



INCERTIDUMBRE DE LA TOMA DE MUESTRA, PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE CARBÓN

Junio 2008

Elaborado por: **Laboratorio – Sección Química**

U.P.T. As Pontes – ENDESA GENERACIÓN S.A.

Índice:

1. Toma de muestras automática de carbón de consumo	1
1.1. Descripción del equipo de muestreo	1
1.2. Recogida de muestras	1
2. Muestreo.....	3
3. Estimación de las varianzas.....	4
3.1. Varianza global para incrementos individuales	4
3.2. Varianza de preparación y análisis	6
4. Incertidumbre.....	7
4.1. Incertidumbre de la media mensual.....	8
4.1.1. Incertidumbre relativa	9
Anexo I. Estudio de la normalidad de una distribución e identificación de anómalos	10
Anexo II. Referencias	12

1. Toma de muestras automática de carbón de consumo

1.1. Descripción del equipo de muestreo

El equipo de muestreo automático permite obtener una muestra, molida a 10 mm, representativa para el carbón de consumo de la central, transportado por las cintas C-52 y C-53.

En la imagen 1 se representa el diagrama de flujo del sistema. Está compuesto por los siguientes elementos:

1. Dos tomamuestras primarios. Tienen por objeto obtener muestras primarias individuales de las cintas C-52 y C-53.
2. Cinta dosificadora primaria. Su misión es agrupar las muestras primarias individuales obtenidas por los tomamuestras primarios y alimentar al molino de martillos de manera dosificada.
3. Molino de martillos especiales autolimpiantes. Muele la muestra primaria hasta un tamaño de 10 mm, de acuerdo con la normativa ASTM D-2234.
4. Cinta dosificadora secundaria de descarga del molino. Cinta de velocidad variable que transporta la muestra primaria ya molida y predosificada. En ella se encuentra instalado el tomamuestras secundario.
5. Tomamuestras secundario. Sus características son similares a los tomamuestras primarios, pero de menor tamaño. Obtiene muestras finales del carbón recogido, molido y transportado por la cinta anterior. La cantidad de muestra recogida será proporcional a la carga por metro lineal transportada en la cinta anterior.
6. Recogedor rotativo. Recoge y almacena las muestras finales en botellas de 20 L.
7. Panel de control y fuerza. Este panel dispone en su interior de un PLC Siemens que tiene por objeto regular el automatismo del sistema. También incluye variadores de frecuencia, equipos arrancadores de los diferentes motores, mandos manuales y automáticos y lámparas indicadoras de funcionamiento y alarmas.

1.2. Recogida de muestras

En el momento en que baja el nivel de las tolvas de la caldera se ponen en funcionamiento las cintas transportadoras de carbón y el tomamuestras. La fracción de carbón recogida por el tomamuestras pasa a través de la cinta transportadora primaria hacia el molino, donde se reduce su tamaño a 10 mm. El tomamuestras secundario toma una porción de la salida del molino y el rechazo se recoge en un contenedor. Cada incremento recogido en el muestreador

primario pesa 48 kg. En cada incremento del muestreador secundario van entre 80 y 100 gramos.

Se recoge una muestra global de la U.P.T, representativa del carbón del día, compuesta por 40 incrementos. Las muestras recogidas para la determinación de la incertidumbre se toman del rechazo para evitar cualquier interferencia en la muestra del día.

