешностей стадий сокращения пробы представлены в табл. 2.

Для расчета случайной погрешности схемы подготовки золотосодержащего продукта погрешность определения массовых долей золота пробирным методом составляет 2 %, т. е. $S_м$ = 40 г/т [9].

Случайная погрешность схемы в целом для результата анализа, выдаваемого как среднее из анализа двух навесок, рассчитывается по формуле [8]:

$$S_{сх}^2 = S_{от}^2 + S_{с1}^2 + S_{с2}^2 + \frac{1}{2}\left(S_{нав}^2 + S_м^2\right) \quad (4)$$

и равна 102 г/т.

Относительная случайная погрешность при работе по схеме [8]:

$$P_{сх} = \frac{2S_{сх}}{\alpha} \cdot 100 = 5{,}1\ \%. \quad (5)$$

Оценивая составляющие случайной погрешности схемы в целом $S_{сх}^2$, можно найти решения по снижению случайной погрешности подготовки пробы.

Таблица 2. Результаты расчетов случайной погрешности стадий сокращения пробы
Table 2. Sample reduction random error calculation results

Операции опробования	Средняя крупность материала $\bar{d}$, мм	Начальная масса пробы $q_{нач}$, кг	Конечная масса пробы $q_{кон}$, кг	Случайная погрешность $S_{сл}^2$, г/т^2
Отбор пробы	1	1500	12	3860
Сокращение 1	0,5	12	3,5	4624
Сокращение 2	0,05	3,5	0,5	39,3
Отбор навески	0,05	0,5	0,01	2266

Экспериментальная оценка качества работы исполнителя. Для непосредственной экспериментальной оценки качества работы исполнителя выполнены анализы золотосодержащего концентрата на золото и серебро в двух лабораториях. В лаборатории направлены параллельные пакеты с золотосодержащим концентратом массой 500 г, крупностью 0,1 мм. Ожидаемое значение погрешности результатов анализа одного пакета найдем как часть случайной погрешности схемы в целом, рассчитанной по формулам (4), (5), полученные значения представлены в табл. 3.

В каждой лаборатории выполнены первичные и повторные определения массовых долей серебра (48 параллельных определений) и массовых долей золота (14 параллельных определений), которые позволяют определить погрешность повторяемости дубликатным способом. Определение случайной погрешности анализов S_α выполнено по разности первичных и повторных определений массовых долей α серебра и золота и рассчитано по формуле [8]:

$$S_\alpha = \frac{\bar{\Delta}}{1{,}13}, \quad (6)$$

где $\bar{\Delta}$ – среднее значение разности первичных и повторных определений ($\alpha_2 - \alpha_1$)

массовых долей золота и серебра, г/т;

$$\overline{\Delta} = \frac{\Sigma\Delta}{N},$$

где N – число параллельных анализов.

Среднее значение разности $\overline{\Delta}$ по 48 параллельным анализам на серебро в лаборатории № 1 ($\overline{\Delta}_1$) оказалось равным 21 г/т при среднем значении массовой доли $\overline{\alpha}_1$ – 1142 г/т , а в лаборатории № 2 ($\overline{\Delta}_2$) – 144 г/т при среднем значении массовой доли $\overline{\alpha}_2$ – 1097 г/т. Тогда случайные погрешности параллельных анализов ($S_{\alpha 2}$ и $S_{\alpha 1}$), рассчитанные по формуле (6), равны: $S_{\alpha 2}$ = 127 г/т, $S_{\alpha 1}$ = 19 г/т, а относительные погрешности $P_{\alpha 1}$ и $P_{\alpha 2}$ составили 2,3 и 16,3 % соответственно. Аналогичные расчеты произведены для параллельных анализов на золото, для полученных в первой лаборатории $\overline{\Delta}_1$ = 168 г/т и $\overline{\alpha}_1$ = 5538 г/т и во второй лаборатории $\overline{\Delta}_2$ = 244 г/т и $\overline{\alpha}_2$ = 3674 г/т. При этом случайные погрешности параллельных анализов ($S_{\alpha 2}$ и $S_{\alpha 1}$), рассчитанные по формуле (6), равны: $S_{\alpha 2}$ = 206 г/т, $S_{\alpha 1}$ = 148 г/т, а относительные погрешности $P_{\alpha 1}$ и $P_{\alpha 2}$ составили 3,7 и 9,4 % соответственно.

Практические результаты. Сравним работу двух лабораторий путем сопоставления величин относительных случайных погрешностей, представленных в табл. 3.

