

INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA IBMETRO



INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD **EQ-0169**

“DETERMINACIÓN DE WÓLFRAM Y ELEMENTOS MINORITARIOS EN MINERALES DE WÓLFRAM” MATRIZ: MINERALES DE WÓLFRAM

DIRECCIÓN DE METROLOGÍA
INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA – DMIC

Gestión 2024

Elaborado por:	Julián Ernesto Morales Alarcón	Fecha:	2024-06-19
Revisado y aprobado por:	Jose Luis Gonzales Quino	Fecha:	2024-06-19
Información actualizada en:		Fecha	2024-07-26

El presente documento ha sido elaborado en la Dirección de Metrología Industrial y Científica del Instituto Boliviano de Metrología

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 2 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	3
2.	ORGANIZACIÓN.....	3
3.	UNIDAD DE COORDINACIÓN	3
4.	OBJETIVOS	4
5.	DESCRIPCIÓN DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO.....	4
6.	VALORES DE REFERENCIA	4
7.	CONFIDENCIALIDAD	5
8.	EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO	6
9.	RESULTADOS	7
9.1.	Wólfram en Mineral de Wólfram A (Wolframita).....	7
9.2.	Azufre en Mineral de Wólfram A (Wolframita).....	9
9.3.	Arsénico en Mineral de Wólfram A (Wolframita).....	10
9.4.	Estaño en Trióxido de Antimonio Refinado	12
9.5.	Wólfram en Mineral de Wólfram B (Scheelita).....	13
10.	LABORATORIOS PARTICIPANTES	15
11.	OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS .	15
12.	CONCLUSIONES.....	15
13.	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	16

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 3 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

1. INTRODUCCIÓN

IBMETRO viene organizando rondas de Ensayo de Aptitud dirigido a apoyar a los laboratorios u organismos de inspección que realizan ensayos en la matriz de minerales de wólfam con la finalidad de mejorar las capacidades analíticas y la gestión en organismos de inspección y laboratorios bolivianos.

Para que un laboratorio u organismo de inspección 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 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. ORGANIZACIÓN



Dirección de Metrología Industrial y Científica
 Instituto Boliviano de Metrología - IBMETRO
 La Paz, Av. Camacho N° 1488
 Contacto: (+591) 72015382; (+591) 71543136
www.ibmetro.gob.bo

3. UNIDAD DE COORDINACIÓN

COMITÉ TÉCNICO – CIENTÍFICO

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

Lic. Jose Luis Gonzales – Supervisor de Metrología Química

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

PERSONAL DE APOYO

Ing. Yamil Acho – Colaborador técnico

Lic. Jimena Torrez – Colaborador técnico

Lic. Gilda Cruz Ochoa - Colaborador Técnico

Lic. María Eugenia Marcelo Choqueticlla - Colaborador Técnico

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 4 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

4. OBJETIVOS

- Presentar los resultados de la evaluación del desempeño de los laboratorios participantes en el ensayo de aptitud EQ-0169 "DETERMINACIÓN DE WÓLFRAM Y ELEMENTOS MINORITARIOS EN MINERALES DE WÓLFRAM" que contempla los parámetros de Wólfam, Arsénico, Antimonio, Azufre y Estaño siguiendo los lineamientos establecidos en la Norma ISO/IEC 17043:2023.
- Proveer una herramienta objetiva para que los laboratorios participantes demuestren su competencia técnica ante entes acreditadores y demás partes interesadas.
- Promocionar a los Ensayos de Aptitud que organiza el IBMETRO como herramientas para el aseguramiento interno de la calidad de los organismos de evaluación de la conformidad nacionales.
- Fortalecer la infraestructura nacional de la calidad y la confianza de los usuarios de esta infraestructura.

5. DESCRIPCIÓN DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO

Matriz	Descripción	Cantidad	Parámetros
Mineral de Wólfam A (Wolframita)	Muestra en sobre sellado	Aprox. 20 g	Wólfam, Azufre, Arsénico y Estaño
Mineral de Wólfam B (Scheelita)	Muestra en sobre sellado	Aprox. 20 g	Wólfam

Tabla 1. Descripción de los ítems de ensayo

Las muestras de Mineral de Wólfam para el ítem de ensayo fueron proporcionadas por el laboratorio KENNAMETAL BOLIVIA S.R.L. que derivó en un lote de estos ítems que fueron homogenizados y envasados en el Laboratorio de Química Inorgánica de IBMETRO en La Paz.

