

INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA
IBMETRO



INFORME FINAL
ENSAYO DE APTITUD


EQ-0159

**“DETERMINACION DE ELEMENTOS EN
MINERAL DE ESTAÑO”**

DIRECCIÓN DE METROLOGÍA
INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA – DMIC


Año 2023

Elaborado por:	Julian Ernesto Morales Alarcon	Fecha:	2024-01-17
Revisado por:	Jose Luis Gonzales Quino	Fecha:	2024-01-26

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.00	INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD	
Página 2 de 15	Vigente desde: 2023-06-25	

ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN.....	3
2.	OBJETIVOS.....	3
3.	ORGANIZACIÓN	3
4.	UNIDAD DE COORDINACIÓN	4
5.	MATERIALES DE REFERENCIA - ITEMS DE ENSAYO	4
6.	VALORES DE REFERENCIA	4
7.	CONFIDENCIALIDAD	5
8.	EVALUACION DE DESEMPEÑO.....	5
9.	RESULTADOS	6
9.1.	Estaño en K-Sn-1 (Mineral de Estaño de Baja Ley)	7
9.2.	Estaño en K-Sn-2 (Mineral de Estaño de Media Ley)	8
9.3.	Azufre en K-Sn-2 (Mineral de Estaño de Media Ley).....	9
9.4.	Zinc en K-Sn-2 (Mineral de Estaño de Media Ley).....	11
9.5.	Estaño en K-Sn-3 (Mineral de Estaño de Alta Ley)	12
9.6.	Azufre en K-Sn-3 (Mineral de Estaño de Alta Ley).....	14
10	LABORATORIOS PARTICIPANTES	14
11	CONCLUSIONES	14
12	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	15

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.00	INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD	
Página 3 de 15	Vigente desde: 2023-06-25	

1. INTRODUCCIÓN

El Instituto Boliviano de Metrología a través de la Unidad de Metrología Química viene organizando rondas de Ensayo de Aptitud dirigida a apoyar a los laboratorios que realizan ensayos de minerales, para mejorar las capacidades analíticas y de gestión en laboratorios bolivianos.

Cabe resaltar que para que un laboratorio sea considerado competente es necesario que asegure la confiabilidad de sus resultados. La participación regular en programas de ensayos de aptitud es uno de los medios disponibles para que los laboratorios demuestren su desempeño.

La participación en estos programas es un requisito establecido en las normas de competencia técnica para laboratorios de ensayo. También es un requisito exigido por la Dirección Técnica de Acreditación en Bolivia (DTA-CRI-015) y en algunos casos puede ser un requerimiento establecido en la legislación vigente.

2. OBJETIVOS

- Determinar el desempeño de los laboratorios que realizan ensayos en minerales de Estaño con la finalidad de mejorar la confiabilidad de sus resultados y contar con criterios objetivos para evaluar su capacidad técnica.
- Promover el uso regular de los ensayos de aptitud como una herramienta para el aseguramiento interno de la calidad en los laboratorios.
- Otorgar criterios objetivos para identificar problemas (por ejemplo, con el desempeño del personal o la calibración del instrumental) e iniciar acciones correctivas.
- Establecer el nivel de exactitud y el grado de comparación en métodos de ensayo y en forma similar, hacer seguimiento a métodos establecidos y proveer confianza adicional a los clientes de los laboratorios.

3. ORGANIZACIÓN



Unidad de Metrología Química - UMQ


Dirección de Metrología Industrial y Científica - IBMETRO

La Paz, Av. Camacho casi esq. Bueno N° 1488

Tel/Fax (591-2) 2147945 – 2372046 int. 340

Celular corp. (+591) 72015382

Web: www.ibmetro.gob.bo

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.00	INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD	
Página 4 de 15	Vigente desde: 2023-06-25	

4. UNIDAD DE COORDINACIÓN

COMITÉ CIENTIFICO - TÉCNICO

Lic. Julian Morales – Coordinador Técnico y Responsable estadístico del ensayo de aptitud

Lic. Jose Luis Gonzales – Supervisor de Metrología Química

Ing. Henry Paco Mariño – Director de Metrología Industrial y Científica

PERSONAL DE APOYO

Ing. Yamil Acho – Colaborador Técnico

Lic. Jimena Torrez – Colaborador Técnico

Lic. Gilda Cruz – Colaborador Técnico

Ing. Maria Gamboa – Colaborador Técnico

5. MATERIALES DE REFERENCIA - ITEMS DE ENSAYO

Cada participante recibió el ítem de ensayo con las siguientes características descritos en la siguiente tabla:

Matriz	Cantidad de muestra	Parámetros
Mineral de Estaño de Baja Ley	Aprox. 20 g	Estaño (30±5)%
Mineral de Estaño de Media Ley	Aprox. 50 g	Estaño (55±5)% Azufre (7±3)% Zinc (5±3)%
Mineral de Estaño de Alta Ley	Aprox. 50 g	Estaño (70±5)% Azufre (1±0,5)%

Tabla 1. Descripciones del ítem de los ítems del Ensayo de Aptitud EQ-0159/2023 .

