

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим
методам

Методические указания *МГ*

Методические указания
Заказ № 27. Л-85747. Подписано к печати 11/Ш-82г.
Объем 1,6 у.э.-изд.л. Тираж 2000
Роталпринт ОЭП ВИМСа

МЕТОДЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ
РАБОТЫ

Москва
1982

О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
4	3 сл.	0,5	0,5--1,0 мм
21	5 сл.	= 0,06 -	= - 0,06 -
21	5 сл.	т	т =

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
 Научный совет по аналитическим методам
 при ВИМСе.

Методические указания

ИНСТРУКЦИЯ
 ПО ВНУТРЕННЕМУ, ВНЕШНЕМУ И АРБИТРАЖНОМУ
 ГЕОЛОГИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ
 РАЗВЕДОЧНЫХ ПРОБ ТВЕРДЫХ НЕГОРЮЧИХ
 ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, ВЫПОЛНЯЕМЫХ
 В ЛАБОРАТОРИЯХ МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР

Всесоюзный научно-исследовательский институт
 минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

ИНСТРУКЦИЯ

к ВНУТРЕННЕМУ, ВНЕШНЕМУ И АРБИТРАЖНОМУ ГЕОЛОГИЧЕСКОМУ
КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ РАЗВЕДОЧНЫХ ПРОБ ТВЕРДЫХ
НЕГОРЮЧИХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, ВЫПОЛНЯЕМЫХ В ЛАБОРАТО-
РИЯХ МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Настоящая инструкция устанавливает порядок проведе-
ния геологического контроля качества анализов рядовых и груп-
повых проб /порядок одинаков для обоих видов проб/.

Геологический контроль качества аналитической работы осу-
ществляется геологическим персоналом организаций, проводящих
поисково-оценочные работы, предварительную, детальную и экс-
плуатационную разведку месторождений по пробам, охватывающим
все участки месторождения, типы руд и классы содержаний и ис-
пользуемым в подсчете запасов.

Контролю подлежат результаты анализов, которые выполняются
для подсчета запасов основных и попутных компонентов и для
определения содержаний вредных компонентов в рудах твердых
негорючих полезных ископаемых. Анализы выполняются методами
I, II, III и IV категорий / Приложение I: "Классификация методов
анализа минерального сырья по точности результатов", табл I, 2/

2. Инструкция по геологическому контролю является единой
для всех видов лабораторных количественных аналитических опре-
делений, выполняемых химическими, спектральными, рентгеноспек-
тральными, пробирными, ядерно-физическими, комбинированными и
другими методами.

3. Геологический контроль анализов разведочных проб про-
изводится независимо от лабораторного контроля.

В обязательном порядке подвергаются внутреннему геологи-
ческому контролю все анализы, показавшие аномально высокие
содержания анализируемых компонентов, в том числе ураганные

РАЗРАБОТАНЫ

Госсоюзным научно-исследо-
вательским институтом мине-
рального сырья / ВИМС/

Директор А. Н. Еремеев
Зам. директора Г. В. Остроумов
Исполнители В. В. Аносов
Л. Е. Беренштейн
В. П. Королев
И. З. Самонов

ВНЕШНИ

Научным советом по аналити-
ческим методам / НСАМ/

Председатель НСАМ
Г. В. Остроумов
Ученый секретарь

СОГЛАСОВАНЫ

Р. С. Фридман
Председатель Государствен-
ной Комиссии по запасам
полезных ископаемых при
Совете Министров СССР
А. М. Выбочкин
15 июля 1981г.

УТВЕРЖДЕНЫ

Заместитель Министра гео-
логии СССР
И. Д. Ворона
31 июля 1981г.

пробы. Пробы с аномально высоким содержанием компонентов для повторного анализа отбираются после получения результатов рядовых анализов.

4. Геологический контроль подразделяется на три вида: внутренний, внешний и арбитражный.

Внутренний контроль предназначен для определения фактических величин случайных погрешностей рядовых анализов и соответствия их предельно допустимым среднеквадратическим погрешностям.

Допустимые среднеквадратические погрешности регламентированы НСАМ при ВИССе и приведены в инструкциях ГЭС СССР по применению классификации запасов и месторождений различных видов минерального сырья.

Внешний контроль предназначен для оценки величин систематических расхождений между результатами, полученными в основной и в контролирующей лабораториях.

Арбитражный контроль организуется заказчиком в случае установления внешним геологическим контролем систематических расхождений между результатами анализов, выполненных в основной и контролирующей лабораториях. Назначение арбитражного контроля состоит в следующем:

- а/ выявление лаборатории /основной или контролирующей/, допускающей систематические погрешности в анализах;
- б/ установление причин систематических расхождений и разработка мероприятий для устранения этих причин;
- в/ уточнение величины систематической погрешности;
- г/ решение вопроса о необходимости и целесообразности введения поправочных коэффициентов / и их величин/ в результаты рядовых анализов геологических проб.

ОТБОР ПРОБ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ АНАЛИЗОВ

5. При опробовании тел полезных ископаемых отбирают начальную разведочную пробу массой до нескольких кг, которую обрабатывают в соответствии с формулой Ричардса-Чечетта $Q = Kd^2$ или другими равноценными методами. Обработанную пробу с крупностью материала 0,5 мм делят на рядовую пробу / для выполнения основных рядовых и контрольных анализов/ и дубликат разведочной пробы. Масса и степень измель-

чения рядовой пробы определяются в зависимости от вида полезного ископаемого и от метода анализа.

На рис. I приведена примерная схема обработки разведочной пробы.

Рядовые пробы обрабатываются в лаборатории в соответствии с методическими материалами НСАМ о порядке приема и оформления в лабораториях Мингео СССР проб, направляемых на количественный анализ.

Для выполнения внутреннего и внешнего геологического контроля, внешнего лабораторного контроля и арбитражного контроля от аналитической пробы отбирается дубликат, масса которого составляет половину массы аналитической пробы /рис. I/.

