ausverkauft / out of stock

BERICHT

zur
Zertifizierung der Massenanteile von Platin, Palladium und Rhodium in einem gebrauchten Autoabgaskatalysator

Zertifiziertes Referenzmaterial

ERM®-EB504

September 2007

Koordinator: Dr. Sebastian Recknagel
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin
Tel.: 030/8104 1111
Fax.: 030/8104 1117

Arbeitsgruppe „Metallanalytik; Metallreferenzmaterialien“

ZUSAMMENFASSUNG

Der Bericht beschreibt die Probenpräparation, die Analyse und die Zertifizierung eines Autoabgaskatalysatormaterials mit der Bezeichnung ERM®-EB504.
Das zertifizierte Referenzmaterial ist vorgesehen für die chemische Analyse der Edelmetalle Pt, Pd und Rh als Material zu Entwicklung, Validierung sowie Kontrolle von Analysenverfahren. Es ist erhältlich in Form von Pulver mit einer Korngröße < 100 µm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

Element	**Massenanteil** in mg/kg	**Unsicherheit *** in mg/kg
Pt	1777	± 15
Pd	279	± 6
Rh	338	± 4

Details zur Herstellung des Referenzmaterials sowie zur Bestimmung der Homogenität und zu den analytischen Methoden sind in diesem Bericht beschrieben.
Die zertifizierten Werte basieren auf den Ergebnissen von 17 am Zertifizierungsringversuch beteiligten Laboratorien.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 5

1.1 Anwendungsbereich 5
1.2 Herstellung von Referenzmaterialien 5

2. Beteiligte Firmen/Laboratorien 5

3. Probenpräparation 6

3.1 Ausgangsmaterial 6
3.2 Referenzmaterial 7

4. Homogenitätsuntersuchungen 7

5. Stabilität 8

6. Zertifizierung 8

6.1 Verwendete Analysenverfahren 8
6.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren 8
6.3 Kalibrierung 9
6.4 Analysenergebnisse und statistische Auswertung 13

7. Hinweise für den Benutzer 19

8. Literatur 19

9. Information und Probenvertrieb 19

Anhang 20

Anhang 1: Homogenitätsuntersuchung, Ergebnisse der Driftkontrollmessungen 20
Anhang 2: Homogenitätsuntersuchung, Ergebnisse 21
Anhang 3: Mittelwerte der Standard-Abweichungen zur Berechnung von $s_{innerhalb}$ 23
Anhang 4: Standard-Abweichung der Mittelwerte zur Berechnung von $s_{zwischen}$ 24

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

Die Einhaltung international geltender Grenzwerte für Schadstoffemissionen aus Kraftfahrzeugen ist nur durch den Einsatz von Abgaskatalysatoren möglich, Diese bestehen normalerweise aus mit Edelmetallen belegten Hohlkörpern. Als Trägermaterialien werden verschiedenen Keramiken (Cordierit, SiC) verwendet, als aktive Metalle Platin, Palladium und Rhodium, wobei das Verhältnis der Edelmetalle je nach Hersteller und nach den Preisen der jeweiligen Edelmetalle variiert. Ausgehend von einem mittleren Edelmetallpreis von 20,- € je g Edelmetall und einem Metalleinsatz von ca. 5 g Edelmetall pro Katalysator errechnet sich ein Metallwert von ca. 100,- € je Katalysator. Diese Berechnungen zeigen, wie wichtig eine akkurate Analytik dieser Edelmetalle in Katalysatormaterialien ist. Ziel der Zertifizierung des hier beschriebenen Referenzmaterials war es, ein Material zu produzieren, in welchem die Massenanteile der Edelmetalle Pt, Pd und Rh mit möglichst kleiner Unsicherheit zertifiziert werden konnten. Das Material soll den in der Edelmetallanalytik tätigen Laboratorien ein Werkzeug sein zur Überprüfung und Validierung ihrer eingesetzten Analysenverfahren.

Ausgangsmaterial des ZRM ERM-EB504 waren ca. 100 kg gebrauchte Autoabgaskatalysatoren auf Cordierit-Basis mit gängigen Gehalten an Pt, Pd und Rh.

1.2 Herstellung von Referenzmaterialien

Die Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der potentiellen Kunden. Für neue Materialien werden nach einer Marktanalyse die gewünschten Massengehalte der einzelnen Elemente in der geplanten Probe in den beteiligten Gremien (European Committee for Standardisation (CEN), Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (GDMB) etc.) diskutiert und festgelegt. Die Herstellung der Referenzmaterialien für die Analyse von Edelmetallen erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Edelmetalle“ des Chemikerausschusses der GDMB.

Das Kandidatenmaterial wird entsprechend den Vorgaben bzgl. des Gehaltes der interessierenden Elemente ausgewählt und analysenfertig präpariert. Nach einem Homogenitätstest werden die Massenanteile der interessierenden Elemente in einem Zertifizierungsringversuch ermittelt. Für den Ringversuch werden normalerweise Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung zur Analyse der zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. So kann auf einen Qualifizierungsringversuch dann verzichtet werden, wenn die am Zertifizierungsringversuch beteiligten Laboratorien ihre Kompetenz z.B. durch Teilnahme an vorausgegangenen Ringversuchen oder durch eine Laborakkreditierung nachgewiesen haben. 11 der beteiligten Labors hatten im Vorfeld der Zertifizierung an der CCQM pilot study P63 (Platinum group elements in an automotive catalyst, Veranstalter: LGC) teilgenommen. Alle anderen Labors waren zumindest nach ISO 9001 zertifiziert.

Grundlage für die Zertifizierung sind die relevanten ISO-Guides [1-3], der „Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien“ [4] sowie die “Technical Guidelines for the Production and Acceptance of a European Reference Material” [5].
Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung des Referenzmaterials ERM®-EB504.

2. Beteiligte Firmen/Laboratorien

Bereitstellung des Materials:

- Duesmann & Hensel Recycling GmbH, Aschaffenburg

Materialpräparation:
- G + S Gesellschaft für Labortechnik und Probenaufbereitung mbH, Willich

Homogenitätstest:
- W.C. Heraeus, Hanau
- Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH, Willich
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Chemische Analysen zur Zertifizierung:
- Alex Stewart (Assayers) Ltd, Knowsley (Großbritannien)
- Alfred Knight Int. Ltd, St. Helens (Großbritannien)
- Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG, Pforzheim (Deutschland)
- AMI Doduco, Pforzheim (Deutschland)
- BASF, Carteret NJ (USA)
- Inspectorate International Ltd, Reno NV (USA)
- Inspectorate International Ltd, Witham (Großbritannien)
- Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie, Schwäbisch Gmünd (Deutschland)
- Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH, Willich (Deutschland)
- Ledoux & Company, Teanec NJ (USA)
- Nickelhütte Aue GmbH, Aue (Deutschland)
- Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg (Deutschland)
- Saxonia Edelmetalle GmbH, Halsbrücke (Deutschland)
- Umicore AG, Hanau (Deutschland)
- Umicore Precious Metals, Hoboken (Belgien)
- W.C. Heraeus, Hanau (Deutschland)
- Wieland Dental und Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim (Deutschland)

Statistische Auswertung:
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

3. Probenpräparation

3.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial dienten zerkleinerte, gebrauchte Autoabgaskatalysatoren. Das Material wurde bei 700°C ca. 12 Stunden geglüht. Eine Massendifferenz wurde dabei nicht festgestellt.

