ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7.09:620.113 DOI: 10.21440/0536-1028-2021-4-37-44

Экспериментальная проверка формулы случайной погрешности сокращения проб

Ступакова Е. В.[1]*, Комлев А. С.[2]
[1] Горно-металлургическая компания «Норильский никель», г. Москва, Россия
[2] Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия
e-mail: stupakovaev@nornik.ru

Реферат

Введение. *Непосредственная оценка случайной погрешности сокращения проб может быть выполнена только при равенстве нулю погрешности метода выполнения измерений. Достичь этого можно при имитации зерен полезного компонента маркерами, полностью извлекаемыми из сокращенной пробы. По размерам маркеры могут быть больше, чем максимальная крупность материала пробы, и извлекаться из пробы с помощью сит. Маркеры, совпадающие по гранулометрическому составу с составом пробы, должны извлекаться полностью из сокращенной пробы с помощью ручного магнита в чехле.*

Методология. *Небольшое число маркеров правильной формы имитирует ковкие зерна золота или платины крупностью d_{99}, значительно большее число маркеров произвольной формы имитирует гранулометрический состав пробы в классе –1+0,5 мм. Для определения массы маркеров произвольной формы необходимо найти коэффициент формы, связывающий реальный объем частиц с объемом куба. Для маркеров, состоящих из частиц магнетита, коэффициент формы равен 0,4.*

Результаты и анализ. *Выполнены сокращения проб с маркерами правильной и произвольной формы, позволяющие экспериментально определить погрешность сокращения. По теоретическим формулам найдены погрешности для условий экспериментов. Для экспериментов с маркерами правильной формы по 480 параллельным определениям получена относительная погрешность сокращения 54,77–58,43 %. Теоретически определенная относительная погрешность, равная 57,64 %, попадает в этот диапазон. Аналогичные относительные погрешности сокращения с маркерами произвольной формы составляют 8,82–10,00 % и 9,15 %.*

Выводы. *Непосредственная оценка справедливости применения аналитической формулы погрешности сокращения выполнена впервые. Аналитическая формула погрешности сокращения может быть применена при анализе схем подготовки проб.*

Ключевые слова: *сокращение проб; относительная погрешность; маркеры; форма маркеров; коэффициент формы.*

Введение. 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 анализа.

Если S_{α}^2 – дисперсия результатов анализа *n* параллельных сокращенных проб, то она состоит из двух слагаемых:

$$S_{\alpha}^2 = S_{\text{с}}^2 + S_{\text{мви}}^2,$$

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

Так как обе погрешности $S_с^2$ и $S_{мви}^2$ неустранимы, для их раздельной оценки применяется межгосударственный стандарт ГОСТ 8531-2002 ГСИ «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности». Стандарт регламентирует порядок проведения экспериментов с большим числом (60–80) отборов и анализа навесок материала проб, причем во многих случаях для $S_с^2$ получают отрицательные значения, что не позволяет найти погрешность отбора навески. Это связано с тем, что экспериментально рассчитываемые величины $S_α^2$ и $S_{мви}^2$ получают с большой относительной погрешностью, и определение $S_с^2$ по формуле

$$S_с^2 = S_α^2 - S_{мви}^2 \quad (1)$$

становится невозможным.

В работах [1, 2] показано, что достаточно надежные результаты можно получить только при большом числе параллельных определений, как минимум больше ста. Намного эффективнее использовать для этой цели формулы случайной погрешности сокращения проб, применяемые как в мировой практике [2–9], так и в России [10].

Целью представленной статьи является экспериментальное доказательство справедливости применения формул случайной погрешности сокращения проб.

Материалы и методы. Для того чтобы избежать расчетов по формуле (1), необходимо, чтобы одна из величин, а именно $S_{мви}^2$ при выполнении эксперимента была равной нулю. Если бы погрешность метода анализа $S_{мви}^2$ была равна нулю, то погрешность сокращения $S_с^2$ могла бы быть найдена непосредственно как погрешность определения массовой доли $S_α^2 : S_с^2 = S_α^2$.