Масса аналитической лабораторной пробы должна составлять для анализа химическими и спектральными методами 5-10 г., степень измельчения материала 0,074 мм /200 меш/; для рентгено-спектрального метода масса пробы должна составлять не менее 10г, степень измельчения материала 0,050 мм/300 меш/.

Для полного анализа макро-и микрокомпонентов, выполняемого химическими методами, масса пробы должна быть не менее 50г. Для пробирных и ядернофизических определений степень измельчения и масса пробы регламентируются инструкцией по методике анализа.

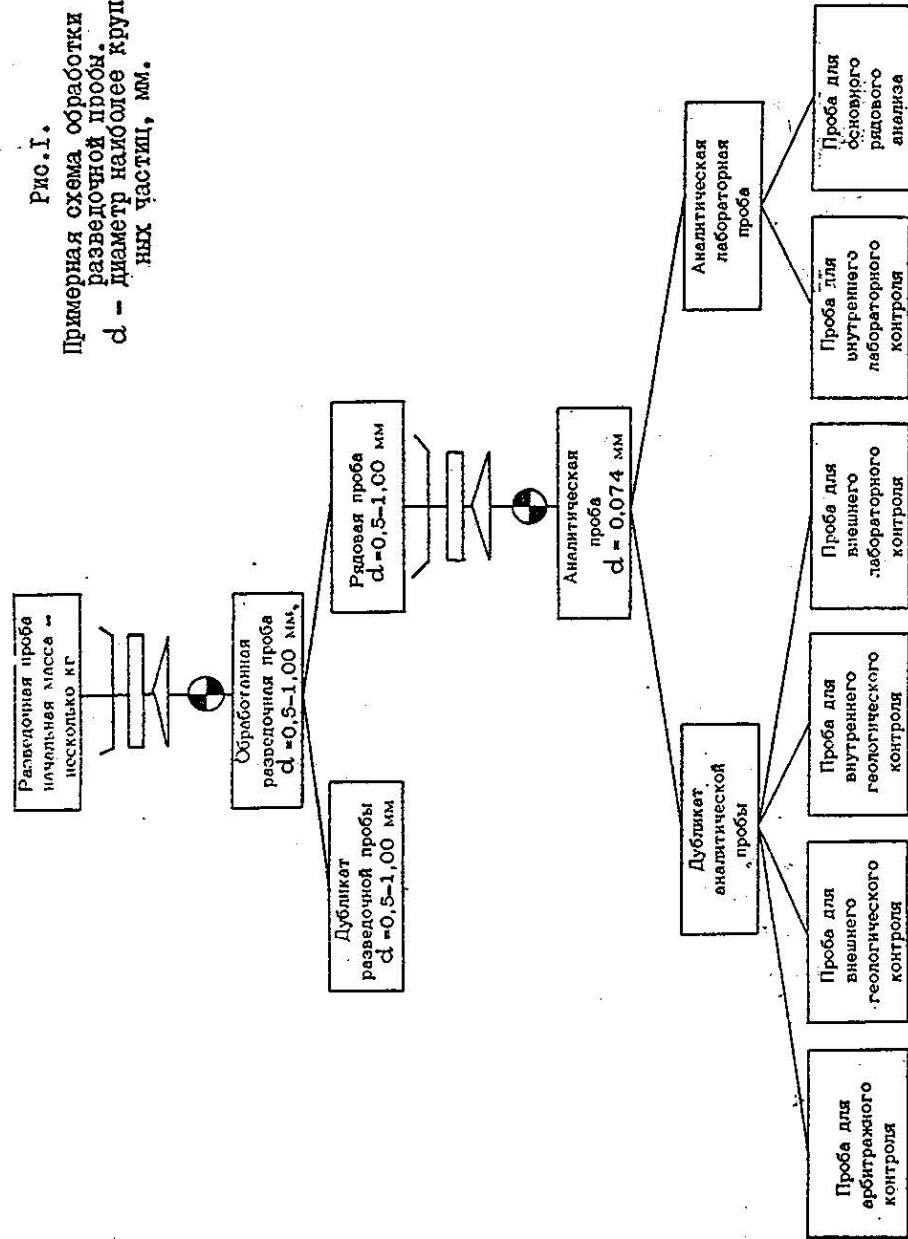
Дубликаты разведочных проб и дубликаты аналитических проб подлежат хранению в соответствии с Инструкцией по учету и хранению геологических коллекционных материалов в учреждениях и организациях системы Министерства геологии СССР.

6. Пробы передаются на внутренний и внешний геологический контроль и на рядовые определения в соответствии с методическими материалами НСАМ о порядке приема и оформления в лабораториях Мингео СССР проб, направляемых на количественный анализ.

7. Внутренний и внешний геологический контроль должен выполняться регулярно в течение всего периода разведки месторождения.

При определении объема внутреннего и внешнего геоло-

Рис. 1.
Примерная схема обработки
разведочной пробы.
d - диаметр наиболее круп-
ных частиц, мм.



гического контроля следует учитывать необходимость получения представительной выборки по каждому классу содержаний и по каждому периоду разведки. При большом числе анализируемых проб / более 2000 в год / на внутренние и внешние контрольные анализы направляется 5% проб; при меньшем числе проб по каждому выделенному классу содержаний должно быть выполнено не менее 30 контрольных анализов за контролируемый период.

ВНУТРЕННИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

8. Внутренний геологический контроль осуществляется путем анализа зашифрованных контрольных проб в той же лаборатории, которая выполняет рядовые анализы. Контрольные пробы отбирают от дубликатов аналитических проб, хранящихся в основной лаборатории. Контрольные пробы должны быть равномерно распределены по сортам и типам руд. Если выбор проб для контрольных анализов затруднителен /например, если сорт руды можно установить только по результатам опробования/, то их отбирают и направляют на контрольные анализы после получения результатов основных рядовых анализов.

9. Данные контроля обрабатываются за год, за полугодие или за квартал. Пробы делятся по содержанию компонентов на классы в соответствии с условиями, установленными для данного месторождения, или с инструкциями ГКЗ СССР по применению классификации запасов к месторождениям различных видов минерального сырья.