Die Zerkleinerung auf Analysenfeinheit erfolgte mit einer Siebkugelmühle (Kugeln aus gehärtetem Stahl). Nach dem Absieben einer Grobfraktion (>0,1 mm) wurde diese in einer Scheibenschwingmühle (Stahlmahlwerkzeuge) weiter auf <0,1 mm vermahlen, mit der Hauptmenge vereinigt und in einem Rhönradmischer ca. 5 bis 6 Stunden gemischt. Nach dem Mischen wurden aus der Gesamtmenge (ca. 100 kg) an 10 verschiedenen Stellen des Behälters je ca. 100 g Material entnommen und in zwei verschiedenen Labors je fünf Proben analysiert. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tab. 1: Voruntersuchung Homogenität (angegeben sind die Mittelwerte aus 2 (Labor 1) bzw. drei (Labor 2) Einwaagen)

Muster	Labor	Einwaage in g	Massenanteil Pt in mg/kg	Massenanteil Pd in mg/kg	Massenanteil Rh in mg/kg
1	1	12,5	1785	279	340
2	2	15	1770	276	340
3	1	12,5	1784	276	340
4	2	15	1767	276	339
5	1	12,5	1780	282	341
6	2	15	1774	277	340
7	1	12,5	1782	278	342
8	2	15	1754	275	338
9	1	12,5	1786	277	341
10	2	15	1761	276	340

Die Ergebnisse für Pd und Rh stimmen sehr gut überein, für Pt gibt es zwischen den beiden Labors eine geringe systematische Abweichung.

3.2 Referenzmaterial

Bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung wurde das Material (ca. 100 kg) auf 10 x 10 kg geteilt. Je 10 kg wurden danach auf 5 x 2 kg geteilt und diese wiederum auf 8 x 250 g. Insgesamt wurden 400 Braunglasflaschen gefüllt, in denen das Material verkauft wird.

4. Homogenitätsuntersuchungen

Homogenitätsuntersuchungen für das zu zertifizierende Material wurden mit Hilfe der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, Messbedingungen siehe Tab. 2) an 32 zufällig ausgewählten Flaschen (8 %) durchgeführt. Je Flasche wurden vier Teilproben à 6,5 g entnommen, die mit Hilfe einer 200 kN-Presse zu Presslingen mit einer Höhe von 5 mm und einem Durchmesser von 32 mm verpresst wurden (Presszeit: 10 s).

Tab. 2: Messbedingungen der RFA zur Homogenitätsuntersuchung

Blende	30 mm
Messzeiten:	
Rh	200 s
Pd	200 s
Pt	50 s
Linie:	
Rh	K_α (mit Filter)
Pd	K_α (mit Filter)
Pt	L_β

Als Driftkontrollprobe wurde ein willkürlich gewählter Pressling verwendet, der im Verlauf der Messungen insgesamt 10 mal analysiert wurde (Messergebnisse siehe Anhang 1). Die Einzelergebnisse der RFA-Messungen sind im Anhang 2 wiedergegeben.

Als Maß für die Inhomogenität innerhalb einer Flasche ($s_{innerhalb}$) wurde der Mittelwert der Standardabweichungen der vier Einzelwerte je Flasche verwendet (siehe Anhang 3).

Als Maß für die Inhomogenität zwischen den Flaschen ($s_{zwischen}$) wurden die Standardabweichungen der Mittelwerte, berechnet aus den vier Einzelwerten je Flasche verwendet (siehe Anhang 4).

Genaugenommen geben diese beiden Größen die Summe aus durch Inhomogenitäten der Probe bedingten Streuungen und verfahrensbedingten Streuungen wieder. Da zur Bestimmung der verfahrensbedingten Streuungen eine ideal homogene Probe benötigt würde, wurde auf die Ermittlung des verfahrensbedingten Beitrags zur Gesamtstreuung verzichtet. Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit wurde mit den gemessenen Größen gerechnet, ohne einen verfahrensbedingten Streuungsanteil abzuziehen, d.h. die inhomogenitätsbedingten Unsicherheitsbeiträge sind eher zu groß abgeschätzt.

Unter Berücksichtigung der Matrixzusammensetzung und der erfassten Fläche des Presslings wurde eine Einwaage von 5 g abgeschätzt, die bei der RFA-Messung erfasst wurde. Als Mindesteinwaage des zertifizierten Referenzmaterials für die Analyse werden deshalb 5 g angegeben.

5. Stabilität

Da bei dem zertifizierten Material (geglühtes Autoabgaskatalysator-Material auf Cordierit-Basis) keine Instabilitäten zu erwarten sind, wurde auf Stabilitätsuntersuchungen verzichtet, die Angabe eines Verfallsdatums ist unnötig.

6. Zertifizierung

An der chemischen Analyse der Proben beteiligten sich 19 Laboratorien, von 17 Laboratorien wurden die Ergebnisse in die Berechnung der zertifizierten Werte einbezogen. Zwei Laboratorien zogen ihre Ergebnisse aus technischen Gründen zurück. Jedes Labor erhielt eine willkürlich entnommene Flasche mit ca. 250 g Pulver. Vor der Einwaage musste das Material bei 105 °C für mind. 8 Stunden getrocknet werden.
In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Pt, Pd und Rh bestimmt, wobei pro Element jeweils 6 Einzelwerte aus getrennten Einwaagen ermittelt wurden.

6.1 Verwendete Analysenverfahren

Die Endbestimmung aller Analysen erfolgte mit einer Ausnahme in allen Laboratorien mit Hilfe der ICP OES (Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung). Ein Labor verwendete die Atomabsorptionsspektrometrie zur Endbestimmung. Größere Unterschiede gab es aber in der Probenvorbereitung, es wurden z.B. unterschiedliche Mengen eingewogen, die zum Teil unterhalb der später festgelegten Mindesteinwaage von 5 g lagen, und unterschiedliche Reagenzien zur dokimastischen Sammlung der Edelmetalle verwendet.

6.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren

Die von den Laboratorien eingesetzten Analysenverfahren (Einwaage, Probenvorbereitung), sind für die einzelnen Elemente in den Tabellen 3 bis 5 aufgelistet.
Die Tabellen 8 bis 10 zeigen die von den Labors berichteten Einzelwerte je Element sowie daraus berechnet die Mittelwerte und die Standardabweichung für jedes Labor sowie den

Gesamtmittelwert als Mittelwert der Labormittelwerte. Pooling der Einzelwerte war nach den Ergebnissen der statistischen Tests (Snedecor-F-Test und Bartlett-Test) nicht zulässig.

6.3 Kalibrierung

Bei allen Analysenverfahren, für die eine Kalibrierung notwendig ist, wurde ein Kalibrierverfahren mit Bezugslösungen eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen waren nur reine Metalle und Verbindungen mit exakt bekannter Stöchiometrie und Reinheit zulässig. In Ausnahmefällen wurden auch kommerziell erhältliche Standardlösungen, die zuvor gravimetrisch bzw. mit gravimetrisch erstellten Kalibrierlösungen überprüft wurden, als Arbeitsstandard akzeptiert.

