

使用 ICP-OES 对贵金属主成分进行 高精密度分析

依据 ISO 方法，采用 ICP-OES 与线性标准插入法测定
珠宝合金主成分



作者

Ruby Bradford
安捷伦科技有限公司

前言

对贵金属合金中的主成分进行准确定量是一项颇具挑战的任务，因为相关检测对精密度和准确度的要求极高，且常需满足严格的行业标准。在贵金属行业中，这一挑战尤为突出，因为金属合金的化学计量组成与纯度直接决定了产品的质量与商业价值。线性标准插入法正是为满足贵金属行业的高精度测量需求而开发的技术。如基于 ICP-OES 分析的 ISO 11494 和 11495 方法所述^[1,2]，该技术采用“标样-样品-标样”的进样序列，可有效控制仪器波动与基质效应，从而获得优异的准确度与精密度。

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 是一种强大的技术，常用于分析各种样品中的痕量杂质。正如其他文献所述，Agilent 5800 和 5900 ICP-OES 仪器本身即具备良好的精密度^[3]。当仪器配合 Agilent ICP Expert Pro 软件 (7.8 及以上版本) 中符合 ISO 标准的线性标准插入法功能使用时，可进一步提升精密度。此外，该软件还为珠宝检测、催化剂精炼和材料回收等应用提供了多项实用功能，包括内置的自动化结果汇总，按纯度 (‰)、克拉 (k) 或浓度单位报告结果，以及专用于主成分测定与纯度分析的数据处理工具。线性标准插入法功能同样适用于半导体、化肥以及新兴电池材料等其他要求严苛的应用领域。

本研究使用配备 Agilent SPS 4 自动进样器及 ICP Expert 7.8 Pro 软件^[4] 的 Agilent 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES，测定了三种贵金属合金中金 (Au)、钯 (Pd) 和铂 (Pt) 的纯度。分析程序符合 ISO 方法 11494 和 11495 的要求。

实验部分

仪器

Agilent 5800 VDV ICP-OES 配备 Agilent SPS 4 自动进样器，可自动向仪器输送样品 (图 1)。5800 ICP-OES 配备 SeaSpray 雾化器、双通道旋流雾化室和安捷伦一体式 VDV 炬管 (带 1.8 mm 内径 (id) 中心管)。所有组件均由 Agilent ICP Expert Pro* 7.8 软件控制。仪器操作参数列于表 1。



图 1. 配备 Agilent SPS 4 自动进样器及 Agilent ICP Expert Pro 软件的 Agilent 5800 VDV ICP-OES

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 仪器和方法参数

| 参数 | 设置 |
|-----------------|--------------|
| 观测模式 | 径向 |
| 观测高度 (mm) | 8 |
| RF 功率 (kW) | 1.3 |
| 雾化器流速 (L/min) | 0.7 |
| 等离子体气流量 (L/min) | 12 |
| 辅助气流量 (L/min) | 1.0 |
| 重复次数 | 3 |
| 冲洗时间 (s) | 30 |
| 读取时间 (s) | 20 |
| 稳定时间 (s) | 30 |
| 样品泵管 | 白色-白色 |
| 废液泵管 | 蓝色-蓝色 |
| 内标 | Y 371.029 nm |
| 背景校正 | 拟合 |

标样配制

分析物所用线性标准插入法标样溶液，浓度应略低于和高于预期的样品浓度。标样溶液可根据可用性和分析物要求，采用高纯度金属 ($\geq 99.95\%$) 按与样品相同的方式配制，或使用经认证的水溶液标准储备液来制备。

若样品初始浓度未知，可先在一个较宽浓度范围 (如 0–100 mg/L，对应纯度范围为 0–1000‰) 进行初步外部校准，以确定大致浓度。此方法有助于在较窄范围 (通常为目标值 ± 5 mg/L 内) 内选择合适的线性标准插入法标样溶液。

本研究中，所有标样均使用经认证的安捷伦 Au、Pd、Pt 单元素标准储备液配制，浓度依据各自分析证书 (CoA) 数值计算得出，单位为 $\mu\text{g/g}$ 。认证标准品确保了标样配制过程的溯源性与准确性。