6. VALORES DE REFERENCIA


El valor asignado x_{pt} para los diferentes parámetros se obtuvo a partir de la mediana de los resultados, calculada según la siguiente ecuación:

$$Mediana = X_{\frac{i_{n+1}}{2}} \quad \text{Si "n" es impar} \quad (1)$$

$$Mediana = \frac{X_{\frac{n}{2}} + X_{\frac{i_{n+1}}{2}}}{2} \quad \text{Si "n" es par} \quad (2)$$

Siendo x_i el promedio individual de las mediciones de cada muestra (A y B), el cual fue calculado según la siguiente ecuación:

$$x_i = \frac{Valor_1 + Valor_2}{2} \quad (3)$$

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.00	INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD	
Página 5 de 15	Vigente desde: 2023-06-25	

Siendo Valor 1 y Valor 2 los resultados reportados por los laboratorios (para la muestra A y B).

Para cada parámetro la dispersión asignada se calculó como la Mediana de la Dispersión Absoluta (MAD), calculada de la siguiente manera:

$$\sigma_{pt} = MAD = 1,4826 * Me | x_i - Me_{x_i} | \quad (4)$$

Dónde:

Me = valor de la mediana

x_i = resultados de cada Laboratorio

Me_{x_i} = mediana de los resultados de cada Laboratorio

La incertidumbre estándar de cada uno de los valores asignados ha sido estimada mediante la siguiente expresión:

$$u(x_{pt}) = \frac{1,25 * \sigma^*}{\sqrt{p}} \quad (5)$$

Siendo

σ^* = desviación estándar robusta (MAD) obtenida mediante la ecuación 4

p = Número de Laboratorios participantes en el parametro

7. CONFIDENCIALIDAD

Los resultados del Ensayo de Aptitud han sido tratados con absoluta confidencialidad, cada participante fue identificado por un código individual, que solo es conocido por el laboratorio participante y por la Unidad de Coordinación del ensayo.

8. EVALUACION DE DESEMPEÑO


El tratamiento de los datos para la evaluación del desempeño estará basado en la Norma ISO 13528:2022, "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons". El desempeño de cada laboratorio participante en el Ensayo de Aptitud será evaluado mediante el z-score.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sigma_{pt}} \quad (6)$$

Donde:

y_{ref} = Valor de referencia

y_i = Resultado del laboratorio

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.00	INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD	
Página 6 de 15	Vigente desde: 2023-06-25	

σ_{pt} = Estimador de la dispersión de los laboratorios

Se determinó el valor de z-score para cada laboratorio participante. El desempeño ha sido clasificado como *satisfactorio*, *cuestionable*, *insatisfactorio*, a partir de la interpretación de este parámetro. A menor valor absoluto de "z" mejor es el desempeño del laboratorio.

- Satisfactorios: |z| menor o igual a 2
- Cuestionables: |z| mayor a 2 y menor a 3
- Insatisfactorios: |z| mayor o igual a 3

Cuanto menor sea el valor absoluto de "z", mejor será el desempeño del laboratorio.

Para los parámetros en los que la incertidumbre sea significativa respecto al estimador de la dispersión de los laboratorios y se cumpla que:

$$u(x_{pt}) > 0,3 * \sigma_{pt} \quad (7)$$

Se considerara la incertidumbre para expandir el denominador del estadístico de desempeño. Este estadístico se llama z' y se calcula de la siguiente manera:

$$z'_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}} \quad (8)$$

Donde:

y_{ref} = Valor de referencia

y_i = Resultado del laboratorio

σ_{pt} = Estimador de la dispersión de los laboratorios

$u(x_{pt})$ = Incertidumbre estándar del valor asignado

Para el cálculo de la incertidumbre expandida se considera un factor de cobertura k=2.

$$U(x_{pt}) = k * u(x_{pt}) \quad (9)$$

9. RESULTADOS

9.1. Estaño en K-Sn-1 (Mineral de Estaño de Baja Ley)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Estaño	32,25	0,126	0,13