Tabelle 3: Analysenverfahren für die Bestimmung von Platin

Methode	Labor-Nr.	Ein-waage	Methode (Abk.)	Bestimmungsmethode
I	16	4 g	Cu-Extraktion, Lösen in Königswasser	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Metall (4N)
I	15	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze	ICP OES mit Matrixanpassung (Cu)
I	14	5 g	Dokimastische Cu_2O-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Metall (4N) mit Matrixanpassung (Cu)
I	13	5 g	Dokimastische Blei-Schmelze, Auflösen des Pb-Regulus in Königswasser	ICP OES mit In als internem Standard
I	11	5 g	Dokimasie, Aufschluss mit $AgNO_3$	ICP OES mit internem Standard
I	10	2,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Pb-Schmelze	ICP OES
I	9	6 g	Dokimastische NiS-Schmelze, Auflösen des Regulus in HCl	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Reinmetall
A	17	2 g	Tellur-Sammelfällung nach Schmelzaufschluss	FAAS
I	18	35 g	3 Einwaagen Dokimasie, 3 Einwaagen lösen in H_2SO_4/HF	ICP OES mit internem Standard
I	20	5 g	Dokimastische Cu_2O-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Metall (99,95) mit Matrixanpassung (Cu)
I	8 (I)	2,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze	ICP OES mit Matrixanpassung, Kalibrierung mit gravimetrisch kontrollierten Standards
I	8 (II)	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze, Tellur-Sammelfällung	ICP OES mit Matrixanpassung, Kalibrierung mit gravimetrisch kontrollierten Standards
I	7 (I)	10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Metall und mit Matrixanpassung (Cu)
I	7 (II)	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze, Auflösen des NiS-Regulus in HCl	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Metall und mit Cu/Na-Puffer
I	5	12,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES, Kalibrierung mit Pt-Metall
I	4	2 g	Schmelzaufschluss	ICP OES
I	3	10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES, Kalibrierung mit Pt-Metall (4N) mit Matrixanpassung (Cu)
I	2	7,5 g – 10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pt-Metall (3N5) mit Matrixanpassung (Cu)
I	1		Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze	ICP OES

Tabelle 4: Analysenverfahren für die Bestimmung von Palladium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Ein-waage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
I	16	4 g	Cu-Extraktion, Lösen in Königswasser	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Pd-Metall (4N)
I	15	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze	ICP OES mit Matrixanpassung (Cu)
I	14	5 g	Dokimastische Cu_2O-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO3	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Pd-Metall (4N) mit Matrixanpassung (Cu)
I	13	5 g	Dokimastische Blei-Schmelze, Auflösen des Pb-Regulus in Königswasser	ICP OES mit In als internem Standard
I	11	5 g	Dokimasie, Aufschluss mit $AgNO_3$	ICP OES mit internem Standard
I	10	2,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Pb-Schmelze	ICP OES
I	9	6 g	Dokimastische NiS-Schmelze, Auflösen des Regulus in HCl	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pd-Reinmetall
A	17	2 g	Tellur-Sammelfällung nach Schmelzaufschluss	FAAS
I	18	35 g	3 Einwaagen Dokimasie, 3 Einwaagen lösen in H_2SO_4/HF	ICP OES mit internem Standard
I	20	5 g	Dokimastische Cu_2O-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO3	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Pd-Metall (99,95) mit Matrixanpassung (Cu)
I	8 (I)	2,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze	ICP OES mit Matrixanpassung, Kalibrierung mit gravimetrisch kontrollierten Standards
I	8 (II)	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze, Tellur-Sammelfällung	ICP OES mit Matrixanpassung, Kalibrierung mit gravimetrisch kontrollierten Standards
I	7 (I)	10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pd-Metall und mit Matrixanpassung (Cu)
I	7 (II)	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze, Auflösen des NiS-Regulus in HCl	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Pd-Metall und mit Cu/Na-Puffer
I	5	12,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES, Kalibrierung mit Pd-Metall
I	4	2 g	Schmelzaufschluss	ICP OES
I	3	10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES, Kalibrierung mit Pd-Metall (4N) mit Matrixanpassung (Cu)
I	1		Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze	ICP OES

Tabelle 5: Analysenverfahren für die Bestimmung von Rhodium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Ein-waage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
I	16	4 g	Cu-Extraktion, Lösen in Königswasser	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Rh-Standardlösung
I	15	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze	ICP OES mit Matrixanpassung (Cu)
I	14	5 g	Dokimastische Cu_2O-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Rh-Standardlösung (aus $RhCl_3$) mit Matrixanpassung (Cu)
I	13	5 g	Dokimastische Blei-Schmelze, Auflösen des Pb-Regulus in Königswasser	ICP OES mit In als internem Standard
I	11	5 g	Dokimasie, Aufschluss mit $AgNO_3$	ICP OES mit internem Standard
I	10	2,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Pb-Schmelze	ICP OES
I	9	6 g	Dokimastische NiS-Schmelze, Auflösen des Regulus in HCl	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Rh-Standardlösung
A	17	2 g	Tellur-Sammelfällung nach Schmelzaufschluss	FAAS
I	18	35 g	3 Einwaagen Dokimasie, 3 Einwaagen lösen in H_2SO_4/HF	ICP OES mit internem Standard
I	20	5 g	Dokimastische Cu_2O-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Y als internem Standard, Kalibrierung mit Rh-Metall (99,8) mit Matrixanpassung (Cu)
I	8 (I)	2,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze	ICP OES mit Matrixanpassung, Kalibrierung mit gravimetrisch kontrollierten Standards
I	8 (II)	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze, Tellur-Sammelfällung	ICP OES mit Matrixanpassung, Kalibrierung mit gravimetrisch kontrollierten Standards
I	7 (I)	10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen des Cu-Regulus in HCl/HNO_3	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Rh-Stammlsg. (grav. geprüft) und mit Matrixanpassung (Cu)
I	7 (II)	5 g	Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze, Auflösen des NiS-Regulus in HCl	ICP OES mit Sc als internem Standard, Kalibrierung mit Rh-Stammlsg. (grav. geprüft) und mit Cu/Na-Puffer
I	5	12,5 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES, Kalibrierung mit Rh-Stammlsg. (grav. geprüft)
I	4	2 g	Schmelzaufschluss	ICP OES
I	3	10 g	Sammeln der Edelmetalle in der Cu-Schmelze, Auflösen in Königswasser	ICP OES, Kalibrierung mit Rh-Lösung mit Matrixanpassung (Cu)
I	1		Sammeln der Edelmetalle in der NiS-Schmelze	ICP OES

6.4 Analysenergebnisse und statistische Auswertung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen 8 bis 10 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten (EW) der Laboratorien die jeweiligen Mittelwerte (MW) sowie die dazugehörigen Standardabweichungen (s) und die mittlere Standardabweichung aller Laboratorien ($\bar{s}$).
Zusätzlich sind in entsprechenden Diagrammen die Messreihen-Mittelwerte sowie die einfachen Standardabweichungen der Einzelwerte graphisch dargestellt.

