УДК 622.7.092

DOI: 10.25018/0236_1493_2023_121_0_56

ЗАВИСИМОСТЬ ДОПУСТИМОЙ ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИЗОВ ОТ МАССОВОЙ ДОЛИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО КОМПОНЕНТА

В.З. Козин¹, А.С. Комлев¹, Е.В. Ступакова²

¹ Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбур, Россия; ² ПАО «Русолово», г. Москва, Россия

Аннотация: Погрешность анализа массовой доли компонента в продуктах обогащения определяется неизбежной случайной погрешностью отбора навески и погрешностью метода выполнения измерений. Зависимости погрешностей анализа от массовой доли имеют одинаковый вид, независимо от того, какой методикой определяется компонент или какая аппаратура выполняет измерение. Общность зависимостей предопределяется одной, общей для любых анализов процедурой — отбором навески для анализа. В настоящее время стремятся выполнять анализ с помощью различной аппаратуры. И поэтому масса навески не только неизвестна, но и изменяется в широких пределах, в зависимоти от используемой аппаратуры. Случайная погрешность отбора навески может быть рассчитана по аналитической формуле, в которую входит масса навески и массовая доля. Это позволяет для фиксированной массы навески получить зависимости случайной погрешности от массовой доли. В итоге получена общая зависимость относительной случайной погрешности от массовой доли, полностью совпадающая с экспериментально определяемыми зависимостями. Но в связи с различными условиями назначения допустимых погрешностей — повторяемость или воспроизводимость, принятые доверительные вероятности, различия крупности навесок и колебания их состава, качество работы исполнителей и т.п. - теоретические и экспериментальные зависимости отличаются друг от друга. Наличие теоретической зависимости позволяет по одному надёжно установленному значению относительной случайной погрешности для выбранной массовой доли найти экспериментальный коэффициент и, в итоге, построить всю зависимость.

Ключевые слова: относительная случайная погрешность, навеска для анализа, массовая доля, коэффициент навески, формула фундаментальной погрешности, однородные массивы, однородность навесок, масса навески.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в соответствии с государственным заданием N 0833-2023-0004 для Уральского государственного горного университета.

Для цитирования: Козин В. З., Комлев А. С., Ступакова Е. В. Зависимость допустимой погрешности анализов от массовой доли определяемого компонента // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2022. — № 12–1. — С. 56–69. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_121_0_56.

The dependence of the permissible error of analyses on the mass fraction of the component being determined

V.Z. Kozin¹, A.S. Komlev¹, E.V. Stupakova²

¹ Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia; ² PJSC «Rusolovo», Moscow, Russia

Abstract: The error of the analysis of the mass fraction of the component in the enrichment products is determined by the inevitable random error of the sample selection and the error of the measurement method. The dependences of the analysis errors on the mass fraction have the same form regardless of which method determines the component or which equipment performs the measurement. The generality of dependencies is predetermined by one procedure common to any analyses - the selection of the sample for analysis, and their identical appearance determines the role of the sample selection error over the errors of any measurement options for the mass fraction on these samples. Currently, they are trying to perform analysis with the help of various equipment, a characteristic feature of which is the unknown weight of the suspension. This mass is not only unknown, but it varies widely depending on the equipment used. The random sampling error of the sample can be calculated using an analytical formula that includes the sample weight and mass fraction. This allows us to obtain dependences of the random error on the mass fraction for a fixed weight of the suspension. As a result, the general dependence of the relative random error on the mass fraction is obtained, which completely coincides with the experimentally determined dependencies. But due to different conditions for assigning permissible errors: repeatability or reproducibility, accepted confidence probabilities, differences in the size of the attachments and fluctuations in their composition, the quality of work of performers, etc., theoretical and experimental dependences differ from each other. The presence of a theoretical dependence allows one reliably established value of the relative random error for the selected mass fraction to find an experimental coefficient and, as a result, to build the entire dependence.

Key words: relative random error, sample for analysis, mass fraction, sample ratio, fundamental error formula, homogeneous arrays, sample uniformity, sample weight.

Acknowledgements: The study was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in accordance with the state task No. 0833–2023–0004 for the Ural State Mining University.

For citation: Kozin V. Z., Komlev A. S., Stupakova E. V. The dependence of the permissible error of analyses on the mass fraction of the component being determined. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2023;(12–1):56–69. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_121_0_56.

Введение

В любой методике измерений массовых долей компонентов в рудах и продуктах обогащения содержится таблица приписанных характеристик погрешностей результатов анализа. Обычно указывается несколько диапазонов измерений, так как погрешности в каждом диапазоне разные. Диапазоны измерений для разных значений массовой доли тоже разные, но принимаются приблизительно с модулем 2 (отношение верхней границы к нижней), например, диапазон 0,50–1,00 %; 1,00–2,00 %; 2,00–5,00 %; 5,00–10,00 % и т.п.

