

Jerzy MARTYNIAK

DOKŁADNOŚĆ OZNACZANIA ZAWARTOŚCI PIASKU W WĘGLU
O UZIARNIENIU 3-0 mm METODĄ WAŻENIA PRÓBEK ANALITYCZNYCH

Streszczenie. Na podatawie dziesięciu doświadczalnych serii pomiarowych mas próbek analitycznych węgla o różnych zawartościach piasku, oszacowano przypadkowe i systematyczne odchylenia wyników oznaczania. W odchyleniach przypadkowych wyróżniono i porównano trzy niezależne od siebie części składowe. Opierają się na przeprowadzonej analizie precyzji oznaczania zawartości piasku w węglu o granulacji 3-0 mm metodą ważenia próbek analitycznych, podano zalecane liczby pomiarów mas próbek analitycznych pobieranych z tej samej próbki laboratoryjnej podczas oznaczania oraz dopuszczalne różnice między pomiarami wagowymi tych próbek, warunkujące osiągnięcie precyzji wyniku oznaczania $\pm 1\%$ i $\pm 0,5\%$.

1. WSTĘP

Oznaczanie zawartości piasku w węglu metodą ważenia próbek analitycznych jest dogodnie praktycznie. Nie dokonano jednakże dotychczas oceny dokładności tej metody i nie określono niezbędnej liczby oznaczeń dla miarodajnej wartości średniej oraz dopuszczalnych różnic pomiędzy poszczególnymi wynikami, z których oblicza się średnie arytmetyczne. Brak takich danych obniża zaufanie do wyników oznaczeń i nie sprzyja szerszemu upowszechnieniu się tej metody, jako metody dostatecznie pewnej.

Celem pracy jest analiza i ocena dokładności oznaczania zawartości piasku w węglu metodą pomiarów wagowych mas próbek analitycznych. W pracy przedstawiono pełną analizę kształtowania się precyzji oznaczania, która wymagała określenia nie tylko odchyłek przypadkowych, lecz także sprawdzenia rezultatów oznaczania ze względu na ewentualne występowanie odchyłek systematycznych, nie dających się zmniejszyć przez zwiększanie liczby pomiarów.

Badania rozpoczęto od wyznaczenia statystycznych parametrów fluktuacji przypadkowych, gdyż jest to punktem wyjścia przed dokonaniem oceny istotności i wielkości odchyłek systematycznych. W celach weryfikacyjno-porównawczych zastosowano dwie metody określenia niedokładności powstających losowo, a mianowicie bezpośrednią metodę wykorzystania zbiorów wyników oznaczania oraz pośrednią metodę wynikającą z teorii błędów, która uwzględnia losowe odchylenia zmiennych niezależnych występujących we wzorze służącym do obliczania wyniku oznaczania. Porównanie takie

było potrzebne, ponieważ w teorii błędów przyjmuje się nie zawsze zupełnie oczywiste założenia. Przede wszystkim zakłada się normalność rozkładów zmiennych losowych, których zaobserwowane w toku badań wartości stanowią podstawę obliczenia średnich arytmetycznych, wykorzystywanych następnie do obliczenia wyniku oznaczania według właściwej zależności funkcjonalnej. Testowanie zaś normalności rozkładów obserwowanych zmiennych losowych nie wchodziło w zakres badań, gdyż wymagałoby to ich znacznego poszerzenia. Analizę precyzji oznaczania zakończono oceną wpływu poszczególnych źródeł odchyłeń przypadkowych na wypadkowe odchylenie losowe charakteryzujące zbiór wyników oznaczeń, uzyskanych z badania tej samej próbki laboratoryjnej.

Na podstawie stwierdzonych losowych i systematycznych niedokładności oznaczania określono zalecane liczby pomiarów wagowych mas próbek analitycznych, potrzebne do wyznaczenia średnich mas:

- węgla badanego na zawartość piasku,
- węgla nie zawierającego piasku, jako stałej liczbowej wzoru obliczeniowego,
- piasku, jako stałej liczbowej wzoru obliczeniowego,

w zależności od pożądanej precyzji oznaczania, a także podano dopuszczalne różnice pomiędzy poszczególnymi pomiarami wagowymi mas próbek analitycznych, pochodzących z tej samej próbki laboratoryjnej.

2. METODYKA BADAWCZO-ANALITYCZNA

Do badań użyto węgla o przeciętnej jakości, którego wielkość ziarna mieściła się w granicach 3-0 mm, piasku podsadzkowego o granulacji nie przekraczającej wielkości 2 mm i ich mieszanin o następujących zawartościach piasku: 1, 2, 4, 7, 12, 25, 50, 75%. Taki szereg liczbowy zawartości piasku wynika z założenia, że kontrolowany węgiel przeważnie będzie zawierał małe ilości piasku, dlatego też określenie precyzji oznaczania w przypadku małych zawartości piasku powinno być zrealizowane ze szczególną uwagą.

Badania przeprowadzono z zachowaniem warunków i sposobu wykonywania pomiarów wagowych, zaleconych w pracy [5]. Dla węgla i piasku podsadzkowego oraz każdej badanej ich mieszaniny wykonano serię dziesięciu pomiarów wagowych porcji (próbek analitycznych) kolejno umieszczanych w naczyniu pomiarowym.

Masy m ważonych porcji, mających tę samą objętość v , posłużyły do obliczenia w nich zawartości piasku z według teoretycznej przybliżonej zależności $z = f(m)$, określonej wzorem

$$z = 100 \frac{(m - A)B_0}{m(B - A)}\%, \quad (0 \leq z \leq 100) \quad (1)$$

zamieszczonym w pracy [4], w którym A i B są stałymi liczbowymi, wyznaczonymi doświadczalnie, przy czym:

A - stanowi masę porcji (próbki analitycznej) o objętości v węgla, który nie zawiera piasku podsadzkowego,

B - jest masę porcji (próbki analitycznej) o objętości v piasku podsadzkowego.

Każda seria pomiarowa dała 10 wyników pomiarowych, a więc zrealizowanych wartości zmiennej losowej. Jeżeli poszczególne zmienne losowe oznaczy się symbolem $M(z)$ (z - zawartość piasku w przygotowanej mieszaninie), to ich zrealizowane wartości określa symbol $m_1(z)$. Mając n_1 pomiarów mas próbek analitycznych, pobranych z mieszaniny zawierającej z % piasku, n_2 pomiarów mas próbek analitycznych, pobranych z węgla nie zawierającego piasku podsadzkowego i n_3 pomiarów mas próbek analitycznych piasku podsadzkowego, otrzymuje się za pomocą wzoru (1) $n_1 n_2 n_3$ wyników zawartości piasku w tejże mieszaninie. Oznaczając liczby porządkowe kolejnych pomiarów stałych A i B symbolami j i k ($1 \leq j \leq n_2$, $1 \leq k \leq n_3$) można dowolny wynik obliczony z danych doświadczalnych - przy użyciu wzoru 1 - określić symbolem z_{ijk} i wzorem

$$z_{ijk}(z) = 100 \frac{(m_1(z) - A_j) B_k}{m_1(z) (B_k - A_j)} \% \quad (2)$$

W celu określenia przypadkowych niedokładności, które obciążają poszczególne wyniki oznaczania zawartości piasku w badanych mieszaninach, posłużono się dwiema metodami obliczeń. Obliczenia dokładne według zasad teorii zmiennych losowych porównano z obliczeniami przybliżonymi, opierającymi się na zasadach teorii błędów.