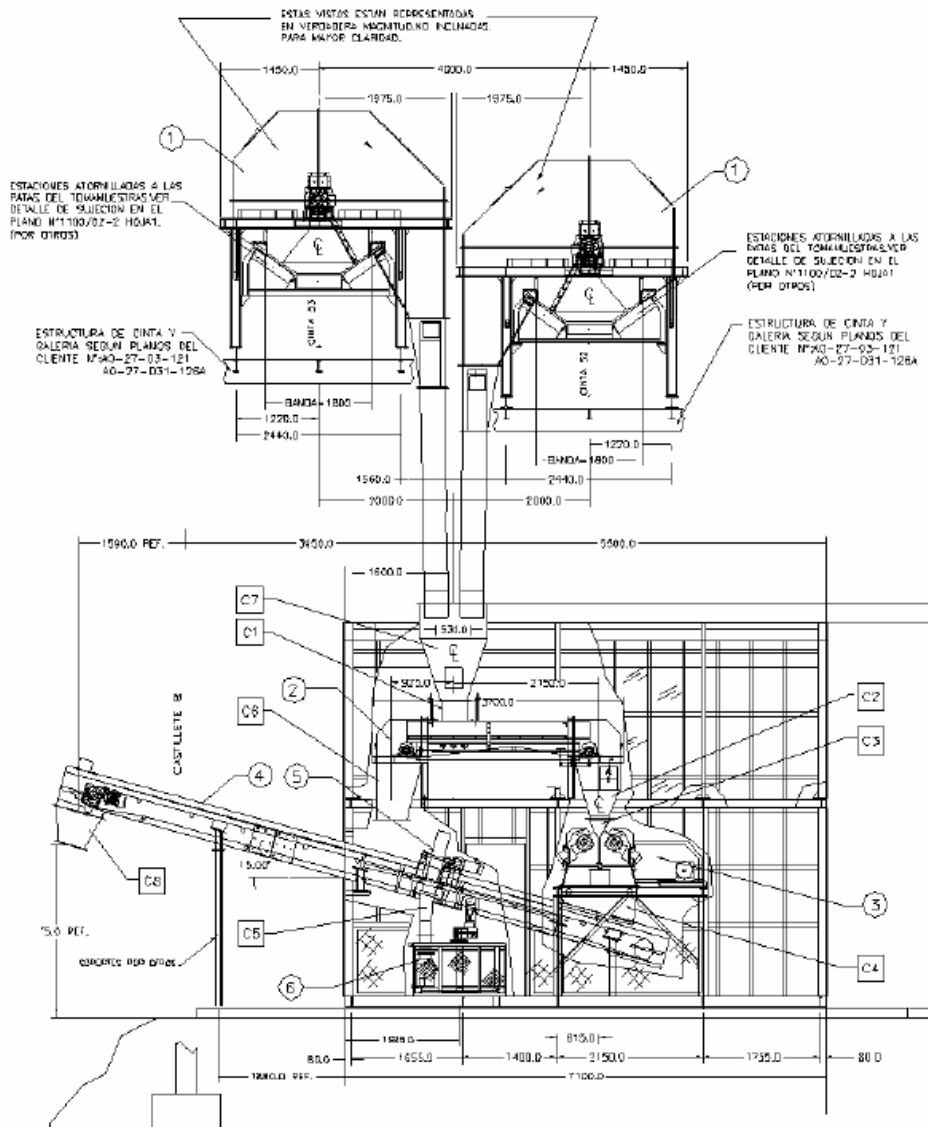


Imagen 1. Diagrama de flujo del tomamuestras de cenizas.

2. Muestreo

Cuando una muestra se va a utilizar para deducir las propiedades de la población, se denomina estadísticamente muestra aleatoria, es decir, una muestra tomada de tal manera que todos los miembros de la población tienen la misma posibilidad de estar incluidos en ella. Solo entonces serán válidas las ecuaciones que, como la siguiente, proporcionan los límites de confianza de la media.

$$\bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Esta ecuación representa los límites de confianza de la media para muestras pequeñas. El subíndice (n-1) indica los grados de libertad (número de desviaciones independientes que se utilizan para calcular s) en el cálculo de t. El valor de t depende también del grado de confianza requerido. Para valores grandes de n, los valores de t_{n-1} para intervalos de confianza del 95% y 99%, respectivamente, están muy próximos a los valores 1,96 y 2,58 correspondientes a una distribución normal.

De una muestra aleatoria, puede calcularse la media (\bar{x}) y la varianza (s^2). Existen dos contribuciones al valor de la varianza: la varianza muestral (σ_1^2), debida a las diferencias entre los elementos de la muestra, y la varianza de la medida (σ_0^2). En la siguiente sección se describe el método empleado para estimar estas dos contribuciones.