Соответственно, показатель точности $\pm \Delta$ (при P = 0.95) будет иметь разную относительную величину для верхней и нижней границ диапазона, различаясь в два раза.

Показатели точности устанавливаются экспериментально и в зависимости от условий использования результатов анализа делятся на показатели повторяемости и воспроизводимости.

В общем случае они могут быть представлены в виде зависимостей от массовой доли, что позволяет определять показатель точности гораздо точнее, чем по таблицам в методиках измерений. Но зависимости, построенные по методикам измерений массовых долей, отражают одну общую закономерность: эти зависимости имеют одинаковый вид, независимо от того, какой методикой определяется компонент или на какой аппаратуре выполняется измерение.

Случайная погрешность любого анализа S_{ан} состоит из двух величин: погрешности отбора навесок S_{нав} и погрешности методики выполнения измерений S_{мви} [1]:

$$\boldsymbol{S}_{_{\mathrm{AH}}}^2 = \boldsymbol{S}_{_{\mathrm{HAB}}}^2 + \boldsymbol{S}_{_{\mathrm{MBH}}}^2$$
 .

В ГОСТ 8.531-2002 ГСИ «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности» погрешность отбора навески названа «однородностью» навесок.

Первое слагаемое, погрешность отбора навески, не зависит ни от методики выполнения измерений, ни от измерительной аппаратуры и определяется только массой и крупностью навесок.

Второе же слагаемое, погрешность метода выполнения измерений, всецело зависит от метода и используемой аппаратуры.

Постоянство вида зависимости погрешности анализа можно объяснить только одним фактом — преобладающей ролью погрешности отбора навески над погрешностями любых вариантов измерений массовых долей на этих навесках. В настоящее время стремятся выполнять анализ с помощью различной аппаратуры; следствием этого является неизвестная масса навески. Эта масса не только неизвестна, но она изменяется в больших пределах в зависимости от используемой аппаратуры.

Оптические анализаторы используют при выполнении минералогических анализов [2]. Используется определение сорта руды и управление по этому показателю процессом обогащения [3]. Объектом оптического анализа оказались флотационные пены, по оптическим характеристикам которых определяется сорт руды и массовая доля компонентов твёрдой фазы [4]. Используется характерная только для оптических характеристик величина, такая как блеск [5].

Рентгенофлюоресцентный анализ получил широкое распространение на обогатительных фабриках как элементный анализ потоков кусковых продуктов [6], пульпообразных [7] и жидких продуктов, порошковых и жидких проб [8]. Анализаторы могут быть погружены в поток пульпы непосредственно в технологическом процессе [9], но могут анализировать отбираемые и доставляемые к анализатору пробы [10]. Аппаратура Courier 8 SL выполняет спектральный анализ в пульпе лазерным пробоем [11].

Расширяют область использования автоматических анализаторов активационные методы анализа. Успешно работает установка «Аура» [12], позволяющая выполнить анализы на золото в руде на пробах массой 0,5 кг, крупностью — 3 мм, испытывается аналогичная установка «Аи-изомер» [13], а также OLGA (On-line gold analysis) для рудной пульпы на золото [14].

Опыт использования автоматических анализаторов свидетельствует о неизменно сопутствующей им систематической погрешности. Так, сопоставление результатов опробования руды с использованием анализаторов с результатами правильного опробования на фабрике [15] показало завышение ими массовой доли в руде на 3,8 % [16]. Это приводит к тому, что автоматические анализаторы рассматриваются на обогатительных фабриках как инструмент оперативного контроля, для которого допустима некоторая (неизвестная) систематическая погрешность [17].

Случайные погрешности анализа на цветные металлы для массовых долей металлов до 20 % больше 2 %, а аппаратурные погрешности составляют доли процента (0,2-0,5 %).

Целью статьи является доказательство зависимости погрешности анализа в основном от погрешности отбора навески и построение этой зависимости по экспериментально установленному значению относительной случайной погрешности.

Теория вопроса

Случайные погрешности определяют экспериментально. Так как величина случайной погрешности изменяется от опыта к опыту, случайная погрешность описывается распределением, обычно считающимся нормальным. Для практической оценки и использования принимают некоторые границы, в которых оказывается требуемая доля случайной погрешности, обычно измеряемая в квартилях распределения. Наиболее распространённые границы для случайной погрешности — это 2S_a или 3S_a, где S_{α} — среднеквадратичное отклонение распределения случайной погрешности.

В опробовании руд и продуктов обогащения при выполнении операции подготовки проб случайная погрешность возникает по специфической причине — в связи с изменением массы пробы, т.е. имеет вполне определённую природу. Следовательно, такая случайная погрешность может быть рассчитана по формуле, связывающей погрешность с массой пробы.

В итоге в опробовании руд и продуктов обогащения появились два направления определения случайной погрешности: экспериментальное и аналитическое.

