Funktioita (Mathcad), joita voidaan käyttää P. Gyn teorian mukaisen perushajonnan laskemisessa

Puhtaaksijauhaantumistekijä

$$\mathrm{libf}(d,L) := \begin{cases} 1 & \text{if } L > d \\ \sqrt{\dfrac{1}{1000}} & \text{if } d > 1000\,L \\ \sqrt{\dfrac{L}{d}} & \text{otherwise} \end{cases}$$

Koostumustekijä

$$c(a,\alpha,\rho_c,\rho_m) := \frac{\left(1-\dfrac{a}{\alpha}\right)^2}{\left(\dfrac{a}{\alpha}\right)}\cdot\rho_c + \left(1-\dfrac{a}{\alpha}\right)\cdot\rho_m$$

Näytevakio

$$C(f,g,\beta,c) := f\cdot g\cdot\beta\cdot c$$

A.

Perushajonta $s_r = \dfrac{s}{a}$

$$s_r(C,d,M_s,M_L) := \sqrt{C\cdot d^3\cdot\left(\frac{1}{M_s}-\frac{1}{M_L}\right)}$$

B.

Näytteen minimikoko

$$M_s(C,d,s_r,M_L) := \frac{C\cdot d^3}{s_r^{\,2}+\dfrac{C\cdot d^3}{M_L}}$$

C.

Vaadittava jauhatuskoko

$$d_{max}(s_r,M_s,f,M_L,g,c,L) := \begin{cases} \left[\dfrac{s_r^{\,2}}{\left(\dfrac{1}{M_s}-\dfrac{1}{M_L}\right)\cdot f\cdot g\cdot c\cdot\sqrt{L}}\right]^{0.4} & \text{if } \left[\dfrac{s_r^{\,2}}{\left(\dfrac{1}{M_s}-\dfrac{1}{M_L}\right)\cdot f\cdot g\cdot c\cdot\sqrt{L}}\right]^{0.4} > L \\ \left[\dfrac{s_r^{\,2}}{\left(\dfrac{1}{M_s}-\dfrac{1}{M_L}\right)\cdot f\cdot g\cdot c}\right]^{\frac{1}{3}} & \text{otherwise} \end{cases}$$

Esimerkkejä Gyn perushajonnan kaavan käytöstä näytteenoton suunnitteluun

Esimerkki 1

Sinkkivälkerikasteen sinkkipitoisuus on keskimäärin 50 % ja sivukivi on pääasiassa kvartsia. 95 % rikasteesta läpäisee 1 mm:n seulan. Kuinka suuri näyte on otettava, jos halutaan. että 95%:n luottamustasolla näytteenoton perushajonnasta tulokseen johtuva epävarmuus on enintään 0,l % Zn. Sinkkivälkkeen puhtaaksijauhautumiskoko (=ZnS:n raekoko) on 0,2 mm.

Ratkaisu:

$\alpha := 67\cdot\%$ sinkkivälkkeen sinkkipitoisuus = $\dfrac{M_{Zn}}{M_{ZnS}}\cdot 100\cdot\%$

$a := 50\cdot\%$ malmin keskimääräinen sinkkipitoisuus

$\rho_c := 3.98\,g\cdot cm^{-3}$ sinkkivälkkeen tiheys

$\rho_m := 2.65\,g\cdot cm^{-3}$ kvartsin (matriisin) tiheys

$d := 1\cdot mm = 0.1\cdot cm$ malmirikasteen karakteristinen partikkelikoko

$L := 0.2\cdot mm$ sinkkivälkkeen puhtaaksijauhaantumiskoko

$f := 0.5$ muototekijän oletusarvo (pyöreähköt partikkelit)

$g := 0.25$ kokojakautumatekijän oletusarvo (laaja kokojakautuma)

Lasketaan seuraavat suureet:

Puhtaaksijauhaantumistekijä:

$$\beta := \sqrt{\frac{L}{d}} = \sqrt{\frac{0.2\cdot mm}{1\cdot mm}} = 0.447$$

Koostumustekijä:

$$c := \frac{\left(1-\frac{a}{\alpha}\right)^2}{\left(\frac{a}{\alpha}\right)}\cdot\rho_c + \left(1-\frac{a}{\alpha}\right)\cdot\rho_m$$

$$= \frac{\left(1-\frac{50\cdot\%}{67\cdot\%}\right)^2}{\left(\frac{50\cdot\%}{67\cdot\%}\right)}\cdot 3.98\frac{g}{cm^3} + \left(1-\frac{50\cdot\%}{67\cdot\%}\right)\cdot 2.65\frac{g}{cm^3} = 1.02\frac{g}{cm^3}$$

