

ICP-OES による貴金属中の主要成分の 高精度分析

ICP-OES および ISO メソッド準拠の標準ブラケットティングによる宝飾合金の主要成分の測定



著者

Ruby Bradford
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

貴金属合金中の主要成分の正確な定量は、業界固有の厳格な基準による高い精度と正確さが必要とされることが多く、高い技術が求められる場合があります。この課題は、金属合金の化学量論的組成と純度によって製品の品質と商業的価値の両方が決まる貴金属業界にとって特に当てはまります。貴金属業界向けに特別に開発された高精度測定技術が標準ブラケットティング（ブラケットティング）です。ICP-OES 分析の ISO メソッド 11494 および 11495 に記載されているように^{1,2}、この手法では標準 - サンプル - 標準のシーケンスの採用により装置の変動やマトリックス効果に対する制御が改善されており、高いレベルの正確さと精度が保証されます。

誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) は、幅広いサンプルで微量不純物を分析するためによく使用される強力な技術です。Agilent 5800 および 5900 ICP-OES は他の箇所でも説明されているように、もともと高精度な装置です。³しかし、Agilent ICP Expert Pro ソフトウェアバージョン 7.8 以降の ISO 準拠標準ブラケット機能を使用してこれらの装置を操作すれば、精度がさらに向上します。このソフトウェアは、宝飾品の分析、触媒の精製、材料のリサイクルに有用な追加機能も提供します。これらの機能には、内蔵された結果の自動要約、純度 (%)、カラット (k)、または濃度単位でのレポート、および主要成分の決定と純度分析に特化した処理ツールが含まれます。標準ブラケット機能は、半導体・肥料・新興のバッテリー材料分野など、要求の厳しい他のアプリケーションにも適用できます。

本検討では、Agilent SPS 4 オートサンプラと ICP Expert 7.8 Pro ソフトウェア⁴を搭載した Agilent 5800 パーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES を用いて、3 種類の貴金属合金中の金 (Au)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) の純度測定を実施しました。分析手順は ISO メソッド 11494 および 11495 に準拠しました。

実験方法

装置構成

Agilent 5800 VDV ICP-OES は、Agilent SPS 4 オートサンプラを備えており、装置への自動サンプル供給機能が提供されます (図 1)。5800 ICP-OES には、SeaSpray ネブライザ、ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバ、Agilent 一体型 VDV トーチ (内径 1.8 mm のインジェクタ付き) が搭載されています。すべてのコンポーネントは、Agilent ICP Expert Pro[®] 7.8 ソフトウェアによって制御されます。装置のパラメータを表 1 に示します。



図 1. Agilent SPS 4 オートサンプラ、Agilent ICP Expert Pro ソフトウェア搭載の Agilent 5800 VDV ICP-OES

* 標準ブラケット機能には ICP Expert Pro v7.8 以降が必要です。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES メソッドパラメータ

パラメータ	設定
観測モード	ラディアル
観測位置 (高さ) (mm)	8
RF パワー (kW)	1.3
ネブライザ流量 (L/min)	0.7
プラズマガス流量 (L/min)	12
補助ガス流量 (L/min)	1.0
繰り返し回数	3
洗浄時間 (秒)	30
読み取り時間 (秒)	20
安定化時間 (秒)	30
サンプルポンプチューブ	白-白
排液ポンプチューブ	青-青
内部標準	Y 371.029 nm
バックグラウンド補正	フィッティング

標準液の調製

分析成分のブラケット標準は、予想されるサンプル濃度よりわずかに低い濃度と高い濃度で調製する必要があります。標準は、入手の可能性と分析成分の要件に応じて、サンプルと同じ方法で調製された高純度金属 ($\geq 99.95\%$) または認定水性原液を使用して生成できます。

サンプル濃度が最初に不明な場合は、広範囲 (例えば、0 ~ 100 mg/L、0 ~ 1000 % の純度に対応) にわたって予備的な外部検量線を作成し、おおよその濃度を設定することが考えられます。このアプローチにより、通常は目標値の ± 5 mg/L という狭い範囲内でブラケット標準を選択することが可能になります。