配制 6 mg/L 钇 (Y) 的 5% 硝酸 (HNO_3) 溶液作为内标 (IS) 溶液，并将其加入所有标样和样品中。内标溶液的添加量相当于总体积的 10% (按克计)。例如，在 1000 mL 容量瓶中加入 100 g 内标溶液。关键在于，记录并确保添加至各标样和样品的内标溶液比例保持一致。内标用于校正样品间波动及基质效应。

* 线性标准插入法功能需要 ICP Expert Pro v7.8 或更高版本

线性标准插入法标准溶液的配制方法为：精确称取一定量经质量校正后的 10000 mg/L 校准储备液，加入内标溶液，再加入盐酸 (HCl) 和 HNO₃，稀释至刻度，最终基质为 20% HCl 和 3% HNO₃。标样的最终浓度应涵盖预期样品浓度。例如，针对 18k 金 (750‰) 的分析，配制了 70 mg/L 和 80 mg/L 的标准溶液，以覆盖预期约 75 mg/L 的样品浓度。

样品前处理

实验样品包括市售金丝、钯金属以及从澳大利亚一家珠宝供应商处购买的铂丝。为确保准确且可重现的结果，每种金属样品均依据 ISO 11494 和 11495 一式两份。将每个样品用分析天平精确称取两份试样，每份重量均为（或接近）0.1000 g。随后，在通风橱内将称量好的样品分别转移至不同的玻璃烧杯中。

在每个烧杯中新鲜配制王水，总共需加入 100 mL HCl 和 30 mL HNO₃。用表面皿盖住烧杯，置于 100 °C 的加热板上加热。由于王水在加热时易于分解，因此采取少量、分批配制的方式，每次新鲜配制少量王水，加热至烟雾停止产生后，再次补加新鲜王水，重复此过程直至加完所需的酸总量。只要溶液温度不超过王水的沸点 108 °C，可适当提高加热板温度以缩短金属溶解时间，期间可使用手持式红外测温仪进行温度监控。待所有酸添加完毕且金属完全溶解后，停止加热，让溶液自然冷却。

冷却后，将各溶液定量转移至 1000 mL 容量瓶中，并使用去离子水充分润洗玻璃器皿，确保样品完全转移。向每个容量瓶中准确加入 100 g 钯内标溶液（6 mg/L，溶于 5% HNO₃）。随后再加入 100 mL HCl，并用去离子水定容至刻度。最终溶液基质为 20% HCl 和 3% HNO₃。

将配制好的溶液转移至 50 mL 离心管中，置于 SPS 4 自动进样器的样品架上，等待使用 5800 ICP-OES 进行分析。为提升定量结果的准确度与精密度，金属样品与内标溶液的确切称样量均已记录在仪器软件中，如图 2 所示。

| 溶液类型 | 样品 (g) | Y 质量 (g) | 最终 (g) |
|------|--------|----------|--------|
| 标样 1 | | | |
| 样品 | 0.1 | 100.473 | 1000.0 |
| 标样 2 | | | |

图 2. 样品、内标与最终质量在 Agilent ICP Expert 7.8 Pro 软件中的输入界面

提高精密度与准确度

采用外部校准法的 ICP-OES 分析在大多数应用中可提供良好的精密度。然而，对于主成分与纯度分析，则需要更高的精密度。ICP-OES 线性标准插入法是一种高精密度校准技术，可在整个分析序列中交替测量校准标样与样品（图 3）。该方法可有效校正仪器波动与基质效应，从而提供优异的准确度、精密度与可追溯性。