Экспериментальное направление регламентируется государственными и международными стандартами, в которых предусмотрено выполнение экспериментов на основе дисперсионного анализа. Для многостадийной процедуры подготовки проб руды или концентратов рекомендуется выполнить опробование десяти партий с получением десяти дубликатных результатов подготовки проб. Для одностадийной операции подготовки проб в аналитической лаборатории, связанной с отбором навески, выполняют 60-80 операций отбора с последующим дисперсионным анализом результатов.

Получаемые экспериментальным путем случайные погрешности не позволяют их использовать для совершенствования методик подготовки проб, так как не определяется вклад отдельных параметров в возникновение погрешности на стадиях подготовки проб.

Аналитические формулы для расчёта случайной погрешности опробования появились в восьмидесятых годах XX века под названием формул фундаментальной погрешности опробования (термин П. Жи). При этом не оговаривалось, применительно к каким опробуемым массивам следует использовать формулу, а только принималось, что это погрешность, вызываемая тем, что опробуемый массив состоит из дискретных единиц или кусков. Как учитывать локализацию кусков в пространстве или времени, не указывалось. Попытки установить аналитические закономерности для учёта локализации кусков успехом не увенчались, в связи с чем возникали сомнения в недостаточной обоснованности всей теории опробования.

Постепенно сформировалось представление о том, что формулы можно использовать только применительно к однородным опробуемым массивам, т.е. тщательно перемешанным. Отбор проб выполняется всегда на неоднородных, т.е. неперемешанных, массивах, поэтому оказалось, что для определения погрешности отбора проб аналитические формулы неприменимы.

Основное применение формулы находят при подготовке проб в условиях, когда пробы можно перемешать. Начальные объединённые пробы проходят подготовку по многостадиальным схемам, включающим операции сокращения проб. Схемы составляют на основе государственных стандартов, определяющих контуры схем, но не обеспечивающих оптимальность их параметров, т.е. крупностей и массы пробы по стадиям, в том числе и при отборе навесок для анализа.

Отдельно выделяется специальным государственным стандартом экспериментальное определение «однородности» навесок, что необходимо при производстве стандартных образцов руд и продуктов обогащения. По стандарту, материал стандартных образцов тщательно перемешивается в особой установке, после чего с помощью дисперсионного анализа определяется случайная погрешность, характеризующая определяемую «однородность». Это распространённый вариант экспериментального определения погрешности. Таким образом, сформировалось понимание области применения и возможных методик сравнения аналитических формул и определения входящих в них измеряемых величин и коэффициентов.

Формулы расчета 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:

$$S_{\alpha}^{2} = R \cdot f \cdot g \cdot c \cdot l \cdot d^{3} \cdot \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}}\right), \quad (1)$$

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; $q_{\rm nare}$ — начальная масса при отборе пробы; $q_{\rm кон}$ — конечная масса после отбора пробы, кг;

аналитическая формула:

$$oldsymbol{S}_{lpha}^2 = k_{_{\mathrm{H}}} \cdot f \cdot
ho \cdot oldsymbol{S}_{_{\mathrm{K}}}^2 \cdot oldsymbol{d}^3 \cdot iggl(rac{1}{q_{_{\mathrm{KOH}}}} - rac{1}{q_{_{\mathrm{HA}\mathrm{H}}}} iggr),$$

где k_{μ} — коэффициент, учитывающий погрешность исполнителя; 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.

 S_k^2 — покусковая дисперсия, краткая формула расчета которой представлена в виде

$$S_k^2 = \frac{\rho_{\scriptscriptstyle M}}{\rho_n} \alpha \left(\beta_{\scriptscriptstyle M} - \alpha\right),$$

где $\rho_{\scriptscriptstyle M}$ — плотность минерала, содержащего определяемый элемент; ρ_n — плотность породы; α — массовая доля определяемого элемента в материале пробы; $\beta_{\scriptscriptstyle M}$ — массовая доля определяемого элемента в минерале.

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

В эвристической формуле поправочный коэффициент принят произвольно и равен 2. В аналитической формуле поправочный коэффициент обозначен как $k_{\!\scriptscriptstyle m}$ — коэффициент качества перемешивания материала или коэффициент исполнителя. Данный коэффициент зависит от качества выполнения операции сокращения проб в условиях подготовки проб к дальнейшему анализу. Значение коэффициента может находиться в диапазоне 1,3-3. Значение коэффициента можно оценить расчетным способом на основе показателей качества методик анализа — показателя повторяемости и показателя воспроизводимости.

Коэффициент формы представлен в обеих формулах. Он характеризует геометрию частиц опробуемых материалов и связывает объем и диаметр частиц. Коэффициент безразмерный, значение изменяется от 0 до 1. В эвристической формуле для большинства продуктов принимается величина коэффициента формы, равная 0,5.

В аналитической формуле для определения величины коэффициента применяется экспериментальный метод оценки, основанный на определении числа зерен (частиц) материала (n₃) и измерении их массы (q₃).

