

计算机模拟地质化验室分样及 取样常数 K_s 的估算

江泓

(福建省地质测试研究中心 福州 350001)

摘 要 提出了计算机模拟地质化验室取样过程,考察取样误差与取样量、样品粒度之间关系,并估算取样常数。实验所得的误差与取样量之间的关系与 Ingamells 的取样方程一致,取样常数及取样常数和样品粒度关系式也与 Ingamells 推导的相符。由于计算机模拟是一颗颗取样,不用预设分布模式,不存在分析方法误差和分样操作误差的叠加,误差完全是因样品本身不均匀产生的。而且计算机模拟运算速度快,参数变换方便,使模拟更接近样品实际,能满足地质化验室的应用。

关键词 地质化验室;计算机模拟;分样;Ingamells 取样方程;取样常数

中图分类号:O653

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)03-0001-05

Computer Simulates Sampling in Geo-laboratory and the Evaluation of the Sampling Constant K_s

JIANG Hong

(The Geological Test Research Central of Fujian Province, Fuzhou, Fujian 350001, China)

Abstract In this paper, a computer procedure to simulate the sampling processes in geo-laboratory was introduced, which studied the relations among sampling weights, grain sizes and variances of samples for analysis. The simulating studies showed that the products of relative variance and sampling weight are a constant, which is consistent with Ingamells sampling equation, and the constant is the Ingamells sampling constant K_s . The studies showed that as Ingamells had reduced K_s calculated formula, the sampling constant K_s is proportional to cubic of grain size. Because samples were drawn from their mother samples by counting grains one by one in simulating, they didn't need any presupposition of distribution model. And the resulted errors did not contain the contributions from analytical step and sample preparation, errors came from the heterogeneity of samples only. Moreover, computers operate more quickly and are convenient to alternate parameters, these made simulations closer to reality of samples.

Keywords geo-laboratory; computer simulation; sampling; sampling equation; sampling constant

前言

分样是化验室必须的操作之一^[1-2]。和其他操

作一样,分样也会引入误差。这个误差究竟有多大,不能到项目终结了才知道,必须在项目开始以前有个基本概念。INGAMELLS C O 等^[3-5]用统计理论

收稿日期:2020-10-18 修回日期:2020-11-22

作者简介:江泓,男,工程师,主要从事地质样品测试研究。E-mail:hongjiangzj@163.com

引用格式:江泓. 计算机模拟地质化验室分样及取样常数 K_s 的估算[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 1-5.

JIANG Hong. Computer Simulates Sampling in Geo-laboratory and the Evaluation of the Sampling Constant K_s [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 1-5.

推导出充分混匀的化验室样品,分样时产生的误差 R 与取样量 W_g 相关,满足取样方程:

$$K_s = R^2 W \quad (1)$$

式中 W 为分样量, g; R 为相对标准偏差, %:

$$R = 100 \frac{s}{\bar{x}} = \sqrt{\frac{K_s}{W}} \quad (2)$$

其中 s 为标准偏差, g; K_s 为实验室取样常数, 单位为 g。取样常数 K_s 与分样的量、误差无关, 只与分样时样品的特性有关。样品特性是指粒度大小、粒度分布、矿物解离度等参数。应用取样常数 K_s , 就可以估算分样 W_g 时, 可能引入的误差; 或者根据质量要求, 确定最小取样量。在上述的文献中, INGAMELLS 等不仅推导了被测物在不同分布下的取样常数, 而且介绍了其他估算 K_s 的方法。杨长山等^[6]也讨论了卜松分布下的实验室样品的缩分特征和实验室取样常数 K_s 的确定方法, 他确信和“处于卜松分布下的实验室随机样品, 其缩分特性规律 $K_s = R^2 \cdot W$ 仍然成立。”。HARVEY D^[7]用两个实验证明了取样的重要性, 演示 K_s 的确定步骤。本文试图用计算机模拟简单的二元体系样品的混样