Tabla 2. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

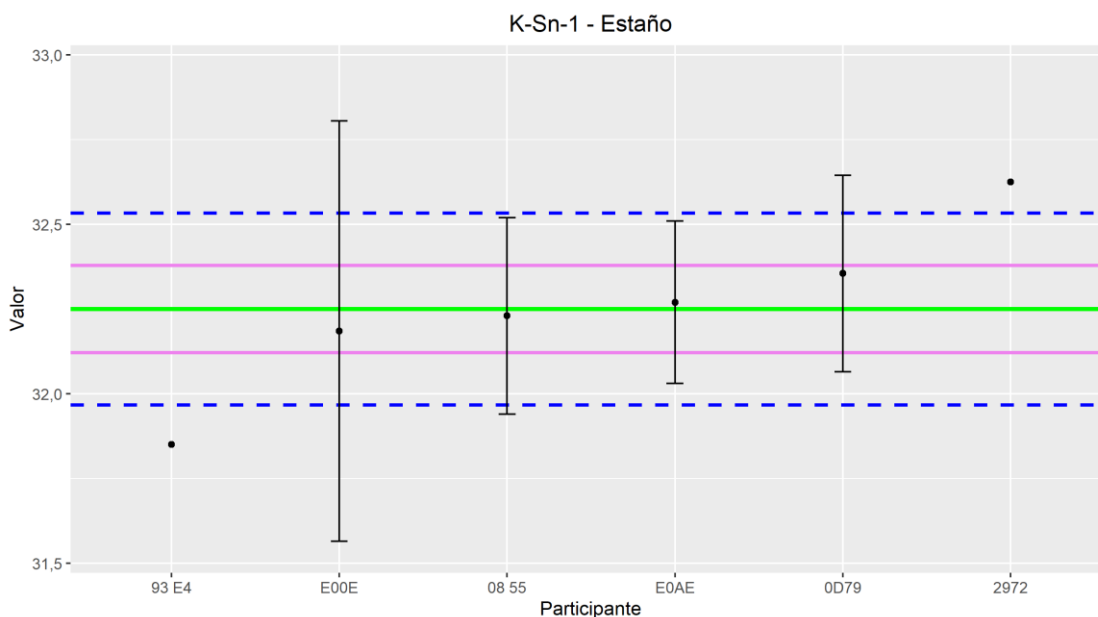


Gráfico 1. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

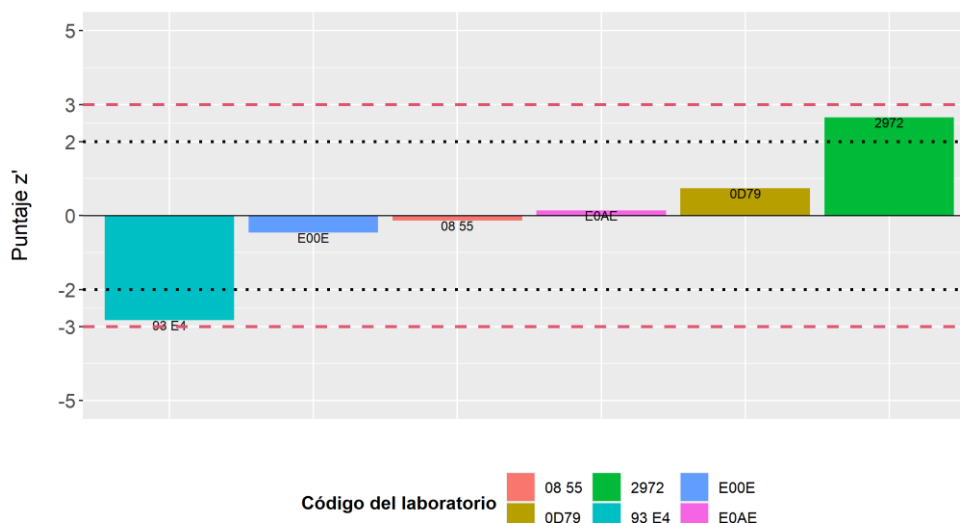


Gráfico 2. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

Participante	Resultado reportado (g/100 g)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
93E4	31,850	-2,83	Cuestionable
E00E	32,185	-0,46	Satisfactorio
0855	32,230	-0,14	Satisfactorio
E0AE	32,270	0,14	Satisfactorio
0D79	32,355	0,74	Satisfactorio
2972	32,625	2,65	Cuestionable

Tabla 3. Códigos de participantes, resultados reportados , estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

9.2. Estaño en K-Sn-2 (Mineral de Estaño de Media Ley)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Estaño	55,63	0,530	0,47