本検討では、Au、Pd、Pt の認定 Agilent 原液を使用してすべての標準を調製しました。濃度は分析証明書 (CoA) の値に基づいて計算し、 $\mu\text{g/g}$ で表現しています。認定標準により、標準の調製におけるトレーサビリティと正確性が保証されます。

5 % 硝酸 (HNO_3) 中の 6 mg/L のイットリウム (Y) の内部標準 (IS) 溶液を調製し、すべての標準とサンプルに添加しました。添加量はグラム換算で総体積の 10% に相当します。例えば、1000 mL フラスコの場合、100 g の IS 溶液が添加されました。各標準およびサンプルに添加した IS 溶液の比率を記録し、一貫性を保つことが重要です。IS はサンプル間の変動とマトリックス効果を補正するために使用しました。

ブラケットリング標準の調製は、10,000 mg/L の検量線用原液の質量補正量を正確に計量し、IS 溶液を添加して、塩酸 (HCl) と HNO₃ を加え、最終マトリックスが 20 % HCl と 3 % HNO₃ で構成されるように体積希釈することによって行いました。標準の最終濃度は、予想されるサンプル濃度を包含するように選択しました。例えば、18k 金 (750 ‰) の分析では、予想されるサンプル濃度約 75 mg/L を囲むように、標準を 70 および 80 mg/L で調製しました。

サンプル前処理

サンプルは、市販の金ワイヤ、パラジウム金属、オーストラリアの宝石業者から購入したプラチナワイヤです。正確で再現性のある結果を保証するために、各金属サンプルは ISO 11494 および 11495 に従って 2 回前処理しました。各サンプル 2 つ (それぞれ正確に 0.1000 g またはそれに近い重量) を分析用天秤を使用して測定しました。計量したサンプルはドラフト内で別々のガラスビーカーに移しました。

各ビーカーに合計 100 mL の HCl と 30 mL の HNO₃ を加えて王水を新しく調製しました。ビーカーを時計皿で覆い、100 °C のホットプレート上に置きました。王水は、特に加熱すると分解しやすいため、王水を新しく調製し、少量ずつ添加し発煙が止まるまで加熱しました。次に、新しい王水を再び加え、酸の総量を加え終えるまでこのプロセスを繰り返しました。溶液が王水の沸点 108 °C を超えない範囲でホットプレートの温度を高くすることで金属の溶解時間を短縮できます。温度をモニタリングするには、ハンドヘルドの赤外線温度計が使用できます。すべての酸を加え金属が完全に溶解したら、加熱をやめて溶液を冷やしました。

冷却後、各溶液を個別の 1000 mL 計量フラスコに移し、ビーカーを脱イオン水で十分にすすいで、洗浄液を各フラスコに回収して完全な移送を行いました。各フラスコに、イットリウム IS 溶液 (5 % HNO₃ 中 6 mg/L) 100g を正確に計量し添加しました。100 mL の HCl を追加で加え、溶液を脱イオン水で一定量に希釈しました。最終的なマトリックスは 20 % HCl と 3 % HNO₃ となりました。

調製した溶液を 50 mL の遠心管に移して SPS 4 オートサンプラのラックに設置し、5800 ICP-OES による分析準備を完了しました。定量結果の正確さと精度を向上させるために、図 2 に示すように、金属サンプルと IS 溶液の正確な質量を装置のソフトウェアに記録しました。

Solution Type	Sample (g)	Y Mass (g)	Final (g)
Standard 1			
Sample	0.1	100.473	1000.0
Standard 2			

図 2. Agilent ICP Expert 7.8 Pro ソフトウェアへのサンプル、内部標準、最終質量の入力

精度と正確性の向上

外部検量線法を使用した ICP-OES 分析は、ほとんどのアプリケーションで優れた精度を実現します。しかし、主要成分や純度の分析にはさらに高い精度が求められます。ICP-OES 標準ブラケットリングは、実行中に検量線用標準とサンプルの測定を交互に行う高精度の測定手法です (図 3)。このメソッドは装置の変動とマトリックス効果を補正し、並外れた正確性・精度・トレーサビリティを実現します。