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms SoftCRM 1.2.2. [6]. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Platin:

Anzahl der Datensätze	20
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	Labor 10
Dixon (a = 0,01)	Labor 10
Nalimov (a = 0,05)	Labor 10
Nalimov (a = 0,01)	Labor 10
Grubbs (a = 0,05)	Labor 10
Grubbs (a = 0,01)	Labor 10
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	nicht normal verteilt
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal verteilt

Der detektierte Ausreißer (Lab. 10) wurde entfernt. Erneute Auswertung ohne diesen Wert ergab folgende Ergebnisse:

Anzahl der Datensätze	19
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	Labor 7(2), Labor 11
Nalimov (a = 0,01)	Labor 11
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal verteilt
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal verteilt

Die detektierten Ausreißer (Lab. 7(2) ind 11) wurden nicht entfernt.

Palladium:

Anzahl der Datensätze	18
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	Labor 4
Nalimov (a = 0,01)	Labor 4
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal verteilt
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal verteilt

Der detektierte Ausreißer (Lab. 4) wurde nicht entfernt.

Rhodium:

Anzahl der Datensätze	18
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	Labor 18
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal verteilt
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal verteilt

Der detektierte Ausreißer (Lab. 18) wurde nicht entfernt.

Die erhaltenen Analysendaten sowie die verwendeten Analyseverfahren mit möglichen Fehlerquellen und die erreichbare Präzision wurden auf einer Arbeitssitzung des Arbeitsausschusses „Edelmetalle“ des Chemikerausschusses der GDMB abschließend diskutiert und für die Zertifizierung akzeptiert.

Die zertifizierten Werte sind in Tabelle 7 dargestellt. Es handelt sich dabei um die gemittelten Werte der Labormittelwerte.

Die Unsicherheit der zertifizierten Werte wurde berechnet aus den Streuungsanteilen des Zertifizierungsringversuchs sowie den Inhomogenitätsanteilen innerhalb einer Flasche und zwischen den Flaschen nach folgender Gleichung:

$$s_{gesamt} = \sqrt{\frac{s^2_{Ringversuch}}{n} + s^2_{zwischen} + s^2_{innerhalb}}$$

mit

$\frac{s^2_{Ringversuch}}{n}$: Streuungsbeitrag durch den Zertifizierungsringversuch

n : Anzahl der zur Berechnung der zertifizierten Werte berücksichtigten Datensätze

$s^2_{zwischen}$: Streuung zwischen den Flaschen

$s^2_{innerhalb}$: Streuung innerhalb der Flaschen

Die erweiterten Unsicherheiten der zertifizierten Werte ergeben sich dann nach

$$U = 2 \cdot s_{gesamt} = 2 \cdot \sqrt{\frac{s^2_{Ringversuch}}{n} + s^2_{zwischen} + s^2_{innerhalb}}$$

Tabelle 6: Berechnung der Unsicherheit

	Platin	**Palladium**	**Rhodium**
MW	1777 mg/kg	279 mg/kg	338 mg/kg
n	19	18	18
$s_{Ringversuch}$	10,8 mg/kg	3,8 mg/kg	4,8 mg/kg
$s_{zwischen}$	4,4 mg/kg	1,8 mg/kg	1,0 mg/kg
$s_{innerhalb}$	5,1 mg/kg	1,9 mg/kg	1,8 mg/kg
s_{gesamt}	7,2 mg/kg	2,8 mg/kg	1,9 mg/kg

Somit ergeben sich die in Tabelle 7 angegebenen zertifizierten Massenanteile und deren Unsicherheiten.

Tabelle 7: Zertifizierte Werte des ZRM ERM®-EB504

Element	**Massenanteil** in mg/kg	**Unsicherheit *** in mg/kg
Pt	1777	± 15
Pd	279	± 6
Rh	338	± 4

Lab./Meth.	10/I	7/I(2)	20/I	7/I(1)	3/I	9/I	15/I(R)	8/I-NiS	4/I	2/I	14/I	8/I-Cu	1/I	7/I	5/I	17/A	16/I	13/I	18/I	11/I		Ges.
EW [µg/g]	1724	1758	1774	1779	1770	1774	1770,3	1778	1765	1749	1772	1782	1778	1788	1782	1787	1788	1781	1781	1785		N
	1726	1758	1755	1766	1767	1770	1762,1	1772	1770	1786	1768	1783	1775	1778	1785	1781	1786	1791	1791	1800		19
	1722	1756	1763	1754	1767	1768	1764	1776	1781	1781	1777	1765	1776	1768	1789	1791	1784	1794	1800	1796		
	1726	1756	1768	1768	1769	1765	1765,8	1767	1766	1747	1776	1773	(1722)	1783	1782	1786	1780	1785	1785	1818		
	1725	1753	1774	1767	1764	1770	1774,4	1770	1777	1774	1776	1770	1786	1781	1780	1784	1781	1792	1792	1814		
	1730	1758	1766	1770	1770	1770	1781,3	1758	1771	1801	1776	1787	(1721)		1784	1783	1793	1791	1791	1802		
MW [µg/g]	**1725,5**	**1756,5**	**1766,7**	**1767,3**	**1767,8**	**1769,5**	**1769,7**	**1770,2**	**1771,7**	**1773,0**	**1774,2**	**1776,7**	**1778,8**	**1779,6**	**1783,7**	**1785,3**	**1785,3**	**1789,0**	**1790,0**	**1802,5**		**1776,70**
s[µg/g]	2,665	1,975	7,202	8,042	2,317	2,950	7,245	7,167	6,250	21,307	3,488	8,595	4,992	7,436	3,141	3,502	4,803	4,940	6,512	12,062		10,721
$\bar{s}$ [µg/g]																						6,522
s_{rel}	0,002	0,001	0,004	0,005	0,001	0,002	0,004	0,004	0,004	0,012	0,002	0,005	0,003	0,004	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,007		0,006
	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7	1776,7		
	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0	1766,0		
	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4	1787,4		