Si un material a granel fuera perfectamente homogéneo entonces solo necesitaría una parte pequeña (incremento de muestra o porción de ensayo) para determinar las propiedades del conjunto. En la práctica los materiales a granel no son homogéneos. La falta de homogeneidad se detecta tomando muestra de prueba de diferentes partes del conjunto.

Cuando la estrategia de muestreo consiste en tomar h incrementos de muestra y mezclarlos antes de realizar n medidas repetidas, la varianza de la media de estas medidas repetidas, teniendo en cuenta la ecuación 1, es:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_0^2}{n} + \frac{\sigma_1^2}{h} \quad (2)$$

3. Estimación de las varianzas

3.1. Varianza global para incrementos individuales

La varianza global para incrementos individuales incluye tanto la varianza de muestreo como la de preparación y análisis.

Para su determinación se recogen dos series de 10 incrementos individuales cada una. Estos incrementos han sido tomados durante 10 días, a partir de la fracción de carbón rechazada en el equipo de muestreo. A continuación, cada incremento individual se prepara como una muestra para análisis, de acuerdo con el procedimiento habitual. Por último se analiza la muestra para los siguientes parámetros: humedad total, ceniza, carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y poder calorífico superior. Para que el resultado sea consistente, las dos series proceden del mismo tipo de carbón.

Antes del cálculo de la varianza de cada conjunto de datos, se comprueba que la muestra procede de una distribución normal y la presencia de datos aberrantes, según la sistemática descrita en el anexo I.

Con estos datos se calculan las varianzas en cada serie y para cada parámetro:

$$s_1^2 = \frac{\sum x_1^2 - \frac{(\sum x_1)^2}{n}}{n-1} \quad (3)$$

$$s_2^2 = \frac{\sum x_2^2 - \frac{(\sum x_2)^2}{n}}{n-1} \quad (4)$$

En las ecuaciones 3 y 4 s_1^2 y s_2^2 son las varianzas de las series 1 y 2, respectivamente; x_1 y x_2 son las medidas de cada uno de los parámetros analizados, y n el número de incrementos que componen cada serie (igual para las dos).

A continuación se realiza un contraste de significación F para la comparación de ambas varianzas. Para contrastar si existe una diferencia significativa entre dos varianzas se calcula el estadístico F, en el cual los subíndices 1 y 2 se disponen de modo que F sea siempre mayor o igual que 1:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \geq 1 \quad (5)$$

Si el valor calculado de F no supera cierto valor crítico (obtenido de las tablas para (n_1-1) y (n_2-1) grados de libertad, un nivel de significación del 95% y un contraste de una cola), entonces se acepta la hipótesis de que la primera de las varianzas no es significativamente mayor que la

segunda. De no ser así, el conjunto de datos pasaría a formar una única serie, se tomarían muestras para una segunda serie y realizaría de nuevo el mismo proceso de cálculo.

La varianza total para incrementos individuales (s_0^2) se calcula como:

$$s_0^2 = C \frac{(s_1^2 + s_2^2)}{2} \quad (6)$$

El factor de corrección C se calcula en función del valor de chi-cuadrado para $2(n-1)$ grados de libertad y que deja un área a la derecha de 0,95.

$$C = \frac{2(n-1)}{\chi_{2(n-1)}^2} \quad (7)$$

Tabla 1. Varianza global de muestreo, preparación y análisis.