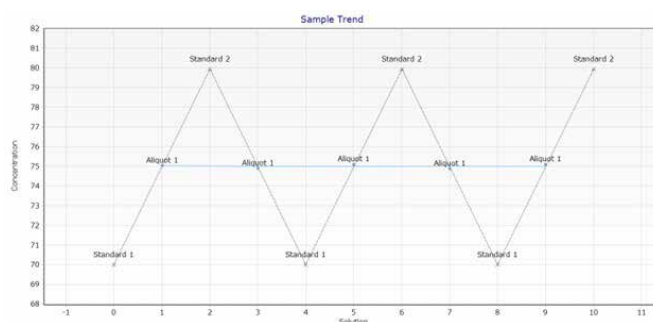


図 3. 5 つのブラケットリングサイクル (サンプル測定) で構成されるブラケットリングシーケンスの例

外部および標準ブラケットリング検量線法の精度を評価するために、Pd 金属サンプルの単一アリコートを使用して比較しました。サンプルのアリコートを、3 点外部検量線法と 5 サイクル標準ブラケットリングメソッドを使用して 5 回測定しました。

各検量線法の精度を相対標準偏差 (RSD) を使用して評価し、重複測定間の再現性は相対パーセント差 (RPD) を用いて評価しました。表 2 に示すように、標準ブラケットリングは、外部検量線と比較して %RSD 値を 3 倍以上向上させました。どちらの検量線法でも許容できる精度 (RSD) が得られましたが、標準ブラケットリングメソッドは、重複測定間の再現性に優れ、平均 RPD は外部検量線の 0.225 に対して 0.00056 となり、400 倍以上の改善を示す結果となりました。

この結果は、測定変動とマトリックス効果を軽減し、より正確な定量化を実現する標準ブラケットングメソッドの有効性を強調するものです。

表 2. Agilent 5800 ICP-OES で外部検量線と標準ブラケットングを使用して測定した Pd 金属サンプルの重複測定間の平均濃度（純度）、RSD、および RPD (n=5)

		Pd 342.122		
検量線法		平均純度 (%)	RSD (%)	RPD* (%)
標準ブラケットング	アリコート 2	999.22	0.033	0.00056
	アリコート 2.2	999.23	0.028	
外部検量線	アリコート 2	993.75	0.089	0.225
	アリコート 2.2	995.99	0.098	

* 重複間の一致を反映。RPD 値が低いほど、一致度が高いことを示します。

リアルタイムレポート作成機能のための新しい QC タイプ

ICP Expert には、ICP-OES ワークフローおよび QC 評価中にデータを要約し、データの透明性を高めるのに役立つ統計ツールである Sample Aggregate 機能 (SSUM と呼ばれます) が含まれています。これは、ワークシートに新しい行として追加できます。SSUM を一旦追加すると、分析担当者は分析の進行に応じて動的に更新されるカスタム結果計算とレポートメトリックを定義できるようになります。複数の測定をリアルタイムで実行可能で、さまざまなサンプル前処理に対してデータを簡単に追跡できます。Pd 金属のアリコート 1 に対して示されている例では (図 4)、異なる分析目的のために 3 つの異なる SSUM (紫) 行が個別に追加されています。

SSUM は、前のブラケットングシーケンスから生成された値を使用して、サンプルのパフォーマンスを要約するメトリックを計算します。リアルタイムで %RSD 値や RPD 値を表示したり、ユーザー定義のスレッシュホール (最大許容 %RSD など) を超えた場合に分析を停止するように設定したりすることができます。SSUM をワークフローに統合すれば、分析担当者はリアルタイムで問題を特定して対処できるようになるため、使用できないデータが生成される可能性が減り、再分析を回避できます。