Гранулометрический коэффициент или коэффициент распределения зерен по размерам учитывает тот факт, что частицы опробуемого материала не имеют одинакового размера — d. Этот коэффициент безразмерен; в эвристической формуле имеет грубую градацию по крупности и принимается равным 0,25; 0,5; 0,75; 1,00. При этом не учитывается вид кривой гранулометрического состава и реальная форма частиц.

В аналитической формуле этому коэффициенту аналогична плотность

распределения
$$w(d)\!=\!rac{1}{d_{_{
m max}}}$$
 .

Коэффициент минералогического состава в эвристической формуле представляет отношение плотности минерала к безразмерной марке опробуемого материала, имеет размерность г/см³.

В аналитической формуле в качестве характеристики минералогического состава используется плотность минерала — ρ .

Коэффициент высвобождения используется в эвристической формуле и оценивается как отношение размера высвобождения к номинальному размеру частиц:

$$l = \left(\frac{d_{\rm L}}{d_{\rm N}}\right)^{\rm A}$$

В аналитической формуле при расчете покусковой дисперсии *S*^k₂ используется коэффициент раскрытия:

$$\left(\frac{d_{\scriptscriptstyle 3}}{d}\right)^{\!\!\!3-\mathrm{b}}$$

Коэффициент высвобождения учитывает только размерные характеристики опробуемого материала. Покусковая дисперсия имеет большее значение при расчете случайной погрешности, так как в расчетную формулу входит массовая доля полезного компонента и включенность полезного компонента в минерале.

В итоге следует вывод, что аналитическая формула, как основанная на фундаментальном понятии покускового отбора, позволяет выполнить расчеты с привлечением меньшего числа коэффициентов, назначаемых ориентировочно.

Аналитическая формула погрешности отбора навески для анализа [1]:

$$S_{\text{HaB}}^{2} = \frac{g \cdot f \cdot \rho_{\text{M}} \cdot \beta_{\text{M}} \cdot (d_{\text{max}})^{3} \cdot \alpha}{q_{\text{HaB}}}, \quad (2)$$

где f — коэффициент формы зёрен материала в навеске, f = 0,4; $\rho_{\rm M}$ — плотность минерала, содержащего определяемый компонент; кг/м³; $\beta_{\rm M}$ — массовая доля определяемого компонента в минерале; %, г/т; $d_{\rm max}$ — максимальная (d_{95}) крупность зёрен в навеске, м; g — коэффициент, учитывающий форму кривой гранулометрического состава, g = 0,25; α — массовая доля определяемого компонента в навесках, %, г/т; $q_{\rm нав}$ — масса навески, кг.

В аналитической формуле величины $g, f, \rho_{\rm M}, \beta_{\rm M}, d_{\rm max}$ постоянны и могут быть заменены коэффициентом $k_{\rm HaB}$;

$$\mathbf{k}_{\text{HAB}} = \sqrt{g \cdot f \cdot \rho_{\text{M}} \cdot \beta_{\text{M}} \left(d_{\text{max}}\right)^{3}} .$$
 (3)

Тогда формула погрешности отбора навески будет иметь вид

$$S_{\text{\tiny HAB}}^2 = \frac{k_{\text{\tiny HAB}}^2 \cdot \alpha}{q_{\text{\tiny HAB}}} ; S_{\text{\tiny HAB}} = \frac{k_{\text{\tiny HAB}} \cdot \sqrt{\alpha}}{\sqrt{q_{\text{\tiny HAB}}}} .$$
(4)

Относительная случайная погрешность отбора навески, в процентах:

$$P_{\rm HaB} = \frac{2S_{\rm HaB}}{\alpha} \cdot 100 = \frac{2k_{\rm HaB}}{\sqrt{\alpha \cdot q_{\rm HaB}}} \cdot 100, \ \% \ . \ (5)$$

На рис. 1 приведены зависимости относительной погрешности отбора навески при общепринятых значениях для руд цветных металлов, в частности при определении массовой доли меди.

Предварительно найдем $k_{\text{нав}}$:

$$egin{aligned} &\kappa_{_{
m HAB}} = \sqrt{0,25\cdot 0,4\cdot 4100\cdot 34,6\cdot \left(0,1\cdot 10^{-3}
ight)^3} = \ &= 1,2\cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Тогда для навески массой 1 г

$$P_{\text{HaB}} = \frac{2 \cdot 1, 2 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{0,001}} \cdot 100 = \frac{0,76}{\sqrt{\alpha}} \%.$$
 (6)

Аналогично для определения массовой доли золота в навесках 50 г:

$$k_{{}_{\mathrm{HAB}}} = \sqrt{0,25\cdot 0,2\cdot 18000\cdot 10^{6}\cdot \left(0,1\cdot 10^{-3}
ight)} = 0,03,$$

$$P_{\text{\tiny HaB}} = \frac{2 \cdot 0,03 \cdot 100}{\sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{0,05}} = \frac{26,8}{\sqrt{\alpha}} \% .$$
 (7)

Зависимость *P*_{нав} от массовой доли золота представлена на рис. 2.