Przedmiotem bezpośredniej analizy przypadkowych odchyień wyników oznaczania były zbiory tych wyników, obliczone dla poszczególnych mas próbek analitycznych w każdej z przeprowadzonych serii pomiarowych. Poszczególne zbiory wyników odpowiadały więc różnym zawartościom piasku w węglu, w skrajnych przypadkach był to węgiel bez piasku podsadzkowego i piasek podsadzkowy. Zbiory te zostały uporządkowane według przyjętej kolejności mas próbek analitycznych - od najmniejszej do największej i ujęte w zestawieniach tabelarycznych. Znajdujące się w nich wyniki oznaczania, jako wartości zrealizowana zmiennej losowej oraz dane o częstości realizacji tych wartości, stały się podstawą określenia rozkładów, tworzących sumaryczny rozkład, którym jest rozkład wyników oznaczania.

Średnie wartości, wariancje i odchylenia średnie w zbiorach zrealizowanych wartości zmiennych losowych, obliczano według wzorów znanych z teorii statystyki matematycznej.

W uzupełnieniu obliczono odchylenie dla pojedynczych i średnich wyników oznaczania - metodą pośrednią, wynikającą z teorii błędów, korzystając

jąc ze zbiorów mas próbek analitycznych, uzyskanych przy przeprowadzaniu serii pomiarowych.

Otrzymane z badań odchylenia średnie zostały użyte do wyznaczenia przedziałów ufności, precyzujących graniczne wartości, poza które nie powinny wykraczać wartości średnie, jeżeli nie ma przyczyn wypaczających wyniki pomiarów wagowych w sposób systematyczny. Ponieważ z punktu widzenia występowania odchyłeń przypadkowych utrzymanie się wartości średniej wewnątrz przedziału ufności jest zdarzeniem losowym, takiego samego rodzaju zdarzeniem jest utrzymanie się określonej liczby wartości średnich wewnątrz swoich przedziałów z ogólnej liczby ocenianych. Obliczono więc, zgodnie z zasadami teorii prawdopodobieństwa, łączny poziom ufności, charakteryzujący zaobserwowaną liczbę przekroczeń założonych przedziałów ufności.

Przebiegi teoretycznej i empirycznej zależności zawartości piasku w węglu od masy próbki analitycznej zilustrowano graficznie.

W celu uzyskania miarodajnej wartości wariancji, do obliczenia zalecanej liczby pomiarów mas próbek analitycznych, wykorzystano teoretyczne przesłanki posłużenia się rozkładem Fishera.

Zalecaną liczbę pomiarów ustalono na podstawie zestawień półprzedziałów ufności, obliczonych dla pojedynczych wartości $z_{gr}(z)$, przy różnych liczbach pomiarów wagowych próbek analitycznych stałych liczbowych A i B funkcji $z = f(m)$ oraz badanych węgli.

Dopuszczalne różnice pomiędzy poszczególnymi pomiarami mas próbek analitycznych, służącymi do obliczenia wartości średnich, wstawianych do wzoru (1), określono biorąc pod uwagę ekstremalne wartości pomiarów wagowych, które wystąpiły w poszczególnych seriach doświadczeń.

3. POMIARY WAGOWE MAS PRÓBEK ANALITYCZNYCH

Wyniki ważenia poszczególnych próbek analitycznych, pobieranych z węgla, z piasku podsadzkowego oraz z przygotowanych ich mieszanin - zestawiono seriami w tabelcy 1.

4. STATYSTYCZNE PARAMETRY ZBIORÓW ZREALIZOWANYCH WARTOŚCI ZMIENNYCH LOSOWYCH

W tabelcy 1 zawierającej zbiory danych pomiarowych zamieszczone są także charakteryzujące je podstawowe parametry statystyczne. Rezultaty pomiarów wagowych są źródłem zbiorów wartości z_{ijk} , obliczonych za pomocą wzoru (2). Wartości z_{ijk} należące do zbiorów odpowiadających poszczególnym seriom pomiarowym uporządkowano i określono ich rozkłady, które przedstawiono w tablicach 2-11. Znajomość odchyłeń średnich cha-

Tablica 1

Zestawienie kolejnych serii pomiarowych mas próbek analitycznych i ich parametrów statystycznych

Zawartość piasku w węgliku z, %	Symbol serii pomiar- owej	Wykni pomiarów wagowych kolejno pobieranych próbek analitycznych w seriach m_i/z , g										Średnia masa próbki ana- litycznych \bar{m}/z , g	Variancja zbiornic próbek ana- litycznych s_m^2/z	Odchylenie średnie zbiornic próbek ana- litycznych s_m/z , %
		Liczba pomiarów, próbki analitycznej i												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0	m/0/	567	578	577	569	662	565	576	657	669	662	668,1	0,7667	0,80
1	m/1/	572	672	670	576	671	671	671	671	671	670	670,9	0,5444	0,74
2	m/2/	674	674	674	674	672	673	672	674	675	674	673,5	0,9444	0,97
4	m/4/	679	679	680	679	679	673	680	679	679	680	679,2	0,4000	0,62
7	m/7/	687	685	687	686	685	687	686	685	686	685	686,3	0,9000	0,95
12	m/12/	697	699	696	699	699	699	699	699	699	698	698,2	0,6222	0,79
25	m/25/	734	734	734	734	733	734	735	735	736	734	734,4	1,1556	1,07
50	m/50/	818	818	818	818	818	817	820	820	817	817	818,3	1,7889	1,34
75	m/75/	922	922	922	922	920	920	921	922	920	921	921,0	0,6889	0,84
100	m/100/	1052	1052	1052	1052	1052	1051	1052	1051	1051	1052	1051,6	0,2667	0,52

Tablica 2

Tableryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}(0)$ i jego statystyczne parametry

1	Pomiaru siarzyn liczbowych				5	6	7	8
	2	3	4	5				
liczbowa	liczby	wartości	liczby	Zrealizowane wartości liczbowe zmiennej losowej zależnej $Z/O, \%$ oraz ich liczebności w zbiorze wartości $z_{ijk}/O/$ /podane w nawiasach/ w zależności od stwierdzonych mas próbek analitycznych / $z/$ /liczby podano w nawiasach/	Srednia wartość ze zbioru wartości $z_{ijk}/O/$	Wariancja w zbiorze wartości $z_{ijk}/O/$	Odczylenie średnie w zbiorze wartości $z_{ijk}/O/$	
/g/	/g/	/g/	wych	667 /3/	$\bar{z}/O, \%$	$s^2/O/$	$s/O, \%$	
1051	4	667	3	0,00 /36/	0,41 /36/	0,82 /48/		
		668	3	-0,41 /36/	0,00 /36/	0,41 /48/		
		669	4	-0,82 /48/	-0,41 /48/	0,00 /64/		
1052	6	667	3	0,00 /54/	0,41 /54/	0,82 /72/	0,508	
		668	3	-0,41 /54/	0,00 /54/	0,41 /72/		
		669	4	-0,82 /72/	-0,41 /72/	0,00 /96/		