SSUM ではまた、分析ページのグローバル表示設定とは別に、優先測定単位で結果を永続的に表示することもできます。このような柔軟性により分析担当者は、特に、異なるデータセットやレポート形式間で結果を比較する場合に、より優れた制御ができるようになります。

Solution Label	Timestamp	Pd 1 340.458 nm ppm
Aliquot 1	10/16/2025 1:38:59 PM	96.6845
Standard 2	10/16/2025 1:41:23 PM	99.9509
Conc (mg/L)		96.7024
Sample RSD		0.0482
Fineness		996.9319

図 4. サンプル集計 (または SSUM) QC 行 (紫) では、分析の進行中にユーザー定義のラベルと計算値が自動的に入力され、グローバル分析ページの表示設定に関係なく永続的な単位で表示されます。

強化された結果表示機能

ICP Expert ソフトウェアは貴金属業界の特殊要件を満たすために、分析結果を純度に変換し、mg/L などの濃度単位だけでなく、純度 (%) やカラット (k) でレポートを作成することができます。この目的のために、ワークシートに追加の行を加えることができます (図 5)。この柔軟性により、サンプル純度を業界標準の用語で直接解釈できるようになります。

純度計算は、サンプル前処理中に取得されるユーザー入力の重量データを使用して自動的に実行されます。これらの値をワークシートに直接統合することで、追加の後処理や手動の変換手順の必要なく、各サンプルの純度を自動計算して表示できます。

このようにワークフローが合理化されることにより、効率が向上し、レポートの一貫性が確保され、純度が重要な仕様となる Au、Pt、Pd や他の高価値金属が関係するアプリケーションに特に有用です。

<input type="checkbox"/>	Rack:Tube	Solution Label	Timestamp	Au 1 242.794 nm Karat	Au 2 267.594 nm Karat
<input type="checkbox"/>	2:9	Standard 2	10/16/2025 12:43:49 PM	24.0000	24.0000
<input type="checkbox"/>		Ave (mg/L)		75.5402	75.6585
<input type="checkbox"/>		Ave (Fineness)		755.4024	756.5852
<input checked="" type="checkbox"/>		Ave (Karat)		18.1297	18.1580

図 5. ワークシートに追加の行 (紫で表示) を挿入して、Agilent ICP Expert ソフトウェアでユーザー定義の単位を mg/L、純度、カラットで表示するように設定

結果と考察

サンプル分析

3つの貴金属サンプルの2つの複製調製物（アリコート）を、標準ブラケットングメソッドを使用して5800 VDV ICP-OESで分析しました（5回の測定）。2番目のアリコートは重複サンプルとして再度測定しました。計算された純度（%）値、個々の測定のRSD、および重複サンプルのRPDを表3に示します。

RSD値はすべて、個々のブラケットングサイクルおよびブラケットングシーケンス全体で0.18%未満となり、ISOメソッドで指定された0.3%のスレッシュホールドを大幅に下回りました（表4）。このレベルの精度は、高純度金属の分析において5800 ICP-OESブラケットングアプローチが堅牢であることを裏付けています。

これらの結果は、個々の測定内だけでなく、重複サンプル間でも優れた再現性を実証しています。この高い精度は、分析実施日におけるサンプル間のばらつきを効果的に補正するこのメソッドの優れた能力を強く示すものであり、要求の厳しいアプリケーションで主要元素の一貫性のある定量を保証します。

表3. サンプル純度、ブラケットングシーケンスの相対標準偏差（RSD）、および3つの貴金属サンプルの重複測定の相対誤差パーセント（RPD）、n=5

		純度 (%)	RSD (%)	RPD* (%)
Au 267.594	アリコート 1	755.40	0.052	0.0036
	アリコート 2	756.59	0.071	
	アリコート 2-2	756.56	0.073	
Pd 342.122	アリコート 1	997.21	0.055	0.00056
	アリコート 2	999.22	0.033	
	アリコート 2-2	999.23	0.028	
Pt 224.552	アリコート 1	944.86	0.048	0.017
	アリコート 2	941.36	0.044	
	アリコート 2-2	941.52	0.072	

