

## **Powtarzalność flotacji łupka miedzionośnego w maszynie laboratoryjnej w obecności oktyloaminy**

**Łukasz Mlynek**

Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

---

### **Streszczenie**

Określono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w maszynie laboratoryjnej w obecności oktyloaminy jako spieniacza i zbieracza. Każdą flotację wykonano w przypadkowej kolejności trzy razy przy trzech stężeniach oktyloaminy. Przyjmując za wskaźnik powtarzalności wychodów flotacji względne odchylenie standardowe wyrażone w procentach, które liczy się jako odchylenie standardowe podzielone przez wartość średnią wychodu stwierdzono, że nie zależy on zbyt mocno od czasu flotacji, ale zależy od stężenia spieniacza i wynosił średnio 11,2% dla stężenia oktyloaminy 300 g/Mg, 16,0% dla stężenia 350g/Mg oraz 20,7% dla stężenia 400 g/Mg.

---

### **Wprowadzenie**

Pomiary flotacyjne prowadzone w małej skali pozwalają na prognozowanie procesów w większej skali (Yanatos, 2003). Jednakże wszystkie pomiary obarczone są pewnym błędem i stopień przeniesienia skali także zależy od tego czynnika. Ponadto łupek miedzionośny jest materiałem bardzo zróżnicowanym co do składu i właściwości nawet w jednej jego próbce, dlatego celem pracy stało się oszacowanie skali błędów występujących podczas flotacji łupka miedzionośnego w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej. Podobne zagadnienie było badane przez Foszcza i współpracowników (2016).

### **Powtarzalność i parametry rozrzutu danych**

Precyzja to powtarzalność wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych. Przez powtarzalność rozumie się zgodność otrzymanych wyników. O powtarzalności danych oznaczeń decyduje poziom błędów przypadkowych. Błędy przypadkowe powstają w warunkach wykonania badania tą samą metodą, tymi samymi przyrządami i odczynnikami. Z reguły błędów tych nie da się wyeliminować. Na błąd ten składa się wiele czynników i zjawisk, których wpływ jest nieprzewidywalny i nieznacznie zmniejsza lub zwiększa wynik końcowy. Większość błędów przypadkowych jest zbyt mała by dało się je zidentyfikować. Mogą być to, na przykład, chwilowe niestabilności aparatury pomiarowej, zmęczenie analityka, doświadczenie analityka (Jóźwiak i Podgórski, 2000). Powtarzalność jest wyznaczana na podstawie odchylenia standardowego serii pomiarów przeprowadzonych w tym samym laboratorium, przez tego samego analityka, z wykorzystaniem danego urządzenia pomiarowego, w krótkim odstępie czasu. Konieczne jest by przy wyznaczaniu powtarzalności zachować następujące warunki: stała aparatura pomiarowa, jednakowa partia akcesoriów, ten sam analityk, ta sama partia odczynników, te same warunki laboratoryjne i to samo laboratorium. Przy wyznaczaniu powtarzalności możliwe jest zmienianie jednego czynnika, na przykład stężenie odczynnika (Jóźwiak i Podgórski, 2000).

Według Icha (2004), do określenia powtarzalności dla leków zaleca się jeden z poniższych sposobów: przeprowadzić co najmniej 9 niezależnych oznaczeń w całym zakresie pomiarowym (po 3 niezależne oznaczenia na 3 poziomach stężeń), przeprowadzić 6 niezależnych oznaczeń w próbkach wzorcowych na poziomie stężeń w próbce rzeczywistej, przeprowadzić 6 niezależnych oznaczeń w 3 różnych matrycach na 2 lub 3 poziomach stężeń. Natomiast Eurochem (2012) w pomiarach analitycznych zaleca przeprowadzenie 10 niezależnych prób i na ich podstawie obliczenie odchylenia standardowego. Oczywiście, zalecenia te zależą od tego, co poddawane jest badaniom. Do określenia powtarzalności można stosować takie parametry jak odchylenie od średniej, rozrzut, RSD, CV. Parametry RSD oraz CV wyznaczone są na podstawie odchylenia standardowego.