Tablica 3

Tableryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}(1)$ i jego statystyczne parametry

x/	5				6	7	8
	2	3	4	5			
1051	4	667	3	670 /3/	$\bar{z}/1, \%$	$s^2/1/$	$s/1, \%$
1052	6	667	3	1,23 /36/			
		668	3	0,82 /36/			
		669	4	0,41 /48/	1,14	0,212	0,461
		667	3	1,22 /54/			
		668	3	0,82 /54/			
		669	4	0,41 /72/			
				672 /2/			
				2,04 /24/			
				1,63 /24/			
				1,23 /32/			
				2,03 /36/			
				1,63 /36/			
				1,23 /48/			

* Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2

Tablica 4

Tabelaryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/2/$ i jego statystyczne parametry

x)	1	2	3	4	5			6	7	8
					672 /2/	673 /2/	674 /5/			
					2,04 /24/	2,44 /24/	2,84 /60/	3,24 /12/		
1051	4		667	3	1,63 /24/	2,04 /24/	2,44 /60/	2,85 /12/		
			668	3	1,23 /32/	1,64 /32/	2,04 /80 /	2,45 /16/		
			669	4	2,04 /36/	2,44 /36/	2,84 /90/	3,24 /18/		
1052	6		667	3	1,63 /36/	2,04 /36/	2,44 /90/	2,84 /18/		
			668	3	1,23 /48/	1,63 /48/	2,04 /120/	2,44 /24/	2,20	0,275
			669	4						0,461

x) Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2.

Tablica 5

Tabelaryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/4/$ i jego statystyczne parametry

x)	1	2	3	4	5			6	7	8
					678 /1/	679 /6/	680 /3/			
					4,44 /12/	4,84 /72/	5,23 /36/			
1051	4		667	3	4,05 /12/	4,45 /72/	4,84 /36/			
			668	3	3,65 /16/	4,05 /96/	4,45 /48/			
			669	4	4,43 /18/	4,83 /108/	5,22 /54/			
1052	6		667	3	4,04 /18/	4,44 /108/	4,83 /54/			
			668	3	3,65 /24/	4,05 /144/	4,44 /72/	4,48	0,179	0,423
			669	4						

x) Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2.

Tablica 6

Tabelaryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/7/$ i jego statystyczne parametry

x/	1	2	3	4	5			6	7	8
					685 /2/	686 /4/	687 /3/			
1051	667	7,19 /24/	7,58 /48/	7,97 /36/	8,35 /12/	7,27	0,246	0,496		
	668	6,81 /24/	7,20 /48/	7,59 /36/	7,98 /12/					
	669	6,43 /32/	6,82 /64/	7,21 /48/	7,60 /16/					
1052	667	7,18 /36/	7,57 /72/	7,95 /54/	8,34 /18/	7,27	0,246	0,496		
	668	6,80 /36/	7,19 /72/	7,58 /54/	7,96 /18/					
	669	6,42 /48/	6,81 /96/	7,20 /72/	7,59 /24/					

x) Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2.

Tablica 7

Tabelaryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/12/$ i jego statystyczne parametry

x/	1	2	3	4	5			6	7	8
					697 /2/	698 /4/	699 /4/			
1051	667	11,78 /24/	12,16 /48/	12,53 /48/	12,91 /12/	11,82	0,190	0,436		
	668	11,42 /24/	11,79 /48/	12,17 /48/	12,54 /12/					
	669	11,05 /32/	11,43 /64/	11,81 /64/	12,19 /16/					
1052	667	11,76 /36/	12,14 /72/	12,51 /72/	12,89 /18/	11,82	0,190	0,436		
	668	11,40 /36/	11,77 /72/	12,16 /72/	12,53 /18/					
	669	11,03 /48/	11,41 /96/	11,79 /96/	12,17 /24/					

x) Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2.

Tablica 8

Tablaryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/25/$ i jego statystyczne parametry

x/	1	2	3	4	5				6	7	8
					733 /2/	734 /4/	735 /2/	736 /2/			
1051	4	667	24,64 /24/	24,96 /48/	25,32 /24/	25,66 /24/					
	4	668	24,33 /24/	24,67 /48/	25,01 /24/	25,35 /24/					
	4	669	24,02 /32/	24,36 /64/	24,71 /32/	25,05 /32/					
1052	6	667	24,60 /36/	24,94 /72/	25,28 /36/	25,62 /36/			24,75	0,208	0,456
	6	668	24,29 /36/	24,63 /72/	24,97 /36/	25,31 /36/					
	6	669	23,98 /48/	24,32 /96/	24,66 /48/	25,00 /48/					

x) Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2.

Tablica 9

Tablaryczny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/50/$ i jego statystyczne parametry

x/	1	2	3	4	5				6	7	8
					817 /4/	818 /2/	819 /1/	820 /3/			
1051	4	667	50,25 /48/	50,52 /24/	50,80 /12/	51,07 /36/					
	4	668	50,05 /48/	50,32 /24/	50,59 /12/	50,87 /36/					
	4	669	49,84 /64/	50,12 /32/	50,39 /16/	50,66 /48/					
1052	6	667	50,17 /72/	50,44 /36/	50,71 /18/	50,98 /54/			50,33	0,167	0,409
	6	668	49,96 /72/	50,24 /36/	50,51 /18/	50,76 /54/					
	6	669	49,76 /96/	50,03 /48/	50,31 /24/	50,58 /72/					

x) Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tablicy 2

Tabelle 10

Tabularny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/75/$ i jego statystyczne parametry

x/	1	2	3	4	5			6	7	8
					920 /4/	921 /2/	922 /4/			
1051	4	667	667	3	75,27 /48/	75,48 /24/	75,70 /48/	75,30	0,054	0,132
					75,17 /48/	75,38 /24/	75,60 /48/			
					75,06 /64/	75,28 /32/	75,50 /64/			
1052	6	668	669	4	75,14 /72/	75,36 /36/	75,57 /72/	75,30	0,054	0,132
					75,04 /72/	75,26 /36/	75,47 /72/			
					74,94 /96/	75,15 /48/	75,37 /96/			

x/ Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tabelicy 2

Tabelle 11

Tabularny rozkład zbioru wartości $z_{ijk}/100/$ i jego statystyczne parametry

x/	1	2	3	4	5			6	7	8
					1051 /4/	1052 /6/	1052 /6/			
1051	4	667	668	3	100,00 /48/	100,17 /72/	100,17 /72/	100,00	0,015	0,123
					100,00 /48/	100,17 /72/	100,17 /96/			
					100,00 /64/	100,17 /96/	100,17 /96/			
1052	6	667	669	4	99,84 /72/	100,00 /108/	100,00 /108/	100,00	0,015	0,123
					99,83 /72/	100,00 /108/	100,00 /108/			
					99,83 /96/	100,00 /144/	100,00 /144/			

x/ Nagłówki kolumn analogiczne, jak w tabelicy 2.

rakteryzujących te rozkłady jest wystarczająca do określenia przypadkowego odchylenia zarówno pojedynczego wyniku oznaczania, jak i wartości średnich z różnych liczb wyników oznaczeń. Nie dają one jednakże podstaw do wnioskowania, jaki jest stosunek ilościowy poszczególnych składników obserwowanych wypadkowych rozrzutów wyników oznaczeń.

Odchylenie średnie wyników oznaczania zawartości piasku w węglu metodą ważenia próbek analitycznych kształtują odchylenia średnie następujących pomiarów:

- masy próbki analitycznej,
- stałej liczbowej A funkcji $z = f(m)$,
- stałej liczbowej B funkcji $z = f(m)$.