Погрешность $S_{мви}^2$ может быть равной нулю, если анализ выполнять точно. Любая методика анализа массовой доли какого-либо элемента имеет свою погрешность по ГОСТ или ТУ и не может быть равна нулю. Необходимо ввести допущение и условно принять $S_{мви}^2 = 0$. 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 используются в экспериментах (и даже в промышленных условиях). Так, для получения сепарационной характеристики тяжелосредного 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, а также могут быть точно подсчитаны по количеству и взвешены. Важным обстоятельством является и то, что они могут быть по размерам несколько больше, чем куски максимального размера в сокращаемой пробе, и могут быть отделены от сокращенной пробы с помощью сита, через которое пройдет весь материал пробы, а маркеры останутся. Пробу в этом случае можно рассматривать

как состоящую из кусков, по массе равных маркерам. Число кусков в сокращенной пробе $n_с$, равных по массе маркерам, определяется как

$$n_с = \frac{q_с}{q_м},$$

где $q_с$ и $q_м$ – масса сокращенной пробы и масса маркера.

Теория вопроса. Теоретически погрешность сокращения описывается формулой [4]:

$$S_с^2 = 2fS_к^2\rho\overline{d}^3\left(\frac{1}{q_{кон}} - \frac{1}{q_{нач}}\right) = S_к^2 q_м\left(\frac{1}{q_{кон}} - \frac{1}{q_{нач}}\right), \quad (2)$$

где f – коэффициент формы маркеров; $S_к$ – покусковая дисперсия; ρ – плотность маркеров; $\overline{d}$ – средняя крупность маркеров; $q_{кон}$ и $q_{нач}$ – конечная и начальная масса сокращаемой пробы.

Для пробы с маркерами $2f\rho\overline{d}^3 = q_м$. Это средняя масса маркера.

Покусковая дисперсия, %^{2}, рассчитывается по формуле [10]:

$$S_к^2 = \frac{\rho_м}{\rho_п}\alpha_м\left(100 - \alpha_м\right), \quad (3)$$

где $\rho_м$ и $\rho_п$ – плотность минерала (маркера) и плотность породы (пробы); $\alpha_м$ – массовая доля маркеров в пробе, %.

Так как покусковая дисперсия определяется по известным плотностям пробы и маркеров, а также известной массовой доле маркеров, то теоретическая погрешность сокращения в эксперименте с маркерами может быть определена по формуле (2).

Результаты. *Эксперимент с маркерами правильной формы (шары)*. Маркеры в виде шаров любой крупности и плотности являются наиболее подходящим материалом.

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 использованы частицы кварца в форме шара. Массовая доля маркеров в начальной пробе составила $\alpha_м$ = 1,96 %.

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

$$\alpha_м = \frac{n_м q_м}{q_{нав}},$$

где $n_м$ – число маркеров в сокращенной пробе, $q_{нав}$ – масса навески.

Для условий эксперимента $q_{нач}$ = 102 г; $q_{кон}$ = 6,375 г.

Тогда, подставляя значения в формулу (3), можно вычислить покусковую дисперсию, %^{2}:

$$S_к^2 = \frac{2650}{2650}\cdot 1{,}96\left(100 - 1{,}96\right) = 192{,}1.$$

Теоретическая погрешность сокращения в соответствии с формулой (2), %², %:

$$S_{\text{с}}^2 = S_{\text{к}}^2 q_{\text{м}} \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right) = 192{,}1 \cdot 11{,}76 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{6{,}375} - \frac{1}{102} \right) = 0{,}3323;$$

$$S_{\text{с}} = 0{,}5764.$$

Относительная теоретическая погрешность сокращения, % [10]:

$$P_{\text{с}} = \frac{tS_{\text{с}}}{\alpha} \cdot 100 = \frac{1{,}96 \cdot 0{,}5764}{1{,}96} \cdot 100 = 57{,}64,$$

где t – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 95 %.