Odchylenie standardowe jest miarą rozproszenia zbioru wartości uzyskanych w serii pomiarów. Odchylenie jest pierwiastkiem kwadratowym z wariancji otrzymanych wyników. Rozrzut jest różnicą między dwoma najbardziej skrajnymi wynikami. RSD to względne odchylenie standardowe, otrzymywane przez odniesienie odchylenia standardowego do wartości średniej. Współczynnik zmienności CV jest to względne odchylenie standardowe wyrażone w procentach (Konieczko i Namieśnik, 2007).

Parametry te oblicza się za pomocą następujących wzorów:

– rozrzut  $\Delta$

$$\Delta = x_{max} - x_{min}$$

– odchylenie standardowe  $\sigma$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x)^2}{n - 1}}$$

– względne odchylenie standardowe RSD

$$RSD = \frac{\sigma}{x}$$

– współczynnik zmienności CV

$$CV = RSD \cdot 100\%$$

gdzie:

$x_{max}$  – wartość maksymalna z serii wykonanych pomiarów

$x_{min}$  – wartość minimalna z serii wykonanych pomiarów

$x_i$  – wartość i-tego pomiaru

$x$  – średnia serii wykonanych pomiarów

$n$  – liczba pomiarów w serii (Konieczko i Namieśnik, 2007).

## Materiały i metodyka badań

Próbkę łupka miedzionośnego rozkruszono wstępnie na mniejsze kawałki przy użyciu młotka. Otrzymane w ten sposób fragmenty skał poddano dalszemu kruszeniu w kruszarce szczękowej. Rozdrobniony materiał przesiewano przez sito o rozmiarze oczka 0,1 mm. Uzyskiwano w ten sposób frakcję 0–0,1 mm. Materiał, który zostawał na sicie rozdrabniano w moździerzu i ponownie przesiewano. Część próbki, która nadal pozostawała na sicie,

ponownie rozdrabniano w moździerzu. Postępowano w ten sposób do momentu uzyskania około 500 gramów łupka o uziarnieniu 0–0,1 mm.

Flotację prowadzono w obecności wyłącznie n-oktyloaminy. Wodny roztwór tego odczynnika przygotowano w kolbie szklanej pojemności 500 cm<sup>3</sup> w wodzie destylowanej o stężeniu 0,1%. Ponieważ oktyloamina nie rozpuściła się w wodzie, utworzono z niej roztwór chlorowodoru aminy poprzez dodanie kwasu solnego. W tym celu zmierzono początkowe pH roztworu, które wyniosło około 12, następnie miareczkowano 1% kwasem solnym HCl, do momentu, aż pH roztworu osiągnęło 4. Dopiero tak przygotowany roztwór użyto do flotacji. By uzyskać założone stężenia, dodawano następujące ilości odczynnika: dla stężenia 300g/Mg 12 cm<sup>3</sup>, dla stężenia 350 g/Mg 14 cm<sup>3</sup>, a dla stężenia 400 g/Mg 16 cm<sup>3</sup>. Kolejnym krokiem było odważenie 40 gramów próbki rozdrobnionego łupka miedzionośnego na wadze elektronicznej z dokładnością 0,01g.