Таблица 3. Сравнительные показатели работы лабораторий № 1 и № 2
Table 3. Comparative performance indicators of laboratories no. 1 and no. 2

Элемент	Относительная случайная погрешность анализа, %		
	рассчитанная	лаборатория № 1	лаборатория № 2
Золото	2,2	3,7	9,4
Серебро	1,8	2,3	16,3

Можно видеть, что лаборатория № 1 практически идеально вписывается в работу с коэффициентом $K_и$ = 2, т. е. подготовка пробы выполняется на уровне, предопределяемом стандартом. Одновременно видим, что лаборатория № 2 выполняет отбор проб навесок намного хуже [10–12]. Отбор навесок массой 10 г от пакета массой 500 г требует тщательного перемешивания, что, очевидно, не выполняется в лаборатории № 2. Как одно из практических решений, рекомендуется переход к электоромеханическим сократителям [2, 4, 6].

Выводы. Формула расчета погрешности сокращения, вызванной уменьшением массы пробы, без учета коэффициента $K_и$ описывает процедуру идеального сокращения.

При расчете и анализе схем подготовки проб (включая отбор навесок для анализа) следует учитывать погрешность, вносимую несовершенством выполнения технических операций исполнителем.

Отношение погрешности воспроизводимости к погрешности повторяемости в методиках анализа дает коэффициент несовершенства выполнения операций отбора навесок для анализа от пакета. Это отношение для руд благородных металлов составляет 1,1–1,6, а для руд цветных металлов 1,2–1,4. В формулу для расчета дисперсий это отношение входит во второй степени и для руд благородных металлов $K_и$ = 2–2,5, а для руд цветных металлов $K_и$ = 1,5–2.

Экспериментальное определение погрешностей подготовки проб и их сравнение с расчетными позволяет оценить качество работы лабораторий и принять меры по улучшению работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпенко Н. В. Опробование и контроль качества продуктов обогащения руд. М.: Недра, 1987. 215 с.
2. Комлев А. С. Условия достоверного определения массовой доли ценного компонента в продуктах обогащения // Известия вузов. Горный журнал. 2019. № 5. С. 63–74.
3. Ralph J. Holmes. The importance of sampling in resource definition, process control, metallurgical accounting and sales of mineral products // XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings, Australia, 2016. P. 1–15.
4. Козин В. З. Опробование минерального сырья. Екатеринбург: УГГУ, 2011. 316 с.
5. Stephane Brochot. Sampling within fire assay and screen fire assay // Sampling Conference, Australia, 2012. P. 1–16. URL:http//procsim.ru/papers/Caspeo-SC_2012-Sampling_within_fire_assay_and_screen_fire_assay.pdf
6. Lyman G. J., Robertson I. G. and Day T. The simple facts about sampling gold ores // 13th Ausimm mill operators conference, Perth, WA, 10–12 October, 2016. P. 1–14.
7. Козин В. З., Комлев А. С., Волков П. С., Ступакова Е. В. Определение случайных погрешностей подготовки и анализа проб руды и продуктов обогащения // Известия вузов. Горный журнал. 2018. № 5. С. 82–86.
8. Козин В. З. Опробование минерального сырья на обогатительных фабриках. Екатеринбург: УГГУ, 2018. 208 с.
9. Ступакова Е. В. Определение погрешностей стандартных образцов состава золотосодержащих руд // Известия вузов. Горный журнал. 2019. № 6. С. 81–89.
10. Jean Pauwels, Andree Lamberty, Heinz Schimmel. Homogeneity testing of reference materials. Accred Qual Assur, Springer-Verlag, 1998. No. 3. P. 51–55.
11. Thomas P. J. et. al. Homogeneity and stability of reference materials. Accred Qual Assur, Springer-Verlag, 2001. No. 6. P. 20–25.
12. Brand N. W. Gold Homogeneity in Certified Reference Materials; A Comparison of Five Manufacturers. Explore. 2015. No. 169. P. 1–24.

Поступила в редакцию 4 сентября 2019 года

Сведения об авторах:

Ступакова Екатерина Владимировна – начальник отдела метрологического обеспечения количественного химического анализа Иркутского научно-исследовательского института благородных и редких металлов и алмазов «Иргиредмет». E-mail: stupakova@irgiredmet.ru

DOI: 10.21440/0536-1028-2019-8-81-87

Reproducibility and repeatability of measurement results and their application when calculating the errors of ore and concentrates samples preparation and analysis

Ekaterina V. Stupakova[1]
[1] Irkutsk research institute of precious and rare metals and diamonds, Irkutsk, Russia.