	FECHA	MUESTRA	H _r (%)	Ce (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	PCS (cal/g)
serie 1	14/04/2008	C-1008020	26,5	5,98	68,8	4,86	0,97	0,24	6632
	14/04/2008	C-1008021	28,2	5,19	69,6	4,90	0,97	0,24	6715
	14/04/2008	C-1008022	26,1	2,66	70,7	5,07	0,96	0,11	6820
	14/04/2008	C-1008023	26	3,26	70,5	5,08	0,97	0,17	6800
	15/04/2008	C-1008024	25,6	2,74	70,9	5,02	0,98	0,14	6805
	15/04/2008	C-1008025	26,7	2,71	70,9	5,06	0,99	0,12	6785
	15/04/2008	C-1008026	24,7	3,96	70,0	4,90	0,98	0,18	6720
	15/04/2008	C-1008027	24,9	2,48	70,8	5,01	1,01	0,16	6775
	16/04/2008	C-1008028	24,5	1,55	71,8	5,13	1,00	0,12	6890
	16/04/2008	C-1008029	24,7	1,86	70,5	5,18	0,99	0,11	6760
17/04/2008	C-1008032	28	6,01	68,2	4,90	0,93	0,22	6520	
serie 2	17/04/2008	C-1008033	28,6	6,44	68,2	4,87	0,92	0,31	6540
	17/04/2008	C-1008034	26	2,68	70,3	5,16	0,96	0,11	6770
	18/04/2008	C-1008035	27,2	3,30	69,8	5,07	0,97	0,14	6710
	21/04/2008	C-1008036	26,4	3,18	70,7	5,03	0,95	0,14	6805
	21/04/2008	C-1008037	27,2	3,84	70,4	4,96	0,96	0,2	6740
	21/04/2008	C-1008038	26,7	3,52	70,4	4,98	0,96	0,15	6735
	22/04/2008	C-1008039	27,1	5,29	69,7	4,85	0,94	0,24	6655
	23/04/2008	C-1008040	27,2	3,58	70,4	4,96	0,95	0,19	6770
	23/04/2008	C-1008041	27,4	3,52	70,3	5,02	0,94	0,22	6760
		Media		26,5	3,69	70,1	5,00	0,97	0,18
	s_1^2		1,35	2,00	0,9	0,01	0,0002	0,002	4883
	s_2^2		0,55	1,67	0,8	0,01	0,0002	0,004	9708
	C		1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	F _{calculado}		2,44	1,20	1,21	1,24	1,00	1,45	1,99
	F _{crítico}		3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
	s_0^2		1,83	3,53	1,5	0,02	0,0005	0,006	14007

En la tabla 1 se pueden ver los resultados obtenidos para los parámetros analizados: porcentaje de humedad total, cenizas, carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre y poder calorífico superior (cal/g) de cada una de las muestras que componen las series 1 y 2. A estos resultados se le ha realizado un estudio de normalidad de la distribución y de identificación de anómalos (ver Anexo I).

Mediante un test F se comprueba que no existe diferencia significativa entre las varianzas de las dos series ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$). A continuación se calcula la varianza global (s_0^2) a partir de la ecuación 6.

3.2. Varianza de preparación y análisis

Se emplea la varianza de preparación y análisis calculada en los informes de validación para la determinación de carbono, nitrógeno, hidrógeno, poder calorífico, cenizas y humedad total en carbón y el informe de validación para la determinación de azufre en carbón, cenizas volantes y escorias. En la tabla 2 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 2. Varianza de preparación y análisis.

	H _r (%)	Ce (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	PCS (cal/g)
s_{da}^2	0,58	0,01	0,09	0,005	0,001	0,0001	1828

Una comparación de las tablas 1 y 2 permite ver que, para el nitrógeno, la varianza de preparación y análisis es mayor que la total de muestreo, preparación y análisis. La varianza de preparación y análisis se obtiene a partir de tres componentes: la incertidumbre del material de referencia usado en los ensayos de validación, la exactitud y la precisión, de las cuales la primera es la que es la que, en este caso, contribuye en mayor medida al resultado final (incertidumbre relativa del 35%). Dado que la incertidumbre asociada al muestreo es también menor que la debida al material de referencia se considera que ésta es despreciable frente a la de preparación y análisis.

4. Incertidumbre

La incertidumbre de un resultado es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera que se encuentre la cantidad medida, teniendo en cuenta todas las fuentes de error.

La incertidumbre estándar (u) expresa el concepto como una desviación estándar de una muestra global, teniendo en cuenta que está compuesta por una serie de incrementos que se mezclan antes de realizar varias medidas repetidas, se deriva de la ecuación 2 del siguiente modo:

$$u^2 = \frac{(s_0^2 - s_{da}^2)}{N_I} + \frac{s_{da}^2}{P} = \frac{s_{muestreo}^2}{N_I} + \frac{s_{da}^2}{P} \quad (8)$$

En esta ecuación N_I es el número de incrementos por muestra global y P es el número de análisis por parámetro que se realizan para cada muestra global. La incertidumbre estándar está compuesta por dos sumandos: uno derivado de la varianza en el muestreo y otro derivado de la varianza de preparación y análisis.