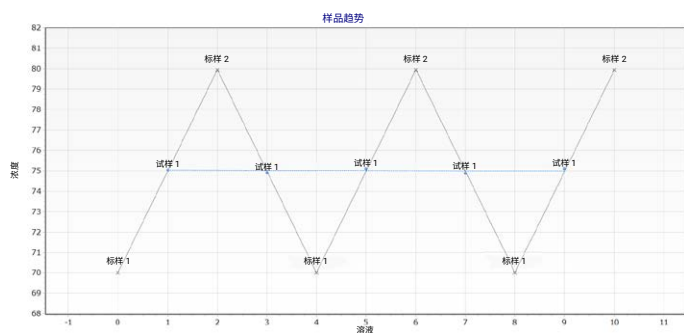


图 3. 线性标准插入法序列示例（包含五次循环的样品测量）

为评估外部校准法与线性标准插入法的精密度，使用同一 Pd 金属试样进行了对比分析。分别采用三点外部校准法与五次循环线性标准插入法对该试样进行了五次测量。

通过相对标准偏差 (RSD) 评估各校准方法的精密度，并通过相对百分比差异 (RPD) 评估重复测量间的重现性。如表 2 所示，线性标准插入法的 %RSD 仅为外部校准法的 1/3。尽管两种校准方法均获得了可接受的精密度 (RSD)，但线性标准插入法在重复测量间展现出更优的重现性，其平均 RPD 为 0.00056，而外部校准法的平均 RPD 为 0.225，前者不到后者的 1/400。

这些结果突显了线性标准插入法在规避测量波动与基质效应方面的有效性，从而实现了更精密的定量。

表 2. 使用 Agilent 5800 ICP-OES 分别通过外部校准法与线性标准插入法获得的 Pd 金属样品的平均浓度（纯度）、RSD 及重复测量 RPD (n = 5)

| | | Pd 342.122 | | |
|---------|--------|------------|---------|----------|
| 校准方法 | | 平均纯度 (%) | RSD (%) | RPD* (%) |
| 线性标准插入法 | 试样 2 | 999.22 | 0.033 | 0.00056 |
| | 试样 2_2 | 999.23 | 0.028 | |
| 外部校准 | 试样 2 | 993.75 | 0.089 | 0.225 |
| | 试样 2_2 | 995.99 | 0.098 | |

*反映了重复测量间的一致性。RPD 值越低，表示一致性越好

支持实时报告的新型质控方式

ICP Expert 软件包含样品汇总功能，亦称为 SSUM，该统计工具有助于在 ICP-OES 工作流程与质量控制评估过程中汇总数据并提升数据透明度。SSUM 可作为新的一行添加至工作表中。添加后，分析人员即可自定义结果计算与报告指标，这些指标会随着分析运行实时更新。它能实时处理多个测量值，便于追踪不同试样的数据。在针对 Pd 金属试样 1 的示例中（图 4），分别添加了三个独立的 SSUM 行（紫色），以实现不同的分析目的。

SSUM 利用先前线性标准插入法序列产生的数值，计算用于评估样品检测性能的指标。它可用于实时显示 %RSD 和 RPD 值，并可设置为在超过用户自定义阈值时自动停止检测。将 SSUM 集成到工作流程中，使分析人员能够实时识别并解决问题，从而降低产生无效数据的可能性，并避免重复检测。

此外，SSUM 支持以用户偏好的计量单位持续显示结果，并且独立于分析页面的全局显示设置。这种灵活性为分析人员提供了更强的控制力，尤其是在比较不同数据集或报告格式的结果时非常有用。

| 溶液标签 | 时间戳 | Pd 1 340.458 nm ppm |
|-----------|-----------------------|---------------------------|
| 试样 1 | 10/16/2025 1:38:59 PM | 96.6845 |
| 标样 2 | 10/16/2025 1:41:23 PM | 99.9509 |
| 浓度 (mg/L) | | 96.7024 |
| 样品 RSD | | 0.0482 |
| 纯度 | | 996.9319 |

图 4. 样品汇总 (SSUM) 质量控制行（紫色）允许用户定义标签与计算式，结果将随分析进程自动生成，并以指定单位显示，不受分析页面全局显示设置影响

增强的结果显示功能

为满足贵金属行业的特定需求，ICP Expert 软件可将分析结果转换为纯度，并以纯度 (%) 或克拉 (k) 的形式进行报告，而不仅限于 mg/L 等浓度单位。为此，可在工作表中添加额外行（图 5）。这种灵活性使得能够直接以行业标准术语解读样品纯度。