Wyniki takiego oznaczania są bowiem zmiennymi losowymi, które są sumami trzech zmiennych losowych składowych, mających swoje źródło w wymienionych pomiarach. W celu określenia udziału tych składników w sumarycznym odchyleniu średnim, trzeba oszacować odchylenie średnie poszczególnych zmiennych losowych składowych. Oznaczając zmienne losowe składowe zmiennej $Z(z)$ symbolami: $Z_1(z)$, $Z_2(z)$ i $Z_3(z)$ i przedstawiając ją w postaci ich sumy, mamy

$$Z(z) = Z_1(z) + Z_2(z) + Z_3(z). \quad (3)$$

Na podstawie twierdzeń rachunku statystycznych parametrów zmiennych losowych [6], prawdziwe są związki

$$E[Z(z)] = E[Z_1(z)] + E[Z_2(z)] + E[Z_3(z)] \quad (4)$$

1

$$D^2[Z(z)] = D^2[Z_1(z)] + D^2[Z_2(z)] + D^2[Z_3(z)]. \quad (5)$$

Zbiór zrealizowanych wartości z_{ijk} , które są funkcjami trzech wielkości, można przedstawić w trzech wariantach, jako sumę trzech składników, spełniających wzory (4) i (5). Przyjmując za wyjściowy - szereg najmniejszych wartości, zmieniających się wraz ze zmienną $m(z)$, uzyskuje się dla poszczególnych wartości zmiennych losowych składowych następujące wzory obliczeniowe:

$$z_1(z)_i = \frac{[m_i(z) - A_{\max}]B_{\min}}{m_i(z)(B_{\min} - A_{\max})}, \quad (6)$$

$$z_2(z)_{ij} = \frac{[m_i(z) - A_j]B_{\min}}{m_i(z)(B_{\min} - A_j)} - \frac{[m_i(z) - A_{\max}]B_{\min}}{m_i(z)(B_{\min} - A_{\max})} \quad (7)$$

1

$$z_3(z)_{ijk} = \frac{[m_1(z) - A_1]B_k}{m_1(z)(B_k - A_j)} - \frac{[m_1(z) - A_1]B_{\min}}{m_1(z)(B_{\min} - A_j)} \quad (8)$$

Jak widać

$$z_1(z) + z_2(z) + z_3(z) = \frac{[m_1(z) - A_1]B_k}{m_1(z)(B_k - A_j)} = z_{ijk} \quad (9)$$

W tabelicy 12 przykładowo przytoczono rozkłady zmiennych losowych $Z_1/50/$, $Z_2/50/$ i $Z_3/50/$, odpowiadające serii pomiarowej próbek analitycznych mieszaniny zawierającej 50% piasku podsadzkowego.

Odchylenie średnie obserwowanych wartości $z_1(z)$ zależy tylko od odchylenia średniego wartości $m_1(z)$ i analogicznie odchylenie średnie w zbiorze wartości $z_2(z)$ - od A oraz odchylenie średnie w zbiorze wartości $z_3(z)$ - od B.

Statystyczne parametry zbiorów wartości składowych zmiennych losowych, uzyskanych w poszczególnych seriach pomiarowych, ujęto w tabelicy 13.

W uzupełnieniu wykonano przybliżone obliczenia odchyłeń średnich dla wartości $z_{ijk}(z)$ z poszczególnych serii ważenia próbek analitycznych, pobieranych z mieszanin, które zawierały z % piasku podsadzkowego, stosując wzór wyprowadzony zgodnie z zasadami teorii błędów [2, 3, 5]

$$s_z(z) = 100 \frac{\sqrt{A^2 B^2 (B-A)^2 s_m^2(z) + A^2 m(z) [m(z) - A]^2 s_B^2 + B^2 m(z)^2 [m(z) - B]^2 s_A^2}}{m(z)^2 (B-A)^2} \quad (10)$$

Do obliczeń przyjęto następujące wartości liczbowe zmiennych losowych:

$A = 668$, $B = 1052$, $m/0/ = 668$, $m/1/ = 672$, $m/2/ = 675$, $m/4/ = 682$, $m/7/ = 686$, $m/12/ = 698$, $m/25/ = 726$, $m/50/ = 818$, $m/75/ = 932$, $m/100 = 1052$ oraz wartości liczbowe wariancji $s_m^2(z)$ z tabelicy 1 z tym, że $s_A^2 = s_m^2/0/$ i $s_B^2 = s_m^2/100/$.

Obliczono także w analogiczny sposób odchylenia średnie dla wartości $z(z)_{\acute{s}r}$, danych wzorem

$$z(z)_{\acute{s}r} = \frac{[\bar{m}(z) - \bar{m}(0)]\bar{m}(100)}{\bar{m}(z)[\bar{m}(100) - \bar{m}(0)]} \quad (11)$$

Wartości średnie występujące po prawej stronie tego wzoru są średnimi arytmetycznymi z dziesięciu pomiarów. W związku z tym, do obliczeń odchyłeń średnich dla wartości $z(z)_{\acute{s}r}$ posłużono się wariancjami $s_m^2(z)_{\acute{s}r} = s_m^2(z):9$.

Tablica 12

Zaobserwowane rozkłady zmiennych losowych $Z_1/50/$, $Z_2/50/$ i $Z_3/50/$ dających w sumie zmienną losową $Z/50/$

Zmienna losowa	Wzór określający zrealizowane wartości zmiennej losowej	Zrealizowane wartości liczbowe zmiennej losowej	Częstość występowania wartości liczbowej wyrażonej		Średnia wartość liczbowa z obserwacji	Wariancja zb. zrealizowanych wartości zm. losowej	Odchylenie nie średnie w zb. zrealizowanych wartości zm. losowej
			liczbowo	procentowo			
$Z_1/50/$	$z_1/50/i = \frac{[m_i/50/ - A_{max}] B_{min}}{m_1/50//B_{min} - A_{max}}$	49,84 50,12 50,39 50,66	4 2 1 3	40 20 10 30	50,197	0,120	0,347
$Z_2/50/$	$z_2/50/_{ij} = \frac{[m_i/50/-A_j] B_{min}}{m_i/50//B_{min} - A_j} - \frac{[m_i/50/-A_{max}] B_{min}}{m_1/50//B_{min} - A_{max}}$	0,00 0,20 0,21 0,40 0,41	40 9 21 6 24	40 9 21 6 24	0,1665	0,0291	0,171
$Z_3/50/$	$z_3/50/_{ijk} = \frac{[m_i/50/-A_j] B_k}{m_i/50//B_k - A_j} - \frac{[m_i/50/-A_j] B_{min}}{m_1/50//B_{min} - A_j}$	-0,09 -0,08 0,00	246 354 400	24,6 35,4 40,0	-0,0505	0,0017	0,041

Tablica 13

Oszacowane wartości liczbowe statystycznych parametrów zmiennych losowych
 $Z_1/z/$, $Z_2/z/$, $Z_3/z/$ i $Z/z/$