和分样过程, 考察取样误差 (R) 与分取的样品重 (W_s)、粒度大小 (u) 之间的关系, 进而确定地质化验室取样常数 K_s 。由于计算机模拟取样是一颗颗的取样, 不用预设分布模型; 所得的误差不存在分析方法误差和分样操作误差的叠加, 完全是因样品本身不均匀产生的。计算机模拟运算速度快, 修改参数便利, 所得的 K_s 更接近样品实际。

1 模拟实验

1.1 模拟运算软件

模拟取样采用 Visual Basic 语言编程。

1.2 模拟样品

取 200 g 文献^[6]中辉石为模拟母样, 从中分取一定量样品送消解测定。该样品只含有两种辉石, 一种辉石 H 氧化钾含量较高 $\omega_{(K_2O)} = 6.00\% = x_H$; 另一种辉石 L 氧化钾含量较低 $\omega_{(K_2O)} = 0.0114\% = x_L$; 样品的氧化钾总含量 $\omega_{(K_2O)} = 0.0180\% = x$; 样品粒度均为边长 0.017 7 cm 的立方体。H 的密度为 $d_H = 3.4 \text{ g/cm}^3$; L 的密度为 $d_L = 3.0 \text{ g/cm}^3$ 。由这些参数推算出其他参数见表 1。

表 1 样品参数

Table 1 Parameters of samples

矿石	单颗矿石体积 v/cm^3	单颗矿石粒重 m/g	矿石重量比/%	矿石量/g	矿石颗粒数 $n/\text{颗}$	样品总颗粒数 $n_T/\text{颗}$
H	$5.545\ 233 \times 10^{-6}$	$1.885\ 379 \times 10^{-5}$	0.110 209 398	0.220 418 796	11 691	12 020 779
L		$1.663\ 570 \times 10^{-5}$	99.889 790 6	199.779 581 2	12 009 088	

1.3 模拟混匀样品

两种方式模拟混样。

第一种方式 给 12 020 779 颗粒样编号, 编号从 1—12020779。每颗一号。设想这些颗粒随机均匀地混在一起。

第二种方式 设想名义重量为 200 g 样品构成直角坐标系 (x, y, z) 中, 坐标单位为 0.017 7 cm, 从点 (1, 1, 1) 起到点 (229, 229, 229) 的立方体, 即该立方体由 $229^3 = 12\ 008\ 989$ 个小立方体组成, 每个小立方体的体积均为 $5.545\ 233 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ 。用 VisualBasic 软件中随机函数给坐标 (1, 1, 1)—(229, 229, 229) 的 12 008 989 个小立方体逐个编号, 随机号为 1—12 008 989 内的整数。每个坐标点一个随机号, 对应一个小立方体的起始顶点。然后给随机号为 1—11 997 309 的小立方体贴上“L”标签; 给随机号为 11 997 310—12 008 989 号小立方体贴上“H”标签。

1.4 模拟分样和测试

测试并不是真将样品送检测室消解, 再用适当

的方法检测。而是由计算机分别统计两种辉石的颗粒数。

1) 对于第一种方式混样后的样品, 用 Visualbasic 软件中的随机函数在 1—12 020 779 之间随机取整数, 模拟取到一颗样品。如果该随机数在 1—12 009 088 之间, 则 $n_L + 1$, 反之, 随机数在 12 009 089—12 020 779, 则 $n_H + 1$ 。 n_H 和 n_L 分别为高低两种 K_2O 含量辉石的累计颗粒数。每取一粒样品, 计算一次 $n_H x m_H + n_L x m_L = W_s$, m_H 和 m_L 分别为两种辉石的单颗粒重, g; W_s 为已取的样品重量。检查 W_s 是否大于规定的分样量 (比如 0.5 g)。若小于规定的分样量, 则继续按上述步骤一颗一颗地取样, 直到 W_s 大于规定的分样量, 计算机即自动停止取样操作。记录最终的 n_H 、 n_L 和 W_s 。

2) 对于第二种方式混样后的样品, 用 Visualbasic 软件中的随机函数在 x 、 y 和 z 三个轴的 1—229 之间随机取整数, 确定分样的起始点。取的样品量由表 2 中名义样重对应边长的立方体确