Результаты контроля обрабатываются по каждому выделенному классу и периоду раздельно. Пробы делятся на классы содержаний по результатам основных анализов. Если основные анализы выполнялись в нескольких лабораториях, то результаты контроля обрабатываются по каждой лаборатории раздельно. Число контрольных анализов по каждому классу содержаний должно быть не менее 30. По результатам рядовых и соответствующих им контрольных анализов для каждого определяемого компонента /в каждом классе/ вычисляют среднеквадратическую погрешность единичного определения по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{i1} - C_{i2})^2}{2m}}, \text{ г/т}$$

C_{i1} — содержание компонента, определенное по рядовому анализу i -той пробы;

C_{i2} — содержание компонента, определенное по контрольному анализу i -той пробы;

m — число контрольных проб;

$i = 1, 2, \dots, m$.

Затем вычисляю относительную среднеквадратическую погрешность δ_r / в % по формуле:

$$\delta_r = \frac{s \cdot 100}{\bar{C}} \%, \text{ где } \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{i1} + C_{i2})}{2m}$$

\bar{C} — среднее содержание компонента в пробах по всем / $2m$ / определениям.

Пример обработки данных внутреннего геологического контроля приведен в Приложении 2.

10. Вычисленная указанным способом величина относительной среднеквадратической погрешности характеризует воспроизводимость результатов определения данного компонента в данном классе содержаний методом анализа соответствующей категории

Эта величина не должна превышать предельных значений, указанных в инструкции ГКЗ по применению классификации запасов к данному виду сырья. В противном случае результаты анализов для данного класса бракуются, и все пробы этого класса подлежат повторному анализу с выполнением внутреннего геологического контроля. В лаборатории сообщают о забраковании результатов анализов данного класса для выяснения причин брака.

Если выделенные на месторождении классы отличаются от классов, указанных в инструкции ГКЗ, то величины предельных значений относительных среднеквадратических погрешностей находят интерполяцией.

11. Внешний геологический контроль выполняют путем анализа в контролирующих лабораториях дубликатов аналитических проб, хранящихся в основной лаборатории. Для каждой лаборатории, выполняющей рядовые анализы, контролирующая лаборатория утверждается Мингео СССР по представлению Министерства и Управления геологии республик, объединения, организации союзного подчинения.

Анализ для внешнего геологического контроля целесообразно выполнять в одной контролирующей лаборатории.

На внешний геологический контроль направляются только те пробы, прошедшие внутренний геологический контроль, т.е. проанализированные в основной лаборатории два раза. Из партии исключаются пробы, в которых содержание компонента по данным рядового и контрольного определений различается более чем на $3\delta_r$.

Анализами внешнего контроля должны быть равномерно охарактеризованы все сорта и типы руд.

12. Результаты рядовых анализов не сообщают контролирующей лаборатории, но обязательно сообщают метод анализа. Контрольные анализы желательно выполнять принципиально другим методом. Сообщают также минералогическую характеристику проб, чтобы контролирующая лаборатория могла выбрать наиболее рациональный метод анализа.

13. В контролирующей лаборатории анализы должны выполняться по проверенной надежной методике со 100%-ным внутрилабораторным контролем. Контроль результатов анализа выполняется в соответствии с методическими материалами ИСАМ по методам лабораторного контроля качества аналитических работ /внутрилабораторный контроль/.

14. Данные внешнего контроля обрабатываются в течение минимального периода /квартал, полугодие/ раздельно по лабораториям, производившим основные анализы, но при этом число проанализированных проб за период должно быть статистически достаточным для получения надежных выводов.

15. Для каждого класса содержаний определяемого ком-

понента по результатам анализа не менее 30–40 проб, выполненных в основной и контролирующей лабораториях, вычисляют значение систематического расхождения с учетом его знака по формуле:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{i0} - \bar{C}_{ik})}{m}; \quad \bar{d}_r = \frac{\bar{d} \cdot 100}{\bar{C}_0};$$

$$\bar{C}_{ik} = \frac{C_{i1} + C_{i2}}{2}; \quad \bar{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^m C_{i0}}{m}, \text{ где}$$

\bar{d} – систематическое расхождение, выраженное в абсолютных единицах / %; г/т; г/м³.../;

\bar{d}_r – относительное систематическое расхождение, выраженное в процентах;

C_{i0} – содержание компонента в i -той пробе, определенное в основной лаборатории (рядовой анализ);

\bar{C}_{ik} – содержание компонента в i -той пробе, определенное в контролирующей лаборатории / среднее из двух определений/;

\bar{C}_0 – средняя концентрация компонента в классе содержаний в m пробах по определениям в основной лаборатории;

m – число контрольных проб; $i = 1, 2, \dots, m$.

Примечание: пробы разделяются на классы содержаний по результатам основных анализов рядовых проб.

Пример обработки данных внешнего геологического контроля дан в приложении 3.

Значимость систематических расхождений оценивается с помощью t -критерия / распределение Стьюдента/. Дополнительная обработка результатов внешнего геологического контроля может выполняться с применением других способов: критерия "ничтожной погрешности", критерия знаков /Приложение 4/, построения корреляционных графиков и т.п. Если выявлены систематические расхождения, которые могут иметь значение при подсчете запасов, руководство партии /экспедиции/ организует арбитражный контроль.

Рекомендуется контролировать правильность результатов основных определений, анализируя стандартные образцы состава, изготовленные из материала разведываемого месторождения или аналогичного ему. Стандартные образцы пе-

10

редаются исполнителям на анализ в зашифрованном виде. При этом объем внешнего контроля может быть уменьшен. Обработка результатов анализов стандартных образцов выполняется в соответствии с методическими материалами НСАМ по статистической обработке аналитических данных.

АРБИТРАЖНЫЙ КОНТРОЛЬ

16. Арбитражный геологический контроль, в отличие от внутреннего и внешнего геологического контроля, выполняют только в том случае, когда для материалов внешнего геологического контроля выявляются систематические расхождения между результатами анализов основной и контролирующей лабораторий.

17. Для арбитражного контроля используются хранящиеся в лаборатории аналитические дубликаты рядовых проб / в исключительных случаях остатки аналитических проб/, для которых имеются результаты рядовых и внешних контрольных анализов. На арбитражный анализ направляется 30–40 проб на класс содержаний, по которому выявлены систематические расхождения.