Näytevakio:

$$C := f \cdot g \cdot \beta \cdot c = 0.5 \cdot 0.25 \cdot 0.447 \cdot 1.02 \cdot \frac{g}{cm^3} = 0.057 \frac{g}{cm^3}$$

Suurin sallittu perushajonnan suhteellinen keskihajonta, σ_r

Sinkkipitoisuuden suurin sallittu (absoluuttinen) epävarmuus = $E := 0.1 \cdot \%Zn = 2 \cdot \sigma_a$

$$==> \sigma_a := \frac{E}{2} \quad ==> \quad \sigma_a = 0.05\%Zn$$

$$\sigma_r := \frac{\sigma_a}{a} \quad ==> \quad \sigma_r = 1 \times 10^{-3} \text{ ja } \sigma_r^2 = 1 \times 10^{-6}$$

Näytteen minimikoko voidaan nyt ratkaista Gyn perushajonnan yhtälön avulla:

$$M_s := \frac{C \cdot d^3}{\sigma_r^2} = \frac{0.057 \cdot g \cdot cm^{-3} \cdot (0.1 \cdot cm)^3}{1 \cdot 10^{-6}} = 57g$$

Esimerkki 2

Sinkkimalmi sisältää 10 % sinkkivälkettä. jonka puhtaaksijauhaantumisaste on 0,2 mm. Malmi on murskattu raekokoon -2,5 cm ja näytteenotto on suunniteltu toteutettavaksi neljässä vaiheessa siten, että primäärinäyte murskataan raekokoon -6,5 mm siitä otettu näyte raekokoon -1,65 mm ja ennen lopullisen laboratorionäytteen ottamista materiaali jauhetaan -147 µm:iin. Suunnittele näytekoot siten, että näytteenoton perushajonnasta johtuva koko näytteenottoketjun epävarmuus (presisio) $P_{.95}$ on enintään 2 %.

Ratkaisu:
Näytteenottoketjussa on neljä perättäistä vaihetta. Kokonaisvarianssi on siten

$$\sigma_T^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2$$

Aluksi on päätettävä, miten kokonaisvarianssi jaetaan eri näytteenottovaiheiden kesken. Suunnitellaan ketju siten, että kunkin vaiheen varianssi on sama, jolloin

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_4^2 = \frac{\sigma_T^2}{4} = \sigma_r^2 \quad ==> \quad \sigma_r = \frac{\sigma_T}{2}$$

Kokonaisepävarmuus = $P_{.95} = 2 \cdot \sigma_T = 2\ \%$ ==> $\sigma_T := \frac{2 \cdot \%}{2} = 0.01$

$$\sigma_r := \frac{0.01}{2} = 0.005 \text{ ja } \sigma_r^2 = 2.5 \times 10^{-5}$$

Ainearvot

$\alpha := 100\cdot\%$	sinkkivälkkeen sinkkivälkepitoisuus
$a := 10\cdot\%$	malmin keskimääräinen sinkkivälkepitoisuus
$\rho_c := 3.98\cdot g\cdot cm^{-3}$	sinkkivälkkeen tiheys
$\rho_m := 2.65\cdot g\cdot cm^{-3}$	sivukiven (matriisin) tiheys
$L := 0.2\cdot mm$	sinkkivälkkeen puhtaaksijauhaantumiskoko
$f := 0.5$	muototekijän oletusarvo (pyöreähköt partikkelit)
$g := 0.25$	kokojakautumatekijän oletusarvo (laaja kokojakautuma)

$$c := \frac{\left(1-\frac{a}{\alpha}\right)^2}{\left(\frac{a}{\alpha}\right)}\cdot\rho_c + \left(1-\frac{a}{\alpha}\right)\cdot\rho_m$$ koostumustekijä

$$c = 34.6\frac{g}{cm^3} \qquad f\cdot g\cdot c = 4.328\,g\cdot cm^{-3}$$

Primäärinäyte

$$d_1 := 2.5\cdot cm$$

$$\beta_1 := \sqrt{\frac{L}{d_1}} \quad ==> \quad \beta_1 = 0.0894 \quad \text{ja} \quad C_1 := f\cdot g\cdot c\cdot\beta_1 \; = \; 4.328\,g\cdot cm^{-3}\cdot 0.0894 = 0.387\,g\cdot cm^{-3}$$

$$M_1 := \frac{C_1\cdot(d_1)^3}{\sigma_r^{\,2}} \; = \; \frac{0.387\cdot g\cdot cm^{-3}\cdot(2.5\cdot cm)^3}{2.5\cdot 10^{-5}} = 242\,kg$$