Tabla 4. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

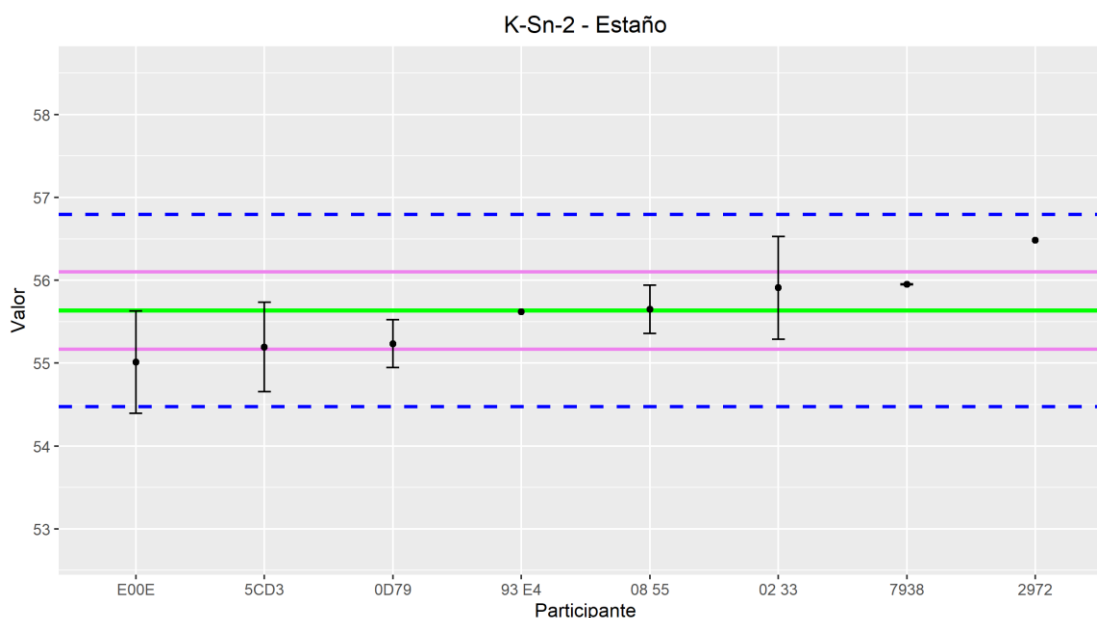


Gráfico 3. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

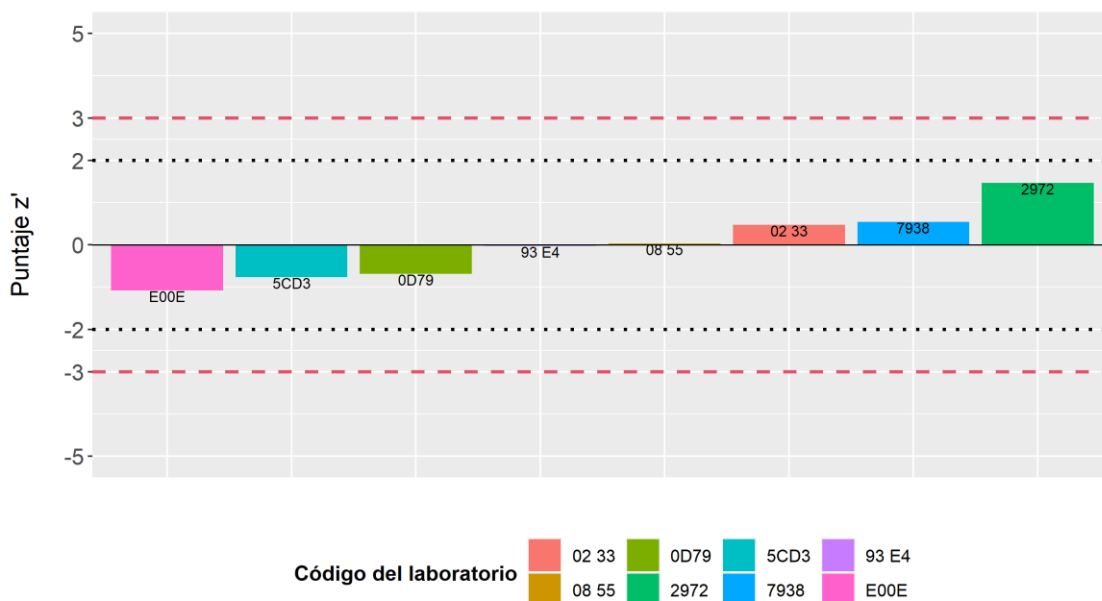


Gráfico 4. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

Participante	Resultado reportado (g/100 g)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
E00E	55,012	-1,08	Satisfactorio
5CD3	55,195	-0,76	Satisfactorio
0D79	55,235	-0,69	Satisfactorio
93E4	55,620	-0,03	Satisfactorio
0855	55,650	0,03	Satisfactorio
0233	55,910	0,47	Satisfactorio
7938	55,950	0,54	Satisfactorio
2972	56,485	1,47	Satisfactorio