Эксперимент

Масса анализируемой навески при аппаратурных методах измерения неизвестна. С помощью формулы (2), определив $S^2_{\rm нав}$ экспериментально, можно определить массу анализируемой навески:

$$q = \frac{g \cdot f \cdot \rho_{\rm M} \cdot \beta_{\rm M} \cdot (d_{\rm max})^3 \cdot \alpha}{S_{\rm HaB}^2} \,. \tag{8}$$

Выполнено 48 анализов одного и того же медьсодержащего продукта



Рис. 1. Зависимость $P_{\text{нав}}$ от массовой доли меди α , % Fig. 1. Dependence of R_{nav} on the mass fraction of copper α , %



Рис. 2. Зависимость $P_{_{Hab}}$ от массовой доли золота α , г/m Fig. 2. Dependence of $R_{_{nav}}$ on the mass fraction of gold α , g/t

с массовой долей меди α = 0,189 %. Среднеквадратичная погрешность результатов анализа составила 0,004 %.

Аппаратурная погрешность анализатора равна 0,2 %, а $S_{_{\rm MBU}}$ для α =0,189 % составит 0,000189 %, тогда

$$S_{_{\rm HAB}}^2 = S_{_{\rm AH}}^2 - S_{_{\rm MBH}}^2 = 0,004^2 - 0,000189^2 = 0,000016 \ \%^2.$$

Это подтверждает тот факт, что аппаратурная погрешность при автоматическом анализе незначима по сравнению с погрешностью отбора навески, и погрешность анализа полностью предопределяется отбором навески.

Определим массу навески:

$$q_{\text{hab}} = \frac{0,25 \cdot 0,4 \cdot 4100 \cdot 34,6 \cdot (0,1 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 0,189}{0.004^2} = 167,6 \text{ Mg.}$$

Площадь окна облучения анализатора *F*=10×10 мм², тогда глубинность рентгенофлюооресцентного анализа составит

$$n = \frac{q_{\text{HaB}}}{\rho_{\text{Hac}} \cdot F} = \frac{167, 6 \cdot 10^{-6}}{3500 \cdot 10^{-4}} = 0,0005 \text{ m.}$$
 (9)

Глубинность анализа составила 0,5 мм.

Относительная погрешность отбора навески

$$P_{\text{HaB}} = \frac{2 \cdot S_{\text{HaB}}}{\alpha} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 0,004}{0,189} \cdot 100 = 4,23 \% . (10)$$

Обсуждение

Представленные на рис. 1 и 2 зависимости соответствуют идеальным условиям выполнения анализа. Идеальное выполнение анализа, между тем, недостижимо. Поэтому различают погрешности в условиях повторяемости или воспроизводимости, и если в конкретных условиях найти реальную относительную случайную погрешность, то можно получить реальные зависимости погрешностей анализа от массовой доли.

Случайная погрешность анализа при аппаратурных методах измерения может быть определена по формуле случайной погрешности отбора навески, а при химических методах анализа эту формулу можно использовать при малых массовых долях определяемого компонента.

Для этого по выбранному значению массовой доли в таблицах допустимых погрешностей α_{τ} следует найти $P_{\alpha\tau}$, после чего найти коэффициент k_{α} для рассматриваемого случая:

$$k_{\alpha} = P_{\alpha \tau} \cdot \sqrt{\alpha_{\tau}} . \qquad (11)$$

Зависимость погрешностей анализа от массовой доли будет

$$P_{\alpha} = \frac{k_{\alpha}}{\sqrt{\alpha}}.$$
 (12)

На рис. 3 приведена реальная зависимость погрешности химического анализа на массовую долю меди [18].

Найдём k_α при α_т = 5 %:

$$k_{\alpha} = 2,5 \cdot \sqrt{5} = 5,6$$
.

Зависимость P_{α} от α будет иметь вид

$$P_{\alpha} = \frac{5.6}{\sqrt{\alpha}}, \ \% \ . \tag{13}$$

Результаты расчёта по формуле (13) представлены на рис. 3 крестиками, и они практически совпадают с экспериментально установленной зависимостью.

Для рентгенофлюоресцентного анализатора при установленной погрешности отбора навески для α = 0,189 %, равной 4,23 %:

$$k_{\alpha} = 4,23 \cdot \sqrt{0,189} = 1,84$$
;
 $P_{\alpha} = \frac{1,84}{\sqrt{\alpha}}$. (14)

Аналогичные выводы получены для анализа золотых продуктов пробирным анализом.

Для α = 5 г/т установлена погрешность 30 % [18]. _

Тогда $k_{lpha}=30\cdot\sqrt{5}=67$.