18. Арбитражный анализ выполняется в лаборатории, имеющей достаточный опыт в анализе данного вида материалов по освоенной и надежной методике, по возможности обеспечивающей получение качества результатов на уровне I–II категории /Приложение I/. Арбитражная лаборатория утверждается Министерством геологии СССР.

При наличии стандартных образцов состава /СОС/, аналогичных исследуемым пробам, обязательно следует включить их в зашифрованном виде в партию проб, сдаваемых на арбитраж. Для каждого СОС должно быть получено 10–15 результатов анализа. Оценка систематических расхождений по результатам анализа СОС выполняется в соответствии с методическими указаниями НСАМ по статистической обработке аналитических данных.

19. Результаты анализов арбитражного контроля сравниваются с результатами анализов основной лаборатории и лаборатории, выполнявшей внешние контрольные анализы. Методика выявления систематических расхождений та же, что и при обработке данных внешнего контроля. Данные арбитражного контро-

ля принимают за истинные, а установленную систематическую погрешность полностью относят к тем результатам анализа, полученным в основной или в контролирующей лаборатории, которые имеют систематическую погрешность.

При выявлении систематических погрешностей следует выявить их причины и разработать мероприятия для устранения этих причин.

Вопрос о необходимости повторного анализа всех проб данного класса и способа их введения в результаты основных анализов решает лаборатория. Исправленный результат получают после получения равновесия и взаимной оценки результатов.

20. Поправку в результаты основных анализов вносят следующим образом:

$$C_{i0}^{исп} = K \cdot C_{i0} \quad \text{где} \quad K = \frac{100 - \bar{\sigma}_r}{100}$$

$C_{i0}^{исп}$ - исправленный результат основного анализа i -той пробы;

C_{i0} - содержание компонента в i -той пробе, определенное в основной лаборатории / рядовой анализ/;

K - поправочный коэффициент;

$\bar{\sigma}_r$ - относительное систематическое расхождение результатов основных анализов для данного класса содержаний, %.

Величину систематического расхождения $\bar{\sigma}_r$ результатов основных и арбитражных анализов рассчитывают по формулам пункта 15. При расчете поправочного коэффициента K необходимо учитывать знак $\bar{\sigma}_r$. Пример введения поправок приведен в приложении 3.

Если величина систематической погрешности результатов основных анализов проб для всех классов содержаний по разрезу или блоку для руд с резкими границами оруденения практически постоянна, то соответствующую поправку можно вводить в среднее содержание компонента по разрезу или блоку.

Вопрос о порядке введения поправок решается в каждом конкретном случае отдельно.

Вид анализа	Категория точности анализа	Характеристика категории	Коэффициент к допустимому среднеквадратическому отклонению	Запас точности метода анализа $Z \times$
Количественный анализ	I	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в три раза меньше допустимого для методов III категории	0,33	$Z \geq 3$
	II	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в два раза меньше допустимого для методов III категории	0,5	$2 \leq Z < 3$
	III	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых среднеквадратических отклонений /Приложение I, таблица 2/	1	$1 \leq Z < 2$
	IV	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого может превышать допустимое для методов III категории в два раза, но составлять не более 30%.	2	$0,5 \leq Z < 1$
Специальный анализ	V	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого больше 30%. Воспроизводимость определений не менее четырех цифр/интервалов на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 65%.		

Требования, предъявляемые к полным анализам горных пород и минералов

- Требования, предъявляемые к полному анализу горных пород и минералов при определении отдельных компонентов методами III категории:
сумма компонентов должна составлять $99,5 \pm 1,5\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,1\%$;
сумма компонентов должна составлять $99,9 \pm 1,5\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,01\%$.
- Требования, предъявляемые к полному анализу горных пород и минералов с повышенной точностью при определении главных /более 5%/компонентов методами I и II категории, остальных компонентов-методами III категории:
сумма компонентов должна составлять $99,5 \pm 0,8\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,1\%$;
сумма компонентов должна составлять $99,9 \pm 0,8\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,01\%$.

$x/$ Запас точности $Z = \frac{C_{i0}}{\bar{\sigma}_r}$, где $\bar{\sigma}_r$ - допустимое относительное среднеквадратическое отклонение для интервала содержаний определяемого компонента, % / табл. 2/; C_{i0} - экспериментально полученное относительное среднеквадратическое отклонение для этого же интервала содержаний, %. Значение Z зависит от числа определений n при оценке Z . Поэтому при внедрении методики в производственных лабораториях и обработке данных внутрилабораторного контроля воспроизводимости анализов для нахождения размаха Z в зависимости от n для каждой категории анализа необходимо умножить крайние значения Z на коэффициент "а" в зависимости от числа степеней свободы $f = n - 1$.

f	20	60	120	∞
a	0,8	0,8	0,9	1,0

Допустимые относительные среднеквадратические отклонения результатов анализов проб, выполняемых методами III категории, %

