

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung  
in Zusammenarbeit mit dem Chemikerausschuss der GDMB

## Zertifiziertes Referenzmaterial

### BAM-S002 Wolframmetallpulver

Die Sicherheitshinweise sind zu beachten (siehe Seite 6)

#### Zertifizierte Werte

Element	Massenanteil in mg/kg	Unsicherheit <sup>1)</sup> in mg/kg
Al	29,4	± 0,9
Ca	46	± 4 <sup>3)</sup>
Co	45	± 6 <sup>3)</sup>
Cr	47,0	± 1,4
Cu	28,4	± 2,9 <sup>2)</sup>
Fe	53	± 5 <sup>3)</sup>
K	40,0	± 1,8 <sup>3)</sup>
Mg	38,8	± 2,7 <sup>3)</sup>
Mn	16,7	± 1,9 <sup>2)</sup>
Mo	59	± 4 <sup>2)</sup>
Na	41	± 5 <sup>3)</sup>
Ni	29	± 4 <sup>2)</sup>
Si	106	± 10 <sup>3)</sup>
Sn	42	± 6 <sup>2)3)</sup>

#### Informativer Wert

Element	Massenanteil in mg/kg	Unsicherheit <sup>1)</sup> in mg/kg
P	7,2	± 1,3

<sup>1)</sup> Halbe Breite des Vertrauensbereichs (absolut bei einem Vertrauensgrad von 95%, ermittelt aus der Standardabweichung des Mittelwertes der Messreihenmittelwerte der beteiligten Laboratorien)

<sup>2)</sup> Halbe Breite des Vertrauensbereichs wie <sup>1)</sup>, erweitert um den aus dem Homogenitätstest resultierenden zusätzlichen Unsicherheitsanteil innerhalb der Proben

<sup>3)</sup> Halbe Breite des Vertrauensbereichs wie <sup>1)</sup>, erweitert um den aus dem Homogenitätstest resultierenden zusätzlichen Unsicherheitsanteil zwischen den Proben

#### Beschreibung der Probe

Die Proben liegen in Pulverform vor und sind in Glasflaschen zu je 100 g abgefüllt.

Ausgabedatum: Dezember 2001

ZERTIFIKAT



## Messreihenmittelwerte für je ein Analysenverfahren in einem Laboratorium

Massenanteile in mg/kg

Lfd. Nr.	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Si	Sn	P
1	-	41,5	42,8	-	25,3	43,8	37,2	-	14,2	-	-	-	77,2	34,5	5
2	-	41,8	43,5	-	26,2	47,5	38,0	35,6	14,2	50	35,3	26,9	88,5	37,8	6,33
3	25	42	44,1	-	27,2	48,2	38,2	37	14,5	51,5	35,5	27	98,3	38,1	6,50
4	27,5	42,5	44,1	41,9	27,5	49,3	38,2	37	15,3	52,8	36,3	27,1	102	38,3	7,30
5	27,6	42,8	44,5	-	27,6	50,5	39,2	37,2	15,5	54,0	36,5	27,5	102,5	38,6	8,08
6	27,8	43,6	-	43,4	27,7	50,8	39,3	37,6	15,7	55,5	37,7	27,5	104,0	39	8,25
7	28,1	44,0	44,7	43,7	27,7	51,2	39,9	37,7	16,3	56,1	39,0	27,8	104,2	39,2	9,18
8	28,2	44,1	44,8	44,1	27,9	51,3	40	37,7	16,4	56,3	39,2	28,2	106,3	39,8	
9	28,7	44,5	44,8	46,2	27,9	51,3	40	37,8	16,4	56,8	39,6	28,4	107,7	40,1	
10	29,0	44,7	45,0	46,5	28,0	51,8	40,4	37,8	16,6	57,3	39,8	28,7	108,7	40,2	
11	29	44,8	45,0	46,5	28	52,1	40,6	37,8	16,7	57,8	40,7	28,9	109,2	40,7	
12	29,3	45,3	45,0	46,7	28,0	52,5	40,6	37,9	16,8	57,8	41,2	29,2	109,3	40,7	
13	29,5	45,5	45,1	47,0	28,2	53,5	40,8	38,5	16,8	57,9	41,3	29,2	110,4	42	
14	29,5	45,8	45,2	48,0	28,4	53,9	40,8	38,5	16,9	59,7	41,4	29,5	110,6	42,8	
15	29,9	46,0	45,6	48,3	28,5	54	41,3	38,7	16,9	59,8	41,6	29,6	112,3	48	
16	30,4	46,2	45,7	48,6	28,8	54,2	41,4	39	17,0	60,0	42,2	29,7	118,4	54,2	
17	30,5	46,3	45,7	48,8	28,9	54,3	42,3	39,2	17,0	60,2	42,6	29,7	119	56	
18	30,5	47,2	45,8	48,8	29	54,5	42,8	39,3	17,2	60,8	43,7	29,8	-	-	
19	31,1	47,5	45,8	49,1	29,5	54,6	-	40,2	17,2	61	43,8	30,5	125	-	
20	31,3	47,7	45,8	50,2	29,8	55,1	-	40,2	17,2	61,2	-	30,7	-	-	
21	31,8	47,7	45,8	52,3	30,7	55,7	-	40,3	17,3	61,3	44,7	30,9	-	-	
22	33,0	47,9	46	-	31,3	55,8	-	40,8	17,4	61,5	47,3	31,2	-	-	
23	-	48,5	46,1	-	31,7	55,8	-	43,0	17,5	61,8	48,2	31,6	-	-	
24	-	57,5	46,6	-	-	56,3	-	44,6	17,5	63,3	-	31,7	-	-	
25	-	-	47,8	-	-	57,2	-	-	17,5	63,8	-	34	-	-	
26	-	-	-	-	-	57,8	-	-	19,2	64,0	-	-	-	-	
27	-	-	-	-	-	-	-	-	19,3	-	-	-	-	-	
<b>M:</b>	29,4	45,6	45,2	47,0	28,4	52,8	40,0	38,8	16,7	58,5	40,8	29,4	106,3	41,8	7,2
<b>s<sub>M</sub>:</b>	1,81	3,26	1,04	2,68	1,47	3,23	1,51	2,02	1,23	3,73	3,54	1,75	10,91	5,74	1,41
<b>s<sub>i</sub>:</b>	1,72	1,72	1,88	2,44	1,18	2,83	1,65	1,33	1,24	2,45	1,46	1,81	3,61	2,25	0,66
<b>u<sub>M</sub>:</b>	0,84	1,38	0,44	1,38	0,63	1,31	0,75	0,87	0,49	1,54	1,61	0,74	5,43	2,95	1,3