定。比如,随机确定的顶点坐标为(50,60,70),名义上取 1 g 样品,立方体的边长应为 39 单位。从点(50,60,70)到点(88,98,108),逐个统计 39^3 个小立方体中 K_2O 含量高低两种辉石的个数,即标签分别为“H”和“L”的小立方体个数,记为 n_H 和 n_L ,则分样的实际重量 $W_s = n_H \times m_H + n_L \times m_L$,约 1 g 样品送消解。

表 2 分样重与对应立方体边长关系

Table 2 The relations between weght of sub-samples and side-length of corresponding cubics																
名义样重/g	0.1	0.2	0.3	0.5	0.8	1	2	3	5	8	10	15	20	30	50	100
单立方体边长/ 0.017 7 cm	18	23	26	31	36	39	49	56	67	78	84	97	106	122	144	182

1.5 模拟检测结果计算

按上述方法分取 0.1~100 g 16 种重量的样品,每种重量各分别实验 20 次,共 $20 \times 16 = 320$ 个样品。每个样品根据下式计算样品中 K_2O 的含量

$$\omega_{(K_2O)} / \% = \frac{n_H \times m_H \times 6 + n_L \times m_L \times 0.011\ 4}{100 \times W_s} \times 100 \quad (3)$$

统计每种重量 20 次实验的 K_2O 含量的平均值,方差和相对方差平方 R^2 。作出 16 组样品的 R^2 - W_s 图。

2 结果与讨论

2.1 R^2 - W_s 图

第一种混匀取样的 R^2 - W_s 图如图 1 所示。

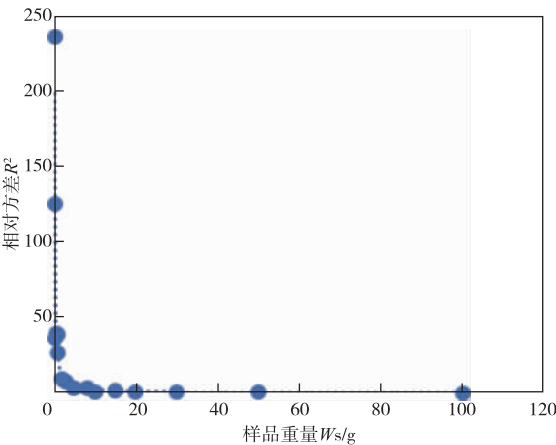


图 1 模拟样品 W_s - R^2 关系图

Figure 1 Diagram of W_s - R^2 of simulated samoles

图 1 可见,从样品粒度为 0.017 7 cm 每种重量 20 次实验结果统计的 R^2 对 W_s 作图,用指数函数进行拟合,获得:

$$y^2 = 21.15 W_s^{-0.972} \quad (4)$$

$R^2 = 0.975\ 5$ 。基本上与 Ingmall 的取样方程相符。由此估算取样常数 $K_s = 21.15\ g$ 。重复模拟这个实验 8 次,统计结果如表 3 所示。

表 3 8 次模拟实验结果

Table 3 Results of 8 tests					
次数	母样重/g	拟合方程	相关系数 R^2	K_s	指数
1	200	$R^2 = 21.15 W_s^{-0.972}$	0.975 5		
2	200	$R^2 = 18.97 W_s^{-1.021}$	0.941 2		
3	200	$R^2 = 20.10 W_s^{-0.962}$	0.978 9		
4	200	$R^2 = 22.54 W_s^{-1.029}$	0.951 9		
5	500	$R^2 = 18.91 W_s^{-0.927}$	0.975 5	20.74	-0.979 9
6	500	$R^2 = 22.75 W_s^{-0.979}$	0.984 2		
7	1 000	$R^2 = 19.27 W_s^{-0.944}$	0.978 4		
8	1 000	$R^2 = 22.23 W_s^{-1.003}$	0.978 4		

表 3 中可见,模拟实验结果还是比较稳定的,平均的取样常数 $K_s = 20.74\ g$,比文献[6]计算和文献[1]的数据略低。这可能是由于文献中忽略了分析误差所致。模拟实验是一颗颗统计样品含量,因此没有分析过程带来的误差,误差的唯一来源是样品本身的不均匀特征。