=====

1. Sekundäärinäyte

$$d_2 := 0.65\cdot cm$$

$$\beta_2 := \sqrt{\frac{L}{d_2}} \quad ==> \quad \beta_2 = 0.175 \quad \text{ja} \quad C_2 := f\cdot g\cdot c\cdot\beta_2 \; = \; 4.328\,g\cdot cm^{-3}\cdot 0.175 = 0.757\,g\cdot cm^{-3}$$

$$M_2 := \frac{C_2\cdot(d_2)^3}{\sigma_r^{\,2}} \; = \; \frac{0.757\cdot g\cdot cm^{-3}\cdot(0.65\cdot cm)^3}{2.5\cdot 10^{-5}} = 8.32\,kg$$

=====

2. Sekundäärinäyte

$$d_3 := 0.165\,\text{cm}$$

$$\beta_3 := \sqrt{\frac{L}{d_3}} \quad ==> \quad \beta_3 = 0.348 \quad \text{ja} \quad C_3 := f\cdot g\cdot c\cdot \beta_3 \;=\; 4.328\,g\cdot cm^{-3}\cdot 0.348 = 1.506\,g\cdot cm^{-3}$$

$$M_3 := \frac{C_3\cdot (d_3)^3}{\sigma_r^{\,2}} \;=\; \frac{1.506\,g\cdot cm^{-3}\cdot (0.165\,cm)^3}{2.5\cdot 10^{-5}} = 271g$$