№ интервала	Интервалы содержания, %	Элемент											или оксиды												
		Al ₂ O ₃	CaO	BeO	B ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Bi	H ₂ O	H ₂ O ⁺	W	Mo	Ga	Ge	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe	Au _α	Au _β	Au _γ	Zn	Cd	K ₂ O	CaO	Co	
1	60,0 - 69,9	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0 - 59,9	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-
3	40,0 - 49,9	1,6	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	0,9	0,7	-	-	-	-	-	-	-	1,4	-	-
4	30,0 - 39,9	2,1	4,0	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	1,8	1,1	0,8	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-
5	20,0 - 29,9	2,8	5,4	-	2,1	-	-	-	-	-	-	-	2,3	1,4	1,0	-	-	-	-	-	-	-	2,1	-	-
6	10,0 - 19,9	3,5	7,0	1,8	2,8	-	-	2,1	2,1	-	-	-	2,8	2,1	1,6	-	-	-	-	-	-	-	3,5	3,2	-
7	5,0 - 9,9	5,4	9,0	2,5	4,0	-	-	3,5	3,5	5,4	6,0	-	4,3	4,3	3,0	-	-	-	-	-	-	-	5,4	5,0	-
8	2,0 - 4,9	8,0	11	3,5	6,0	6,0	6,0	5,4	5,4	5,4	6,5	7,0	6,5	7,0	5,6	-	-	-	-	-	-	-	8,0	6,8	-
9	1,0 - 1,9	11	13	4,6	9,0	8,0	6,5	7,0	7,0	7,5	8,0	-	9,3	10	9,0	-	-	-	-	-	-	4,6	10	9,0	2,1
10	0,50 - 0,99	15	16	6,0	12	10	7,0	9,0	9,0	6,6	9,0	-	14	13	11	-	-	-	-	-	-	5,7	12	12	2,8
11	0,20 - 0,49	20	19	8,0	16	12	8,6	11	11	10	11	-	20	17	15	-	-	-	-	-	-	7,5	16	16	4,3
12	0,10 - 0,19	25	21	10	19	16	10	14	14	12	13	7,0	7,0	25	21	20	-	-	-	-	-	10	20	21	5,4
13	0,050 - 0,099	28	27	12	24	18	12	21	21	14	15	9,0	9,0	30	25	23	-	-	-	-	-	13	23	28	8,0
14	0,020 - 0,049	30	28	16	27	21	16	-	-	18	19	11	11	30	28	27	-	-	-	-	-	17	21	30	30
15	0,010 - 0,019	30	30	20	28	25	21	-	-	23	25	12	13	30	30	30	-	-	-	-	-	21	30	30	30
16	0,0050 - 0,0099	30	30	27	30	30	27	-	-	28	30	15	16	30	30	30	3,2	6,5	9,0	21	25	30	30	30	30
17	0,0020 - 0,0049	30	30	30	30	30	30	-	-	30	30	18	20	30	30	30	8,2	12	20	28	30	30	30	30	30
18	0,0010 - 0,0019	30	30	30	30	30	30	-	-	30	30	21	23	30	30	30	12	18	27	30	30	30	30	30	30
19	0,00050 - 0,00099	30	30	30	30	30	30	-	-	30	30	25	26	30	30	30	12	18	27	30	30	30	30	30	30
20	0,00020 - 0,00049	30	30	30	30	30	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30	18	27	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005 - 0,00019	30	30	30	30	30	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30	27	30	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020 - 0,000049	30	30	30	30	30	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

Примечание

Природная неоднородность распределения золота в зависимости от его дисперсности вносит значительный вклад в погрешность воспроизводимости анализа:

- Au_α - пробы с тонкодисперсным золотом, главным образом в сульфидах / крупностью до 0,1 мк/
- Au_β - пробы со средним по крупности золотом в сульфидах и кварце / крупностью до 0,6 мк/
- Au_γ - пробы с крупным, часто видимым золотом, главным образом в кварце / крупностью более 0,6 мк/.

Продолжение табл. 2

№ интервала	Интервал содержания, %	Элемент										или оксиды													
		SiO ₂	Li ₂ O	MgO	Mn	Cu	Mo	As	Na ₂ O	Ni	Nb ₂ O ₅	Sn	nnn	ΣP33	Re	H ₂	Pb	Rb ₂ O	Se	S	SrO	Ag			
1	60,0 - 69,9	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0 - 59,9	0,8	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0 - 49,9	1,0	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
4	30,0 - 39,9	1,3	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
5	20,0 - 29,9	1,9	-	2,5	1,1	-	-	-	-	-	-	1,4	1,4	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-	-
6	10,0 - 19,9	3,2	-	3,4	1,4	-	-	3,5	-	-	-	1,8	2,1	-	-	2,1	-	-	-	1,5	5,0	-	-	-	-
7	5,0 - 9,9	5,0	-	4,6	2,0	2,1	-	5,4	-	-	5,4	2,8	3,5	3,5	-	2,8	-	-	-	3,3	6,5	-	-	-	-
8	2,0 - 4,9	6,8	5,4	6,5	2,8	3,5	-	8,0	-	6,0	4,3	5,4	4,7	-	4,7	-	-	-	5,4	8,0	-	-	-	-	-
9	1,0 - 1,9	9,3	6,8	9,0	3,4	5,0	2,8	4,0	10	5,0	7,5	5,7	7,0	6,5	-	5,4	6,8	10	7,5	10	-	-	-	-	-
10	0,50 - 0,99	12	8,5	13	5,4	7,0	5,4	5,4	12	7,1	9,3	7,5	9,0	8,5	-	6,0	9,0	12	3,6	10	13	-	-	-	-
11	0,20 - 0,49	17	11	16	8,0	11	8,0	8,0	16	9,6	11	9,6	11	11	-	7,0	11	14	4,3	12	16	-	-	-	-
12	0,10 - 0,19	21	14	21	11	14	11	10	20	13	13	12	14	16	-	9,0	14	18	5,0	14	19	-	-	-	-
13	0,050 - 0,099	27	18	27	17	20	15	13	24	17	16	16	21	21	-	11	17	21	6,6	17	23	-	-	-	2,5
14	0,020 - 0,049	30	22	30	21	25	19	18	28	20	19	20	-	30	-	14	21	25	9,0	21	29	-	-	-	5,0
15	0,010 - 0,019	30	25	30	24	30	24	25	30	23	22	24	-	30	-	17	25	30	12	26	30	-	-	-	7,0
16	0,0050 - 0,0099	30	26	30	28	30	30	30	30	25	27	30	-	30	-	21	30	30	16	28	30	-	-	-	9,0
17	0,0020 - 0,0049	30	28	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	16	26	30	30	21	30	30	-	-	-	12
18	0,0010 - 0,0019	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	18	30	30	30	28	30	30	-	-	-	15
19	0,00050 - 0,00099	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	20	30	30	30	30	30	30	-	-	-	18
20	0,00020 - 0,00049	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	22	30	30	30	30	30	30	-	-	-	20
21	0,00005 - 0,00019	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	25	30	30	30	30	30	30	-	-	-	25
22	0,000020 - 0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30	30	30	30	30	30	-	-	-	30