La incertidumbre expandida (U) define un intervalo que abarca una fracción grande de valores dentro de los cuales caerá la cantidad que se está midiendo y se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar por un factor de cobertura (k), elegido según el grado de confianza exigido para el rango.

$$U = u \cdot k \quad (9)$$

Puesto que la incertidumbre estándar es análoga a una desviación estándar, si el factor de cobertura es igual a 2, entonces la incertidumbre expandida proporciona aproximadamente una mitad del intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 3 se muestra el resultado de las varianzas de:

- Muestreo ($s_{muestreo}^2$)
- Preparación y análisis (s_{da}^2)

De la combinación de ambas varianzas (ecuación 8) se obtiene el resultado de la incertidumbre (u) de la toma de muestra, preparación y análisis de humedad total, cenizas, carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y poder calorífico superior en carbón.

$$u^2 = u_{muestreo}^2 + u_{da}^2 \quad (10)$$

Utilizando el factor de cobertura ($k=2$) se obtiene la incertidumbre expandida (U).

En la misma tabla se indica el valor de la incertidumbre expandida asociada al muestreo ($U_{muestreo}$) y a la preparación y análisis (U_{da}) de los mismos parámetros.

Tabla 3. Incertidumbre estándar y expandida.

	H _r (%)	Ce (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	PCS (cal/g)
N_i	40	40	40	40	40	40	40
P	1	2	2	2	2	2	1
U_{muestreo}	0,18	0,30	0,2	0,02	-	0,01	17
u_{da}	0,76	0,07	0,2	0,05	0,02	0,01	43
u²	0,61	0,09	0,08	0,003	0,0005	0,0002	2132
u	0,78	0,30	0,3	0,05	0,02	0,01	46
U_{muestreo}	0,35	0,59	0,4	0,04	-	0,02	35
U_{da}	1,52	0,14	0,4	0,10	0,04	0,01	86
U	1,56	0,61	0,6	0,11	0,04	0,03	92

4.1. Incertidumbre de la media mensual

De cada muestra global se obtiene el valor diario de los parámetros medidos en el carbón. La incertidumbre asociada al cálculo de la media mensual de estos valores se obtiene por medio de la ley de propagación de errores en el cálculo.

La media mensual se calcula como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (11)$$

La propagación de errores en el cálculo de la media mensual se realiza del siguiente modo:

$$u_{\text{mensual}}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x_i} \right)^2 u_i^2 \quad (12)$$

La incertidumbre estándar de cada muestra global (u_i) la hemos calculado anteriormente (tabla 3) y es constante para todas las muestras globales del mes. Por lo tanto, del desarrollo de la ecuación 12 se obtiene:

$$u_{\text{mensual}}^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n u_i^2 \quad (13)$$

$$u_i = \text{cte} = u \quad (14)$$

$$u_{\text{mensual}}^2 = \frac{u^2}{n} \quad (15)$$

$$u_{\text{mensual}} = \frac{u}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

La incertidumbre expandida se calcula multiplicando la estándar por el factor de cobertura (ecuación 9).

Tabla 4. Incertidumbre de la media mensual.

	H _T (%)	Ce (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	PCS cal/g
n	30	30	30	30	30	30	30
u_m	0,14	0,06	0,05	0,01	0,004	0,002	8
U_m	0,29	0,11	0,1	0,02	0,008	0,005	17

En la tabla 4 se recoge la incertidumbre tanto estándar como expandida, asociada al cálculo de la media mensual del contenido de humedad total, cenizas, carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en carbón, además del poder calorífico superior. Es necesario puntualizar que dicha incertidumbre se refiere al cálculo de la media, pero no al intervalo de confianza en el que se encuentran el 95% de los valores diarios.