=====

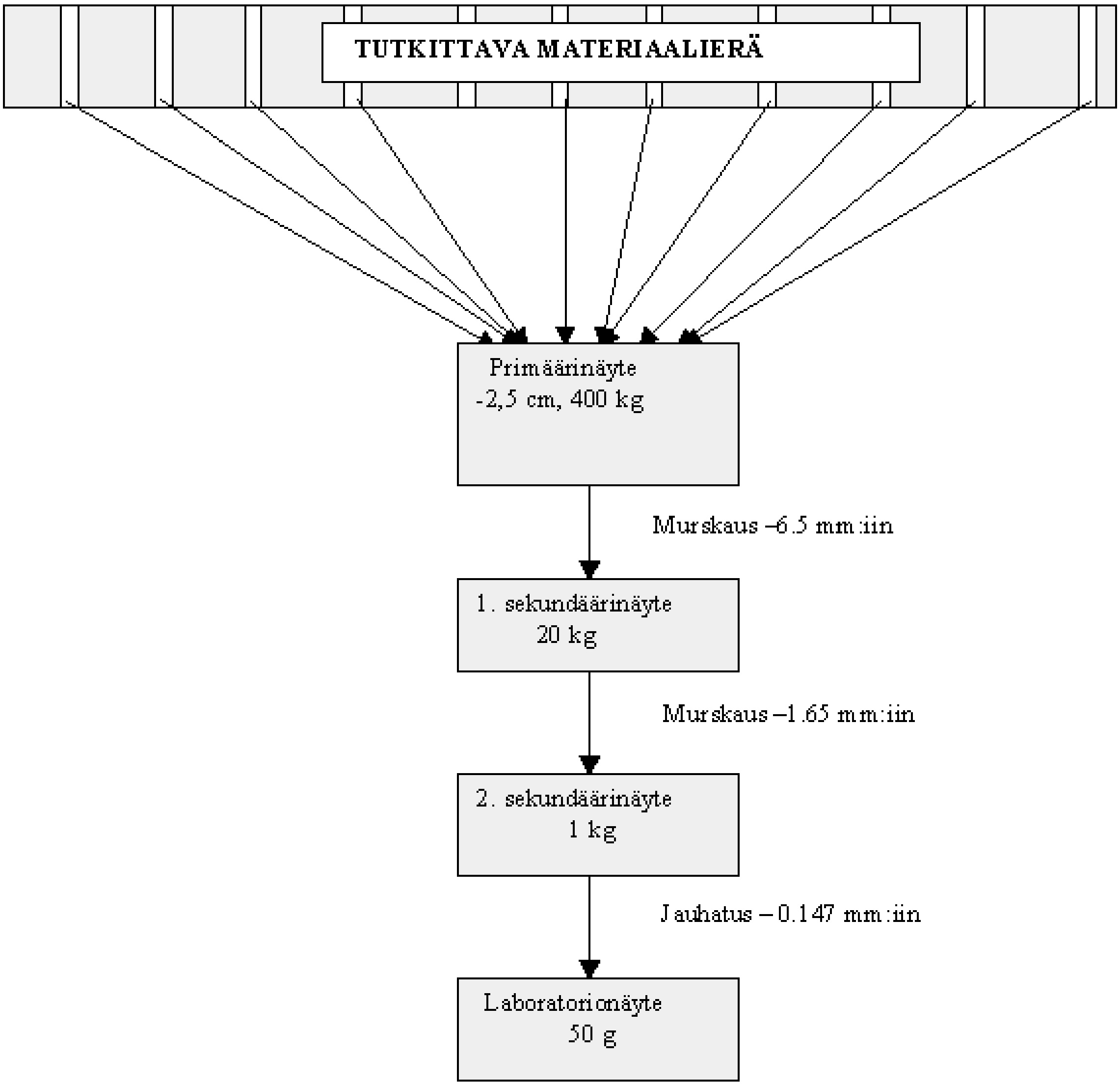
3. Sekundäärinäyte

$$d_4 := 0.0147\,\text{cm} \quad ==> \quad \beta_4 := 1 \quad \text{(.. koska L >d)} \quad \text{ja} \quad C_4 := f\cdot g\cdot c\cdot \beta_4 \;=\; 4.328\,g\cdot cm^{-3}$$

$$M_4 := \frac{C_4\cdot (d_4)^3}{\sigma_r^{\,2}} \;=\; \frac{4.328\,g\cdot cm^{-3}\cdot (0.0147\,cm)^3}{2.5\cdot 10^{-5}} = 0.55g$$

=====

Koska edellä oleva tarkastelu ottaa näytteenoton virhelähteistä huomioon vain perushajonnan ei esim. ryhmittymis- ja lajittumisvirhettä, niin näytekoot on valittava suuremmiksi. Pitkäkestoisen ja mahdollisen jaksollisen integrointivirheen pienentämiseksi primäärinäytteen tulisi koostua mahdollisimman monesta osanäytteestä. Näytekoon pienennyksessä on myös käytettävä oikeaa näytteenjakotekniikkaa - mieluiten pyöriviä näytteenjakajia. Lopullinen näytteenottoketju voisi olla seuraavanlainen, kun tarkoituksena on tehdä laboratorionäyte.



Esimerkki 3

Arvioi, mikä on edellisen näytteenottoketjun kokonaisepävarmuus, jos määritys suoritetaan seuraavasti: Primäärinäyte koostuu 16 osanäytteestä, jotka otetaan ositetun otannan periaatteella. Variografisen kokeen avulla on arvioitu, että yhden osanäytteen integrointivirheen (IE) suhteellinen keskihajonta on 3.5 % käytetyllä näytevälillä. Laboratorionäytteestä valmistetaan 0.500 g:n suuruinen analyysinäyte. Analyyttisen mittauksen suhteellinen keskihajonta on 0.5 %.

Ratkaisu:
Variografisen kokeen avulla estimoitu suhteellisen keskihajonnan arvo, 3.5 % = 0.035, sisältää integrointivirheen komponentit IE_1 (perusvirhe + ryhmittymis- ja lajittumisvirhe), IE_2 ja IE_3. Määritysketjun kokonaiskeskihajontaa arvioitaessa on nyt otettava huomioon edellä käsitellyn kolmen sekundäärinäytteen valmistuksen lisäksi myös analyysinäytteen näytteenottovirhe ja analyysivirhe. Jos näytekoon pienennys suoritetaan oikein, niin näissä vaiheissa pääasiallinen virhelähde on materiaalin ominaisuuksista johtuva perusvirhe, jonka suuruus voidaan estimoida Gyn yhtälön

avulla. Määritysketjussa on siis 6 virhettä generoivaa vaihetta.

1. Lasketaan aluksi, mikä on integrointivirheen vaikutus 400 kg:n primäärinäytteeseen:

Osanäytteiden luku: $n_1 := 16$

Yhden osanäytteen integointivirhe: $s_{IE} := 0.035$

Primäärinäytteen integrointivirhe: $(s_1)^2 = \frac{s_{IE}^2}{n_1} = 7.66\times 10^{-5}$ ja $s_1 = 8.75\times 10^{-3}$

2. Seuraavaksi lasketaan näytteen valmistusketjun (vaiheet 2 ... 5) perushajonta Gyn yhtälöllä (oletetaan, että näyte on jokaisessa vaiheessa pieni verrattuna kohteeseen, josta se otetaan)

$i =$	$M_{s_i} :=$	$d_i =$ (cm)	$C_i =$ ($\frac{g}{cm^3}$)	$s_i =$
2	$20 \cdot kg$	0.65	0.759	$3.229\cdot 10^{-3}$
3	$1 \cdot kg$	0.165	1.507	$2.602\cdot 10^{-3}$
4	$50 \cdot g$	0.015	4.328	$5.244\cdot 10^{-4}$
5	$0.5 \cdot g$	0.015	4.328	$5.244\cdot 10^{-3}$