6. VALOR ASIGNADO Y ESTADÍSTICO DE DISPERSIÓN

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

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 5 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

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

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

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

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

Al tratarse de un Ensayo de Aptitud con un número reducido de participantes. El estimador de dispersión se obtuvo del modelo general de Horwitz el cual es independiente del número de participantes.

$$\sigma_{pt} = \begin{cases} 0,22c & \text{cuando } c < 1,2 * 10^{-7} \\ 0,02c^{0,8495} & \text{cuando } 1,2 * 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ 0,01c^{0,5} & \text{cuando } c > 0,138 \end{cases} \quad (4)$$

Dónde:

c =Fracción en masa.

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 estandar robusta (MADe)

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.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 6 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

8. EVALUACIÓN DEL 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.

$$z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \quad (6)$$

Donde:

x_{pt} = Valor asignado

x_i = Resultado del participante "i"

σ_{pt} = Desviación estándar para evaluación de la aptitud

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:

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 7 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

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

Donde:

x_{pt} = Valor asignado

x_i = Resultado del participante "i"

σ_{pt} = Desviación estándar para evaluación de la aptitud

$u(x_{pt})$ = 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. Wólfram en Mineral de Wólfram A (Wolframita)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Wólfram	56,88	0,754	0,04

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 8 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

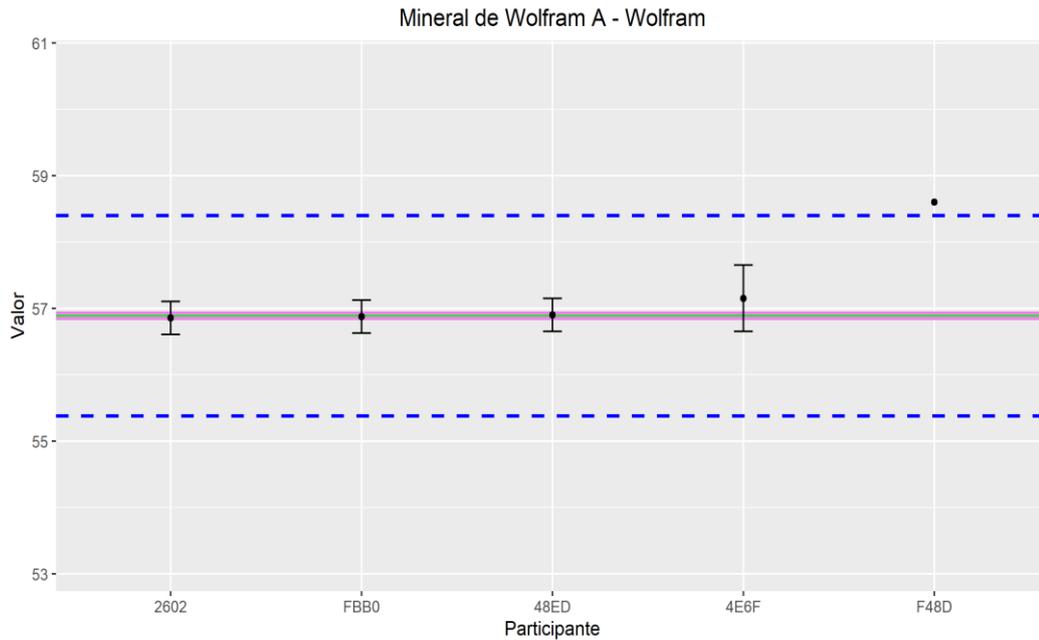


Gráfico 1. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

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

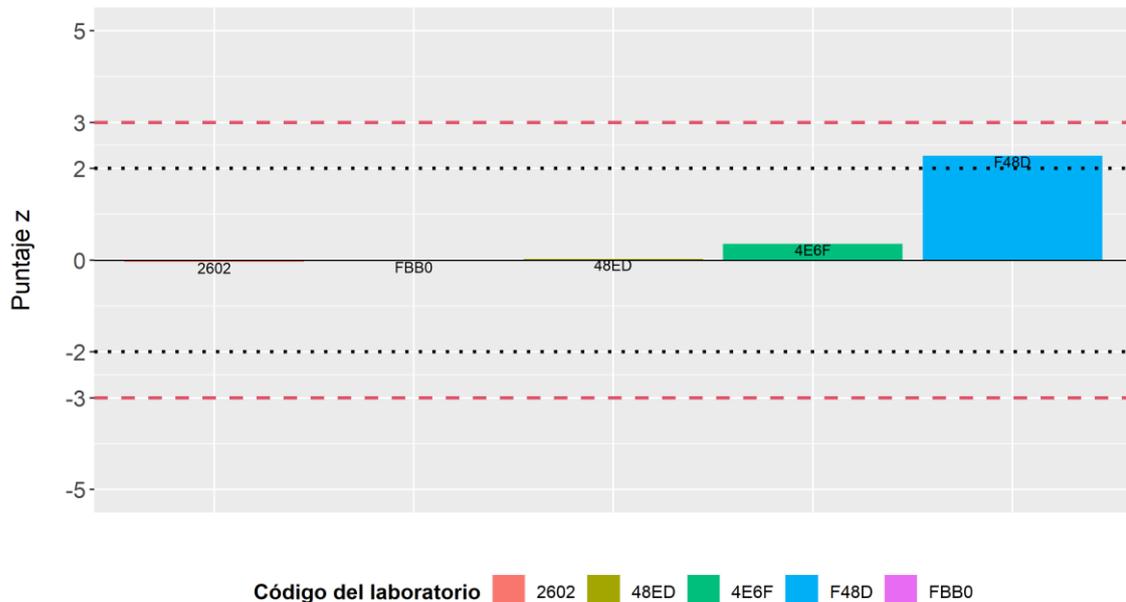


Gráfico 2. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 9 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

Participante	Resultado reportado	Puntaje z	Resultado de evaluación
2602	56,85	-0,04	Satisfactorio
FBB0	56,87	-0,02	Satisfactorio
48ED	56,90	0,02	Satisfactorio
4E6F	57,15	0,35	Satisfactorio
F48D	58,60	2,27	Cuestionable

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

9.2. Azufre en Mineral de Wólfram A (Wolframita)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Azufre	1,940	0,0702	0,005

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

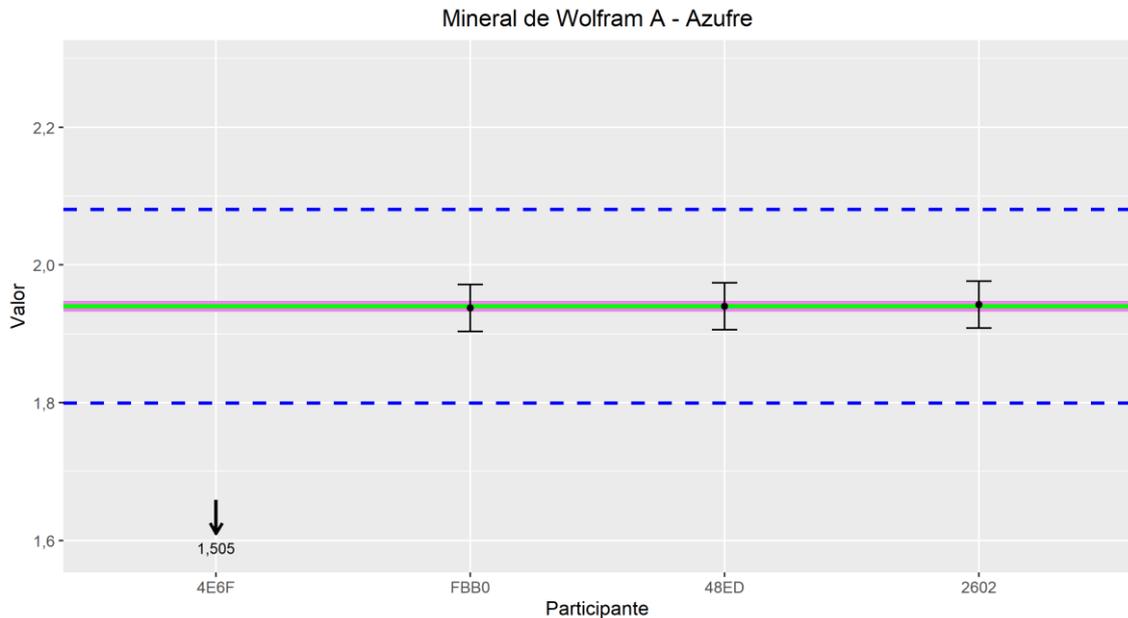


Gráfico 3. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 10 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