Интервалы интер- вала	Элемент										Катионы									
	Ti	Ta ₂ O ₅	Te	HfO ₂	Th	C	CO ₂	U	PO ₅ A	PO ₅ ε	PO ₅ ζ	PO ₅ η	CaF ₂	F	Cr ₂ O ₃	Zn	Cs ₂ O	ZrO ₂		
1	60,0 - 69,9	-	-	0,9	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-		
2	50,0 - 59,9	-	-	1,1	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-		
3	40,0 - 49,9	-	-	1,2	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-		
4	30,0 - 39,9	-	-	1,5	-	-	1,8	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-		
5	20,0 - 29,9	-	-	2,1	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-		
6	10,0 - 19,9	-	-	3,5	-	-	4,3	-	-	-	-	-	-	3,2	-	-	-	-		
7	5,0 - 9,9	-	-	5,4	-	-	6,5	-	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-		
8	2,0 - 4,9	-	-	7,0	-	-	10	-	-	-	-	-	-	9,0	-	-	-	-		
9	1,0 - 1,9	-	-	4,3	-	-	7,0	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-		
10	0,50 - 0,99	-	-	6,5	-	-	3,5	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-		
11	0,20 - 0,49	-	-	8,5	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-		
12	0,10 - 0,19	-	-	11	-	-	7,1	-	-	-	-	-	-	14	-	-	-	-		
13	0,050 - 0,099	-	-	13	-	-	9,0	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-		
14	0,020 - 0,049	-	-	14	-	-	11	-	-	-	-	-	-	17	-	-	-	-		
15	0,010 - 0,019	-	-	16	-	-	13	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-		
16	0,0050 - 0,0099	-	-	16	-	-	16	-	-	-	-	-	-	22	-	-	-	-		
17	0,0020 - 0,0049	-	-	18	-	-	18	-	-	-	-	-	-	24	-	-	-	-		
18	0,0010 - 0,0019	-	-	21	-	-	21	-	-	-	-	-	-	27	-	-	-	-		
19	0,00050 - 0,00099	-	-	25	-	-	25	-	-	-	-	-	-	29	-	-	-	-		
20	0,00020 - 0,00049	-	-	30	-	-	30	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-		
21	0,000050 - 0,00019	-	-	30	-	-	30	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-		
22	0,000020 - 0,000049	-	-	30	-	-	30	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-		

Примечание:
PO₅α - силикатные горные породы; PO₅γ - железные руды; PO₅δ - флюориты.

Пример I. Обработка данных внутреннего геологического контроля

Название месторождения _____

Название лаборатории _____

Метод анализа _____

Определяемый компонент _____

Класс содержания - 0,5-0,99%

Радиовые анализы выполнены в период с 10.05.78г. по 01.08.78г.

Контрольные анализы выполнены в период с 20.10.78 г. по 01.11.78г.

№ п/п	Номера радиовых анализов	Содержание по радиовому анализу C ₁ , %	Номера радиовых анализов	Содержание по контрольному анализу C ₂ , %	Разность C ₁ - C ₂	Квадрат разности (C ₁ - C ₂) ²
1	178	0,86	5047	0,86	0,00	0,0000
2	361	0,53	5048	0,55	0,02	0,0004
3	576	0,86	5049	0,85	0,01	0,0001
4	629	0,60	5050	0,59	0,01	0,0001
5	718	0,54	5051	0,51	0,03	0,0009
6	731	0,91	5052	1,02	0,11	0,0121
7	744	0,67	5053	0,84	0,03	0,0009
8	750	0,53	5054	0,47	0,06	0,0036
9	793	0,68	5082	0,64	0,04	0,0016
10	800	0,51	5083	0,51	0,00	0,0000
11	807	0,50	5084	0,49	0,01	0,0001
12	813	0,93	5085	0,95	0,02	0,0004
13	817	0,73	5086	0,73	0,00	0,0000
14	821	0,86	5087	0,87	0,01	0,0001
15	829	0,60	5089	0,61	0,01	0,0001
16	830	0,74	5090	0,75	0,01	0,0001
17	835	0,98	5091	0,95	0,03	0,0009
18	842	0,94	5092	0,96	0,02	0,0004
19	849	0,59	5093	0,60	0,01	0,0001
20	853	0,54	5094	0,55	0,01	0,0001
21	858	0,58	5095	0,48	0,10	0,0100
22	862	0,55	5096	0,55	0,00	0,0000

1	2	3	4	5	6	7
23	863	0,66	5097	0,68	0,02	0,0004
24	912	0,53	5098	0,51	0,02	0,0004
25	924	0,55	5099	0,57	0,02	0,0004
26	927	0,52	5100	0,53	0,01	0,0001
27	951	0,50	5101	0,51	0,01	0,0001
28	932	0,50	5102	0,49	0,01	0,0001
29	933	0,65	5230	0,70	0,05	0,0025
30	949	0,91	5231	0,91	0,00	0,0000
31	955	0,59	5232	0,59	0,00	0,0000
32	957	0,53	5233	0,55	0,02	0,0004
33	960	0,88	5234	0,89	0,01	0,0001
34	969	0,58	5235	0,57	0,01	0,0001
35	975	0,73	5236	0,84	0,15	0,0025
36	978	0,53	5237	0,53	0,00	0,0000
37	980	0,58	5238	0,53	0,00	0,0000
38	984	0,51	5239	0,53	0,02	0,0004
39	987	0,73	5240	0,94	0,21	0,0441
40	992	0,83	5241	0,85	0,03	0,0009
41	996	0,99	5242	0,95	0,04	0,0016
42	1037	0,85	5243	1,09	0,24	0,0576
43	1042	0,50	5244	0,47	0,03	0,0009
Сумма	29,19		29,61			0,1446

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{i1} - C_{i2})^2}{2m}} = \sqrt{\frac{0,1446}{2 \cdot 43}} = \sqrt{0,0017} \approx 0,04\% \text{ (масс)}$$

$$\bar{C} = \frac{29,19 + 29,61}{2 \cdot 43} = 0,68\% \text{ (масс)}$$

$$s_r = \frac{s \cdot 100}{\bar{C}} = \frac{0,04 \cdot 100}{0,68} \approx 5,9\% \text{ (отн.)}$$

Предельное значение среднеквадратической погрешности, установленное Инструкцией ГИЗ для класса содержания 0,5-1,0% масс/, составляет 7,0% / отн./; следовательно, воспроизводимость результатов определения меди удовлетворительная.