Zmienna losowa	Parametr	Zawartość piasku w przygotowanym do badań węglu z, %									
		0	1	2	4	7	12	25	50	75	100
$Z_1/z/$	Srednia wartość $\bar{z}_1/z/$, %	-0,369	0,779	1,839	4,130	6,937	11,506	24,500	50,197	75,280	100,102
	Wariancja $s_1^2/z/$	0,129	0,091	0,156	0,064	0,137	0,090	0,137	0,133	0,043	0,008
	Odchylenie śr. $s_1/z/$, %	0,359	0,302	0,394	0,254	0,370	0,300	0,370	0,365	0,208	0,088
$Z_2/z/$	Srednia wartość $\bar{z}_2/z/$, %	0,369	0,366	0,360	0,355	0,342	0,326	0,277	0,167	0,092	0,000
	Wariancja $s_2^2/z/$	0,129	0,127	0,123	0,119	0,111	0,101	0,073	0,032	0,007	0,000
	Odchylenie śr. $s_2/z/$, %	0,359	0,356	0,351	0,345	0,333	0,318	0,270	0,180	0,082	0,000
$Z_3/z/$	Srednia wartość $\bar{z}_3/z/$, %	0,000	0,000	-0,001	-0,004	-0,007	-0,01	-0,02	-0,05	-0,08	-0,09
	Wariancja $s_3^2/z/$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,008
	Odchylenie śr. $s_3/z/$, %	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,041	0,088
$Z/z/$	Srednia wartość $\bar{z}/z/$, %	0,000	1,145	2,198	1,794	7,272	11,82	24,76	50,31	75,29	100,01
	Wariancja $s^2/z/$	0,258	0,218	0,279	0,183	0,248	0,191	0,210	0,167	0,054	0,016
	Odchylenie śr. $s/z/$, %	0,508	0,467	0,528	0,428	0,498	0,437	0,458	0,409	0,232	0,126

Parametry zmiennych losowych $Z(z)$ i $Z_{\text{sr}}(z)$, obliczone zgodnie z zasadami teorii błędów zamieszczono w tabelicy 14.

Tabela 14

Charakterystyka rezultatów oznaczania zawartości piasku w węglu wynikająca z teorii błędów

Zawartość piasku w węglu $z, \%$	Oznaczone na podstawie pojedynczego pomiaru zawartość piasku w próbce analitycznej $z_{ijk}, \%$	Średni błąd kwadratowy charakteryzujący wartość z_{ijk} %	Średnia wartość piasku w węglu $z/z_{\text{sr}}, \%$	Średni błąd kwadratowy charakteryzujący wartość z/z_{sr} %
0	0,00	0,51	0,00	0,17
1	1,22	0,46	1,14	0,15
2	2,44	0,52	2,20	0,17
4	4,44	0,42	4,48	0,14
7	7,19	0,50	7,27	0,17
12	11,77	0,43	11,82	0,14
25	24,63	0,46	24,76	0,15
50	50,24	0,41	50,33	0,14
75	75,26	0,23	75,30	0,08
100	100,00	0,12	100,00	0,04

Uzyskane dane świadczą o małych różnicach pomiędzy statystycznymi parametrami wyników oznaczania, obliczonymi w sposób dokładny i przybliżony. Z tego wynika, że w zastosowaniach praktycznych - przy ocenie odchyleń średnich wyników oznaczania zawartości piasku w węglu metodą ważenia próbek analitycznych, można stosować obliczenia przybliżone.

Porównanie odchyleń średnich składowych, tworzących całkowite - wypadkowe odchylenie w zbiorach wartości z_{ijk} pozwala na stwierdzenie, że niedokładności cechujące wyznaczenie stałej liczbowej B, to jest masy próbki analitycznej piasku podeadzkowego, są pozbawione praktycznego znaczenia w większej części zakresu zmienności procentowej zawartości piasku w węglu. Wzmiankowane odchylenie jest natomiast uzależnione w podobnym stopniu od niedokładności wyznaczenia mas:

- próbki analitycznej węgla bez piasku podeadzkowego, to jest stałej liczbowej A,
- próbki analitycznej badanego węgla, który jest oceniany pod względem zawartości piasku.

5. OCENA ZGODNOŚCI TEORETYCZNEGO I DOŚWIADCZALNEGO PRZEBIEGU
ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY MASĄ PRÓBKII ANALITYCZNEJ I ZAWARTOŚCIĄ
W NIEJ PIASKU PODSADZKOWEGO

Znając przypadkowe odchylenia charakteryzujące zbiory wartości $z_{ijk}(z)$ i $m_i(z)$ (tablice 1-11), można przystąpić do oceny zgodności teoretycznego i doświadczalnego przebiegu zależności pomiędzy masą próbki analitycznej o danej objętości i zawartością w tejże próbce piasku podsadzkowego. Dla stwierdzonych doświadczalnie mas próbek analitycznych i średnich zawartości piasku w testowanych punktach zakresu zmienności zmiennej zależnej z , określa się mianowicie przedziały ufności wyrażające wahania spowodowane tylko zakłóceniami przypadkowymi. Ich przekroczenie wskazuje, że powstanie obserwowanej różnicy pomiędzy wartościami rzeczywistą i oznaczoną tylko pod wpływem czynników losowych jest mało prawdopodobne. Porównania takiego dokonano w tablicy 15, biorąc pod uwagę dane przytoczone w tablicach 1-11 i dodatkowo wykonane serie pomiarowe mas próbek analitycznych węgla bez dodatku piasku podsadzkowego oraz piasku podsadzkowego. Teoretyczne masy próbek analitycznych $m_t(z)$ w tablicy 15, odpowiadające zawartości z % piasku w węglu, obliczono według przekształconego wzoru (1)

$$m_t(z) = \frac{100AB}{100B - (B - A)z} \quad (\text{g}) \quad (12)$$

przyjmując, że $A = 668,1$ g i $B = 1051,6$ g.

Do obliczenia długości przedziałów ufności dla otrzymanych doświadczalnie wartości średnich użyto współczynników ufności z rozkładu Studenta, odpowiadających prawdopodobieństwu 0,95. Przy liczbie dziesięciu pomiarów, określającej liczbę stopni swobody równą 9, wynoszą one 2,26 [6, 7]. Korzystanie z rozkładu Studenta, który stosuje się, gdy nie jest znane odchylenie średnie zmiennej losowej, lecz tylko jego przybliżona wartość, oszacowana na podstawie obserwacji, zapewnia lepszą ocenę precyzji wartości średniej, która estymuje badaną nadzieję matematyczną niż posłużenie się w tym przypadku rozkładem normalnym. Nawet jeżeli nie jest znana postać rozkładu danych doświadczalnych, jest to uzasadnione szybko zbieżnością rozkładu wartości średnich tego rodzaju danych do rozkładu normalnego wraz ze zwiększaniem się liczby wyników, z których te wartości średnie obliczono. Obliczenia te przeprowadzono według wzorów znanych z literatury [1, 6].