Tabla 5. Códigos de participantes, resultados reportados, estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

9.3. Azufre en K-Sn-2 (Mineral de Estaño de Media Ley)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Azufre	6,65	0,07413	0,08

Tabla 6. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

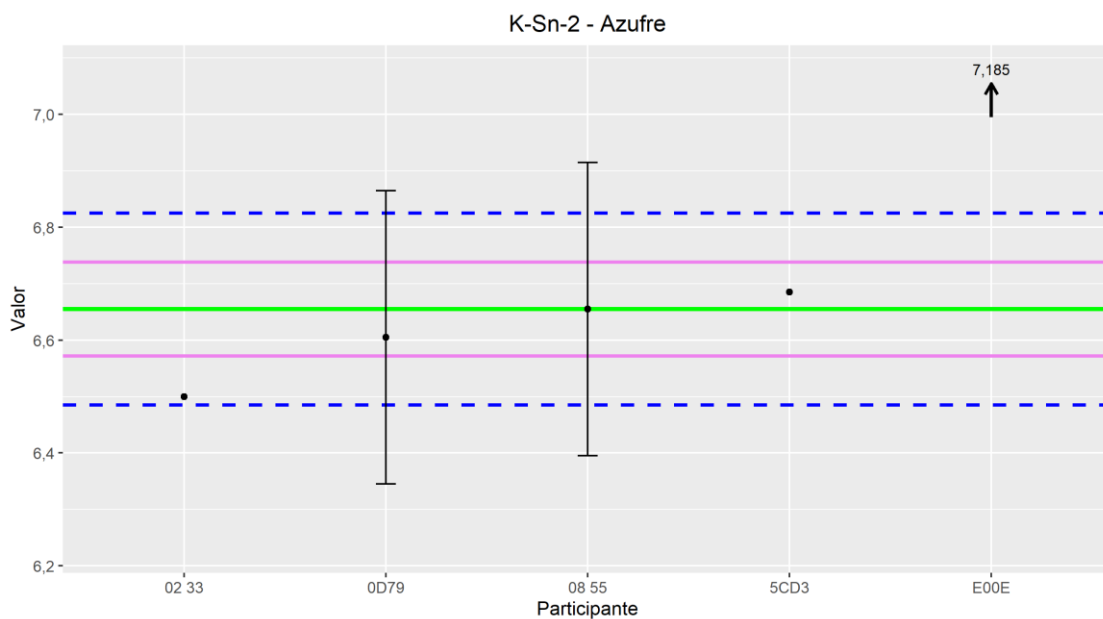


Gráfico 5. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

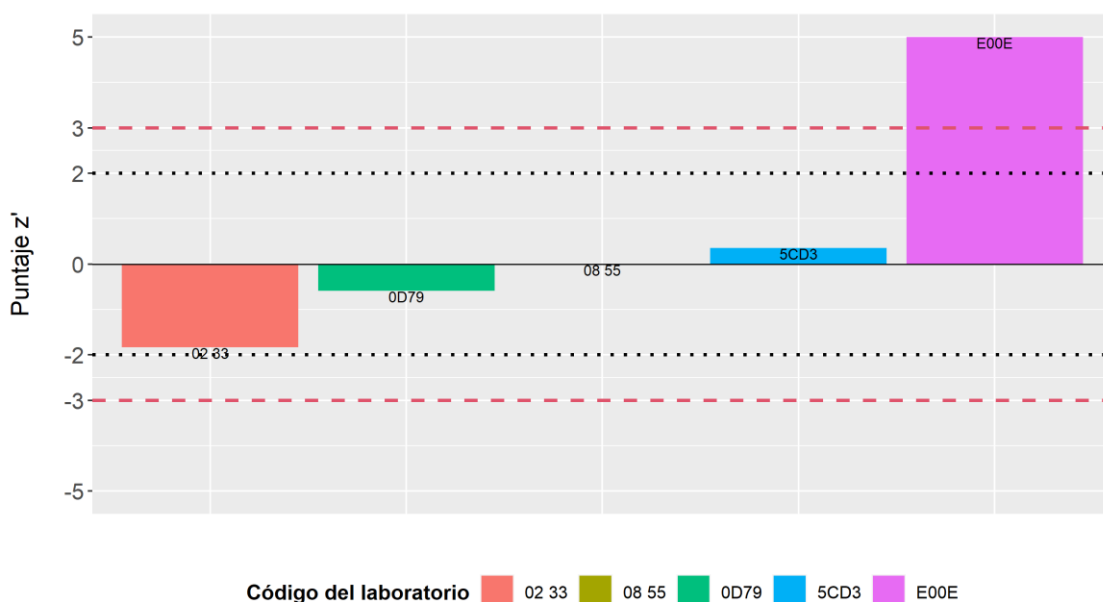


Gráfico 6. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

Participante	Resultado reportado (g/100 g)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
0233	6,500	-1,83	Satisfactorio
0D79	6,605	-0,59	Satisfactorio
0855	6,655	0,00	Satisfactorio
5CD3	6,685	0,35	Satisfactorio
E00E	7,185	6,24	Insatisfactorio