Die durch „ - “ gekennzeichneten Plätze vertreten Messreihenmittelwerte, die nach einem statistischen Test als Ausreißer erkannt und entfernt wurden.

Die durchlaufende Nr. ist nicht mit der Laborcode-Nr. zu verwechseln. *Kursiv gedruckte Angaben* haben den Status von informativen Werten.

M: Arithmetisches Mittel der Messreihenmittelwerte

s<sub>M</sub>: Standardabweichung der Messreihenmittelwerte

s<sub>i</sub>: Arithmetisches Mittel der Messreihenstandardabweichungen unter Wiederholbedingungen

u<sub>M</sub>: Halbe Breite des Vertrauensbereichs (absolut bei einem Vertrauensgrad von 95%, ermittelt aus der Standardabweichung des Mittelwertes der Messreihenmittelwerte der beteiligten Laboratorien) ohne Berücksichtigung der aus der Inhomogenität der Probe resultierenden Beiträge.

## Analyseverfahren

### Verwendete Abkürzungen

DCarc-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Gleichstrombogen
DCP OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Gleichstromplasma
ET AAS	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung
F AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
F AES	Flammen-Atomemissionsspektrometrie
GD MS	Glimmentladungs-Massenspektrometrie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
K <sub>0</sub> -INAA	K <sub>0</sub> -Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
PAA	Photonenaktivierungsanalyse
UV/VIS	UV/VIS-Spektrometrie

Element	Lfd. Nr.	Analyseverfahren
Al	(1), (2), (24) .....	DCarc-OES
	9, 16, 21 .....	ET AAS
	3, 4 <sup>1)</sup> , 6 .....	F AAS
	7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, (23).....	ICP OES
	5, 18 .....	ICP-MS
	22 .....	K <sub>0</sub> -INAA
Ca	2, 23, (25) .....	DCarc-OES
	3, 10, 12, 13 <sup>2)</sup> , 15 <sup>1)</sup> , 16, 20, 21, 24 .....	F AAS
	1, 4, 5, 6, 8, 9, 14, 17, 18, 19, 22, (26) .....	ICP OES
	7.....	ICP-MS
	11 .....	PAA
Co	(6), 25.....	DCarc-OES
	3, 12, 13, 18, 20, 21, 23, (26 <sup>1)</sup> ).....	F AAS
	9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 19, 22, 24, (27).....	ICP OES
	2, 7.....	ICP-MS
	1.....	INAA
	4.....	K <sub>0</sub> -INAA
	8.....	NaDDTC-Extraktion; ICP OES
	5.....	PAA
Cr	12, 13, (22).....	DCarc-OES
	18.....	ET AAS
	(1 <sup>1)</sup> ), (3), 16, 19, 21, (23).....	F AAS
	(2), (5), 6, 7, 10, 11, 17, 20.....	ICP OES
	9, 14.....	ICP-MS
	4.....	INAA
	8.....	K <sub>0</sub> -INAA
	15.....	PAA
Cu	4, (24).....	DCarc-OES
	1, 3, 14, 15, 16 <sup>1)</sup> , 17, 18, 21.....	F AAS
	2, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 19, 20, 23, (25).....	ICP OES
	7, 10.....	ICP-MS
	22.....	NaDDTC-Extraktion; ICP OES