Z dokonanych porównań danych znajdujących się w dwóch ostatnich kolumnach tablicy 15 wynika, że w trzech przypadkach na dziesięć przeanalizowanych, teoretyczne masy próbek analitycznych dla sporządzonych mieszanin węgla i piasku podsadzkowego znalazły się na zewnątrz przedziałów ufności, określonych ze względu na przypadkowe fluktuacje obserwowanych wartości

Tablica 15

Porównanie zgodności przebiegu krzywych doświadczalnej i teoretycznej

Zawartość węgla z %	Średnie wartości z rozkładów zijk/z/ %	Wariancje w zbiorach średnich wartości z/z/ $s_z^2/z/$	Odchylenia średnie w zbiorach średnich wartości z/z/ $s_z/z/$ %	Przedziały ufności dla średnich wartości z/z/, odpowiadające prawdopodobieństwu 0,95 %	Średnie masy próbek analitycznych z 10-ciu pomiarów węgla $\bar{m}/z/, g$	Wariancje w zbiorach średnich wartości z/z/ $s_m^2/z/$	Odchylenia średnie w zbiorach średnich wartości z/z/ $s_m/z/$ s_m/g	Przedziały ufności dla średnich wartości z/z/, odpowiadające prawdopodobieństwu 0,95 g	Teoretyczna masa próbek analitycznej $M/z/$ wg wzoru /12/ przy zawartości z % w węglu g
0	0,0	0,0258	0,161	-0,3 ± 0,3	668,0	0,0852	0,292	667,3 ± 668,7	668,1
1	1,1	0,0212	0,146	0,8 ± 1,4	670,9	0,0544	0,233	670,4 ± 671,4	670,5
2	2,2	0,0275	0,166	1,9 ± 2,5	673,5	0,0944	0,307	672,8 ± 674,2	673,0
4	4,5	0,0179	0,134	4,2 ± 4,8	679,2	0,0400	0,200	678,7 ± 679,7	678,0
7	7,3	0,0246	0,157	7,0 ± 7,6	686,3	0,0900	0,300	685,6 ± 687,0	685,6
12	11,8	0,0190	0,138	11,5 ± 12,1	698,2	0,0622	0,249	697,6 ± 698,8	698,7
25	24,8	0,0208	0,144	24,5 ± 25,1	734,4	0,1156	0,340	733,6 ± 735,2	735,1
50	50,3	0,0167	0,129	50,0 ± 50,6	818,3	0,1789	0,423	817,3 ± 819,3	817,1
75	75,3	0,0054	0,073	75,2 ± 75,4	921,0	0,0889	0,298	920,3 ± 921,7	919,6
100	100,0	0,0015	0,039	99,9 ± 100,1	1051,5	0,0296	0,172	1051,1 ± 1051,9	1051,6

średnich. Porównanie natomiast rzeczywistych zawartości piasku w węglu z granicznymi wartościami przedziałów ufności określonych dla zaokrąglonych do 0,1% średnich zawartości piasku, uzyskanych z oznaczenia na podstawie średnich mas próbek analitycznych (kolumny 1 i 5 w tabelicy 15), prowadzi do stwierdzenia, że przekroczenia poszczególnych przedziałów ufności wystąpiły tylko w dwu przypadkach na dziesięć. Czy wspomniane niezgodności wskazują na występowanie odchyłek systematycznych? Do odpowiedzi prowadzi określenie prawdopodobieństwa liczby przypadkowych przekroczeń podanych przedziałów ufności. Otrzymanie wartości średniej znajdującej się w granicach przedziału ufności jest, zgodnie z przyjętym założeniem, zdarzeniem realizującym się z prawdopodobieństwem 0,95. Prawdopodobieństwo P niezrealizowania się co najmniej k zdarzeń w n obserwacjach jest dane wzorem [1]

$$P\left(\frac{k}{n}\right) = \sum_k^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (1-P)^k P^{n-k} \quad (13)$$

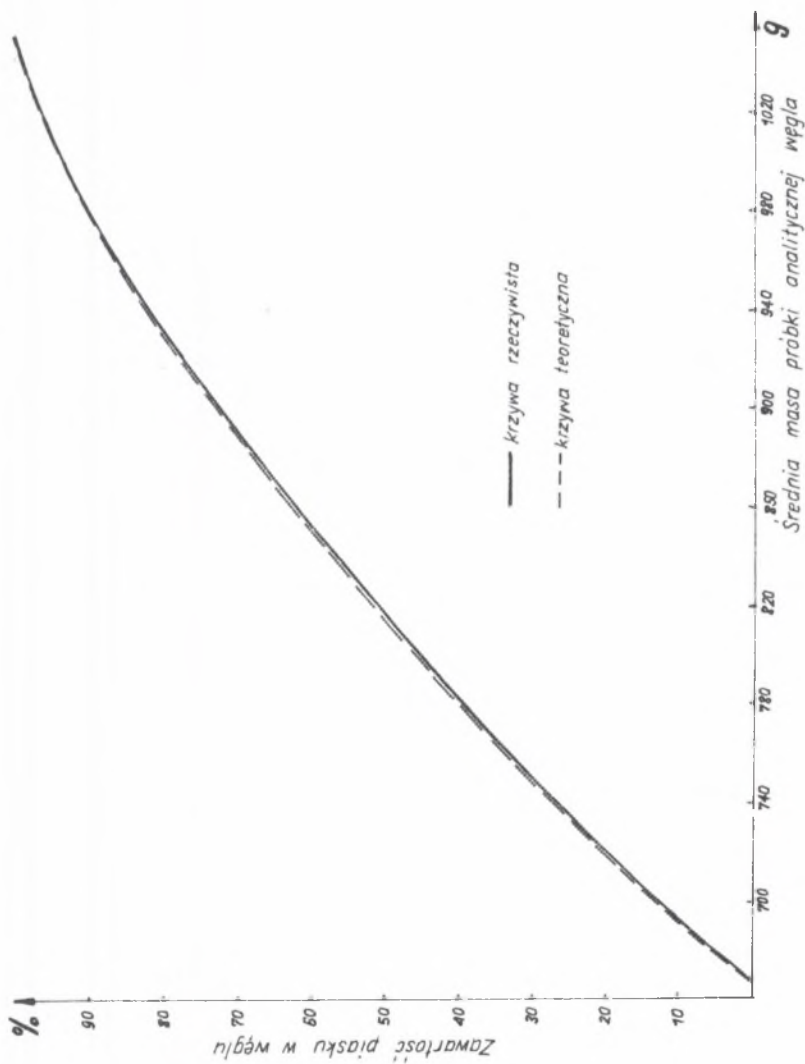
Określone powyższym wzorem prawdopodobieństwo wystąpienia co najmniej dwóch przekroczeń wynosi 0,086, a zdarzenia się co najmniej trzech, jest równe 0,0115. Prawdopodobieństwa te, jako prawdopodobieństwa liczb stwierdzonych przekroczeń założonych przedziałów ufności nie wykluczają hipotezy weryfikowanej przy poziomie ufności $\alpha = 0,01$, że niezgodności te mogły powstać przypadkowo.

Stwierdzone niezgodności w doświadczalnym i teoretycznym określeniu mas próbek analitycznych za pomocą funkcji $z = f(m)$ nie mają w praktyce istotnego znaczenia, zwłaszcza zaś z punktu widzenia potrzeb kontrolnych.

Graficzne porównanie przebiegów krzywych teoretycznej i empirycznej przedstawiono na rysunku 1.