Grubbs 95%

Cu-Sammlung Pb-Sammlung I: ICP-OES

NiS-Sammlung Säure/Schmelzaufschluss Te-Sammelfällung

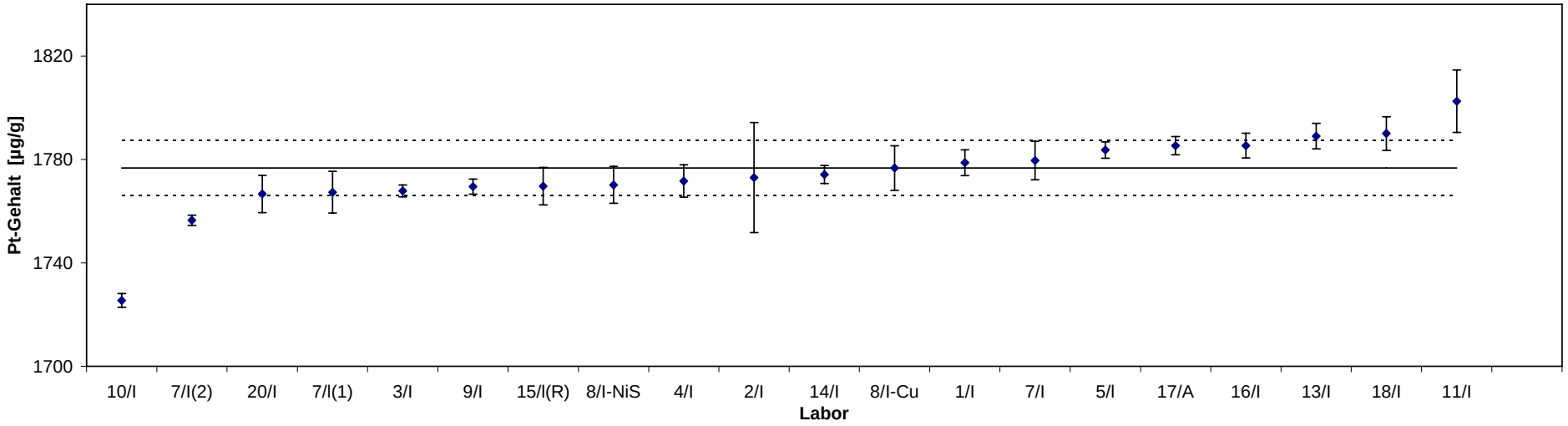

Tabelle 8: Ringversuchsergebnisse der Platin-Bestimmung

Lab./Meth.	4/I	10/I	7/I(2)	7/I(1)	15/I	14/I	3/I	9/I	1/I	8/I-NiS	17/A	5/I	11/I	8/I-Cu	16/I	20/I	13/I	18/I		Ges.
EW [µg/g]	271,0	275,0	271,4	275,7	275,9	279,8	278,4	279,5	281,0	280,8	278,0	282,3	281,5	270,6	283,3	282,5	283,0	283		N
	271,0	277,0	274,4	274,0	276,2	279,8	276,9	277,4	278,0	277,9	280,0	279,1	281,5	281,8	281,7	280,2	282,4	285		18
	269,0	275,0	276,9	276,2	276,9	279,3	278,3	278,5	281,0	280,2	281,0	277,9	281,0	286,9	281,3	279,8	283,1	288		
	274,0	275,0	275,0	276,0	277,6	276,5	277,9	278,5	277,0	279,8	283,0	282,4	280,6	286,2	280,3	283,6	282,3	286		
	268,0	273,0	274,3	276,0	272,2	276,5	279,7	279,0	283,0	282,3	279,0	281,3	279,5	286,4	284,3	284,2	283,9	288		
	267,0	275,0	279,9	276,0	276,0	276,8	278,0	277,4	277,0	279,2	282,0	280,6	284,2	278,0	282,7	283,9	282,4	285		
MW [µg/g]	**270,0**	**275,0**	**275,3**	**275,7**	**275,8**	**278,1**	**278,2**	**278,4**	**279,5**	**280,0**	**280,5**	**280,6**	**281,4**	**281,7**	**282,3**	**282,4**	**282,9**	**285,8**		**279,08**
s[µg/g]	2,530	1,265	2,858	0,824	1,877	1,675	0,908	0,847	2,510	1,487	1,871	1,798	1,566	6,423	1,450	1,925	0,616	1,941		3,726
$\bar{s}$ [µg/g]																				1,909
s_{rel}	0,009	0,005	0,010	0,003	0,007	0,006	0,003	0,003	0,009	0,005	0,007	0,006	0,006	0,023	0,005	0,007	0,002	0,007		0,013
	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1	279,1		
	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4	275,4		
	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8	282,8		

Grubbs 90%

Cu-Sammlung Pb-Sammlung I: ICP-OES

NiS-Sammlung Säure/Schmelzaufschluss Te-Sammelfällung

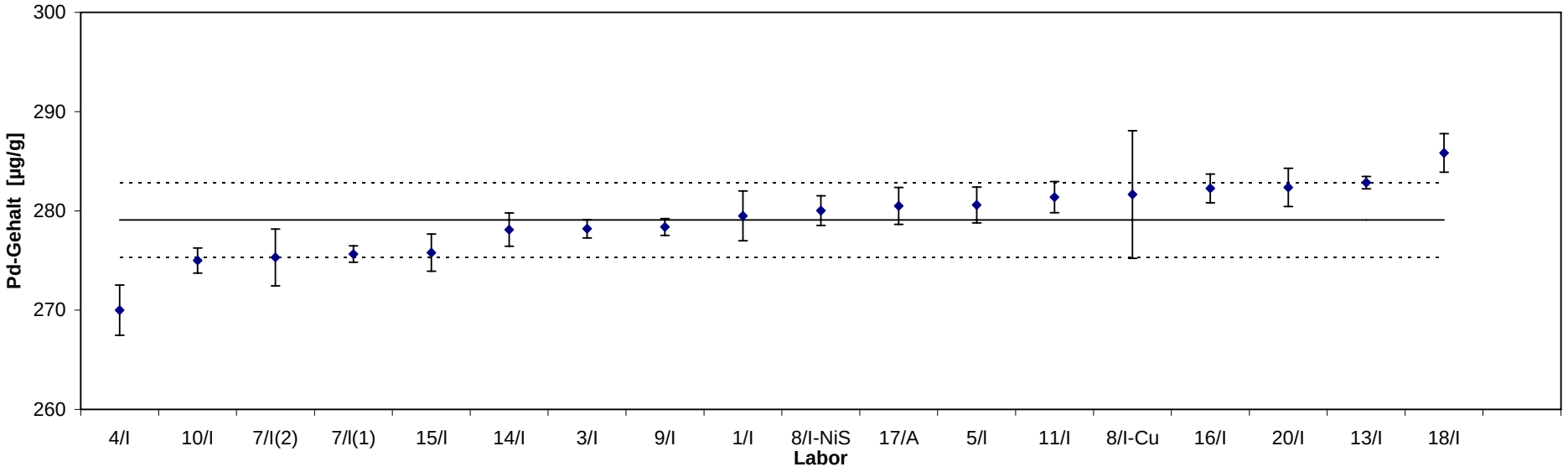

Tabelle 9: Ringversuchsergebnisse der Palladium-Bestimmung

Lab./Meth.	10/I	9/I	14/I	11/I	17/A	7/I(2)	16/I	1/I	3/I	20/I	7/I(1)	8/I-Cu	5/I	15/I	8/I-NiS	4/I	13/I	18/I		Ges.
EW [µg/g]	329	333,2	332,8	331,4	333,0	334,1	336,3	338	336,6	340,2	338,2	339,1	338,4	338,7	344,1	339,0	349,9	349		N
	331	332,8	332,8	332,7	333,0	331,4	336,7	337	336,6	338,2	339,0	337,3	340,3	340,5	337,4	344,0	347,9	351		18
	331	328,0	332,0	336,7	336,0	338,1	335,7	339	337,5	334,3	336,3	339,6	339,2	340,6	345,9	342,0	346,6	351		
	327	333,4	338,3	333,7	335,0	339,0	335,7	333	337,6	337,3	338,9	342,6	340,5	340,8	340,2	346,0	343,8	345		
	330	330,8	332,8	336,8	336,0	336,9	337,0	339	337,2	336,4	339,0	340,4	341,1	342,0	337,0	344,0	347,5	349		
	330	327,8	332,8	334,0	336,0	330,4	338,3	334	337,2	337,4	339,0	340,1	341,8	339,8	343,0	344,0	340,2	341		
MW [µg/g]	**329,7**	**331,0**	**333,6**	**334,2**	**334,8**	**335,0**	**336,6**	**336,7**	**337,1**	**337,3**	**338,4**	**339,9**	**340,2**	**340,4**	**341,3**	**343,2**	**346,0**	**347,7**		**337,94**
s[µg/g]	1,506	2,574	2,333	2,163	1,472	3,582	0,977	2,582	0,431	1,951	1,075	1,735	1,242	1,097	3,655	2,401	3,461	3,933		4,759
$\bar{s}$ [µg/g]																				2,121
s_{rel}	0,005	0,008	0,007	0,006	0,004	0,011	0,003	0,008	0,001	0,006	0,003	0,005	0,004	0,003	0,011	0,007	0,010	0,011		0,014
	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9	337,9		
	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2	333,2		
	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7	342,7		