Element	Lfd. Nr.	Analysenverfahren
Fe	1, 18, 23.....	DCarc-OES
	2, 11 <sup>1)</sup> , 14, 21, 22, 25, 26 .....	F AAS
	3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 19, 20, 24 .....	ICP OES
	6, 12 .....	ICP-MS
	(27) .....	K <sub>0</sub> -INAA
	13 .....	NaDDTC-Extraktion; ICP OES
K	1 <sup>1)</sup> , 2 <sup>1)</sup> , 3 <sup>1)</sup> , 5, 6, 7 <sup>1)</sup> , 9, 10, 11 <sup>1)</sup> , 12, 13, 15, 16, 18 .....	F AAS
	4, 8 .....	F AES
	14, 17, (19) .....	ICP OES
Mg	(1), 2, 19 .....	DCarc-OES
	4, 9, 10, 12, 16 <sup>2)</sup> , 20, 23, 24, (25 <sup>1)</sup> ) .....	F AAS
	3, 6, 7, 8, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 21, 22.....	ICP OES
	5 .....	ICP-MS
Mn	1, 3, 18 .....	DCarc-OES
	8 <sup>1)</sup> , 11, 12, 17, 22, 23, 25, 27 .....	F AAS
	2, 5, 6, 7, 10, 15, 16, 19, 21, 24, 26 .....	ICP OES
	13 <sup>3)</sup> , 14.....	ICP-MS
	20 .....	K <sub>0</sub> -INAA
	9 .....	NaDDTC-Extraktion; ICP OES
4 .....	PAA	
Mo	(1), 4 .....	DCarc-OES
	19 .....	Extraktion (Xanthogenatkomplex); DCP OES
	2, 3, 7 <sup>1)</sup> , 14, 20, 22, 24, 25 .....	F AAS
	6, 8, 9, 10, 11, 15, 17, 18, 21, 23, 26, (27).....	ICP OES
	12 <sup>3)</sup> , 13 .....	ICP-MS
	5.....	K <sub>0</sub> -INAA
16 .....	PAA	
Na	(1 <sup>1)</sup> ), 2 <sup>1)</sup> , 3, 4, 7, 9 <sup>1)</sup> , 10, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 21 <sup>1)</sup> , 22 .....	F AAS
	11 <sup>4)</sup> , 18, 23.....	F AES
	5, 6, 8, (20) .....	ICP OES
	17 .....	ICP-MS
Ni	(1), 4, (27) .....	DCarc-OES
	24 .....	ET AAS
	2 <sup>1)</sup> , 6, 11, 12, 17, 20, 23, 25 .....	F AAS
	3, 5, 8, 9, 10, 14, 16, 18, 21, 22, (26) .....	ICP OES
	7 <sup>3)</sup> , 15 .....	ICP-MS
	13 .....	NaDDTC-Extraktion; ICP OES
19 .....	PAA	
Si	2, 14, (20) .....	DCarc-OES
	4 .....	Destillation; DCP OES
	1, 8, 9 .....	ET AAS
	15, 19 .....	F AAS
	6, 7, 12, 13, 17, (18) .....	ICP OES
	11 <sup>3)</sup> .....	ICP-MS
	3, 5, 10, 16 .....	Photometrie

Element	Lfd. Nr.	Analysenverfahren
Sn	13, 17, (18) .....	DCarc-OES
	4, 5, 10, 12, 14 .....	ET AAS
	15 .....	F AAS
	1, 3, 8, 9, 16, (19) .....	ICP OES
	2, 7, 11 .....	ICP-MS
	6 .....	K <sub>0</sub> -INAA
P	1 .....	GD MS
	3, 7 .....	ICP-MS
	4, 5, 6 .....	Photometrie
	2 .....	UV-VIS

<sup>1)</sup> Atomabsorptionsspektrometrie ohne Angabe der eingesetzten Atomisierungstechnik

<sup>2)</sup> Bestimmung mit AAS und (aufgeschlossener Rückstand) mit ICP-MS

<sup>3)</sup> Bestimmung mit ICP-MS und (aufgeschlossener Rückstand) mit ICP OES

<sup>4)</sup> Bestimmung mit F AES und (aufgeschlossener Rückstand) mit ICP-MS

In Klammern gesetzte laufende Nummern beziehen sich auf Werte, die nicht in die Berechnung des zertifizierten Wertes einbezogen wurden.

### Beteiligte Laboratorien

AB Sandvik Coromant, Stockholm, Schweden  
 Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin  
 Labor: Aktivierungsanalyse, Gasanalytik  
 Labor: Elementspurenanalytik, Spektralanalyse  
 Labor: Isotopenverdünnungs- und Kernbrennstoffanalyse  
 Labor: Metallanalytik  
 revierlabor, Chemische Laboratorien für Industrie und Umwelt GmbH, Essen  
 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Kempten  
 Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung, Eggenstein-Leopoldshafen  
 H.C. Starck GmbH & Co. KG, Werk Goslar, Goslar  
 H.C. Starck GmbH & Co. KG, Werk Laufenburg, Laufenburg  
 Johannes Gutenberg Universität, Institut für Kernchemie, Mainz  
 Institute Josef Stefan, Ljubljana, Slowenien  
 Kennametal Hertel Aktiengesellschaft, Mistelgau  
 Kennametal, Inc./ Technology Center, Latrobe, USA  
 Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
 Mitsubishi Materials Corporation, Omija, Saitama, Japan  
 Osram GmbH, München  
 Osram Sylvania, Towanda, USA  
 Plansee Aktiengesellschaft, Reutte, Österreich  
 Rheinmetall W & M GmbH, Unterlüß  
 Rogers Tools Works Inc., Rogers, USA  
 Sandvik Hard Materials, Coventry, U.K.  
 Thyssen Krupp Stahl AG, Duisburg  
 Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich  
 University of South Africa, University of Stellenbosch, Stellenbosch, Südafrika  
 Wolfram Bergbau- und Hütten GmbH, Hütte Bergla, Sankt Peter i. S., Österreich  
 Zhuzhou Cemented Carbide Works, Zhuzhou, P.R. China

## **Hinweise zur Handhabung und Probenvorbereitung**

Der Homogenitätstest des Materials wurde für die meisten Analyten mit 1g Teilprobenmenge je Bestimmung durchgeführt, bei der Chrombestimmung mit 0,3 g. Wird diese Teilprobenmenge bei der Analytik wesentlich unterschritten, so können merkliche Vergrößerungen der Ergebnisunsicherheit auftreten. Zur repräsentativen Entnahme einer für die Analyse benötigten Teilprobenmenge ist die das ZRM enthaltende Flasche mit der Hand ca. 2 min lang unter Schütteln in verschiedene Raumrichtungen zu halten. Jede Teilprobenmenge ist separat aus der Flasche nach Schütten zu entnehmen. Für die Bestimmung des Analyten Chrom muss bei der Probenvorbehandlung ein Schmelzaufschluss vor dem Nassaufschluss, bzw. eine direkte Feststoff-Methode verwendet werden, da es ansonsten zu Minderbefunden kommen kann. Die Zeitdauer, während der die Flaschen zur Probeentnahme geöffnet werden, sollten so gering wie möglich gehalten werden. Nach Gebrauch ist der eine Spezialdichtung enthaltene Deckel der Flasche fest zu verschließen.