Следовательно.

$$P_{\alpha} = \frac{67}{\sqrt{\alpha}} \,. \tag{15}$$

Эта зависимость приведена на рис. 4 и полностью совпадает с зависимостью, полученной экспериментально. На рисунке точки соответствуют экспериментальной зависимости, а крестики — расчёту по формуле (15).

Полученные зависимости позволяют при выполнении исследований на обогатимость, изучении процессов сгущения [19] и оценках связи объ-



Рис. 3. Реальная зависимость P_{α} от массовой доли меди α , % Fig. 3. The real dependence of Pa on the mass fraction of copper α , %



Рис. 4. Реальная зависимость P_{α} , от массовой доли золота α , г/m Fig. 4. The real dependence of Pa, on the mass fraction of gold α , g/t

ёмных и поверхностных массовых долей в кусках руд [20], при рентгенофлюоресцентных анализах [21], рентгенофлюоресцентной сепарации [22] включать допустимые погрешности анализа в виде функций от массовой доли [23]. Использование формул, получаемых на основе табулируемых допустимых случайных погрешностей анализа, позволяет назначать допустимые погрешности анализа конкретно для фактических массовых долей, а не их диапазонов, что обеспечит принятие более обоснованных решений при оценках результатов анализа. Современное развитие аппаратурных методов анализа, при использовании которых масса анализируемой навески неизвестна, вызывает необходимость получения зависимости погрешности анализа от массовой доли на основе одной надёжно установленной точки на этой зависимости, что и обосновывается в представленной работе. Наличие расчетных формул позволяет совершенствовать методики анализа путем изменения масс навесок, крупности материала навесок и их числа. При этом после выбора нужных параметров навесок может быть рассчитана новая зависимость допустимой случайной погрешности анализа от массовой доли, соответствующая изменениям в подготовке материала к анализу.

Все полученные закономерности имеют характерный вид: чем меньше массовая доля, тем круче поднимается зависимость, достигая больших, неприемлемых значений. В то же время при больших величинах массовых долей зависимость относительной случайной погрешности выполаживается, и её величина определяется только методикой выполнения измерений. Это свойство можно использовать для оценки именно методики выполнения измерений [24].

Выводы

1. Зависимости относительной случайной погрешности от массовой доли имеет одинаковый вид независимо от методик измерения или аппаратуры измерения массовой доли.

2. Из двух погрешностей, связанных с выполнением анализа, преобладающее значение имеет погрешность отбора навески над аппаратурными погрешностями.

3. Для аппаратурных методов анализа масса анализируемой навески может быть найдена расчётом по результатам экспериментально определённой дисперсии параллельных анализов.

4. Для используемых методик формула зависимости относительной случайной погрешности от массовой доли может быть найдена по одной из известных точек этой зависимости, формулы (13) и (15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козин В. З.* Опробование минерального сырья. — Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. — 316 с.

2. Башлыкова Т. В., Пахомова Г. А., Лагов Б. С., Живаева А. Б., Дорошенко М. В., Карабасов Ю. С. Технологические аспекты рационального недропользования. — М.: МИСИС, 2005. — 576 с.

3. *Морозов В. В., Хурэлчулуун И., Дэлгэрбат Л.* Управление процессами дробления и грохочения с использованием визиометрического анализа руды // Цветные металлы. — 2021. — № 7. — С. 17–23. DOI: 10.17580/tsm.2021.07.01.

4. Морозов В. В., Топчаев В. П., Улитенко К. Я., Ганбаатар В., Дэлгэрбат Л. Разработка и применение автоматизированных систем управления процессами обогащения полезных ископаемых. — М.: Изд-во «Руда и металлы», 2013. — 508 с.

5. Варламова С. А., Затонский А. В., Федосеева К. А. Исследование чувствительности к освещению метода бликового распознавания пен калийных флотационных машин // Обогащение руд. — 2021. — № 6. — С. 29–33. DOI: 10.17580/or.2021.06.05. 6. *Морозов В. В., Столяров В. Ф., Коновалов Н. М.* Повышение эффективности управления флотацией с использованием поточных анализаторов состава пульпы // Обогащение руд. — 2003. — № 4. — С. 33–36.

7. *Kejonen I., Haavisto O., Martikainen J., Suontaka V., Musuku B.* Improving grade control efficiency with rapid on-line elemental analysis // Minerals Engineering. 2018, vol. 124, pp. 68–73.

8. 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, pp. 203–208.

9. *Кудрявцев В. Ю., Галасс Т. Ю., Степанова И. С., Дробышев А. А.* Технический контроль как инструмент повышения конкурентности продукции комбината // Горный журнал. — 2022. — № 6. — С. 49–53. DOI: 10.17580/gzh.2022.06.05.

10. Якимов И. С., Безрукова О. Е., Дубинкин П. С., Шиманский А. Ф. Рентгеновский технологический контроль на предприятиях горно-металлургического комплекса цветной металлургии // Цветные металлы. — 2019. — № 9. — С. 56–62. DOI: 10.17580/tsm.2019.09.09.