表 3 中第 5—8 次实验是考察不同母样量的影响。表 3 中可见,无论是从 200 g 母样还是从 500 g 或 1 000 g 母样中分取子样,所得的取样方程没有显著差异。

2.2 两种混匀取样方式比较

计算机对第二种混匀取样方式对单位 0.017 7 cm 样品做两次实验。16 种重量,每种测试 20 次,实验两次得取样方程分别为 $R^2 = 20.25 W_s^{-1.024}$ ($r^2 = 0.977\ 2$)和 $R^2 = 22.65 W_s^{-1.039}$ ($r^2 = 0.989\ 0$)。与上述结果比较显示,无论是从混匀的母样中随机一颗一颗地挑取样品统计,还是从混匀的母样中随机分取一份样品,再一颗一颗地统计,效果是一样的。但第二种混样取样方式,运算速度比较慢,而且在处理粒度小的样品时,程序占的内存空间太大,内存溢出无法运行。所以其它实验均采用第一种混样取样操作。

2.3 不同样品粒度的取样方程

上面考察的样品粒度单位均是 0.017 7 cm。图 2 是模拟取粒度 u 为 0.1、0.084、0.049、0.025、0.017 7、0.014 9、0.009 3、0.007 4 cm 8 个粒级样

品,作出的 $\ln W_s - \ln R^2$ 图。

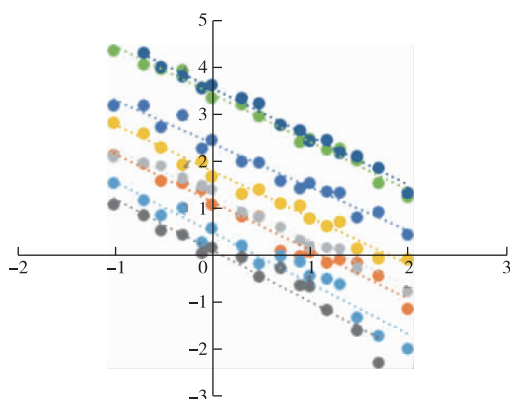


图 2 不同粒度下的 $\ln W_s - \ln R^2$ 关系

Figure 2 A diagram of $\ln W_s - \ln R^2$ different grain sizes.

回归方程见表 4。

表 4 不同粒度模拟样品的 $\ln W_s - \ln R^2$ 关系

Table 4 $\ln W_s - \ln R^2$ for different grain size

序号	样品粒度/ cm	回归方程	K_s/g	r^2
1	0.1	$\ln R^2 = -1.0225 \ln W_s + 3.5547$	3 586.7	0.987 4
2	0.084	$\ln R^2 = -1.0214 \ln W_s + 3.4375$	2 738.4	0.986 2
3	0.042	$\ln R^2 = -0.931 \ln W_s + 2.3821$	214.0	0.967 3
4	0.025	$\ln R^2 = -0.9871 \ln W_s + 1.7994$	63.01	0.980 3
5	0.017 7	$\ln R^2 = -0.9625 \ln W_s + 1.3031$	20.10	0.978 9
6	0.014 2	$\ln R^2 = -1.0321 \ln W_s + 1.1502$	14.13	0.970 2
7	0.009 3	$\ln R^2 = -1.0828 \ln W_s + 0.508$	3.221	0.942 5
8	0.007 4	$\ln R^2 = -1.0819 \ln W_s + 0.1265$	1.338	0.937 7

图 2 和表 4 可见,在地质化验室常见的样品粒度范围内,各粒度分取样品量 W_s 与相对误差的对数关系,也符合 Ingamells 的取样公式。相关系数均达 0.9 以上。表 4 中还可看出, K_s 对样品粒度的立方 u^3 (U 代表样品粒度,单位为 cm) 有极佳的线性关系。

$$\ln W_s = 1.0032 \ln u^3 + 6.6045 \quad (5)$$

$R^2 = 0.9973$ 。也与 Ingamells 推导的 K_s 计算公式相符。由(5)式可以估算其他粒度的取样常数,比如,0.012 5 cm, $K_s = 7.53$ g。