## **Hinweise zur Lagerung**

Die Lagerung sollte in staubfreier und trockener Umgebung erfolgen.

## **Ende der Nutzungsdauer**

Bei sachgemäßer Handhabung und Lagerung endet die Nutzungsdauer 3 Jahre nach dem Erwerb des Materials. Damit ist nicht ausgeschlossen, dass die Werte der zertifizierten Parameter auch nach diesem Zeitraum weiterhin Gültigkeit haben.

## **Sicherheitshinweise**

### **1. Erste-Hilfe-Maßnahmen**

Bei Berührung mit der Haut mit Wasser und Seife abwaschen. Bei Augenkontakt die Augen bei geöffneten Lidern ausreichend lange mit Wasser spülen. Bei Verschlucken des Produktes Erbrechen auslösen und Arzt konsultieren.

### **2. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung**

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen: Zündquellen beseitigen. Staubentwicklung und Staubablagerung vermeiden. Für wirksame Absaugung sorgen.

Verfahren zur Reinigung/Aufnahme: Mechanisch aufnehmen; Staubbildung vermeiden. In gekennzeichnete, verschließbare Behälter füllen. TRGS 200/201 beachten.

### **3. Handhabung**

Staubentwicklung und Staubablagerung vermeiden. Ausreichende Lüftung, ggf. Absaugung, bei Handhabung und Umfüllen des Produktes.

### **4. Maßnahmen zur Brandbekämpfung**

Geeignete Löschmittel: trockener Sand, Metallbrandpulver

Aus Sicherheitsgründen ungeeignete Löschmittel: Wasser

Besondere Gefährdungen: Bei Brand Entstehung von Wolframtrioxid.

Schutzausrüstung bei Brandbekämpfung: Bei Brandbekämpfung Atemschutz mit unabhängiger Luftzufuhr erforderlich.

### **5. Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstungen**

Atemschutz: Filtergerät mit Filtertyp P nach DIN EN 143

Handschutz: Schutzhandschuhe

Augenschutz: Schutzbrille

## 6. Hinweise zur Entsorgung

Ungebrauchtes Material: Wenn möglich, Wiederverwertung zuführen. Hersteller ansprechen.

Oder: Kann unter Beachtung der örtlichen behördlichen Vorschriften auf geeigneter Deponie abgelagert werden.

### Hinweise auf Richtlinien

- "Bestimmung von Silicium in Wolframmetall und Wolframoxid" in: Analyse der Metalle, 1. Ergänzungsband zu den Bänden I Schiedsanalysen und II Betriebsanalysen, GDMB-Informationsgesellschaft Clausthal-Zellerfeld, 1993, S. 203-206.
- "Bestimmung von Molybdän in Wolframpulver" in: Analyse der Metalle, 2. Ergänzungsband zu den Bänden I Schiedsanalysen und II Betriebsanalysen, GDMB-Informationsgesellschaft Clausthal-Zellerfeld, 1993, S. 216-218.
- "Bestimmung von Phosphor in Wolframpulver", ebenda, S. 219-221.
- "Bestimmung von Silicium in Wolfram und Wolframoxid nach destillativer Abtrennung", ebenda, S. 222-228.
- "Plasmaemissionsspektrometrische Bestimmung von Verunreinigungen in Wolfram", ebenda, S. 232-235.

### Literaturangaben

- Ortner, H. M., Scherer, V.; "Spurenanalyse in Wolfram: Eisen, ein kritischer Vergleich standardisierter Analysenverfahren", in: Talanta 24 (1977) 215-225
- Ullmann, R., Ringer, H.; "Bestimmung von Spurenelementen in Wolfram mit sequentieller ICP-AES", in: Fresenius' Z. Anal. Chem. 323 (1986) 139-141
- Scherer, V., Hirschfeld, D.; "Multi-Element Trace Analysis of Tungsten", in: Mikrochim. Acta (1987) I, 261-268
- Caletka, R., Hausbeck, R., Krivan, V.; "Radiochemical Multielement Neutron Activation Analysis of Tungsten", in: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 120 (1988) 305-318
- Carre, M., Diaz de Rodriguez, O., Mermet, J.-M., Bridenne, M., Marot, Y.; "Line Selection and Determination of Trace Amounts of Elements in Tungsten by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", in: J. Anal. At. Spectrom. 6 (1991) 49-55
- Havezov, I., Iordanov, N., Ortner, H. M.; "Electrothermal AAS determination of bismuth, antimony and tin in high-purity tungsten oxide", in: Fresenius' J. Anal. Chem. 339 (1991) 871-873
- Wünsch, G., Seubert, A.; "Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatischer Spuren-Matrix-Trennung Teil 1. Auswahl und Optimierung des Trennschritts", in: Anal. Chim. Acta 254 (1991) 45-60
- Seubert, A., Wünsch, G.; "Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatischer Spuren-Matrix-Trennung Teil 2. Ionenchromatographische Ultraspurenanalyse", in: Anal. Chim. Acta 256 (1992) 331-348
- Wilhartitz, P., Dreer, S., Krismer, R., Bobleter, O.; "High Performance Ultra Trace Analysis in Molybdenum and Tungsten Accomplished by On-line Coupling of Ion Chromatography with Simultaneous ICP-AES", in: Mikroch. Acta 125 (1997) 45-52
- Yang Xiuhuan, Wei Jinfang, Liu Hongtao, Tang Baoying, Zhang Zhanxia; "Direct determination of trace elements in tungsten products using an inductively coupled plasma optical emission charge coupled device detector spectrometer", in: Spectrochimica Acta B53 (1998) 1405-1412