11. *Ramsey M. H., Ellison S. L. R., Rostron P.et al.* Measurement uncertainty arising from Sampling: a guide to methods and approaches – 2nd edition, Eurachem. 2019, 109 p.

12. Шеметов П. А. Управление качеством рудного потока при циклично-поточной технологии разработки сложноструктурных месторождений // Горный журнал. Специальный выпуск. — 2002. — С. 80–83.

13. Соколов А. Д., Демский М. И. Промышленная установка ГАА «Аи-изомер» // Золотодобыча. — 2021. — № 12 (277). — С. 23–25.

14. *Верхозин С. С.* OLGA: поточный анализатор золота Gekko Systems // Золотодобыча. — 2021. — № 9 (274). — С. 14–19.

15. Napier-Munn T. J., Whiten W. J., Faramarzi F. Bias in manual Sampling of rock particles // Minerals Engineering. 2020, vol. 153, article 106260.

16. Ляпин А. Г. Новшества технического контроля // Горный журнал. — 2019. — № 7. — С. 30–31.

17. *Svensmark B*. Extensions to the theory of sampling. 1. The extended Gy's formula, the segregation paradox and the fundamental sampling uncertainty (FSU) // An. Chim. Acta. 2021, vol. 1187, 339127. https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339127.

18. *Карпенко Н. В.* Опробование и контроль качества продуктов обогащения руд. — М.: Недра, 1987. — С. 216.

19. Леонов Р. Е., Сосновская Д. В. S — Модель осветления руды в сгустителе // Горный информационно-аналитический бюллетень — 2022. — № 11–1. — С. 190–198. DOI: 10.25018/0236 1493 2022 111 0 190.

20. Овчинникова Т. Ю., Цыпин Е. Ф., Ефремова Т. А., Аринов К. Н. Взаимосвязь поверхностного и объемного содержаний компонентов в кусках с различной минерализацией // Горный информационно-аналитический бюллетень — 2022. — № 11–1. — С. 140–154. DOI: 10.25018/0236 1493 2022 111 0 140.

21. Цыпин Е. Ф., Ефремова Т. А., Овчинникова Т. Ю. Моделирование процесса рентгенофлюоресцентной сепарации // Горный информационно-аналитический бюллетень — 2022. — № 11–1. — С. 127–139. DOI: 10/25018/0236_1493_2022_111_0_127.

22. Овчинникова Т. Ю., Ефремова Т. А., Цыпин Е. Ф. О нижних границах классов крупности при предварительном обогащении руды с использованием рентгенофлюоресцентной сепарации // Горный информационно-аналитический бюллетень — 2021. — № 11-1. — С. 328-337. DOI: 10/25018/0236_1493_2021_111_0_328.

23. *Liu Q., Shi F., Wang X., Zhao M.* Statistical estimation of blast fragmentation by applying 3D laser scanning to muck pile // Shock and Vibration. 2022, vol. 15, pp. 1–15. DOI: 10.1155/2022/3757561.

24. *Carlsson G*. Topological methods for data modeling // Nature Reviews Physics. 2020, no. 2, pp. 697–708.

REFERENCE

1. Kozin V. Z. Testing of mineral raw materials. Yekaterinburg, Publishing house of UGSU, 2011, 316 p. [In Russ].

2. Bashlykova T. V., Pakhomova G. A., Lagov B. S., Zhivaeva A. B., Doroshenko M. V., Karabasov Yu. S. Technological aspects of rational subsoil use. Moscow, MISIS, 2005, 576 p. [In Russ].

3. Morozov V. V., Khurelchuluun I., Dalgerbat L. Control of crushing and screening processes using visiometric ore analysis. *Non-ferrous Metals*. 2021, no. 7, pp. 17–23. [In Russ]. DOI: 10.17580/tsm.2021.07.01.

4. Morozov V. V., Topchaev V. P., Ulitenko K. Ya., Ganbaatar V., Dalgerbat L. Development and application of automated control systems for the processes of mineral enrichment, Moscow, Publ. house "Ore and metals", 2013, 508 p. [In Russ].

5. Varlamova S. A., Zatonsky A. V., Fedoseeva K. A. Investigation of sensitivity to illumination of the method of glare recognition of potassium foam flotation machines. *Ore dressing*. 2021, no. 6, pp. 29–33. [In Russ]. DOI: 10.17580/or.2021.06.05.

6. Morozov V. V., Stolyarov V. F., Konovalov N. M. Improving the efficiency of flotation management using in-line pulp composition analyzers. *Ore enrichment*. 2003, no. 4, pp. 33–36. [In Russ].

7. Kejonen I., Haavisto O., Martikainen J., Suontaka V., Musuku B. Improving grade control efficiency with rapid on-line elemental analysis. *Minerals Engineering*. 2018, vol. 124, pp. 68–73.