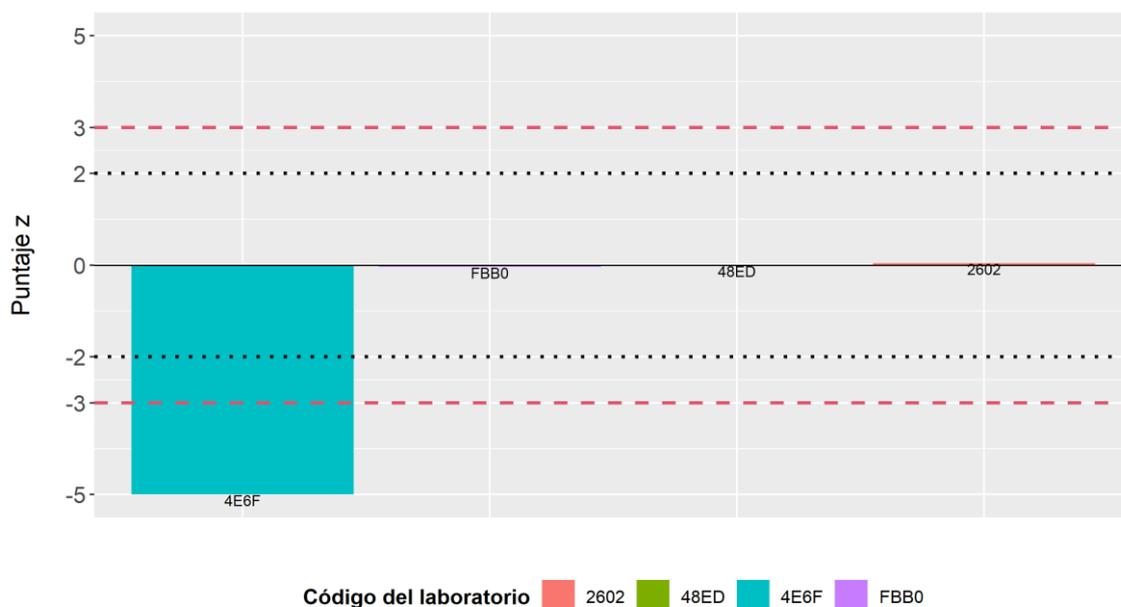


Gráfico 4. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

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

Participante	Resultado reportado	Puntaje z	Resultado de evaluación
4E6F	1,505	-6,19	Insatisfactorio
FBB0	1,938	-0,04	Satisfactorio
48ED	1,940	0,00	Satisfactorio
2602	1,942	0,04	Satisfactorio

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

9.3. Arsénico en Mineral de Wólfram A (Wolframita)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Arsénico	1,053	0,0418	0,003

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 11 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	Nº de Registro: 009/2024