Berlin, den

BAM Berlin  
Abteilung I  
Analytische Chemie;  
Referenzmaterialien

BAM Berlin  
Fachgruppe I.1  
Anorganisch-chemische Analytik;  
Referenzmaterialien

Prof. Dr. A. Zschunke  
(Abteilungsleiter)

Dr. R. Matschat  
(Fachgruppenleiter)

Vertrieb durch die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung,  
Richard-Willstätter-Straße 11, D-12489 Berlin  
Telefon: (030) 8104 2061      Telefax: (030) 8104 1117      E-Mail: [sales.crm@bam.de](mailto:sales.crm@bam.de)



## Certified Reference Material

### BAM-S002 Tungsten Metal Powder

Please notice the safety guidelines (see page 6)

#### Certified Values

Element	Mass fraction in mg/kg	Uncertainty <sup>1)</sup> in mg/kg
Al	29.4	± 0.9
Ca	46	± 4 <sup>3)</sup>
Co	45	± 6 <sup>3)</sup>
Cr	47.0	± 1.4
Cu	28.4	± 2.9 <sup>2)</sup>
Fe	53	± 5 <sup>3)</sup>
K	40.0	± 1.8 <sup>3)</sup>
Mg	38.8	± 2.7 <sup>3)</sup>
Mn	16.7	± 1.9 <sup>2)</sup>
Mo	59	± 4 <sup>2)</sup>
Na	41	± 5 <sup>3)</sup>
Ni	29	± 4 <sup>2)</sup>
Si	106	± 10 <sup>3)</sup>
Sn	42	± 6 <sup>2)3)</sup>

#### Indicative Value

Element	Mass fraction in mg/kg	Uncertainty <sup>1)</sup> in mg/kg
P	7.2	± 1.3

<sup>1)</sup> Half width of the confidence interval (absolute, degree of reliability 95%, calculated by the standard deviation of the mean of the means of the series of measurements of the participating laboratories)

<sup>2)</sup> Half width of confidence interval as <sup>1)</sup>, expanded by the additional uncertainty contributions resulting from the homogeneity testing within the samples

<sup>3)</sup> Half width of confidence interval as <sup>1)</sup>, expanded by the additional uncertainty contributions resulting from the homogeneity testing between the samples.

#### Sample description

The samples are powders. They are bottled in glass bottles, 100g each.

Date of issue: December 2001

CERTIFICATE



## Means of the series of measurements for one analytical procedure in one laboratory (Laboratory means)

Mass fractions in mg/kg

Line No.	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Si	Sn	P
1	-	41.5	42.8	-	25.3	43.8	37.2	-	14.2	-	-	-	77.2	34.5	5
2	-	41.8	43.5	-	26.2	47.5	38.0	35.6	14.2	50	35.3	26.9	88.5	37.8	6.33
3	25	42	44.1	-	27.2	48.2	38.2	37	14.5	51.5	35.5	27	98.3	38.1	6.50
4	27.5	42.5	44.1	41.9	27.5	49.3	38.2	37	15.3	52.8	36.3	27.1	102	38.3	7.30
5	27.6	42.8	44.5	-	27.6	50.5	39.2	37.2	15.5	54.0	36.5	27.5	102.5	38.6	8.08
6	27.8	43.6	-	43.4	27.7	50.8	39.3	37.6	15.7	55.5	37.7	27.5	104.0	39	8.25
7	28.1	44.0	44.7	43.7	27.7	51.2	39.9	37.7	16.3	56.1	39.0	27.8	104.2	39.2	9.18
8	28.2	44.1	44.8	44.1	27.9	51.3	40	37.7	16.4	56.3	39.2	28.2	106.3	39.8	
9	28.7	44.5	44.8	46.2	27.9	51.3	40	37.8	16.4	56.8	39.6	28.4	107.7	40.1	
10	29.0	44.7	45.0	46.5	28.0	51.8	40.4	37.8	16.6	57.3	39.8	28.7	108.7	40.2	
11	29	44.8	45.0	46.5	28	52.1	40.6	37.8	16.7	57.8	40.7	28.9	109.2	40.7	
12	29.3	45.3	45.0	46.7	28.0	52.5	40.6	37.9	16.8	57.8	41.2	29.2	109.3	40.7	
13	29.5	45.5	45.1	47.0	28.2	53.5	40.8	38.5	16.8	57.9	41.3	29.2	110.4	42	
14	29.5	45.8	45.2	48.0	28.4	53.9	40.8	38.5	16.9	59.7	41.4	29.5	110.6	42.8	
15	29.9	46.0	45.6	48.3	28.5	54	41.3	38.7	16.9	59.8	41.6	29.6	112.3	48	
16	30.4	46.2	45.7	48.6	28.8	54.2	41.4	39	17.0	60.0	42.2	29.7	118.4	54.2	
17	30.5	46.3	45.7	48.8	28.9	54.3	42.3	39.2	17.0	60.2	42.6	29.7	119	56	
18	30.5	47.2	45.8	48.8	29	54.5	42.8	39.3	17.2	60.8	43.7	29.8	-	-	
19	31.1	47.5	45.8	49.1	29.5	54.6	-	40.2	17.2	61	43.8	30.5	125	-	
20	31.3	47.7	45.8	50.2	29.8	55.1	-	40.2	17.2	61.2	-	30.7	-	-	
21	31.8	47.7	45.8	52.3	30.7	55.7	-	40.3	17.3	61.3	44.7	30.9	-	-	
22	33.0	47.9	46	-	31.3	55.8	-	40.8	17.4	61.5	47.3	31.2	-	-	
23	-	48.5	46.1	-	31.7	55.8	-	43.0	17.5	61.8	48.2	31.6	-	-	
24	-	57.5	46.6	-	-	56.3	-	44.6	17.5	63.3	-	31.7	-	-	
25	-	-	47.8	-	-	57.2	-	-	17.5	63.8	-	34	-	-	
26	-	-	-	-	-	57.8	-	-	19.2	64.0	-	-	-	-	
27	-	-	-	-	-	-	-	-	19.3	-	-	-	-	-	
<b>M:</b>	29.4	45.6	45.2	47.0	28.4	52.8	40.0	38.8	16.7	58.5	40.8	29.4	106.3	41.8	7.2
<b>S<sub>M</sub>:</b>	1.81	3.26	1.04	2.68	1.47	3.23	1.51	2.02	1.23	3.73	3.54	1.75	10.91	5.74	1.41
<b>S<sub>i</sub>:</b>	1.72	1.72	1.88	2.44	1.18	2.83	1.65	1.33	1.24	2.45	1.46	1.81	3.61	2.25	0.66
<b>u<sub>M</sub>:</b>	0.84	1.38	0.44	1.38	0.63	1.31	0.75	0.87	0.49	1.54	1.61	0.74	5.43	2.95	1.3