Abstract

Introduction. *Well-known formulae make it possible to analytically calculate the random error of mass-reduction at samples preparation and their preparation for analysis, which is also true for weighted samples collection for analysis; it helps to calculate, analyze and optimize the circuits of samples preparation, including reference standards preparation. All these values can be determined by means of direct measuring, but the performer's qualification cannot be taken into account.*

Research aim *is to determine and test the sample reduction error formula coefficient which takes into account the quality of performers work at sampling.*

Research methodology. *For experimental evaluation of performance quality, gold and silver side-by-side assays of gold concentrate in two independent laboratories were carried out, which allow determining the repeatability error by duplicate analysis. The comparison was carried out of the two laboratories' work on random repeatability errors determination.*

Results. *It has been proposed to use the coefficient of the performer's work quality when calculating random errors of samples preparation for analysis. Coefficient's application is shown by the example of gold-bearing product preparation circuit design.*

Conclusions. *The formula which calculates the error of mass-reduction caused by the reduction of sample mass describes the procedure of ideal reduction until the quality of the performer's work is taken into*

consideration. When calculating and analyzing sample preparation circuits (including weighted samples collection for analysis), the error should be taken into account, which is introduced due to the imperfect process by the performer. The ratio of reproducibility error to repeatability error in analysis procedures produces the coefficient of imperfection of performing the operation of weighted samples collection for analysis from the package, which is 1.1–1.6 for noble metal ore, and 1.2–1.4 for nonferrous metal ore. Experimental determination of sample preparation errors and their comparison with expected values make it possible to estimate the quality of laboratories' work and take measures to improve their work.

Key words: *reproducibility; repeatability; random error; samples preparation for analysis; coefficient of performance.*

REFERENCES

1. Karpenko N. V. Concentrates sampling and quality control. Moscow: Nedra Publishing; 1987. (In Russ.)
2. Komlev A. S. The conditions of reliable determination of valuable component mass fraction in mineral processing products. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2019; 5: 63–74. (In Russ.)
3. Ralph J. Holmes. The importance of sampling in resource definition, process control, metallurgical accounting and sales of mineral products. In: *XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings, Australia*, 2016. P. 1–15.
4. Kozin V. Z. *Mineral sampling*. Ekaterinburg: UrSMU Publishing; 2011. (In Russ.)
5. Stephane Brochot. Sampling within fire assay and screen fire assay. *Sampling Conference, Australia, 2012*. P. 1–16. Available from: http//procsim.ru/papers/Caspeo-SC_2012-Sampling_within_fire_assay_and_screen_fire_assay.pdf
6. Lyman G. J., Robertson I. G. and Day T. The simple facts about sampling gold ores. *13th Ausimm mill operators conference, Perth, WA, 10–12 October, 2016*. P. 1–14.
7. Kozin V. Z., Komlev A. S., Volkov P. S., Stupakova E. V. Defining random errors of ore and concentrates samples preparation and analysis. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2018; 5: 82–86. (In Russ.)
8. Kozin V. Z. *Mineral sampling at dressing mills*. Ekaterinburg: UrSMU Publishing; 2018. (In Russ.)
9. Stupakova E. V. Measuring errors in the compositional reference materials of gold ore. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2019; 6: 81–89. (In Russ.)
10. Jean Pauwels, Andree Lamberty, Heinz Schimmel. Homogeneity testing of reference materials. *Accred Qual Assur, Springer-Verlag*. 1998; 3: 51–55.
11. Thomas P. J. et. al. Homogeneity and stability of reference materials. *Accred Qual Assur, Springer-Verlag*. 2001; 6: 20–25.
12. Brand N. W. Gold Homogeneity in Certified Reference Materials; A Comparison of Five Manufacturers. *Explore*. 2015; 169: 1–24.

Received 4 September 2019

Information about authors:

Ekaterina V. Stupakova – Head of the Department of Metrological Provision of Quantitative Chemical Analysis, Irkutsk Research Institute of Precious and Rare Metals and Diamonds (IRGIREDMET). E-mail: stupakova@irgiredmet.ru

Для цитирования: Ступакова Е. В. Воспроизводимость и повторяемость результатов измерений и их использование в расчетах погрешностей подготовки и анализа проб руды и продуктов обогащения // Известия вузов. Горный журнал. 2019. № 8. С. 81–87. DOI: 10.21440/0536-1028-2019-8-81-87
For citation: Stupakova E. V. Reproducibility and repeatability of measurement results and their application when calculating the errors of ore and concentrates samples preparation and analysis. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2019; 8: 81–87 (In Russ.). DOI: 10.21440/0536-1028-2019-8-81-87