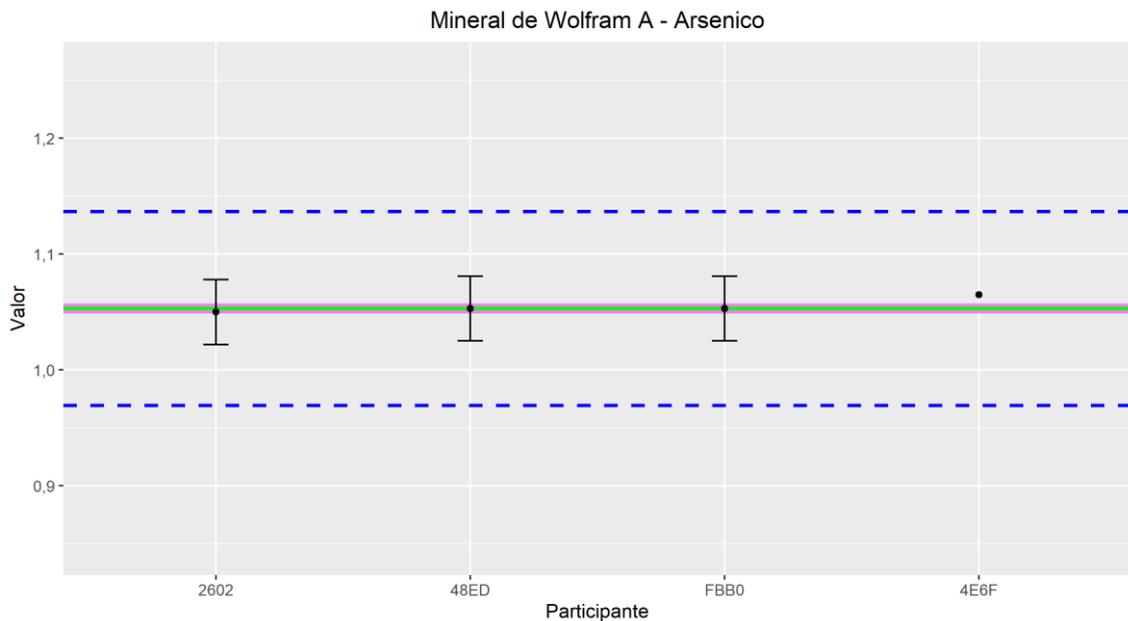


Gráfico 5. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

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

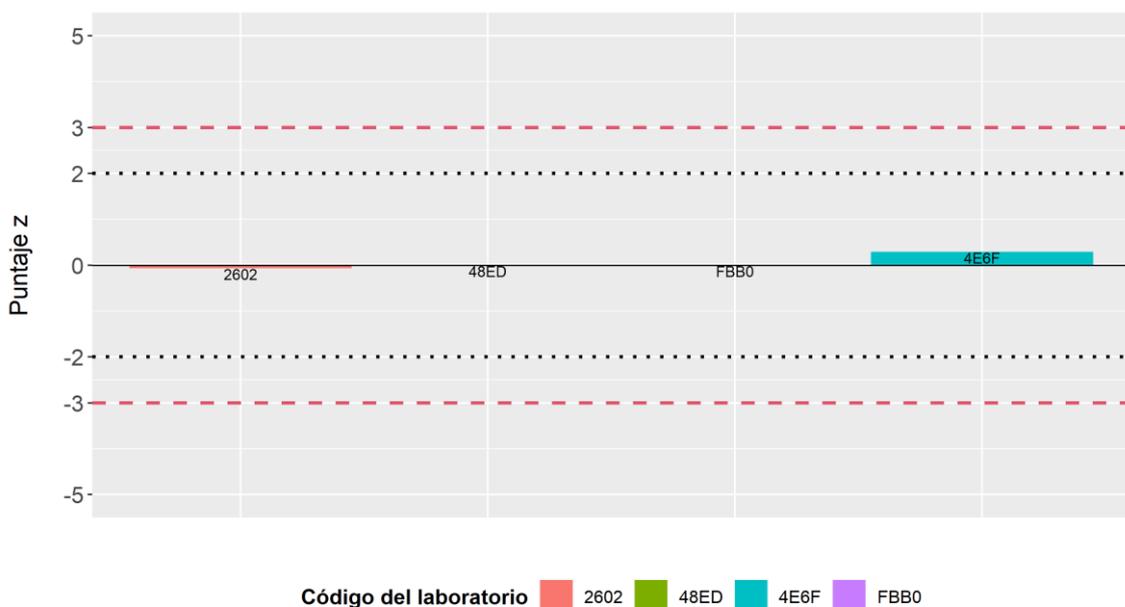


Gráfico 6. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 12 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	Nº de Registro: 009/2024

Participante	Resultado reportado	Puntaje z	Resultado de evaluación
2602	1,050	-0,07	Satisfactorio
48ED	1,053	0,00	Satisfactorio
FBB0	1,053	0,00	Satisfactorio
4E6F	1,065	0,29	Satisfactorio

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

9.4. Estaño en Mineral de Wólfram A (Wolframita)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Estaño	13,33	0,365	0,07