4.1.1. Incertidumbre relativa

Es importante conocer el valor relativo de la incertidumbre con respecto al valor del parámetro que se está midiendo. Ésta se ha determinado para todos los parámetros, aplicada a los resultados del muestreo realizado para la determinación de la varianza total de muestreo, preparación y análisis. Con el objetivo de tener un único valor de incertidumbre relativa se selecciona el valor más alto para cada parámetro (tabla 5).

Tabla 5. Incertidumbre relativa (muestreo varianza global).

	H _T (%)	Ce (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	PCS (cal/g)
U_{relativa} (%)	1,17	7,18	0,15	0,40	0,89	4,35	0,26

Anexo I. Estudio de la normalidad de una distribución e identificación de anómalos

- **Normalidad de una distribución.**

Para el estudio de la normalidad de una distribución se emplean los estadísticos: sesgo estandarizado y curtosis estandarizada.

El sesgo es una medida de la asimetría. El sesgo estandarizado (z_1) se calcula del siguiente modo:

$$z_1 = \frac{n \sum (x - \bar{x})^3}{(n-1)(n-2)s^3 \sqrt{6/n}}$$

La curtosis es una medida del apuntamiento de la curva con respecto a una con forma de campana. El valor estandarizado (z_2) es:

$$z_2 = \frac{n(n+1) \sum (x - \bar{x})^4}{(n-1)(n-2)(n-3)s^4} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3) \sqrt{24/n}}$$

Valores de estos estadísticos fuera del rango (-2,2) indican desviaciones significativas de la normalidad a un nivel de significación del 5%. Esto invalidaría cualquier test estadístico basado en la desviación estándar.

- **Identificación de anómalos.**

Para la identificación de resultados anómalos se emplearán los test de Grubbs. El contraste de Grubbs compara la desviación entre el valor sospechoso y la media con la desviación estándar de la muestra. Se calcula el estadístico G, donde "s" se calcula incluyendo el valor sospechoso.

$$G = \frac{\left| \text{valor sospechoso} - \bar{x} \right|}{s}$$

Los valores críticos de G para un nivel de significación del 5% se encuentran tabulados. Si el valor de G calculado supera el valor crítico se rechaza la hipótesis de que el dato sospechoso no es anómalo.

Tabla 6. Resultados estudio de normalidad.

	sesgo	curtosis
Humedad total (S1)	1,11	0,36
Humedad total (S2)	0,52	0,37
Cenizas (S1)	1,27	0,13
Cenizas (S2)	1,26	-0,35
Carbono (S1)	-0,81	0,73
Carbono (S2)	-1,76	0,32
Hidrógeno (S1)	-0,31	-0,63
Hidrógeno (S2)	0,57	-0,01
Nitrógeno (S1)	0,63	-0,29
Nitrógeno (S2)	-0,63	-0,30
Azufre (S1)	1,07	-0,36
Azufre (S2)	0,76	0,19
PCS (S1)	-0,54	0,71
PCS (S2)	-1,50	0,06

Tabla 7. Resultados estudio de anómalos.

	G
Humedad total (S1)	2,07
Humedad total (S2)	1,91
Cenizas (S1)	1,94
Cenizas (S2)	1,78
Carbono (S1)	2,01
Carbono (S2)	1,80
Hidrógeno (S1)	1,53
Hidrógeno (S2)	1,90
Nitrógeno (S1)	1,81
Nitrógeno (S2)	1,81
Azufre (S1)	1,64
Azufre (S2)	1,99
PCS (S1)	1,98
PCS (S2)	1,83

Anexo II. Referencias

- Informe de validación para la determinación de carbono en carbón.
- Informe de validación para la determinación de nitrógeno en carbón.
- Informe de validación para la determinación de hidrógeno en carbón.
- Informe de validación para la determinación de poder calorífico en carbón.
- Informe de validación para la determinación de cenizas en carbón.
- Informe de validación para la determinación de humedad total en carbón.
- Informe de validación para la determinación de azufre en carbón, cenizas volantes y escorias.
- ASTM D 2234 Standard Test Methods for Collection of a Gross Sample of Coal.
- ASTM D 2013 Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis.
- Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Miller y Miller, Prentice Hall, 4ª ed.
- Statgraphic Centurión (Software Estadístico).