Sijoitetaan nämä arvot Gyn yhtälöön

$$s_i^2 = \frac{C_i \cdot (d_i)^3}{M_{s_i}}$$

$i =$	$(s_i)^2 =$	$s_i =$
2	$1.042\cdot 10^{-5}$	$3.23\cdot 10^{-3}$
3	$6.769\cdot 10^{-6}$	$2.6\cdot 10^{-3}$
4	$2.75\cdot 10^{-7}$	$5.24\cdot 10^{-4}$
5	$2.75\cdot 10^{-5}$	$5.24\cdot 10^{-3}$

3. Analyyttisen mittauksen virheen huomioon ottaminen:

$s_6 := 0.005$ ja $(s_6)^2 = 2.5\times 10^{-5}$

4. Määritysketjun suhteellinen kokonaisvarianssi on osavaiheiden varianssien summa:

$s_T^2 = \sum s^2 = 1.465\times 10^{-4}$ ja $s_T = 0.011 = 1.1\cdot\%$

5. Koko määritysketjun epävarmuus 95 %:n luottamustasolla = $P_{.95} = 2\cdot s_T = 2.2\%$

==============

Esimerkki 4

Erääseen rehujauheeseen (materiaalin tiheys 0,67 g/cm^3) lisätään entsyymivalmistetta keskimäärin 0,05 %. Entsyymin tiheys on 1,08 g/cm^3 ja 1,00 mm:n seula pidättää materiaalista 95 % ja 0.4 mm:n seula 5 %. Mikä on näytteenoton perushajonnan ja varsinaisen analyyttisen määrityksen vaikutus seuraavan analyysiketjun kokonaiskeskihajontaan?
Tutkittavasta rehuerästä otetaan 500 g:n suuruinen näyte, joka jauhetaan alle 0,5 mm:n hienouteen. Tästä otetaan 2,00 g:n suuruinen näyte, josta entsyymi uutetaan liuottimeen, joka tutkitaan nestekromatografilla. Nestekromatografisen mittauksen suhteellinen keskihajonta on 5,0 %.

Ainearvot

$M_1 := 500 \cdot g$	$M_2 := 2 \cdot g$		näytekoot
$d_1 := 1 \cdot mm$	$d_2 := 0.5 \cdot mm$		primääri- ja sekundäärinäytteen partikkelikoot
$a := 0.05 \cdot \%$	$\alpha := 100 \cdot \%$		pitoisuudet
$\dfrac{1 \cdot mm}{0.4 \cdot mm} = 2.5$	==>	$g_1 := 0.5$	kokojakautumatekijä raakarehulle (arvio kokojakautuman 5 %:n ylä- ja alarajan perusteella)
		$g_2 := 0.25$	kokojakautumatekijä jauhatuksen jälkeen (oletetaan, että syntyy laaja kokojakautuma)
$\rho_c := 1.08 \, g \cdot cm^{-3}$	$\rho_m := 0.67 \cdot g \cdot cm^{-3}$		tiheydet

$f := 0.5$ käytetään tavallista oletusarvoa muototekijälle

$\beta := 1$ koska kummassakin näytteessä entsyymi on erillisinä partikkeleina, ei sulkeumina matriisissa, jolloin d = L ja β=1

$$c := \frac{\left(1 - \frac{a}{\alpha}\right)^2}{\left(\frac{a}{\alpha}\right)} \cdot \rho_c + \left(1 - \frac{a}{\alpha}\right) \cdot \rho_c$$ koostumustekijä

==> $c = 2.159 \times 10^3 \, g \cdot cm^{-3}$

$C := f \cdot g \cdot \beta \cdot c$	==>	$C_1 = 539.7 \, g \cdot cm^{-3}$	primäärinäytteen näytevakio
$C_2 = 269.9 \, g \cdot cm^{-3}$			sekundäärinäytteen näytevakio
$s_r := \overrightarrow{\sqrt{\dfrac{C \cdot d^3}{M}}}$	==>	$s_{r_1} = 0.033$	primäärinäytteen keskihajonta
$s_{r_2} = 0.13$			sekundäärinäytteen keskihajonta
$s_{r_3} := 0.05$			kromatografisen määrityksen keskihajonta
$s_t := \overrightarrow{\sqrt{\sum s_r^2}}$	==>	$s_t = 0.143 = 14.3 \cdot \%$	määritysketjun kokonaiskeskihajonta