Cu-Sammlung Pb-Sammlung I: ICP-OES

NiS-Sammlung Säure/Schmelzaufschluss Te-Sammelfällung

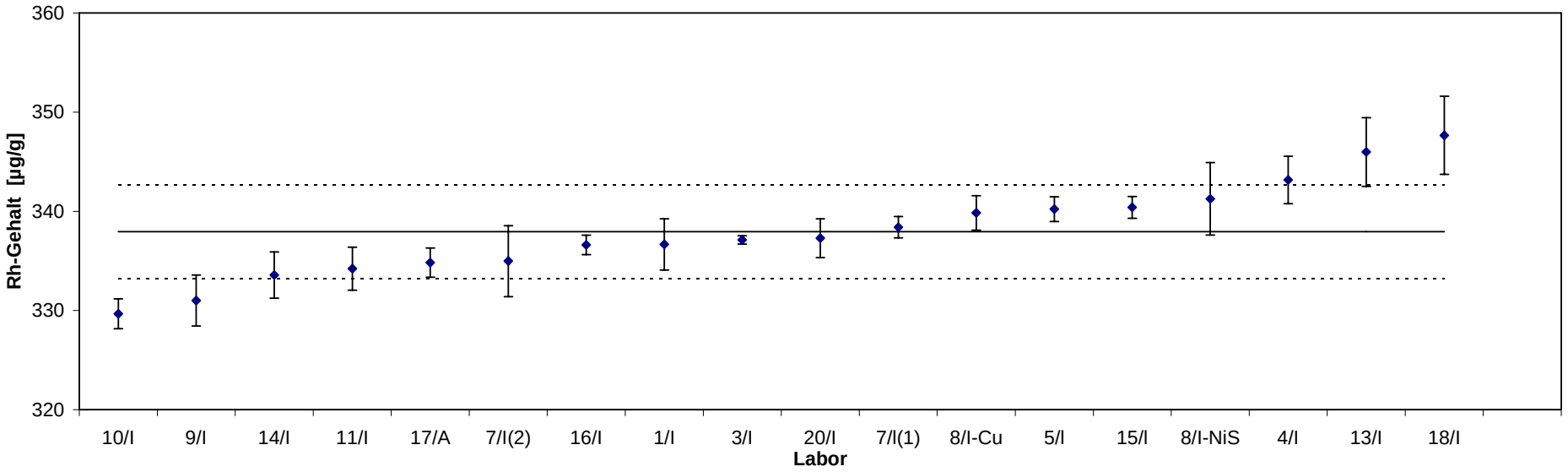

Tabelle 10: Ringversuchsergebnisse der Rhodium-Bestimmung

7. Hinweise für den Benutzer

Das zertifizierte Referenzmaterial ERM®-EB504 ist gedacht zur Methodenentwicklung, Validierung und Analysenkontrolle bei der Bestimmung der Edelmetalle Pt, Pd und Rh in Autoabgaskatalysatormaterial oder Material ähnlicher Zusammensetzung.
Vor der Analyse ist das Material für ca. 8 h bei 105 °C zu trocknen. Die Mindesteinwaage beträgt 5 g.
Das Material ist stabil und muss in einer sauberen und trockenen Atmosphäre gelagert werden.

8. Literatur

[1] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials, 1981

[2] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, 2000

[3] ISO Guide 35, Reference materials - General and statistical principles for certification. Third edition, 2006

[4] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien, 2006

[5] Technical Guidelines for the Production and Acceptance of a European Reference Material (www.erm-crm.org)

[6] Bonas G, Zervou M, Papaeoannou T, Lees M: Accred Qual Assur (2003) 8:101-107

9. Information und Probenvertrieb

Information und Probenvertrieb erfolgen durch die

Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM)
Fachgruppe I.1: Anorganisch-chemische Analytik, Referenzmaterialien
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin
Telefon +49 (0)30 - 8104 2061 oder 1119
Fax: +49 (0)30 - 8104 1117
E-Mail: sales.crm@bam.de

Jede Probe wird zusammen mit einem Zertifikat verschickt, in dem die zertifizierten Gehalte, deren Unsicherheiten, die Mittelwerte der akzeptierten Datensätze, mittlere sowie Laborstandardabweichungen, die verwendeten analytischen Verfahren und die an der Zertifizierung beteiligten Laboratorien angegeben sind.
Auskünfte und Beratung zu zertifizierten Referenzmaterialien können unter (030) 8104 1111 eingeholt werden.

Anhang

Anhang 1: Homogenitätsuntersuchung, Ergebnisse der Driftkontrollmessungen

Flaschen-Nr.		**Rh** (%)	**Pd** (%)	**Pt** (%)
16	DRIFT	0,03405	0,04305	0,18199
45	DRIFT	0,03407	0,04285	0,18185
64	DRIFT	0,03403	0,04286	0,18226
77	DRIFT	0,03385	0,04286	0,18157
90	DRIFT	0,03375	0,04257	0,18167
103	DRIFT	0,03375	0,04266	0,18208
116	DRIFT	0,03396	0,04264	0,18176
129	DRIFT	0,03397	0,0425	0,1821
142	DRIFT	0,03383	0,04252	0,18194
151	DRIFT	0,0338	0,04258	0,18192
	MW	0,03391	0,04271	0,18191
	s	0,00012	0,00018	0,00021
	s_{rel}	0,37	0,43	0,12
	ZSF* %	0,2	0,2	0,1

*zählstatistischer Fehler der Analysenmethode RFA

Anhang 2: Homogenitätsuntersuchung, Ergebnisse

(Einzelwerte sowie Mittelwerte und Std.-Abwn. jeder Flasche)