The „ - “ indicates that an outlying value has been detected by a statistical test and was omitted.

The line number should not be mistaken for the laboratory code number. Values given in *italic type* are indicative values only.

M: Arithmetic mean of the laboratory means

S<sub>M</sub>: Standard deviation of the laboratory means

S<sub>i</sub>: Arithmetic mean of the intralaboratory standard deviations

u<sub>M</sub>: Uncertainty is given in the form of the half width of a 95% confidence interval calculated from standard deviation of the mean of the laboratory means, without taking into account the resulting contribution by inhomogeneity of the sample.

## Analytical Methods

### List of abbreviation

DCarc-OES	Direct current arc optical emission spectrometry
DCP OES	Direct current plasma optical emission spectrometry
ET AAS	Atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization
F AAS	Flame atomic absorption spectrometry
F AES	Flame atomic emission spectrometry
GD MS	Glow discharge mass spectrometry
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
K <sub>0</sub> -INAA	K <sub>0</sub> - Instrumental neutron activation analysis
NAA	Neutron activation analysis
PAA	Photon activation analysis
UV-VIS	UV-VIS spectrometry

Element	Line No.	Analytical Method
Al	(1), (2), (24) .....	DCarc-OES
	9, 16, 21 .....	ET AAS
	3, 4 <sup>1</sup> , 6 .....	F AAS
	7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, (23).....	ICP OES
	5, 18 .....	ICP-MS
	22 .....	K <sub>0</sub> -INAA
Ca	2, 23, (25) .....	DCarc-OES
	3, 10, 12, 13 <sup>2</sup> , 15 <sup>1</sup> , 16, 20, 21, 24 .....	F AAS
	1, 4, 5, 6, 8, 9, 14, 17, 18, 19, 22, (26) .....	ICP OES
	7 .....	ICP-MS
	11 .....	PAA
Co	(6), 25.....	DCarc-OES
	3, 12, 13, 18, 20, 21, 23, (26 <sup>1</sup> ).....	F AAS
	9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 19, 22, 24, (27).....	ICP OES
	2, 7.....	ICP-MS
	1.....	INAA
	4.....	K <sub>0</sub> -INAA
	8.....	NaDDTC-extraction; ICP OES
	5.....	PAA
Cr	12, 13, (22).....	DCarc-OES
	18.....	ET AAS
	(1 <sup>1</sup> ), (3), 16, 19, 21, (23).....	F AAS
	(2), (5), 6, 7, 10, 11, 17, 20.....	ICP OES
	9, 14.....	ICP-MS
	4.....	INAA
	8.....	K <sub>0</sub> -INAA
	15.....	PAA
Cu	4, (24).....	DCarc-OES
	1, 3, 14, 15, 16 <sup>1</sup> , 17, 18, 21.....	F AAS
	2, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 19, 20, 23, (25).....	ICP OES
	7, 10.....	ICP-MS
	22.....	NaDDTC-extraction; ICP OES