Tabla 7. Códigos de participantes, resultados reportados , estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

9.4. Zinc en K-Sn-2 (Mineral de Estaño de Media Ley)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Zinc	4,64	0,0518	0,06

Tabla 8. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

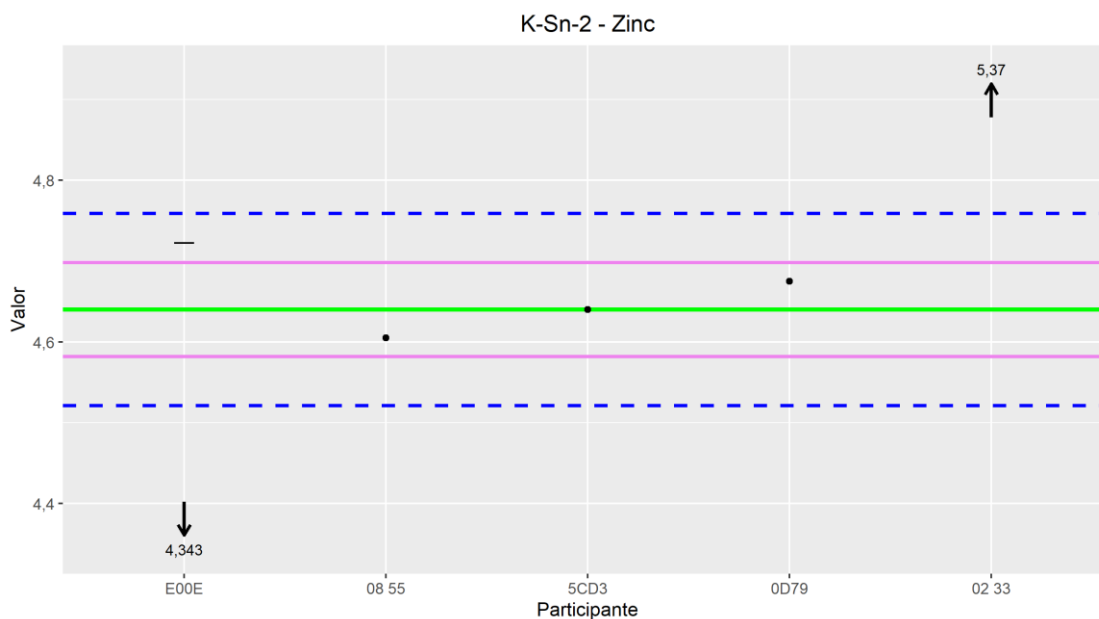


Gráfico 7. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

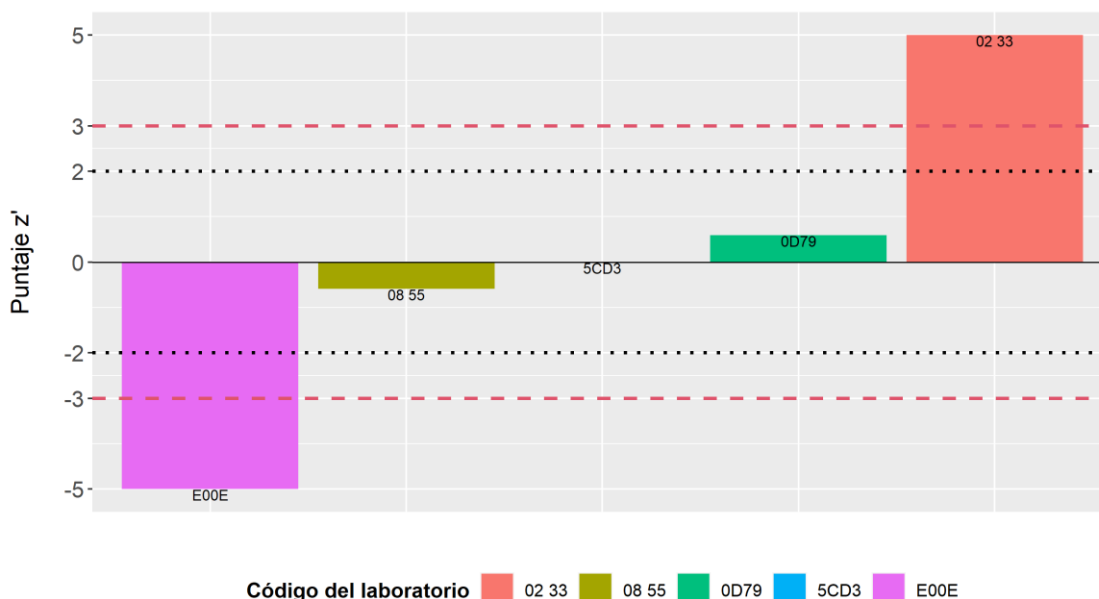


Gráfico 8. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

Participante	Resultado reportado (g/100 g)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
E00E	4,343	-5,00	Insatisfactorio
0855	4,605	-0,59	Satisfactorio
5CD3	4,640	0,00	Satisfactorio
0D79	4,675	0,59	Satisfactorio
0233	5,370	12,28	Insatisfactorio

Tabla 9. Códigos de participantes, resultados reportados, estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

9.5. Estaño en K-Sn-3 (Mineral de Estaño de Alta Ley)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Estaño	71,70	0,826	0,84