		Rh (%)		**Pd** (%)		**Pt** (%)	
	ERM504P1X1	0,033906		0,042709		0,181914	
7	ERM504P1X2	0,03387	0,033849	0,04261	0,04259475	0,18154	0,1815385
17	ERM504P1X3	0,03386	6,25353E-05	0,0425	8,8451E-05	0,1817	0,00039033
18	ERM504P1X4	0,03376		0,04256		0,181	
19	ERM504P2X1	0,03387		0,04263		0,18162	
20	ERM504P2X2	0,03396	0,0338975	0,04259	0,042765	0,18136	0,18173
21	ERM504P2X3	0,03384	5,31507E-05	0,04295	0,00018138	0,18171	0,00036487
22	ERM504P2X4	0,03392		0,04289		0,18223	
23	ERM504P3X1	0,03392		0,04282		0,18177	
24	ERM504P3X2	0,03389	0,0339325	0,04285	0,0427425	0,18148	0,1818525
25	ERM504P3X3	0,03395	3,5E-05	0,04259	0,00011815	0,18229	0,0003353
26	ERM504P3X4	0,03397		0,04271		0,18187	
27	ERM504P4X1	0,03386		0,04275		0,18141	
28	ERM504P4X2	0,03389	0,03389	0,04251	0,0426525	0,1818	0,18189
29	ERM504P4X3	0,03386	4,24264E-05	0,04253	0,00015586	0,18163	0,00057591
30	ERM504P4X4	0,03395		0,04282		0,18272	
31	ERM504P5X1	0,03404		0,04265		0,18217	
32	ERM504P5X2	0,03404	0,0339925	0,04282	0,04277	0,1825	0,182015
33	ERM504P5X3	0,03406	0,000108743	0,04286	9,2014E-05	0,18227	0,00061245
34	ERM504P5X4	0,03383		0,04275		0,18112	
35	ERM504P6X1	0,03411		0,04288		0,18208	
36	ERM504P6X2	0,03396	0,03401	0,04284	0,04291	0,18176	0,181955
37	ERM504P6X3	0,03391	9,12871E-05	0,04285	0,00010801	0,18198	0,00013699
38	ERM504P6X4	0,03406		0,04307		0,182	
39	ERM504P7X1	0,03395		0,04277		0,18264	
40	ERM504P7X2	0,03412	0,03392	0,0426	0,0426925	0,18356	0,1825475
41	ERM504P7X3	0,03369	0,000176824	0,04249	0,00018518	0,18185	0,00074973
42	ERM504P7X4	0,03392		0,04291		0,18214	
43	ERM504P8X1	0,03398		0,04248		0,1822	
44	ERM504P8X2	0,03427	0,03407	0,04319	0,04274	0,18281	0,18229
46	ERM504P8X3	0,03407	0,000141657	0,04262	0,00031059	0,18182	0,00040866
47	ERM504P8X4	0,03396		0,04267		0,18233	
48	ERM504P9X1	0,03394		0,04263		0,18124	
49	ERM504P9X2	0,03375	0,0337825	0,04289	0,0426825	0,18165	0,18127
50	ERM504P9X3	0,03382	0,00013376	0,04282	0,00022381	0,18143	0,00037903
51	ERM504P9X4	0,03362		0,04239		0,18076	
52	ERM504P10X1	0,03402		0,0428		0,18182	
53	ERM504P10X2	0,03375	0,03387	0,04253	0,0426325	0,18071	0,1810925
54	ERM504P10X3	0,03373	0,000151217	0,04246	0,00016317	0,1806	0,00055972
55	ERM504P10X4	0,03398		0,04274		0,18124	
56	ERM504P11X1	0,0341		0,04282		0,18269	
57	ERM504P11X2	0,03397	0,034075	0,04262	0,042765	0,18216	0,1823575
58	ERM504P11X3	0,03425	0,000130767	0,04294	0,00014364	0,18269	0,00039945
59	ERM504P11X4	0,03398		0,04268		0,18189	
60	ERM504P12X1	0,03402		0,04256		0,18218	
61	ERM504P12X2	0,03385	0,033945	0,04275	0,0426725	0,18178	0,1818
62	ERM504P12X3	0,03387	9,88264E-05	0,04282	0,00013301	0,18172	0,00027665
63	ERM504P12X4	0,03404		0,04256		0,18152	
65	ERM504P13X1	0,03371		0,04245		0,18074	
66	ERM504P13X2	0,03392	0,033855	0,0426	0,04252	0,18201	0,1816475
67	ERM504P13X3	0,03384	0,000107238	0,04239	0,00011916	0,18148	0,00070491
68	ERM504P13X4	0,03395		0,04264		0,18236	
69	ERM504P14X1	0,03404		0,04262		0,18221	
70	ERM504P14X2	0,03392	0,03393	0,04284	0,0425325	0,18209	0,1819725
71	ERM504P14X3	0,0339	7,74597E-05	0,04224	0,00025708	0,18153	0,00030203
72	ERM504P14X4	0,03386		0,04243		0,18206	
73	ERM504P15X1	0,03393		0,04246		0,18117	
74	ERM504P15X2	0,03406	0,0339875	0,04294	0,0426725	0,18265	0,18222
75	ERM504P15X3	0,03393	6,75154E-05	0,04264	0,00019856	0,18276	0,00072696
76	ERM504P15X4	0,03403		0,04265		0,1823	
78	ERM504P16X1	0,03378		0,04234		0,18115	
79	ERM504P16X2	0,03373	0,0339	0,04235	0,0425525	0,18172	0,181925
80	ERM504P16X3	0,03413	0,000182392	0,04279	0,00024088	0,18274	0,00066686
81	ERM504P16X4	0,03396		0,04273		0,18209	