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

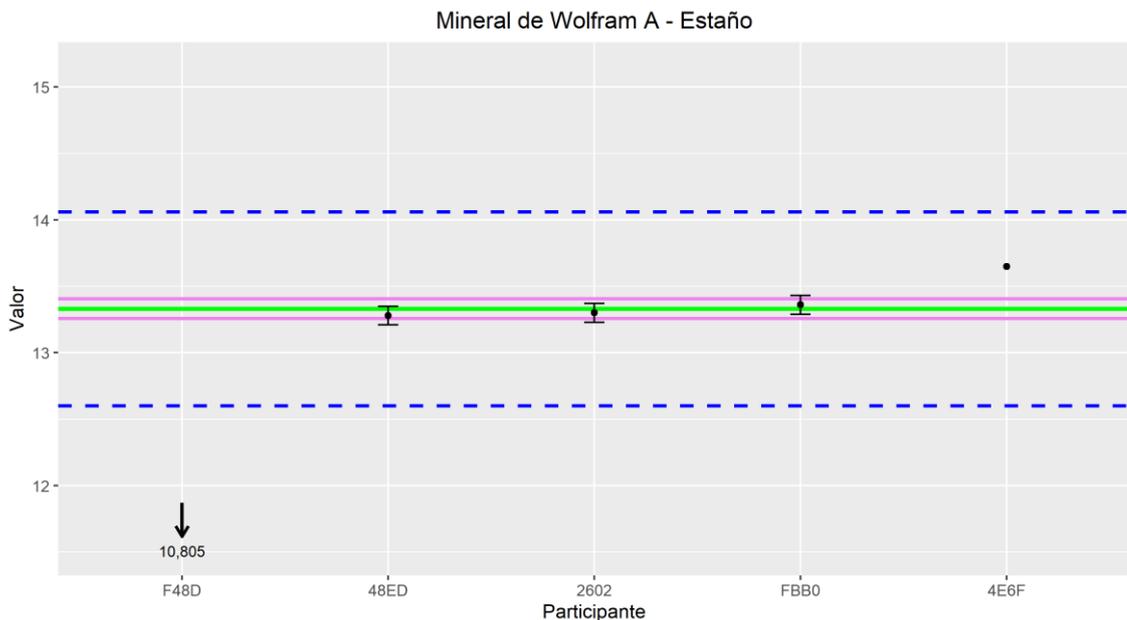


Gráfico 7. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 13 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	Nº de Registro: 009/2024

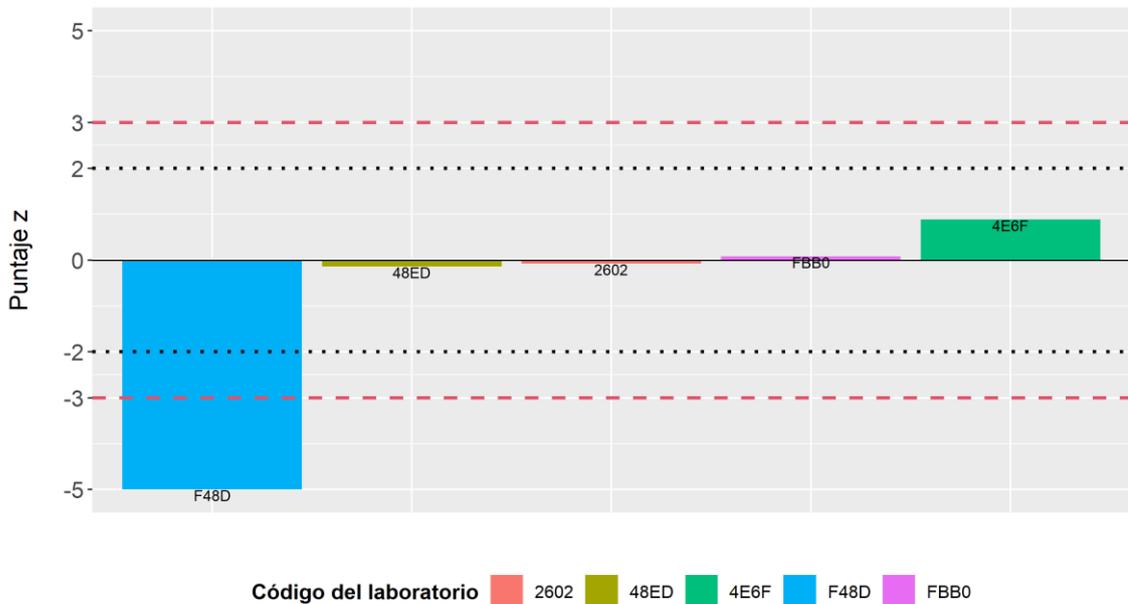


Gráfico 8. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

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

Participante	Resultado reportado	Puntaje z	Resultado de evaluación
F48D	10,80	-6,92	Insatisfactorio
48ED	13,28	-0,14	Satisfactorio
2602	13,30	-0,08	Satisfactorio
FBB0	13,36	0,08	Satisfactorio
4E6F	13,65	0,88	Satisfactorio