Некоторые сведения из протокола результатов эксперимента с маркерами правильной формы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты эксперимента с маркерами правильной формы из 480 параллельных сокращений

Table 1. Experimental results with the regular shaped markers from 480 parallel reductions

Номер навески	Масса навески $q_{\text{нав}}$, г	Число маркеров $n_{\text{м}}$, шт	Масса маркера $q_{\text{м}}$, г	Массовая доля маркеров в навеске $\alpha_{\text{м}}$, %
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

Экспериментально найденная погрешность сокращения, %², %:

$$S_{\text{с}}^2 = \frac{\sum \left(\alpha_i - \bar{\alpha} \right)^2}{N-1} = \frac{\sum \left(\alpha_i - 1{,}9525 \right)^2}{480-1} = 0{,}3203;$$

$$S_{\text{с}} = 0{,}566.$$

Тогда относительная экспериментально полученная погрешность сокращения, %:

$$P_{\text{с}} = \frac{1{,}96 \cdot 0{,}566}{1{,}96} \cdot 100 = 56{,}6.$$

Доверительные интервалы экспериментально полученной погрешности, %:

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

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 зернами 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).

Таблица 2. Результаты эксперимента из 128 параллельных определений
Table 2. Experimental results from 128 parallel measurements

Номер навески	Масса навески $q_{\text{нав}}$, г	Масса маркеров магнетита $q_{\text{м}}$, г	Массовая доля магнетита $\alpha_{\text{м}}$, %
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

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 приведены в табл. 2.

Теоретически ожидаемые результаты.

Покусковая дисперсия, %^{2}:

$$S_{\text{к}}^2 = \frac{\rho_{\text{м}}}{\rho_{\text{п}}} \alpha_{\text{м}} \left(100 - \alpha_{\text{м}}\right) = \frac{5000}{2650} \cdot 2\left(100 - 2\right) = 370.$$

Масса одного маркера, г:

$$q_{\text{м}} = 2 f \rho \overline{d}^3 = 2 \cdot 0,4 \cdot 5000 \left(0,75 \cdot 10^{-3}\right)^3 = 1,688 \cdot 10^{-3},$$

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

Погрешность сокращения, %^{2}, %:

$$S_{\text{с}}^2 = S_{\text{к}}^2 q_{\text{м}} \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right) = 370 \cdot 1,688 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{62,62} - \frac{1}{500} \right) = 87,277 \cdot 10^{-4};$$

$$S_{\text{с}} = 0,0934.$$

Относительная теоретическая погрешность сокращения, %:

$$P_{\text{с}} = \frac{1,96 \cdot 0,0934}{2} \cdot 100 = 9,15.$$

Экспериментально полученная случайная погрешность, %:

$$S_{\text{с}} = \sqrt{\frac{\sum \left(\alpha_i - 2,011 \right)^2}{128 - 1}} = 0,096.$$

Относительная случайная погрешность сокращения, %:

$$P_{\text{с}} = \frac{1,96 S_{\text{с}}}{2,0} \cdot 100 = 9,41.$$

Доверительные интервалы:

$$\Delta P_{\text{с}} = P_{\text{с}} \pm \frac{P_{\text{с}}}{\sqrt{2N - 1}} = 9,41 \pm \frac{9,41}{\sqrt{2 \cdot 128 - 1}} = 9,41 \pm 0,59.$$

Таким образом, экспериментально найденная относительная случайная погрешность сокращения находится в интервале 8,82–10,00 %.

Теоретически предсказанное значение составляет 9,15 % и находится в полученном экспериментально интервале.

Обсуждение результатов. Использование маркеров позволило экспериментально оценить возможность применения известных формул [11–13] вычисления относительной случайной погрешности сокращения.