Element	Line No.	Analytical Method
Fe	1, 18, 23.....	DCarc-OES
	2, 11 <sup>1)</sup> , 14, 21, 22, 25, 26 .....	F AAS
	3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 19, 20, 24 .....	ICP OES
	6, 12 .....	ICP-MS
	(27) .....	K <sub>0</sub> -INAA
	13 .....	NaDDTC-extraction; ICP OES
K	1 <sup>1)</sup> , 2 <sup>1)</sup> , 3 <sup>1)</sup> , 5, 6, 7 <sup>1)</sup> , 9, 10, 11 <sup>1)</sup> , 12, 13, 15, 16, 18 .....	F AAS
	4, 8 .....	F AES
	14, 17, (19) .....	ICP OES
Mg	(1), 2, 19 .....	DCarc-OES
	4, 9, 10, 12, 16 <sup>2)</sup> , 20, 23, 24, (25 <sup>1)</sup> ).....	F AAS
	3, 6, 7, 8, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 21, 22.....	ICP OES
	5 .....	ICP-MS
Mn	1, 3, 18 .....	DCarc-OES
	8 <sup>1)</sup> , 11, 12, 17, 22, 23, 25, 27 .....	F AAS
	2, 5, 6, 7, 10, 15, 16, 19, 21, 24, 26 .....	ICP OES
	13 <sup>3)</sup> , 14.....	ICP-MS
	20 .....	K <sub>0</sub> -INAA
	9 .....	NaDDTC-extraction; ICP OES
4 .....	PAA	
Mo	(1), 4 .....	DCarc-OES
	19 .....	Extraction (xanthogenate complex); DCP OES
	2, 3, 7 <sup>1)</sup> , 14, 20, 22, 24, 25 .....	F AAS
	6, 8, 9, 10, 11, 15, 17, 18, 21, 23, 26, (27).....	ICP OES
	12 <sup>3)</sup> , 13 .....	ICP-MS
	5.....	K <sub>0</sub> -INAA
	16 .....	PAA
Na	(1 <sup>1)</sup> , 2 <sup>1)</sup> , 3, 4, 7, 9 <sup>1)</sup> , 10, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 21 <sup>1)</sup> , 22 .....	F AAS
	11 <sup>4)</sup> , 18, 23.....	F AES
	5, 6, 8, (20) .....	ICP OES
	17 .....	ICP-MS
Ni	(1), 4, (27) .....	DCarc-OES
	24 .....	ET AAS
	2 <sup>1)</sup> , 6, 11, 12, 17, 20, 23, 25 .....	F AAS
	3, 5, 8, 9, 10, 14, 16, 18, 21, 22, (26) .....	ICP OES
	7 <sup>3)</sup> , 15 .....	ICP-MS
	13 .....	NaDDTC-extraction; ICP OES
	19 .....	PAA
Si	2, 14, (20) .....	DCarc-OES
	4 .....	Distillation; DCP OES
	1, 8, 9 .....	ET AAS
	15, 19 .....	F AAS
	6, 7, 12, 13, 17, (18) .....	ICP OES
	11 <sup>3)</sup> .....	ICP-MS
	3, 5, 10, 16 .....	Photometry

Element	Line No.	Analytical Method
Sn	13, 17, (18) .....	DCarc-OES
	4, 5, 10, 12, 14 .....	ET AAS
	15 .....	F AAS
	1, 3, 8, 9, 16, (19) .....	ICP OES
	2, 7, 11 .....	ICP-MS
	6 .....	K <sub>0</sub> -INAA
P	1 .....	GD MS
	3, 7 .....	ICP-MS
	4, 5, 6 .....	Photometry
	2 .....	UV-VIS

<sup>1)</sup> Atomic absorption spectrometry without indication of the atomization technique

<sup>2)</sup> Determination with AAS and (decomposed residue of samples) with ICP-MS

<sup>3)</sup> Determination with ICP-MS and (decomposed residue of samples) with ICP OES

<sup>4)</sup> Determination with F AES and (decomposed residue of samples) with ICP-MS

Line numbers in parenthesis refer to values not used in the calculation of the certified value.

### Participating Laboratories

AB Sandvik Coromant, Stockholm (Sweden)

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (Germany)

Laboratory: Activation Analysis; Gas Analysis

Laboratory: Isotope Dilution and Nuclear Fuel Analysis

Laboratory: Metal Analysis

Laboratory: Trace Element Analysis; Spectral Analysis

revierlabor, Chemische Laboratorien für Industrie und Umwelt GmbH, Essen (Germany)

Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Kempten (Germany)

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung, Eggenstein-Leopoldshafen (Germany)

H.C. Starck GmbH & Co. KG, Werk Goslar, Goslar (Germany)

H.C. Starck GmbH & Co. KG, Werk Laufenburg, Laufenburg (Germany)

Johannes Gutenberg Universität, Institut für Kernchemie, Mainz (Germany)

Institute Josef Stefan, Ljubljana (Slovenia)

Kennametal Hertel Aktiengesellschaft, Mistelgau (Germany)

Kennametal, Inc./ Technology Center, Latrobe (U.S.A.)

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (Germany)

Mitsubishi Materials Corporation, Omija, Saitama (Japan)

Osram GmbH, München (Germany)

Osram Sylvania, Towanda (U.S.A.)

Plansee Aktiengesellschaft, Reutte (Austria)

Rheinmetall W & M GmbH, Unterlüß (Germany)

Rogers Tools Works Inc., Rogers (U.S.A.)

Sandvik Hard Materials, Coventry (United Kingdom)

Thyssen Krupp Stahl AG, Duisburg (Germany)

Treibacher Industrie AG, Althofen (Austria)

University of South Africa, University of Stellenbosch, Stellenbosch (South Africa)

Wolfram Bergbau- und Hütten GmbH, Hütte Bergla, Sankt Peter i. S. (Austria)

Zhuzhou Cemented Carbide Works, Zhuzhou (P.R. China)

## **Recommendations for Correct Sampling and Sample Preparation**

The homogeneity testing of this material was carried out for most of the analytes with 1 g sub-sample mass in each determination. For the determination of Cr 0.3 g sub-sample mass was taken. An increase of uncertainty intervals could be consequence if the masses used for analytical purpose are less than these values. To ensure a representative sub-sampling of the sample amount for the analysis the bottle containing the CRM should be shaken in different directions for about two minutes before taking the sample. Each sample has to be taken separately. The opening duration of the bottle should be as short as possible. The lid of the bottle containing a special sealing gasket should be locked tightly immediately after usage. Sample preparation for the determination of the analyte chromium has to be carried out by using fusion technique before dissolution process, or a direct solid sample method has to be used. Otherwise the determined contents could be too low.