Przeprowadzono flotację próbną w celu określenia czasów, po których będą zbierane koncentraty, oraz stężeń odczynnika. Za optymalne stężenie uznano 350 g/Mg. Dobrano więc kolejne stężenia odpowiednio 300 oraz 400 g/Mg. Flotacja przebiegała bardzo szybko i już po 5 minutach piana zbierająca się na górze celki flotacyjnej była mało obfita i niestabilna. Ustalono więc, że będą zbierane 3 koncentraty, odpowiednio po 30 sekundach, 2 i 5 minutach. Następnie przystąpiono do flotacji właściwych. Po odważeniu w celce flotacyjnej 40 g łupka, dolewano do niej wody destylowanej. Celkę montowano w maszynie flotacyjnej, włączano wirnik aby wymieszać łupek z wodą, dodawano odpowiednią ilość odczynnika i po odczekaniu około minuty, by odczynnik wymieszał się z roztworem wody i łupka, włączano dopływ powietrza. Tuż po włączeniu dopływu powietrza rozpoczęto zbieranie piany flotacyjnej z koncentratem. Po upływie 5 minut, wyłączano dopływ powietrza i maszynkę flotacyjną.

Flotacje powtarzano trzykrotnie dla każdego z dobranych stężeń i prowadzono w losowej kolejności. Kolejne flotacje oznaczono: F1 – 400 g/Mg, F2 – 300 g/Mg, F3 – 350 g/Mg, F4 – 350 g/Mg, F5 – 300 g/Mg, F6 – 350 g/Mg, F7 – 400 g/Mg, F8 – 300 g/Mg, F9 – 400 g/Mg.

Po wyflotowaniu wszystkich próbek, wstawiono je do suszarki na 24 godziny. Po wysuszeniu zważono miski z koncentratami i odpadami, aby po odjęciu zważonych wcześniej mas misek uzyskać masy samych koncentratów. Uzyskane w ten sposób wyniki posłużyły do wykreślenia wykresów kinetyki flotacji.

## Wyniki badań i dyskusja

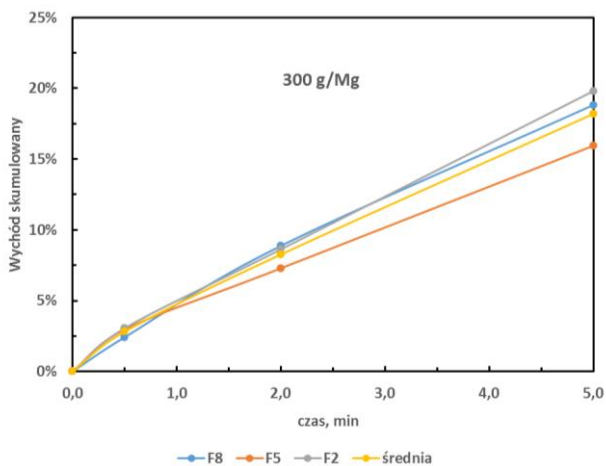
Na podstawie badań uzyskano kinetyki flotacji, które przedstawiono na rys. 1–3. Na rysunkach tych linią żółtą oznaczano wartości średnie dla poszczególnych serii pomiarowych.

Na podstawie wyników flotacji i ich powtarzalności obliczono parametry, które zestawiono w tabelach 1–5.

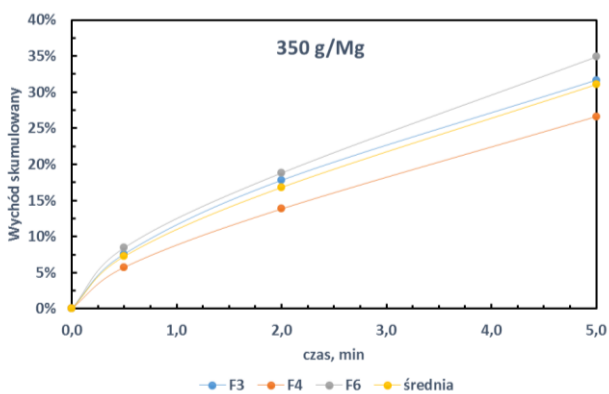
Określono różnice między średnią a wynikiem najbardziej odbiegającym od niej i na tej podstawie przyjęto zakresy wychodów, jakich należy się spodziewać dla każdego ze stężeń, po danym czasie flotacji.