实验中也发现,当样品粒度比较粗时,比如 0.084 cm 或 0.1 cm,同时取样量比较少,比如 0.1 g 或 0.2 g 时,有时出现精密度特别高的现象,甚至 20 次实验的方差为零,偏离了 Ingamells 取样方程。该现象与文献^[4]所述的一样。因为样品颗粒比较粗时, H 的颗粒很少,取样量太少时,经常取不到,以致检测结果趋近 L 含量,结果严重偏低,不能反应样品的真实状况。因此将这些点剔除。

2.4 小于 0.007 4 cm 粒度样品模拟实验

在上面模拟实验中,观察到在模拟粒度比较细的样品时,比如小于 0.01 cm,分取样品量占母样的比例越大,比如 50 g 和 100 g 样时,标准偏差 s 值突然变小,偏离上述规律,以致回归直线的斜率有变大趋势。当进行 0.004 4 cm 样品模拟时,斜率甚至大至 -1.7,完全偏离了 Ingamells 取样方程。可见前面认为取样误差与母样量无关的观点,不适用于极细,且分取的样品量与母样量比较大的样品。可能因为:1)极细的粉末样品性质发生了突变;2)取样量太大,分取的样品接近母样,分析结果接近平均值。这个推测需进一步验证。通常地质化验室测试用样品最小的粒度是 0.007 4 cm,且取样量与母样相比往往可能忽略不计,都在我们实验的范围内,不会偏离 Ingamells 取样规律。

3 实践应用

将公式(1)作对数变换得:

$$\ln R^2 = -\ln W_s + \ln K_s \quad (6)$$

将上述推算得的各粒级的 K_s 和相应的 W_s 代入(6)式,作出地质化验室内取样的诺模图,如图 3 所示。横坐标是取样量 W_s 的对数值,纵坐标是相对方差 R^2 的对数值。A、B、C、D、E 和 F 分别是粒度为 0.025、0.017 7、0.014 9、0.012 5、0.009 3 cm 和 0.007 4 cm 的 W_s 对 R^2 的诺模曲线。应用诺模图可以估计取样的误差,也可依据规定的质量要求,确定样品粒度和最小取样量。

还是以上述的辉石矿为例。该辉石的 $\omega_{K_2O} = 0.018\%$,根据 DZ/T 0130.3—2006,允许相对偏差为 16.21%,可推算出^[8]标准偏差 $s = 0.001031\%$,它包括取样和分析过程允许的误差。因此必须将分析过程的允许误差分离出来,才能确定取样误差。文献^[9]引用 Youden 的论断:“一旦分析不确定度降到取样不确定度的三分之一或更小些,再进一步降低分析不确定度是徒劳的。”因此将分析误差设定为取样误差的三分之一 ($3s_a < s_s$),在实际操作中是合理的。这样可以推算出取样允许误差为 $R_{\text{允}}^2 < 29.5$,即可满足要求。按规范^[10]要求氧化钾含量小于 0.5%,取样量 $W_s = 0.2$ g。图 3 可见,粒度 0.017 7 cm 的样品, $W_s = 0.2$ g, $R^2 = 107$,远大于 29.5 的要求。有两种方法可以提高取样质量。一种是加大取样量;另一种是降低样品粒度。从取样诺模图可见,样品粒度越小,直线的截矩越小,取同样量样品,取样误差越小。