Для проверки формулы относительной случайной погрешности сокращения пробы выполнены эксперименты с маркерами.

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 быть 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 %. Масса маркера произвольной формы определяется по формуле, включающей среднее значение крупности материала пробы $\overline{d}$ и коэффициент формы зерен маркера, опре-

деляемый экспериментально путем отбора 500 зерен магнетита и их взвешивания. Коэффициент формы оказался равен 0,4.

Выводы. Формула погрешности сокращения включает в себя покусковую дисперсию, массу маркера и массы начальной и сокращенной проб.

Экспериментальное определение случайной погрешности сокращения как с помощью маркеров правильной формы (шаров), так и с помощью маркеров произвольной формы показало удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов с теоретически предсказанными.

Маркеры правильной формы и отличающиеся по размеру от кусков пробы могут быть эффективно использованы для экспериментов, так как их легко выделить из материала проб с помощью сит.

Методика определения погрешности сокращения (неоднородности) навесок с помощью маркеров отличается технологической простотой и возможностью предсказания погрешности сокращения. Это может быть использовано при оценке как методов сокращения, так и механических устройств для отбора и сокращения проб.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козин В. З., Комлев А. С., Ступакова Е. В. Об использовании дубликатного опробования для оценки случайных погрешностей // Обогащение руд. 2019. № 6. С. 36–41.

2. Карпенко Н. В. Опробование и контроль качества продуктов обогащения руд. М.: Недра, 1987. 215 с.

3. Brand N. W. Gold homogeneity in certified reference materials; A comparison of five manufakturers // Explore. 2015. No. 169. P. 1–24.

4. Gy P. Sampling of particulate material: theory and practice. Amsterdam: Elsevier, 1982. 431 p.

5. 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. 2018. Vol. 116. P. 203–208.

6. Lotter N. O., Evans C. L., Engstom K. Sampling – a key tool in modern process mineralogy // Minerals Engineering. 2018. Vol. 116. P. 196–202.

7. Napier-Munn T. J., Whiten W. J., Faramarzi F. Bias in manual sampling of rock particles // Minerals Engineering. 2020. Vol. 153. Article 106260.

8. Moore P. Making if elementary // International Mining. February 2018. P. 10–17.

9. Gleeson D. Getting to the core // International Mining. February 2019. P. 64–68.

10. Козин В. З. Опробование минерального сырья. Екатеринбург: УГГУ, 2011. 316 с.

11. Ступакова Е. В. Определение погрешностей стандартных образцов состава золотосодержащих руд // Известия вузов. Горный журнал. 2019. № 6. С. 136–143.

12. Никитенко Е. М., Евтушенко М. Б., Юшина Т. И. Совершенствование пробирного анализа руд Дегдеканского месторождения // Обогащение руд. 2019. № 1. С. 34–38.

13. Козин В. З., Комлев А. С., Ступакова Е. В. Анализ схем подготовки проб на основе покусковых коэффициентов вариации массовых долей компонентов // Обогащение руд. 2021. № 1. С. 15–19.

Поступила в редакцию 7 апреля 2021 года

Сведения об авторах:

Ступакова Екатерина Владимировна – главный менеджер Горно-металлургической компании «Норильский никель». E-mail: stupakovaev@nornik.ru; https://orcid.org/0000-0001-9340-8301
Комлев Алексей Сергеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Уральского государственного горного университета. E-mail: tails2002@inbox.ru; https://orcid.org/0000-0002-2484-2726

DOI: 10.21440/0536-1028-2021-4-37-44

Experimental test of the sample reduction random error formula

Ekaterina V. Stupakova[1], Aleksei S. Komlev[2]
[1] Mining and Metallurgical Company “Norilsk Nickel”, Moscow, Russia.
[2] Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia.