## **Recommendations for Correct Storage**

The sample should be stored in a dust-free and dry environment.

## **Expiration of Certification**

Providing a correct handling and storage of the material this certification is valid within the specified uncertainty limits for three years from the date of purchase. Therewith is not excluded, that the certified parameters will remain valid after this period.

## **Safety Guidelines**

### **1. First aid measures**

In the event of contact with the skin, rinse off with water and soap. Contamination of the eyes must be treated by thorough irrigation with water, with the eyelids held open.

If product is swallowed induce vomiting and consult a physician.

### **2. Accidental release measures**

Precautionary measures regarding persons: Remove sources of ignition. Avoid formation and deposition of dust. Ensure effective ventilation.

Methods for cleaning up / taking up: Take up mechanically; avoid dust formation. Fill into labelled, sealable containers. Note German Technical Regulation on Dangerous Substances No 200/201.

### **3. Handling**

Avoid formation and deposition of dust. Ensure adequate ventilation and if necessary, exhaust ventilation when handling or transferring the product.

### **4. Fire-fighting measures**

Suitable extinguishing media: dry sand, special metal extinguishing powder

For reasons of security unsuitable extinguishing media: water

Special risk: In case of fire, tungsten trioxide is formed.

Special protective equipment when fighting fires: Firemen have to wear self-contained respirator apparatus.

### **5. Exposure restriction and personal protection**

Respiratory protection: Respirator mask with filter type P according to DIN EN 143

Hand protection: gauntlets

Eye protection: protective goggles

## 6. Disposal considerations

Unused material: reuse if possible. Address manufacturer.

Or: May be disposed of in approved special landfills provided local regulations are observed.

## Regulatory Information

- "Bestimmung von Silicium in Wolframmetall und Wolframoxid" in: Analyse der Metalle, 1<sup>st</sup> supplement of vol. I (Schiedsanalysen) and vol. II (Betriebsanalysen), GDMB-Informationsgesellschaft Clausthal-Zellerfeld, Germany, 1993, pp. 203-206.
- "Bestimmung von Molybdän in Wolframpulver", in: Analyse der Metalle, 2<sup>nd</sup> supplement of vol. I (Schiedsanalysen) and vol. II (Betriebsanalysen), GDMB-Informationsgesellschaft Clausthal-Zellerfeld, Germany, 1993, pp. 216-218.
- "Bestimmung von Phosphor in Wolframpulver", ib. pp. 219-221.
- "Bestimmung von Silicium in Wolfram und Wolframoxid nach destillativer Abtrennung", ib. pp. 222-228.
- "Plasmaemissionsspektrometrische Bestimmung von Verunreinigungen in Wolfram", ib. pp. 232-235.

## References

- Ortner, H. M., Scherer, V.; "Spurenanalyse in Wolfram: Eisen, ein kritischer Vergleich standardisierter Analysenverfahren", in: Talanta 24 (1977) 215-225
- Ullmann, R., Ringer, H.; "Bestimmung von Spurenelementen in Wolfram mit sequentieller ICP-AES", in: Fresenius' Z. Anal. Chem. 323 (1986) 139-141
- Scherer, V., Hirschfeld, D.; "Multi-Element Trace Analysis of Tungsten", in: Mikrochim. Acta (1987) I, 261-268
- Caletka, R., Hausbeck, R., Krivan, V.; "Radiochemical Multielement Neutron Activation Analysis of Tungsten", in: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 120 (1988) 305-318
- Carre, M., Diaz de Rodriguez, O., Mermet, J.-M., Bridenne, M., Marot, Y.; "Line Selection and Determination of Trace Amounts of Elements in Tungsten by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", in: J. Anal. At. Spectrom. 6 (1991) 49-55
- Havezov, I., Iordanov, N., Ortner, H. M.; "Electrothermal AAS determination of bismuth, antimony and tin in high-purity tungsten oxide", in: Fresenius' J. Anal. Chem. 339 (1991) 871-873
- Wünsch, G., Seubert, A.; "Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatischer Spuren-Matrix-Trennung Teil 1. Auswahl und Optimierung des Trennschritts", in: Anal. Chim. Acta 254 (1991) 45-60
- Seubert, A., Wünsch, G.; "Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatischer Spuren-Matrix-Trennung Teil 2. Ionenchromatographische Ultraspurenanalyse", in: Anal. Chim. Acta 256 (1992) 331-348
- Wilhartitz, P., Dreer, S., Krismer, R., Bobleter, O.; "High Performance Ultra Trace Analysis in Molybdenum and Tungsten Accomplished by On-line Coupling of Ion Chromatography with Simultaneous ICP-AES", in: Mikrochim. Acta 125 (1997) 45-52
- Yang Xiuhuan, Wei Jinfang, Liu Hongtao, Tang Baoying, Zhang Zhanxia; "Direct determination of trace elements in tungsten products using an inductively coupled plasma optical emission charge coupled device detector spectrometer", in: Spectrochim. Acta B53 (1998) 1405-1412

Berlin,

BAM Berlin  
Department I  
Analytical Chemistry;  
Reference Materials

BAM Berlin  
Division I.1  
Inorganic Chemical Analysis;  
Reference Materials

Prof. Dr. A. Zschunke  
(Head of Department)

Dr. R. Matschat  
(Head of Division)

Supply of samples of the reference material by  
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung  
Richard-Willstätter-Straße 11, D-12489 Berlin, Germany  
Phone: +49 (0)30 8104 2061      Fax: +49 (0)30 8104 1117      E-Mail: [sales.crm@bam.de](mailto:sales.crm@bam.de)