8. 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*. 2028, vol. 116, pp. 203–208.

9. Kudryavtsev V. Yu., Galass T. Yu., Stepanova I. S., Drobyshev A. A. Technical control as a tool to increase the competitiveness of the plant's products. *Mining Journal*. 2022, no. 6, pp. 49–53. [In Russ]. DOI: 10.17580/gzh.2022.06.05.

10. Yakimov I. S., Bezrukova O. E., Dubinkin P. S., Shimansky A. F. X-ray technological control at the enterprises of the mining and metallurgical complex of non-ferrous metallurgy. *Non-ferrous Metals*. 2019, no. 9, pp. 56–62. [In Russ]. DOI: 10.17580/tsm.2019.09.09.

11. Ramsey M. H., Ellison S. L. R., Rostron P. et al. Measurement uncertainty arising from Sampling: a guide to methods and approaches - 2nd edition, Eurachem. 2019, 109 p.

12. Shemetov P.A. Quality management of ore flow at cyclic-flow technology of development of complex-structured deposits. *Mining magazine. Special issue.* 2002, pp. 80–83. [In Russ].

13. Sokolov A. D., Demsky M. I. Industrial installation of the GAA "Au-isomer". *Gold mining*. 2021, no. 12 (277), pp. 23–25. [In Russ].

14. Verkhozin S. S. OLGA: Gekko Systems gold flow analyzer. *Gold mining*. 2021, no. 9 (274), pp. 14–19. [In Russ].

15. Napier-Munn T. J., Whiten W. J., Faramarzi F. Bias in manual Sampling of rock particles. *Minerals Engineering*. 2020, vol. 153, article 106260.

16. Lyapin A. G. Innovations of technical control. *Mining magazine*. 2019, no. 7, pp. 30–31. [In Russ].

17. Svensmark B. Extensions to the theory of sampling. 1. The extended Gy's formula, the segregation paradox and the fundamental sampling uncertainty (FSU). *An. Chim. Acta.* 2021, vol. 1187, 339127. https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339127.

18. Karpenko N. V. Testing and quality control of ore dressing products, Moscow, Nedra, 1987, p. 216. [In Russ].

19. Leonov R. E., Sosnovskaya D. V. S. Model of ore clarification in a thickener. *MIAB*. *Mining Inf. Anal. Bull.* 2022, no. 11–1, pp. 190–198. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493 _2022_111_0_190.

20. Ovchinnikova T. Yu., Tsypin E. F., Efremova T. A., Arinov K. N. Interrelation of surface and volume contents of components in pieces with different mineralization. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2022, no. 11–1, pp. 140–154. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493 _2022_111_0_140.

21. Tsypin E. F., Efremova T. A., Ovchinnikova T. Yu. Modeling of the X-ray fluorescence separation process. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2022, no. 11–1, pp. 127–139. [In Russ]. DOI: 10/25018/0236_1493_2022_111_0_127.

22. Ovchinnikova T. Yu., Efremova T. A., Tsypin E. F. On the lower limits of the size classes during preliminary ore enrichment using X-ray fluorescence separation. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021, no. 11–1, pp. 328–337. [In Russ]. DOI: 10/25018/0236_1493 _2021_111_0_328.

23. Liu Q., Shi F., Wang X., Zhao M. Statistical estimation of blast fragmentation by applying 3D laser scanning to muck pile. *Shock and Vibration*. 2022, vol. 15, pp. 1–15. DOI: 10.1155/2022/3757561.

24. Carlsson G. Topological methods for data modelling. *Nature Reviews Physics*. 2020, no. 2, pp. 697–708.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Козин Владимир Зиновьевич — заведующий кафедрой обогащения полезных ископаемых, декан горно-механического факультета, доктор техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Российская Федерация, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30;

Комлев Алексей Сергеевич — старший научный сотрудник, канд. техн. наук, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», кафедра обогащения полезных ископаемых, Российская Федерация, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30; Ступакова Екатерина Владимировна — руководитель службы технического контроля, ПАО «Русолово», Российская Федерация, 119049, г. Москва, пр-кт Ленинский, 6.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Kozin V.Z., Dr. Sci. (Eng.), professor, Ural State Mining University, Head of the department of mineral processing, Dean of the faculty of mining and mechanics, 30 Kuibyshev Str., Yekaterinburg, 620144, Russia;

Komlev A. S., Senior researcher, Cand. Sci. (Eng.), Ural State Mining University, department of mineral processing, 30 Kuibyshev Str., Yekaterinburg, 620144, Russia;

Stupakova E. V., Head of technical control service, PJSC «Rusolovo», 6 Leninsky Ave., Moscow, 119049, Russia/

Получена редакцией 15.05.2023; получена после рецензии 07.08.2023; принята к печати 10.11.2023. Received by the editors 15.05.2023; received after the review 07.08.2023; accepted for printing 10.11.2023.