6. OKREŚLENIE ZALECANEJ LICZBY POMIARÓW MAS PRÓBEK ANALITYCZNYCH ORAZ DOPUSZCZALNYCH RÓŻNIC POMIĘDZY UZYSKANYMI Z POMIARÓW WYNIKAMI

Niezbędną liczbę obserwacji zmiennej losowej, dla oszacowania jej matematycznej nadziei z pożądaną precyzją, można określić znając wariancję tej zmiennej, którą jednakże nie jest wariancja przypadkowo wybranego zbioru jej elementów. Tę drugą można by wykorzystać w tym celu tylko wówczas, gdyby istniały przesłanki, że jej przybliżenie do wariancji zmiennej losowej, która nie jest nam znana - jest wystarczająco duże. Dziesięcioelementowe zbiory obserwacji nie dają jednakże podstaw do takiego stwierdzenia. W tej sytuacji należy wykorzystać możliwość określenia na podstawie rozkładu Fishera granicznej wariancji, której przekroczenia w zmiennej losowej o nieograniczonej liczbie obserwacji nie należy się



Rys. 1. Porównanie przebiegu krzywych rzeczywistej i teoretycznej zawartości piasku w węglu jako funkcji masy próbki analitycznej

spodziewać z prawdopodobieństwem α , jeżeli jest znana wariancja zbioru losowych obserwacji tej zmiennej i ich liczba. Trzeba wyraźnie podkreślić, że tak wyznaczona wariancja nie jest dokładniejszym przybliżeniem wariancji zmiennej losowej, lecz granicą, od której większa wartość liczbową tejże wariancji jest mało prawdopodobne. Biorąc do obliczeń tę graniczną wartość wariancji, zabezpieczamy się przed niepożądanymi skutkami określenia niezbędnej liczby pomiarów na podstawie mniejszej wariancji niż wariancja faktycznie charakteryzująca zmienną losową.

Maksymalną graniczną wariancję $D_{\max}^2(M)$ dla zmiennych losowych $M(z)$ wyznaczono według wzoru

$$D_{\max}^2(M) = s_m^2 F(n, \infty, \alpha), \quad (14)$$

w którym $F(n, \infty, \alpha)$ jest wartością z rozkładu Fishera, odpowiadająca liczbie n obserwacji i zakładanemu prawdopodobieństwu α . Stwierdzone przy różnych zawartościach piasku w węglu w seriach pomiarowych wariancje (tablica 1 uzasadniają celowość podziału zakresu zmienności zawartości piasku podsadzkowego w węglu na trzy części: 0-25%, >25-75% i >75-100% oraz przyjęcia dla każdej z nich następujących wariancji wyjściowych:

$$s_m^2(0-25) = 1$$

$$s_m^2(>25-75) = 1,8$$

$$s_m^2(>75-100) = 1$$

i oddzielnego obliczenia odpowiadającego każdej z tych części przedziału ufności, określającego precyzję metody oznaczania.

Zakładając prawdopodobieństwo $\alpha = 0,05$, w tablicy rozkładu Fishera [7] odczytuje się liczbę $F(10, \infty, 0,05)$, równą 2,538. Liczba ta oraz wyjściowe wariancje, przyjęte dla poszczególnych części zakresu zawartości piasku podsadzkowego w węglu, dają za pomocą wzoru (14) następujące wariancje graniczne:

a) w zakresie 0-25% zawartości piasku podsadzkowego w węglu

$$s_m^2(0-25) = 1 \cdot 2,538 \approx 2,54,$$

b) w zakresie > 25-75% zawartości piasku podsadzkowego w węglu

$$s_m^2(>25-75) = 1,8 \cdot 2,538 \approx 4,57,$$

c) w zakresie > 75-100% zawartości piasku podsadzkowego w węglu

$$s_m^2(>75-100) = 1 \cdot 2,538 \approx 2,54,$$

które można potraktować tak, jak by to były wariancje zmiennych losowych, a wobec tego przy obliczeniach przedziałów ufności (dla średnich wartości pomiarowych), które służą do określenia zalecanych liczb pomiarów wagowych - posługiwać się współczynnikami ufności z rozkładu normalnego.

W przypadku oznaczania zawartości piasku w węglu za pomocą ważenia próbek analitycznych, zmienna losowa $Z(z)$ jest funkcją trzech zmiennych składowych, które trzeba rozpatrywać oddzielnie. Jej odchylenie średnie jest dane wzorem (10). Jeżeli stałe A i B oraz masa próbki analitycznej badanego węgla będą wartościami średnimi z n_A , n_B i n_m pomiarów, wówczas wariancje s_A^2 , s_B^2 i $s_m^2(z)$ można zastąpić ilorazami $s_A^2:n_A$, $s_B^2:n_B$ oraz $s_m^2(z):n_m$. Wstawiając do tych ilorazów podstawionych we wzorze (10) - różne liczby n_A , n_B i n_m , można obliczyć odpowiadające im odchylenia średnie wyników oznaczeń, a następnie przy założonym poziomie ufności α - przedziały ufności dla pojedynczych wartości $z_{\alpha R}(z)$ z relacji

$$\frac{1}{2} p = t_{\alpha} s_z(z), \quad [n(z) = 1], \quad (15)$$

w której t_{α} jest współczynnikiem ufności z rozkładu normalnego.

Ten sposób postępowania umożliwia przedstawienie uzależnienia przedziału ufności dla wartości $z_{\alpha R}(z)$ od liczb n_A , n_B i n_m .

Na podstawie danych przedstawionych w rozdziale 4 zaleca się przyjęcie liczbę pomiarów wagowych $n_B = 2$ za wystarczającą do wyznaczenia stałej B .

Dla liczby $n_B = 2$ oraz różnych liczb n_A i n_m obliczono wielkości półprzedziałów ufności, odpowiadające prawdopodobieństwu 0,95 oraz wyróżnionym częściom zakresu zmienności zawartości piasku w węglu i zamieszczono je w tabelicy 16.

Jak widać osiągnięcie precyzji oznaczenia około $\pm 1\%$ jest stosunkowo łatwe. Przy większej liczbie pomiarów wagowych można nawet liczyć na precyzję $\pm 0,5\%$. Dalsze podwyższanie precyzji oznaczania zawartości piasku podsadzkowego w węglu metodą ważenia próbek analitycznych za pomocą powiększania liczby pomiarów wagowych byłoby jednakże w praktyce mało efektywne. Względy praktyczne przemawiają za możliwością korzystania w zależności od potrzeb z obydwu tych poziomów precyzji oznaczania.

Przesłankę do przyjęcia zalecanych liczb pomiarów wagowych, które warunkują osiągnięcie pożądaných precyzji oznaczania, stanowiła okoliczność, że wyznaczanie stałej A odbywa się dla danego węgla jednorazowo lub okresowo. Jest więc ekonomicznie korzystniejsze wykonywanie mniejszej liczby pomiarów mas próbek analitycznych badanego węgla, niż pomiarów wagowych stałej A . Dlatego też zaleca się wykonywanie następujących liczb

Tablica 16

Precyzja oznaczania zawartości piasku w węglu metodą ważenia próbek analitycznych w zależności od liczb wykonanych pomiarów wagowych stałej A oraz próbek analitycznych badanego węgla, przy dwóch pomiarach wagowych stałej B