82	ERM504P17X1	0,03396		0,04283		0,18199	
83	ERM504P17X2	0,03393	0,0339375	0,04257	0,04254	0,18186	0,1819825
84	ERM504P17X3	0,03391	2,21736E-05	0,04228	0,00022818	0,18127	0,00063442
85	ERM504P17X4	0,03395		0,04248		0,18281	
86	ERM504P18X1	0,03398		0,04253		0,18212	
87	ERM504P18X2	0,03378	0,0339025	0,04256	0,0424825	0,18211	0,1822675
88	ERM504P18X3	0,03406	0,000139613	0,04261	0,00017154	0,18308	0,00056694
89	ERM504P18X4	0,03379		0,04223		0,18176	
91	ERM504P19X1	0,03386		0,04252		0,18158	
92	ERM504P19X2	0,03386	0,03381	0,04274	0,0425025	0,18193	0,181585
93	ERM504P19X3	0,03398	0,00018868	0,04257	0,00023472	0,18195	0,00049977
94	ERM504P19X4	0,03354		0,04218		0,18088	
95	ERM504P20X1	0,03413		0,04241		0,1827	
96	ERM504P20X2	0,03408	0,0339975	0,04282	0,0424725	0,18258	0,18237
97	ERM504P20X3	0,03396	0,000138173	0,04253	0,00028593	0,18262	0,00052902
98	ERM504P20X4	0,03382		0,04213		0,18158	
99	ERM504P21X1	0,03395		0,04248		0,18175	
100	ERM504P21X2	0,03381	0,0338	0,04233	0,0423475	0,1811	0,1817325
101	ERM504P21X3	0,0337	0,000109848	0,04248	0,00017951	0,18192	0,00045397
102	ERM504P21X4	0,03374		0,0421		0,18216	
104	ERM504P22X1	0,03398		0,04234		0,18193	
105	ERM504P22X2	0,03411	0,0339925	0,04262	0,0424	0,18255	0,1821025
106	ERM504P22X3	0,03398	8,69387E-05	0,04217	0,00019131	0,18199	0,00029949
107	ERM504P22X4	0,0339		0,04247		0,18194	
108	ERM504P23X1	0,03367		0,04239		0,18065	
109	ERM504P23X2	0,03384	0,033715	0,04251	0,0423775	0,18159	0,1813125
110	ERM504P23X3	0,03352	0,000151548	0,04201	0,00025966	0,1814	0,00045169
111	ERM504P23X4	0,03383		0,0426		0,18161	
112	ERM504P24X1	0,03381		0,04248		0,18164	
113	ERM504P24X2	0,03378	0,0337725	0,04203	0,0423475	0,18126	0,18166
114	ERM504P24X3	0,03368	6,39661E-05	0,04251	0,00022006	0,18166	0,00033506
115	ERM504P24X4	0,03382		0,04237		0,18208	
117	ERM504P25X1	0,03417		0,04263		0,18324	
118	ERM504P25X2	0,03386	0,0339475	0,04235	0,0424175	0,18167	0,1822325
119	ERM504P25X3	0,03391	0,000150638	0,04231	0,00014454	0,1822	0,00070774
120	ERM504P25X4	0,03385		0,04238		0,18182	
121	ERM504P26X1	0,03384		0,04247		0,18155	
122	ERM504P26X2	0,03387	0,0338475	0,04237	0,0423125	0,1814	0,181095
123	ERM504P26X3	0,03385	1,70783E-05	0,04227	0,00014104	0,18076	0,00044456
124	ERM504P26X4	0,03383		0,04214		0,18067	
125	ERM504P27X1	0,03397		0,04245		0,18224	
126	ERM504P27X2	0,03398	0,03417	0,04234	0,0425575	0,18209	0,1829825
127	ERM504P27X3	0,03442	0,000229637	0,04281	0,00020646	0,18434	0,00104366
128	ERM504P27X4	0,03431		0,04263		0,18326	
130	ERM504P28X1	0,03424		0,04297		0,18325	
131	ERM504P28X2	0,03403	0,03406	0,04262	0,04261	0,18217	0,1827125
132	ERM504P28X3	0,03395	0,000125167	0,04243	0,00025703	0,18266	0,0004432
133	ERM504P28X4	0,03402		0,04242		0,18277	
134	ERM504P29X1	0,03405		0,0426		0,18174	
135	ERM504P29X2	0,03393	0,033905	0,04259	0,04249	0,1828	0,1824
136	ERM504P29X3	0,03391	0,000132035	0,04234	0,00012675	0,1828	0,00050833
137	ERM504P29X4	0,03373		0,04243		0,18226	
138	ERM504P30X1	0,03371		0,0419		0,18076	
139	ERM504P30X2	0,03401	0,03388	0,04233	0,042195	0,18268	0,18183
140	ERM504P30X3	0,03369	0,000211975	0,04218	0,00021299	0,18124	0,00097837
141	ERM504P30X4	0,03411		0,04237		0,18264	
143	ERM504P31X1	0,03407		0,04223		0,1821	
144	ERM504P31X2	0,03396	0,03391	0,04215	0,042285	0,18253	0,18206
145	ERM504P31X3	0,03376	0,000134412	0,04216	0,00021299	0,18116	0,00062838
146	ERM504P31X4	0,03385		0,0426		0,18245	
147	ERM504P32X1	0,03399		0,04212		0,18238	
148	ERM504P32X2	0,03385	0,033875	0,04215	0,0422	0,18229	0,1822
149	ERM504P32X3	0,03376	9,60902E-05	0,0423	8,124E-05	0,1823	0,00024993
150	ERM504P32X4	0,0339		0,04223		0,18183	
	MW	0,03392		0,04254		0,18196	
	s	0,000145		0,000243		0,000645	
	s_{rel}	**0,43**		**0,57**		**0,35**	
	$s_{rel,Drift}$ %	0,37		0,43		0,12	

Anhang 3: Mittelwerte der Standard-Abweichungen zur Berechnung von $s_{innerhalb}$

	Rh	Pd	Pt
	(%)	(%)	(%)
	0,000063	8,8451E-05	0,00039033
	0,000053	0,00018138	0,00036487
	0,000035	0,00011815	0,0003353
	0,000042	0,00015586	0,00057591
	0,000109	9,2014E-05	0,00061245
	0,000091	0,00010801	0,00013699
	0,000177	0,00018518	0,00074973
	0,000142	0,00031059	0,00040866
	0,000134	0,00022381	0,00037903
	0,000151	0,00016317	0,00055972
	0,000131	0,00014364	0,00039945
	0,000099	0,00013301	0,00027665
	0,000107	0,00011916	0,00070491
	0,000077	0,00025708	0,00030203
	0,000068	0,00019856	0,00072696
	0,000182	0,00024088	0,00066686
	0,000022	0,00022818	0,00063442
	0,000140	0,00017154	0,00056694
	0,000189	0,00023472	0,00049977
	0,000138	0,00028593	0,00052902
	0,000110	0,00017951	0,00045397
	0,000087	0,00019131	0,00029949
	0,000152	0,00025966	0,00045169
	0,000064	0,00022006	0,00033506
	0,000151	0,00014454	0,00070774
	0,000017	0,00014104	0,00044456
	0,000230	0,00020646	0,00104366
	0,000125	0,00025703	0,0004432
	0,000132	0,00012675	0,00050833
	0,000212	0,00021299	0,00097837
	0,000134	0,00021299	0,00062838
	0,000096	8,124E-05	0,00024993
$s_{innerhalb}$	**0,000114**	**0,000184**	**0,000511**
$s_{innerhalb, rel}$	**0,34**	**0,43**	**0,28**

Anhang 4: Standard-Abweichung der Mittelwerte zur Berechnung von $s_{zwischen}$

	Rh	Pd	Pt
	(%)	(%)	(%)
	0,03385	0,04259	0,18154
	0,03390	0,04277	0,18173
	0,03393	0,04274	0,18185
	0,03389	0,04265	0,18189
	0,03399	0,04277	0,18202
	0,03401	0,04291	0,18196
	0,03392	0,04269	0,18255
	0,03407	0,04274	0,18229
	0,03378	0,04268	0,18127
	0,03387	0,04263	0,18109
	0,03408	0,04277	0,18236
	0,03395	0,04267	0,18180
	0,03386	0,04252	0,18165
	0,03393	0,04253	0,18197
	0,03399	0,04267	0,18222
	0,03390	0,04255	0,18193
	0,03394	0,04254	0,18198
	0,03390	0,04248	0,18227
	0,03381	0,04250	0,18159
	0,03400	0,04247	0,18237
	0,03380	0,04235	0,18173
	0,03399	0,04240	0,18210
	0,03372	0,04238	0,18131
	0,03377	0,04235	0,18166
	0,03395	0,04242	0,18223
	0,03385	0,04231	0,18110
	0,03417	0,04256	0,18298
	0,03406	0,04261	0,18271
	0,03391	0,04249	0,18240
	0,03388	0,04220	0,18183
	0,03391	0,04229	0,18206
	0,03388	0,0422	0,1822
$S_{zwischen}$	9,70554E-05	0,00017765	0,00043922
$S_{zwischen, rel}$	**0,29**	**0,42**	**0,24**