Abstract

Introduction. *An immediate estimate of the accidental error of sample reduction can only be made if the measurement method of execution is zero. This can be achieved by imitating the grains of a useful component with markers fully extracted from the reduced sample. The markers can be larger than*

the maximum size of the sample material and are extracted from the sample using screens. Markers whose granulometric composition matches the sample composition should be extracted completely from the reduced sample using a hand magnet in the case.
Methodology. *A small number of markers of the correct shape imitates forgeable gold grains or d_{99} platinum. A much larger number of free-form markers simulate the granulometric composition of a sample in the –1+0.5 mm class. It is necessary to find a form factor linking the particles real volume with the cube volume. For magnetite markers, the form factor is 0.4.*
Results and analysis. *The samples have been reduced with regular shaped and free-form markers, which makes it possible to experimentally determine the error of reduction. Theoretical formulas found errors for the conditions of experiments. For experiments with the regular shaped markers, a 54.77–58.43% relative reduction error has been obtained according to 480 parallel measurements. Theoretically determined 57.64% relative error falls into this range. Similar relative reduction errors with free-form markers are 8.82–10.00% and 9.15%.*
Conclusion. *The fairness of the reduction error analytical formula has been directly evaluated for the first time. The reduction error analytical formula can be applied when analyzing the schemes of sample preparation.*

Keywords: *sample reduction; relative error; markers; marker shape; form factor.*

REFERENCES

1. Kozin V. Z., Komlev A. S., Stupakova E. V. On the use of duplicate testing to estimate random errors. *Obogashchenie Rud = Mineral Processing*. 2019; 6: 36–41. (In Russ.)
2. Karpenko N. V. *Sampling and concentrates quality control*. Moscow: Nedra Publishing; 1987. (In Russ.)
3. Brand N. W. Gold homogeneity in certified reference materials; A comparison of five manufacturers. *Explore*. 2015; 169: 1–24.
4. Gy P. *Sampling of particulate material: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1982. 431 p.
5. 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*. 2018; 116: 203–208.
6. Lotter N. O., Evans C. L., Engstom K. Sampling – a key tool in modern process mineralogy. Minerals Engineering. 2018; 116: 196–202.
7. Napier-Munn T. J., Whiten W. J., Faramarzi F. Bias in manual sampling of rock particles. *Minerals Engineering*. 2020; 153; Article 106260.
8. Moore P. Making if elementary. *International Mining*. 2018; February: 10–17.
9. Gleeson D. Getting to the core. *International Mining*. 2019; February: 64–68.
10. Kozin V. Z. *Sampling of mineral raw material*. Ekaterinburg: UrSMU Publishing; 2011. (In Russ.)
11. 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: 136–143. (In Russ.)
12. Nikitenko E. M., Evtushenko M. B., Iushina T. I. Improving the assay test for the Degdekan deposit ores. *Obogashchenie Rud = Mineral Processing*. 2019; 1: 34–38. (In Russ.)
13. Kozin V. Z., Komlev A. S., Stupakova E. V. Analyzing the schemes of sample preparation based on lump variation coefficients of elements mass fractions. *Obogashchenie Rud = Mineral Processing*. 2021; 1: 15–19. (In Russ.)

Received 7 April 2021

Information about authors:

Ekaterina V. Stupakova – chief manager, Mining and Metallurgical Company "Norilsk Nickel". E-mail: stupakovaev@nornik.ru; https://orcid.org/0000-0001-9340-8301
Aleksei S. Komlev – PhD (Engineering), senior researcher, Ural State Mining University. E-mail: tails2002@inbox.ru; https://orcid.org/0000-0002-2484-2726

Для цитирования: Ступакова Е. В., Комлев А. С. Экспериментальная проверка формулы случайной погрешности сокращения проб // Известия вузов. Горный журнал. 2021. № 4. С. 37–44. DOI: 10.21440/0536-1028-2021-4-37-44
For citation: Stupakova E. V., Komlev A. S. Experimental test of the sample reduction random error formula. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2021; 4: 37–44 (In Russ.). DOI: 10.21440/0536-1028-2021-4-37-44