Tabla 10. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

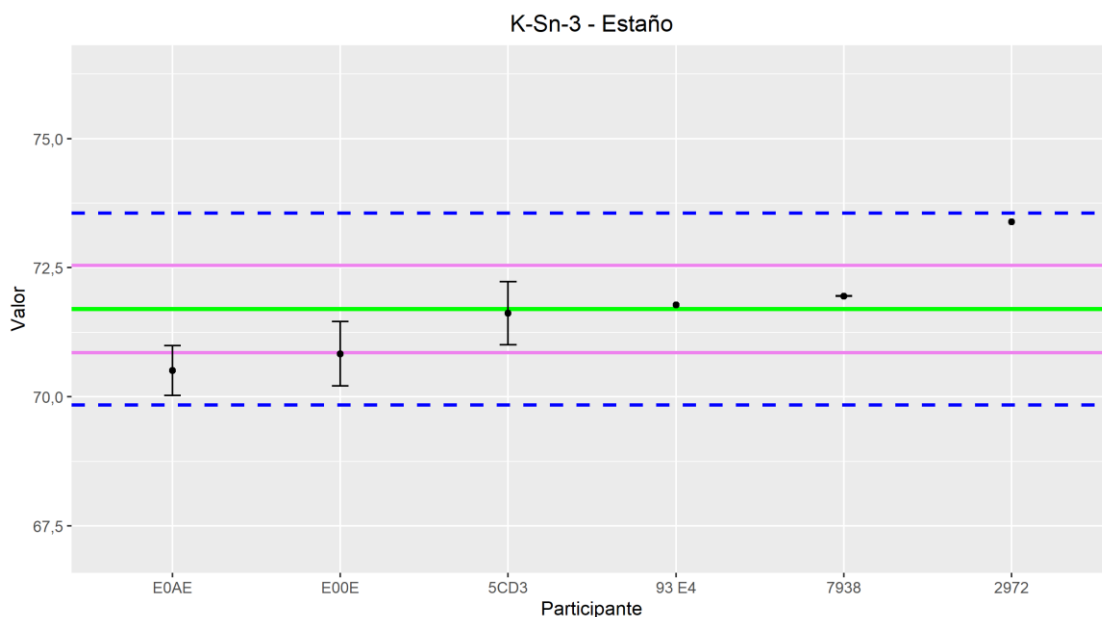


Gráfico 9. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

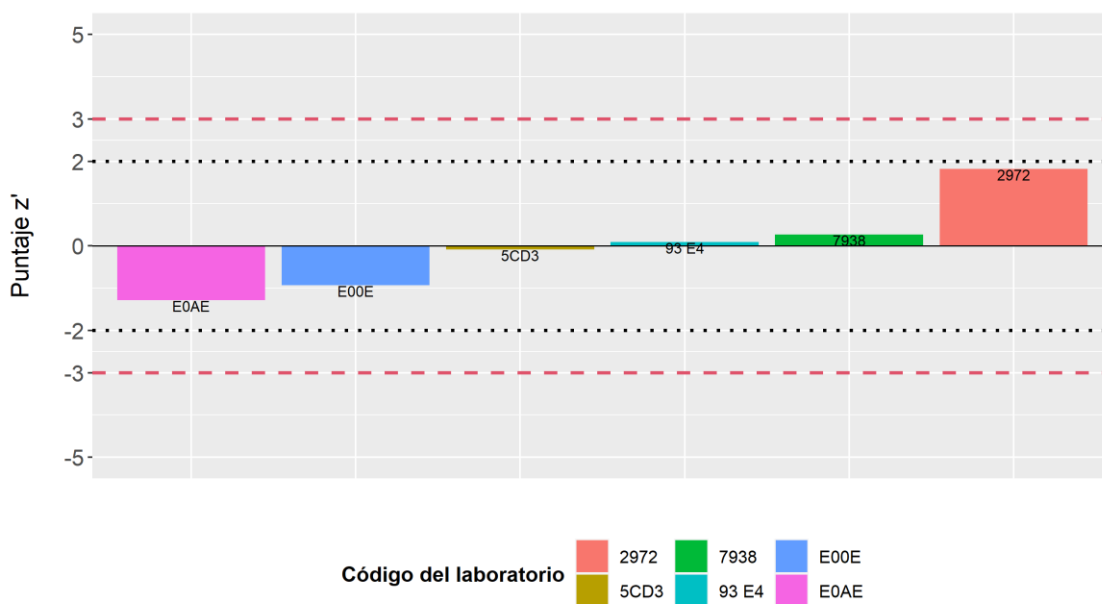


Gráfico 10. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

Participante	Resultado reportado (g/100 g)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
E0AE	70,510	-1,28	Satisfactorio
E00E	70,835	-0,93	Satisfactorio
5CD3	71,620	-0,09	Satisfactorio
93E4	71,780	0,09	Satisfactorio
7938	71,950	0,27	Satisfactorio
2972	73,385	1,82	Satisfactorio

Tabla 11. Códigos de participantes, resultados reportados , estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

9.6. Azufre en K-Sn-3 (Mineral de Estaño de Alta Ley)

Debido al número insuficiente de participantes (menor a 2) no se pudo asignar un valor de referencia ni realizar una evaluación de desempeño. Sin embargo, en el siguiente cuadro se muestra el resultado del participante.

Participante	Resultado reportado (g/100 g)	Puntaje z	Resultado de evaluación
E0AE	0,79	No Aplica	No Aplica

Tabla 12. Códigos de participantes, resultados reportados, estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

10. LABORATORIOS PARTICIPANTES


En este ensayo de aptitud se registró la participación de 8 laboratorios de diferentes departamentos de Bolivia. Es importante resaltar que la información de la tabla N° 13 es solamente un indicativo del número de laboratorios participantes en el presente ensayo de aptitud, no está asociada a los códigos de participación de los laboratorios.

EMPRESA	DEPARTAMENTO
Laboratorio Químico-Empresa Minera Colquiri	La Paz
SPECTROLAB	Oruro
Laboratorio Químico Castro S.R.L.	Potosí
TECAP Global Solutions S.R.L.	La Paz
COMIBOL	Oruro
LABMIN	Oruro
Laboratorio Químico Instrumental SpectrAA	Potosí
Laboratorio Químico Conde Morales	Oruro

Tabla 13. Participantes del Ensayo de aptitud EQ-0159/2023.

11. CONCLUSIONES

- Los valores de referencia fueron asignados por consenso mediante estadística robusta establecida en la Norma ISO 13528 " Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.00	INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD	