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

9.5. Wólfra m en Mineral de Wólfra m B (Scheelita)

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (g/100g)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (g/100g)
Wólfra m	79,43	0,891	0,05

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 14 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

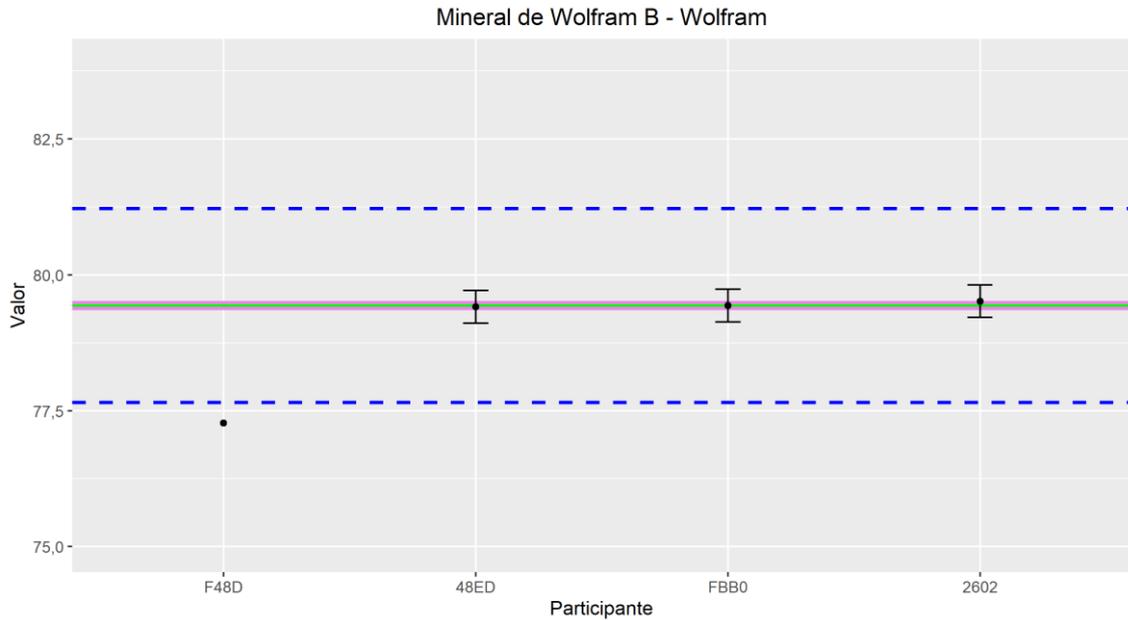


Gráfico 9. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

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

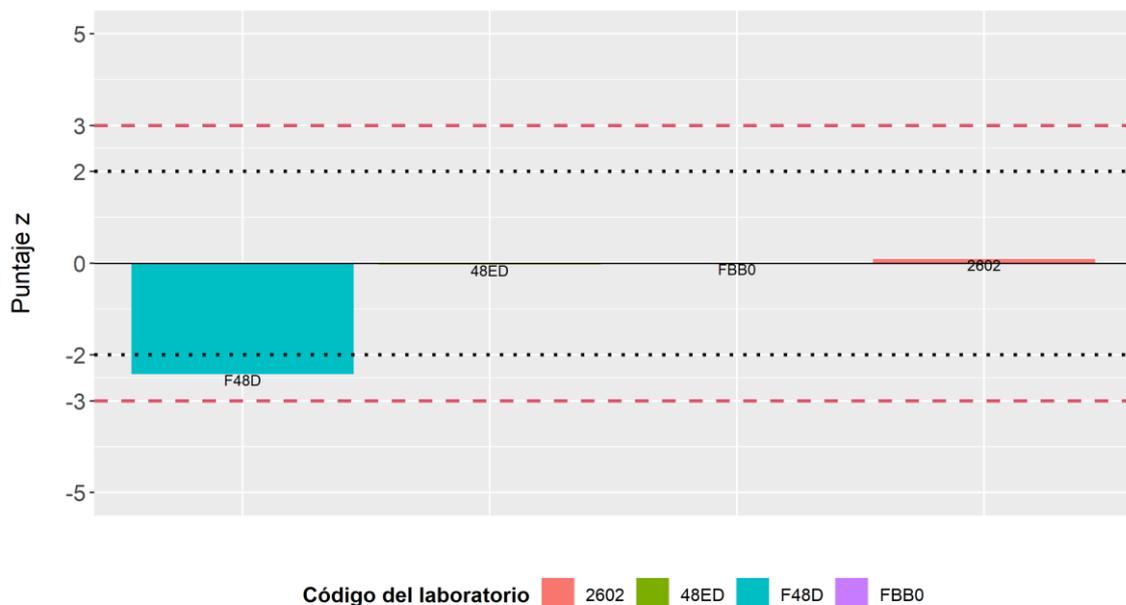


Gráfico 10. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

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

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 15 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	Nº de Registro: 009/2024

Participante	Resultado reportado	Puntaje z	Resultado de evaluación
F48D	77,27	-2,42	Cuestionable
48ED	79,41	-0,03	Satisfactorio
FBB0	79,43	0,00	Satisfactorio
2602	79,51	0,09	Satisfactorio

Tabla 11. 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 3 laboratorios de diferentes departamentos de Bolivia. Es importante resaltar que la numeración de la tabla N° 12 es solamente un indicativo del número de laboratorios participantes en el presente Ensayo, no está asociada a los códigos de participación de los laboratorios.

Nº	INSTITUCIÓN	DEPARTAMENTO
1	INSPECCIÓN Y LABORATORIO DE CALIDAD SGLAB SRL	LA PAZ
2	LABORATORIO KENNAMETAL BOLIVIA S.R.L.	LA PAZ
3	LABORATORIO QUÍMICO CONDE MORALES	ORURO

Tabla 12. Participantes del Ensayo de Aptitud EQ-0169 Determinación de Wólfram y elementos minoritarios en Minerales de Wólfram.

11. OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

- Todos los laboratorios participantes recogieron los ítems de ensayo y reportaron sus resultados en las fechas establecidas en el Protocolo, ningún laboratorio participante reportó algún inconveniente con el estado de los ítems de ensayo una vez que llegaron a sus instalaciones.