Пример 2. Обработка данных внешнего геологического

контроля.

Название месторождения.....

Название основной лаборатории.....

Метод анализа /основная лаборатория/.....

Название контролирующей лаборатории.....

Метод анализа/контролирующая лаборатория/.....

Определяемый компонент - медь

Класс содержания - 0,40- 0,99

Основной анализ выполнен в период с 15.02.78 по 10.03.78

Контрольный анализ выполнен в период с 20.05.78 по 15.06.78.

Таблица I

№ пп	Шифры		Результаты определ., %		$d_i = C_{i0} - \bar{C}_{ik}$	$d_i - \bar{d}$	$(d_i - \bar{d})^2$
	основ. лаборат.	контр. лаборат.	основ. /рядовой анализ/ C_{i0}	контр. (среднее из двух определ.) \bar{C}_{ik}			
I	2	3	4	5	6	7	8
1	178	1	0,86	0,79	0,07	0,10	0,0100
2	361	2	0,43	0,49	-0,06	-0,03	0,0009
3	718	3	0,54	0,62	-0,08	-0,05	0,0025
4	731	4	0,91	0,90	0,01	0,04	0,0016
5	750	5	0,43	0,50	-0,07	-0,04	0,0016
6	835	6	0,98	0,98	0,00	0,03	0,0009
7	858	7	0,58	0,68	-0,10	-0,07	0,0049
8	933	8	0,66	0,64	0,01	0,04	0,0016
9	975	9	0,79	0,77	0,02	0,05	0,0025
10	978	10	0,43	0,49	-0,06	-0,03	0,0009
11	987	11	0,73	0,72	0,01	0,04	0,0016
12	996	12	0,99	0,97	0,02	0,05	0,0025
13	1037	13	0,85	0,90	-0,05	-0,02	0,0004
14	1042	14	0,50	0,58	-0,08	-0,05	0,0025
15	1056	15	0,68	0,74	-0,06	-0,03	0,0009
16	1084	16	0,77	0,84	-0,07	-0,04	0,0016
17	200	17	0,65	0,64	0,01	0,04	0,0016

I	2	3	4	5	6	7	8
18	1101	18	0,52	0,57	-0,05	-0,02	0,0004
19	169	19	0,49	0,56	-0,07	-0,04	0,0016
20	1110	20	0,70	0,71	-0,01	0,02	0,0004
21	202	21	0,81	0,88	-0,07	-0,04	0,0016
22	205	22	0,91	0,90	0,02	0,03	0,0025
23	210	23	0,61	0,66	0,01	0,04	0,0016
24	235	24	0,51	0,64	-0,05	-0,03	0,0009
25	264	25	0,50	0,55	-0,05	-0,02	0,0004
26	1112	26	0,61	0,60	0,01	0,04	0,0016
27	198	27	0,51	0,57	-0,02	0,03	0,0009
28	245	28	0,81	0,87	-0,06	-0,03	0,0009
29	1020	29	0,32	0,34	-0,02	0,01	0,0001
30	948	30	0,52	0,51	0,01	0,04	0,0016
31	905	31	0,61	0,65	-0,04	-0,01	0,0001
32	919	32	0,73	0,76	-0,03	0	0
33	984	33	0,64	0,64	0,00	0,03	0,0009
34	190	34	0,90	0,93	-0,03	0	0
35	191	35	0,58	0,62	-0,04	-0,01	0,0001
36	203	36	0,61	0,60	0,01	0,04	0,0016
Сумма			24,61	25,56	-0,95		0,0557

Число контрольных проб $m = 36$

Среднее содержание по классу содержаний

$$\bar{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^m C_{i0}}{m} = \frac{24,51}{36} = 0,68\%$$

Абсолютное систематическое расхождение

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{i0} - \bar{C}_{ik})}{m} = \frac{\sum_{i=1}^m d_i}{m} = \frac{-0,95}{36} = -0,026\% \approx -0,03\%$$

Относительное систематическое расхождение

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d} \cdot 100}{\bar{C}_0} = \frac{-0,026 \cdot 100}{0,68} = -3,8\%$$

1. Оценка значимости систематического расхождения с помощью t -критерия /распределение Стьюдента/

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{d}| \sqrt{m}}{\bar{S}_d}, \text{ где}$$

\bar{S}_d - выборочное среднее квадратическое отклонение вычисляемое по формуле:

$$\bar{S}_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (d_i - \bar{d})^2}{m-1}}$$

В данном примере $\bar{d} = -0,03\%$; тогда для первой пробы

$d_1 - \bar{d} = 0,07 - /- 0,03/ = 0,10$; для второй пробы $d_2 - \bar{d} = 0,06 - /- 0,03/ = -0,03$ и т.д.

$$\bar{S}_d = \sqrt{\frac{0,0557}{36-1}} \cdot \sqrt{0,0016} = 0,04;$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|-0,026| \cdot \sqrt{36}}{0,04} = 3,8$$

Теоретическое значение t табулировано; $f = m - 1$ - число степеней свободы /табл. Приложения 5/. Для уровня значимости 0,05 /95%-ная доверительная вероятность/ при $m = 36$ величина $t_{0,05/36}$ составляет 2,02; $t_{\text{эксп.}} > t_{\text{теор.}}$

Следовательно, систематическое расхождение значимо.

При использовании t -критерия следует иметь в виду, что даже при фиксированном значении m /30-40/ величина $t_{\text{эксп.}}$ зависит от фактической воспроизводимости результатов основных и контрольных определений. Чем лучше воспроизводимость, тем меньше систематическую погрешность можно выявить. Иногда при достаточно хорошей воспроизводимости статистически значимая погрешность может оказаться несущественной для решения данной задачи. Наоборот, при плохой воспроизводимости может оказаться, что весьма существенная систематическая погрешность останется невыявленной.