Zakres zawartości piasku podsadzko- wego w badanym węglu, %	Liczba pomiarów mas próbek analitycznych badanego węgla	Półprzedział ufności /±/ dla wyniku oznaczania obliczonego z wartości średnich arytmetycznych pomiarów wagowych						
		Liczba pomiarów wagowych stałej A						
		2	4	6	8	10	15	25
0 + 25	2	1,28	1,11	1,05	1,01	0,99	0,97	0,94
	4	1,11	0,91	0,83	0,79	0,76	0,72	0,69
	6	1,05	0,83	0,74	0,69	0,66	0,62	0,58
	8	1,01	0,79	0,69	0,64	0,61	0,56	0,52
	10	0,99	0,76	0,66	0,61	0,57	0,52	0,48
	15	0,97	0,72	0,62	0,56	0,52	0,47	0,42
	25	0,94	0,69	0,58	0,52	0,48	0,42	0,36
>25 + 75	2	1,22	1,12	1,09	1,07	1,06	1,04	1,03
	4	0,99	0,86	0,82	0,79	0,78	0,76	0,74
	6	0,90	0,76	0,71	0,68	0,66	0,64	0,62
	8	0,85	0,70	0,64	0,62	0,59	0,57	0,55
	10	0,82	0,67	0,61	0,57	0,55	0,52	0,50
	15	0,78	0,61	0,55	0,51	0,49	0,45	0,43
	25	0,74	0,57	0,49	0,45	0,43	0,39	0,36
>75 + 100	2	0,59	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,55
	4	0,49	0,46	0,45	0,45	0,45	0,44	0,44
	6	0,45	0,42	0,41	0,41	0,40	0,40	0,39
	8	0,43	0,40	0,39	0,38	0,38	0,37	0,36
	10	0,41	0,38	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35
	15	0,40	0,36	0,35	0,34	0,34	0,34	0,33
	25	0,36	0,34	0,33	0,33	0,32	0,32	0,31

pomiarów wagowych mas próbek analitycznych stałej A i badanego węgla w zależności od pożądanej precyzji oznaczania:

Pożądana precyzja oznaczania	Zalecana liczba pomiarów wagowych mas próbek analitycznych	
	stałej A, n_A	badanego węgla, n_m
± 1 %	15 /25/	2
± 0,5 %	25	10

Wyniki przeprowadzonych badań, podczas których pomiary wagowe próbek analitycznych pobranych z tej samej próbki laboratoryjnej były wykonywane w naczyniu cylindrycznym o pojemności 750 cm³, uzasadniają ustalenie dla pomiarów wagowych, przeprowadzanych w taki sam sposób, jako kryterium ich zgodności - wymagania, aby dopuszczalne różnice pomiędzy dwoma pomiarami, a w serii pomiarowej pomiędzy największą i najmniejszą masą próbki analitycznej nie przekraczały 5 g.

W przypadku stwierdzenia większej różnicy pomiędzy dwoma pomiarami, a zatem ich niezgodności, należy wykonać pomiar masy kolejnej próbki analitycznej i porównać go z poprzednimi pomiarami mas. Jeżeli dodatkowy pomiar nie odbiega więcej niż o 5 g od żadnego z dwóch poprzednich pomiarów, oblicza się wspólną średnią arytmetyczną tych pomiarów i odrzuca się ten pomiar, który najwięcej różni się od tej średniej. Do obliczenia wyniku oznaczania bierze się średnią arytmetyczną z dwu pozostałych pomiarów. Jeżeli dodatkowy pomiar nie różni się więcej niż o 5 g tylko od jednego z dwu niezgodnych pomiarów, do dalszych obliczeń wyniku oznaczania bierze się średnią arytmetyczną tego i dodatkowego pomiaru.

W przypadku stwierdzenia niezgodności pomiarów w serii pomiarowej, liczącej więcej niż dwa pomiary, wykonuje się dodatkowy pomiar masy kolejnej próbki analitycznej, wlicza się go do zbioru poprzednio wykonanych pomiarów i oblicza się ich średnią arytmetyczną, a następnie odrzuca się wynik pomiaru najwięcej różniący się od tej średniej. W ten sposób postępuje się aż do uzyskania serii pomiarów, spełniających kryterium zgodności, których średnia wartość służy do obliczenia wyniku oznaczania.

7. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że oznaczanie zawartości piasku w węglu metodą ważenia próbek analitycznych może być stosowane w praktyce, ponieważ zapewnia dokładność oznaczania zupełnie wystarczającą do celów kontrolnych - przy niewielkiej liczbie pomiarów wagowych mas próbek analitycznych badanego węgla. Precyzję oznaczania od ± 1 do $\pm 0,5\%$ z prawdopodobieństwem 0,95 osiąga się przy 2 do 10 pomiarów mas próbek analitycznych. Na osiąganą precyzję oznaczania duży wpływ wywiera precyzja wyznaczenia stałej A, która powinna być średnią wartością z 15-25 pomiarów wagowych. Średnia wartość stałej B może być określona na podstawie 2 pomiarów wagowych.

LITERATURA

- [1] Fisz M.: Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna, PWN, Warszawa 1967.
- [2] Guter R.S., Owczyński B.W.: Matematyczne opracowywanie wyników doświadczeń, PWN, Warszawa 1967.

- [3] Hansel H.: Podstawy rachunku błędów, WNT, Warszawa 1968.
- [4] Martyniak J.: Masa próbki węgla zanieczyszczonego piaskiem jako funkcja procentowej ilości piasku, ZN Politechniki Śląskiej, Górnictwo z. 41, Gliwice 1969.
- [5] Martyniak J.: Możliwości określenia dokładności metody oznaczania zawartości piasku w węglu za pomocą pomiarów wagowych i warunki ich przeprowadzania, ZN Politechniki Śląskiej, Górnictwo z. 86, Gliwice 1978.
- [6] Pawłowski Z.: Statystyka matematyczna, PWN, Warszawa 1981.
- [7] Trembecki A.S.: Matematyczna metody w górnictwie, Wyd. "Śląsk", Katowice 1969.

ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСКА В УГЛЕ ЗЕРНИСТОСТЬЮ 3-0 ММ
МЕТОДОМ ВЗВЕСА АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОБ

Р е з ю м е

На основе 10-ти экспериментальных серий измерения масс аналитических проб угля с различным содержанием угля, оценены случайные и систематические отклонения результатов определения. В случайных отклонениях выделены и сравнены три независимые составные части. Опираясь на проведенный анализ точности определения содержания песка в угле с грануляцией 3-0 мм методом взвеса аналитических проб, даны рекомендации по количеству измерений масс аналитических проб, взятых из одной и той же лабораторной пробы во время определения, а также допустимые различия между весовыми значениями этих проб, обеспечивающие достижение точности результата обозначения $\pm 1\%$ и $\pm 0,5\%$.

ACCURACY IN THE DETERMINATION OF THE SAND CONTENTS
IN COAL WITH A GRAIN-SIZE DISTRIBUTION OF 3 TO 0 MM
BY MEANS OF WEIGHING ANALYTICAL SAMPLES

S u m m a r y

Basing on ten experimental measuring samples of analytical samples of coal with various contents of sand, incidental and systematic deviations of the determinations results have been estimated. In the case of incidental deviations three component parts, independent of each other, were singled out and compared. Basing on an analysis of the accuracy of determining the contents of sand in coal with a grain-size distribution from 3 to 0 mm by weighing analytical samples, the recommended number of measurements of these samples taken from the same laboratory sample were given, as well as the admissible differences between gravimetric measurements of these samples, conditioning the precision of determinations of $\pm 1\%$ and $\pm 0,5\%$.