Z rysunków 4–6 wynika, że wynik flotacji są obarczone błędem pomiarowym, a błąd ten zależy od stężenia spieniacza oraz od czasu flotacji.

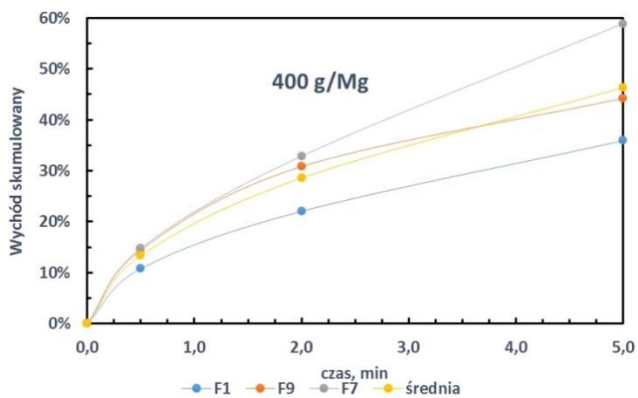
Powtarzalność określono dla każdego ze stężeń jako średnią arytmetyczną współczynników zmienności CV.



Rys. 1. Kinetyka flotacji przy stężeniu odczynnika 300 g/Mg



Rys. 2. Kinetyka flotacji przy stężeniu 350 g/Mg



Rys. 3. Kinetyka flotacji przy stężeniu 400 g/Mg

Tabela 1. Rozrzut wychodów skumulowanych dla wszystkich stężeń

	$\Delta_1$ [%]	$\Delta_2$ [%]	$\Delta_3$ [%]
300 g/Mg	0,63	1,58	3,86
350 g/Mg	2,71	4,97	8,26
400 g/Mg	4,02	10,82	23,00

Tabela 2. Parametry dla stężenia 300 g/Mg

300 g/Mg				
czas [min]	średnia arytmetyczna, $\bar{x}$ [%]	odchylenie standardowe, $\sigma$ [-]	RSD [-]	CV [%]
0,5	2,81	0,00343	0,12191	12,19
2	8,26	0,00851	0,10304	10,30
5	18,19	0,02006	0,11032	11,03

Tabela 3. Parametry dla stężenia 350 g/Mg

350 g/Mg				
czas [min]	średnia arytmetyczna, $\bar{x}$ [%]	odchylenie standardowe, $\sigma$ [-]	RSD [-]	CV [%]
0,5	7,26	0,01385	0,19075	19,07
2	16,81	0,02629	0,15638	15,64
5	31,06	0,04164	0,13408	13,41

Tabela 4. Parametry dla stężenia 400g/Mg

400 g/Mg				
czas [min]	średnia arytmetyczna, $\bar{x}$ [%]	odchylenie standardowe, $\sigma$ [-]	RSD [-]	CV [%]
0,5	13,35	0,02237	0,16760	16,76
2	28,58	0,05749	0,20114	20,11
5	46,34	0,11645	0,25127	25,13