- Se recomienda a los participantes la implementación de la estimación de la incertidumbre de sus mediciones ya que la incertidumbre es un parámetro importante asociado al resultado de una medición, la cual caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser razonablemente atribuidos al mensurando.

12. CONCLUSIONES

- Se logró brindar a los participantes una herramienta para evaluar su desempeño y demostrar su competencia técnica para realizar los ensayos en Minerales de Wolfram en el presente ensayo de aptitud.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 16 de 16	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 009/2024

- El diseño estadístico y los criterios de evaluación utilizados por el IBMETRO como proveedor fueron adecuados para el propósito del ensayo de aptitud.
- Se recomienda, cuando sea posible, el uso de materiales de referencia certificados, uso de materiales de control de calidad, entre otros, según lo recomendado en la norma ISO/IEC 17025 para el aseguramiento de la calidad de las mediciones.
- 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.
- Se recomienda realizar una evaluación del sesgo de las mediciones con el fin de tomar acciones de mejora que puedan ayudar a corregir los errores sistemáticos asociados a una medición.
- Se recomienda la participación rutinaria en Rondas de Ensayos de Aptitud con el fin de demostrar su mejora o para demostrar la permanencia de su buen desempeño. La Unidad de Metrología Química y el Comité Científico Técnico agradecen el interés y la colaboración de los participantes en la realización de este Ensayo de Aptitud.

13. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

ISO/IEC 17043:2023. "Conformity assessment – General requirements for the competence of proficiency testing providers".

ISO 13528:2022. "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"

NB/ISO/IEC 17025:2018. "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración".

Thompson, M., Ellison, S. L., & Wood, R. (2006). The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 78(1), 145-196

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 35:2017. "Reference Material – General and Statistical Principles for Certification"