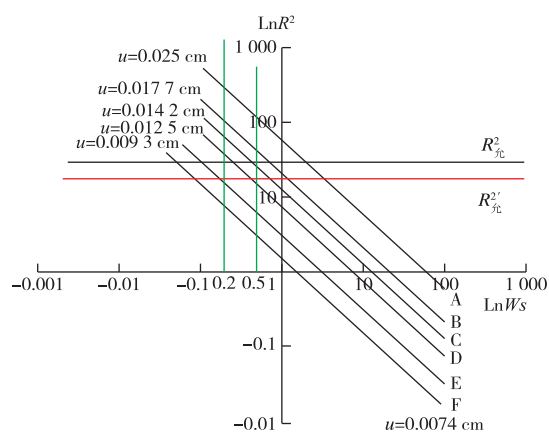


图3 化验室取样的模诺图

Figure 3 A nomograph of laboratory sampling

从图3得知,粒度为0.0177 cm的样品取0.5 g样, $R^2 = 42.9$,仍然不能满足要求。因此,最好将样品粉碎。但样品粉碎过程也会引入误差。根据样品加工规范^[11],细碎样品允许损失率为7%,扣去碎样带来的误差,取样的误差要求更高 $R^2 < R^2'_{\text{允}} = 17.2$ 。图3可见,取样0.2 g的线与0.0093 cm直线相交在 $R^2'_{\text{允}}$ 线以下,所以将样品加工到粒度为0.0093 cm即可。这时的取样误差 $R^2 = 15.4 < 17.2$ 。

4 结论

1) 经过与 Ingamells 取样方程比较,计算机模拟取样过程同样可以反映取样规律。但计算机模拟不须设定样品分布规律,而且计算机运算速度快,参数变换方便,也没有分析误差和样品制备误差干扰,可用于生产实际。推测如果增加参数,比如:增加粒度分布,解离度等参数,使模拟更接近实际状态也是可行的。

2) 模拟实验发现对于粒度小的样品,如 $< 74 \mu\text{m}$,特别当取样量占母样量比例大时,Ingamells 取样公式不适用。这类样品的取样规律还需进一步探索。

3) 计算机模拟取样可用于制定项目取样操作细则。毕竟本法也只是模拟,不是实际操作过程,因此只可用于初步评估取样质量。实际测试结果质量评估还得依靠检测质量保证体系。

参考文献

[1] 韩聪美,袁司夷,朱琳,等. 在线采样技术在中国的发展[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):1-5.
HAN Congmei, YUAN Siyi, ZHU Lin, et al. Development of online sampling technology in China[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(1):1-5.

[2] HOLMES Ralph J. 装运铁矿石取样的最佳实践[J]. 中国无机分析化学,2020,10(3):1-8.
HOLMES Ralph J. Best practice in sampling iron ore shipments[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(3):1-8.
[3] INGAMELLS C O, SWITZER P. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis[J]. Talanta, 1973,20(5):547-568.
[4] INGAMELLS C O. New approaches to geochemical analysis and sampling [J]. Talanta, 1974, 21 (2): 141-155.
[5] INGAMELLS C O. Derivation of the sampling constant equation[J]. Talanta,1976,23(3),263-264.
[6] 杨长山. 卜松分布下的实验室样品缩分特性及取样常数 K_s 确定法的探讨[J]. 分析化学,1987,15(7):655-658.
YANG Changshan. Study on subsampling characteristics and method of estimating K_s of laboratory samples based on Poisson distribution[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry. 1987,15(7):655-658.
[7] HARVEY D. Two experiments illustrate the importance of sampling in a quantitative chemical analysis [J]. Chem. Ed., 2002,79:360-363.
[8] 李慎安. JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示 讨论之三十三 重复性条件与重复性标准不确定度[J]. 工业计量,2011,21(5):50-51.
LI Sheng'an. The 33th discussion about JJF 1059—1999 Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement—Repeatability condition and repeatability standard uncertainty [J]. Industrial Metrology, 2011, 21(5):50-51.
[9] KRATOCHVIL B, JOHN K T. Sampling for chemical analysis[J]. Analytical Chemistry,1981,53(8):926A-938A.
[10] 中国国家标准管理委员会. 硅酸盐岩石化学分析方法 第11部分 氧化钾和氧化钠量测定:GB/T 14506.11—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
Standardization of Ministration of the P. R. C. Methods for chemical analysis of silicate rocks—Part 11: Determinations of potassium oxide and sodium oxide content;GB/T 14506.11—2010[S]. Beijing:China Standard Press,2011.
[11] 中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范 第2部分:岩石矿物分析试样制备:DZ/T 0130.2—2006[S]. 北京:地质出版社,2006.
Ministry of Land Resource of the P. R. C. The specification of testing quality management for geological laboratories—Part 2: Preparation of rock and mineral samples; DZ/T 0130. 2—2006 [S]. Beijing: Geology Press,2006.