Если по t -критерию систематическое расхождение незначимо, а по критерию "ничтожной погрешности" значимо, то необходимо увеличить число контрольных проб на класс содержания до $m = \left(\frac{t \cdot \bar{S}_d}{\bar{d}}\right)^2$ / t принимают равным 2,0/.

Если систематическое расхождение значимо по t -критерию, а по критерию "ничтожной погрешности" незначимо, то этим расхождением в некоторых случаях можно пренебречь ввиду его ничтожности.

2. Оценка значимости систематического расхождения по критерию "ничтожной погрешности".

Значимость систематической погрешности можно оценить по величине отношения полученной систематической погрешности \bar{d}_r к σ_{Dr} - допустимому среднеквадратическому отклонению для методов III категории / Табл. 2. Приложения I/.

При этом используют критерий "ничтожной погрешности", принятый равным одной трети σ_{Dr} .

Значимость систематической погрешности оценивают следующим образом:

$$\frac{|\bar{d}_r|}{\sigma_{Dr}} \leq \frac{1}{3} = 0,33$$

Если это неравенство соблюдается, то систематическая погрешность незначима: если $\frac{|\bar{d}_r|}{\sigma_{Dr}} > \frac{1}{3}$ - погрешность значима.

Так как надежность расчета d_r зависит от числа определений m , то m должно быть не менее 30-40.

Для оценки значимости систематической погрешности по этому критерию используют те же данные из табл. I Приложения 3. Если класс содержания какого-либо компонента в рудах охватывает два интервала, / табл. 2. Приложения I/, то допустимое среднеквадратическое отклонение для объединенного интервала σ'_{Dr} равно:

$$\sigma'_{Dr} = \sqrt{\frac{\sigma_{Dr1}^2 + \sigma_{Dr2}^2}{2}}, \text{ где}$$

σ_{Dr1} и σ_{Dr2} - допустимые относительные отклонения для первого и второго интервалов, %.

В данном примере для меди класс содержания соответствует двум интервалам / 0,2-0,49 и 0,5-0,99 /; объединенный интервал равен (0,40-0,99).

$$\sigma'_{Dr} = \sqrt{\frac{7^2 + 11^2}{2}} = \sqrt{\frac{49 + 121}{2}} \approx 9$$

$$\frac{|\bar{d}_r|}{\sigma'_{Dr}} = \frac{|-3,8|}{9} = 0,42 > 0,33$$

Систематическое расхождение значимо.

3. Оценка значимости систематического расхождения по критерию знаков.

Критерий знаков является самым простым, но наименее надежным критерием. По данным таблицы I/ Приложения 3/ рассчитывают число разностей, имеющих знак плюс и минус. Получено 21 минус и 12 плюсов. Согласно таблице Приложения 4, для того, чтобы при выборке $m=33^x$ были основания утверждать, что погрешность значима, число плюсов должно быть меньше или равно 10. Следовательно, по этому критерию систематическое расхождение в данном примере статистически незначимо.

Таким образом, по t -критерию и по критерию "ничтожных погрешностей" систематическое расхождение оценено как значимое, в то время как по критерию знаков из тех же данных следует, что это расхождение незначимо.

Относительное систематическое расхождение в данном примере $\bar{d}_r = -3,8\%$

4. Введение поправки в результаты рядовых анализов

Величина поправочного коэффициента для введения поправки в результаты анализа основной лаборатории, приведенные в таблице I настоящего приложения, равна:

$$K = \frac{100 - \bar{d}_r}{100} = \frac{100 - (-3,8)}{100} = \frac{103,8}{100} = 1,038$$

Для первой пробы / табл. I/ исправленное значение рядового анализа равно:

$$C_{1,0}^{\text{исп}} = K \cdot C_{1,0} = 1,038 \cdot 0,86 = 0,89;$$

для второй пробы

$$C_{2,0}^{\text{исп}} = 1,038 \cdot 0,43 = 0,45.$$

x) Разности, равные нулю, не учитывают.

Приложение 4

Критерий знаков для 0,05 уровня значимости / 95%-ная доверительная вероятность/. Число испытаний с реж встречающимся знаком

№	Число знаков	№	Число знаков	№	Число знаков
I		21	5	41	13
2		22	5	42	14
3		23	6	43	14
4	0	24	6	44	15
5	0	25	7	45	15
6	0	26	7	46	15
7	0	27	7	47	16
8	0	28	8	48	16
9	I	29	8	49	17
10	I	30	9	50	17
II	I	31	9	51	18
12	2	32	9	52	18
13	2	33	10	53	18
14	2	34	10	54	19
15	3	35	11	55	19
16	3	36	11	56	20
17	4	37	12	57	20
18	4	38	12	58	21
19	4	39	12	59	21
20	5	40	13	60	21

Приложение 5

Число степеней свободы f	Уровни значимости				Число степеней свободы f	Уровни значимости				
	0,10	0,05	0,02	0,01		0,10	0,05	0,02	0,01	
1	6,31	12,71	31,82	63,66	18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
2	2,92	4,30	6,97	9,93	19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
3	2,35	3,18	4,54	5,84	20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
4	2,13	2,78	3,75	4,60	21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
5	2,02	2,57	3,37	4,03	22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
6	1,94	2,45	3,14	3,71	23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
7	1,90	2,37	3,00	3,50	24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
8	1,86	2,31	2,90	3,36	25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
9	1,83	2,26	2,82	3,25	26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
10	1,81	2,23	2,76	3,17	27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
11	1,80	2,20	2,72	3,11	28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
12	1,78	2,18	2,68	3,06	29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
13	1,77	2,16	2,65	3,01	30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
14	1,76	2,15	2,62	2,98	40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
15	1,75	2,13	2,60	2,95	60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
16	1,75	2,12	2,58	2,92	120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
17	1,74	2,11	2,57	2,90	∞	1,65	1,96	2,33	2,58	3,29

Значение t дано для различных уровней значимости (двухсторонний критерий)