Página 15 de 15	Vigente desde: 2023-06-25	

- Para el parámetro de Azufre en K-Sn-3 (Mineral de Estaño de Alta Ley) no se pudo asignar un valor ni hacer una evaluación debido al número insuficiente de participantes (menor a 2).
- Se utilizó el índice z para la evaluación del desempeño, utilizando la Mediana de la Dispersión Absoluta como estadístico para medir la dispersión de los resultados reportados por los Laboratorios.
- Los Organismos que presentan un desempeño insatisfactorio y cuestionable deben realizar un análisis crítico en la evaluación de sus resultados a fin identificar las posibles causas y tomar acciones correctivas según su sistema de calidad.
- Se sugiere en todos los casos, la validación del método de ensayo, la implementación de un procedimiento de control interno de calidad, el control metrológico de los equipos, así como el uso de Materiales de Referencia Certificados.
- Se recomienda la participación rutinaria en Rondas de Ensayos de Aptitud, de esta manera se podrá ir mejorando el estimador de la dispersión, con los procesos de mejora continua que se introduzcan en los laboratorios.

12. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

NB/ISO/IEC 17043:2023. "Evaluación de la Conformidad – Requisitos generales para los Ensayos de Aptitud".

IUPAC Technical Report (2006). The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.

ISO 13528 (2022). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons

ILAC G13 (2007). Guidelines for the Requirement for the Competence of Providers Proficiency Testing Schemes.

ISO/IEC 17025 (2017). General requirements for the competence of calibration and testing laboratories.

Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML. Organización Internacional de Normalización, impresa en Suiza, ISBN 92-67-10188-9, primera edición, 1993. Corregida y reimpressa en 1995.

ISO Guide 35:2006 Reference Material – General and Statistical Principles for Certification