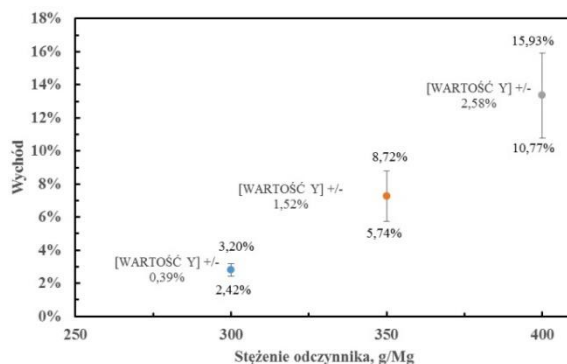
Tabela 5. Średnie wartości CV

	300 g/Mg	350 g/Mg	400 g/Mg
CV uśrednione [%]	11,18	16,04	20,67

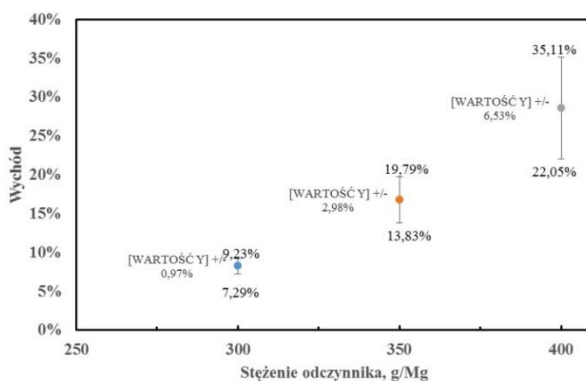
## Podsumowanie i wnioski

W wyniku wykonanych badań otrzymano wychody skumulowane dla dziewięciu flotacji przy trzech wybranych stężeniach dla oktyloaminy jako spieniacza. Flotacje wykonywano przy stężeniach 300, 350 i 400 g/Mg. Uzyskane wychody pozwoliły na wykreślenie wykresów kinetyki flotacji dla każdej z prób oraz średnich dla danego stężenia. Już na podstawie wykresów możemy stwierdzić, że najbardziej powtarzalne wyniki otrzymano we flotacji przy najmniejszym stężeniu odczynnika, gdyż pojedyncze wyniki znajdują się najbliżej wyników średnich. Najmniej powtarzalne wyniki otrzymywano zaś przy maksymalnym stężeniu. Parametrem pozwalającym określić powtarzalność jest wskaźnik zmienności CV, obliczany na podstawie odchylenia standardowego, oraz rozrzut. Odchylenie standardowe jest jedną z najpowszechniej stosowanych miar zmienności wyników. Gdy odniesiemy je do wartości średniej i przemnożymy razy 100, uzyskujemy procent jaki stanowi dane odchylenie

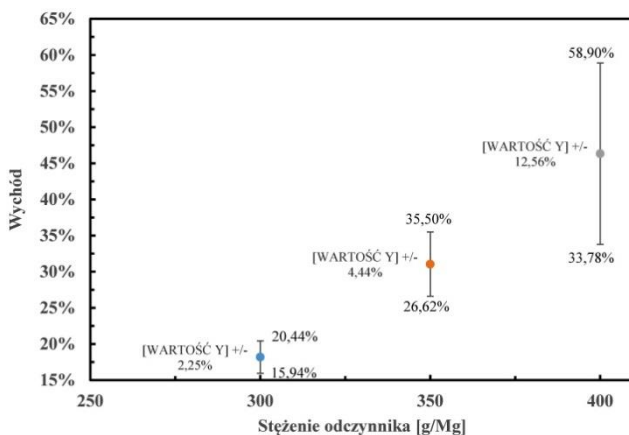
w stosunku do średniej. Im mniejsza wartość wskaźnika CV, tym wyniki możemy uznać za bardziej powtarzalne. Gdyby wyniki były idealnie powtarzalne, odchylenie standardowe, a więc i RSD oraz CV byłyby równe 0. Wszystkie wyniki byłyby równe średniej. Jest to niemożliwe, gdyż wszystkie pomiary wykonywane są metodą doświadczalną i obarczone błędami przypadkowymi popełnianymi w trakcie badań. Błędy ten można zminimalizować, lecz nie da się ich całkowicie wyeliminować. Wskaźnik CV mówi nam więc o tym, w jakim stopniu błędy te wpływają na otrzymane przez nas wyniki. W obrębie flotacji przy stężeniu 300 g/Mg wskaźnik CV nie rośnie ani nie maleje w raz ze wzrostem czasu flotacji. Parametry te wyniosły kolejno: 12,19%, 10,30%, 11,03% (średnio 11,2%). Maleje natomiast dla stężenia 350 g/Mg, gdzie kolejne wartości CV wynosiły: 19,07%, 15,64%, 13,41% (średnio 16,0%). Jeszcze inaczej parametr ten zachowywał się we flotacji o stężeniu 400g/Mg. Tutaj współczynnik zmienności wyraźnie rośnie wraz z czasem prowadzenia flotacji, a jego wartości to 16,76%, 20,11%, 25,13% (średnio 20,7%). Nie można więc stwierdzić, że wyniki były bardziej lub mniej powtarzalne dla wychodów skumulowanych uzyskiwanych po kolejnych czasach flotacji. Po obliczeniu średniej arytmetycznej z wartości CV dla wszystkich wychodów w obrębie każdego ze stężeń, widać pewną zależność. Współczynnik zmienności przyjął najmniejszą wartość 11,18% dla stężenia 300g/Mg, największą zaś 20,67%, dla stężenia maksymalnego 400 g/Mg.