* 重複間の一貫性を反映。RPD値が低いほど、一致度が高いことを示します。

表4. 個々のブラケットングサイクル測定の相対標準偏差（RSD）

		RSD (%)				
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
Au 267.594	アリコート 1	0.086	0.018	0.025	0.058	0.069
	アリコート 2	0.133	0.032	0.028	0.091	0.062
	アリコート 2-2	0.101	0.071	0.154	0.023	0.052
Pd 342.122	アリコート 1	0.014	0.065	0.019	0.038	0.077
	アリコート 2	0.034	0.101	0.020	0.067	0.066
	アリコート 2-2	0.051	0.025	0.063	0.066	0.077
Pt 224.552	アリコート 1	0.084	0.058	0.011	0.180	0.032
	アリコート 2	0.085	0.037	0.029	0.044	0.056
	アリコート 2-2	0.065	0.030	0.088	0.092	0.046

結論

このアプリケーションでは、Agilent 5800 VDV ICP-OESを使用して、金・パラジウム・白金合金の主要成分を定量する高精度標準ブラケットング検量線の有効性を実証しました。

このメソッドは、重量法により調製された標準を使用し、内部標準補正を統合することにより、従来の外部検量線に比べて分析精度（RSD）を3倍以上向上させます。また、サンプル間の変動も減少させ、重複測定間のRPD値を400倍向上させます。

高精度で再現性の高い標準ブラケットングメソッドは、貴金属サンプルの正確な分析を実現し、±0.1%以内の組成管理が求められることが多い高価値材料の品質管理に最適です。

Agilent ICP Expert Proソフトウェアの最新バージョンでは、標準ブラケットングメソッドが簡単に実行可能で、ワークシート内計算やカスタム結果表示用のツールも含まれています。このアプローチにより、金属合金の純度試験が簡素化され、業界標準の用語でサンプル純度を直接解釈できるようになり、ISOメソッドに準拠した信頼性が高くトレース可能な定量化が可能になります。

このメソッドは、電池材料・触媒・半導体・肥料など、厳密な組成制御を必要とする他の用途にも役立ちます。

参考文献

1. ISO 11494:2019 Jewellery and precious metals — Determination of platinum in platinum alloys — ICP-OES method using an internal standard element, <https://www.iso.org/standard/75285.html>
2. ISO 11495:2019 Jewellery and precious metals — Determination of palladium in palladium alloys — ICP-OES method using an internal standard element, <https://www.iso.org/standard/75284.html>
3. Integrated Design: Accuracy and Precision of Agilent ICP-OES Instruments, Agilent publication, [5994-8853EN](#)
4. Agilent ICP Expert ソフトウェア
スマートツールを搭載した高性能の ICP-OES 用ソフトウェア, Agilent publication, [5994-1517JAJP](#)

このアプリケーションで使用された製品

アジレント製品

5000 シリーズ VDV/SVDV ICP-OES 用イーザーフィット 1.8 mm 一体型トーチ [🔗](#)

ダブルパススプレーチャンバー、ボールジョイントソケットと UniFit ドレインアウトレット付きガラスサイクロン設計 [🔗](#)

SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、5000 シリーズ ICP-OES 用 [🔗](#)

ペリスタルティックポンプチューブ、白/白、12 本/パック [🔗](#)

ペリスタルティックポンプチューブ、青/青、12 本/パック [🔗](#)

ADS 2 およびオートサンブラ用希釈液/キャリアボトルキット (6 L HDPE) [🔗](#)

廃液容器キット、10 L、セーフティキャップおよびフィルタ付き [🔗](#)

金 (Au) 標準、10,000 µg/mL、20 % HCl 中、100 mL [🔗](#)

パラジウム (Pb) 標準、10,000 µg/mL、10 % HNO₃、100 mL [🔗](#)

白金 (Pt) 標準、10,000 µg/mL、20 % HCl 中、100 mL [🔗](#)

www.agilent.com/chem/5800icpoes

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-011159

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, December 24, 2025

5994-8849JAJP