Rys. 4. Przewidywane zakresy wychodów dla czasu flotacji 30 sekund



Rys. 5. Przewidywane zakresy wychodów dla czasu flotacji 2 minuty



Rys. 6. Przewidywane zakresy wychodów dla czasu flotacji 5 minut

Rozrzut, zwany inaczej rozstępem, mówi nam jak bardzo wyniki różnią się między sobą, a konkretnie jaka jest różnica między wartością maksymalną a minimalną danych pomiarów. Różnice te były najmniejsze dla stężenia 300 g/Mg, nieco większe dla 350 g/Mg, a największe różnice występowały przy stężeniu maksymalnym 400 g/Mg. Na tej podstawie za najbardziej powtarzalne możemy uznać wyniki otrzymane dla flotacji prowadzonej przy najmniejszym stężeniu. Możemy też wywnioskować, że istnieje zależność między stężeniem odczynnika a powtarzalnością otrzymanych wyników. Wraz ze wzrostem ilości odczynnika maleje powtarzalność uzyskiwanych pomiarów. Ponadto sporządzono wykresy z zakresami przewidywanych wychodów jakich należy się spodziewać przy określonym stężeniu i danym czasie flotacji. Zakresy te wyniosły kolejno dla stężenia 300 g/Mg: 5,74–8,78%, 7,29–9,23%, 15,94–20,44%, dla stężenia 350 g/Mg: 5,74–8,78%, 13,83–19,79%, 26,62–35,50%, dla stężenia 400 g/Mg: 10,77–15,93%, 22,05–35,11%, 33,78–58,90%. Należy podkreślić, że otrzymanych wyników nie możemy uznać za wyjątkowo wiarygodne. Analiza wyników opierała się o parametry statystyczne. Łącznie przeprowadzono 9 flotacji, po 3 dla każdego ze stężeń. Liczba trzech prób dla danego stężenia jest więc niewielka. Gdyby prób było więcej, na pewno bardziej wiarygodne byłyby wyniki średnie dla wychodów skumulowanych dla danego stężenia, a więc i wyniki wskaźnika zmienności CV.

## Literatura

- Eurochem, 2012, Eurachem /Citac Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition, S. L. R. Ellison i A. Williams eds., [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf).
- FOSZCZ D., DUCHNOWSKA, M., NIEDOBA, T., TUMIDAJSKI, T., *Accuracy of separation parameters resulting from errors of chemical analysis, experimental results and data approximation*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 52(1), 2016, 98–111.
- ICH, 2014, International Conference on Harmonisation, Harmonised tripartite guideline, validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1), Technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use, June 02, 2014, Somatek Inc., San Diego, USA.
- JÓŹWIAK, J., PODGÓRSKI, J., *Statystyka od podstaw*, PWE, 2000.

- KONIECZKO P., NAMIEŚNIK J., 2009, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Warszawa.
- YIANATOS J.B., BERH L.G., AGUILERA J., 2003. *Flotation scale up: use of separability curves*, Minerals Engineering, 16, 347–352.