纯度计算是基于用户在样品前处理时输入的称量数据自动完成的。通过这些数值直接整合到工作表中，每个样品的纯度均可自动计算并显示，无需额外的后处理或手动换算步骤。

这种简化的工作流程提高了效率，保证了报告的一致性，尤其适用于涉及 Au、Pt、Pd 及其他高价值金属的应用，因为这些领域中纯度是关键指标。

| <input type="checkbox"/> | 架号:管号 | 溶液标签 | 时间戳 | Au 1 242.794 nm 克拉 | Au 2 267.594 nm 克拉 |
|-------------------------------------|-------|-----------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | 2:9 | 标样 2 | 10/16/2025 12:43:49 PM | 24.0000 | 24.0000 |
| <input type="checkbox"/> | | 平均 (mg/L) | | 75.5402 | 75.6585 |
| <input type="checkbox"/> | | 平均 (纯度) | | 755.4024 | 756.5852 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | | 平均 (克拉) | | 18.1297 | 18.1580 |

图 5. 在 Agilent ICP Expert 软件中，通过在工作表中插入额外行（图中紫色所示），可将结果设置为以 mg/L、纯度或克拉等单位显示

结果与讨论

样品分析

使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 及线性标准插入法（五次测量）对三种贵金属样品进行了分析，每种样品一式两份（试样）。其中，第二份试样进行了重复测量。计算得到的纯度 (‰) 值、单次测量的 RSD 以及重复测量间的 RPD 如表 3 所示。

所有 RSD 值，无论是单个线性标准插入法循环内还是整个线性标准插入法序列中，均低于 0.18%，显著优于 ISO 方法规定的 0.3% 阈值（表 4）。该精密度证实了 5800 ICP-OES 的线性标准插入法在高纯度金属测定中的稳健性。

结果显示，该方法不仅在单次测量内，而且在重复样品间均表现出优异的重现性。这种高精密度表明，该方法能够在分析过程中有效校正样品间的波动，从而确保在对成分控制要求严格的应用中，实现可靠准确的主成分定量。

表 3. 三种贵金属样品的纯度、线性标准插入法序列相对标准偏差 (RSD) 及重复测量相对百分比差异 (RPD) (n = 5)

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

*反映了重复测量间的一致性。RPD 值越低，表示一致性越好

表 4. 单个线性标准插入法循环测量值的相对标准偏差 (RSD)

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

结论

本应用表明，使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 搭配高精密度线性标准插入法，能够实现金、钯及铂合金中主成分的高精度定量分析。

该方法采用经重量法配制的标样，并结合内标校正，与常规外部校准法相比，将分析精密度 (RSD) 提高了两倍以上。同时，它还显著降低了样品间的测量波动，重复测量间的 RPD 值降低至原来的 1/400。

线性标准插入法具有高精密度与优异的重现性，能够实现对贵金属样品的准确定量，适用于高价值材料的质量控制，这类材料的成分偏差通常需控制在 $\pm 0.1\%$ 以内。

最新版的 Agilent ICP Expert Pro 软件不仅支持线性标准插入法，更提供了工作表内计算工具与自定义结果显示功能。这些功能简化了金属合金的纯度测试，可直接按行业标准术语解读样品纯度，并根据 ISO 方法提供可靠、可追溯的定量结果。

此方法同样适用于需要严格控制成分的其他领域，如电池材料、催化剂、半导体和化肥等。

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 (一体化设计: 安捷伦 ICP-OES 仪器的准确度和精密度), 安捷伦出版物, [5994-8853EN](#)
4. Agilent ICP Expert 软件: 用于 ICP-OES 的强大软件和智能工具, 安捷伦出版物, [5994-1517ZHCN](#)

本应用中使用的产品

安捷伦产品

用于 5000 系列 VDV/SVDV ICP-OES 的易安装 1.8 mm 一体式炬管 [↗](#)

玻璃双通道旋流雾化室, 带有球形接头和 UniFit 排废口 [↗](#)

用于 5000 系列 ICP-OES 的 SeaSpray 同心玻璃雾化器 [↗](#)

蠕动泵管, 白色/白色, 12/包 [↗](#)

蠕动泵管, 蓝色/蓝色, 12/包 [↗](#)

用于 ADS 2 和自动进样器的稀释液/载液瓶套件 (6 L HDPE) [↗](#)

废液容器套件, 10 L, 带 Stay Safe 溶剂瓶安全盖和过滤器 [↗](#)

金 (Au) 标准品, 100 mL, 在 20% HCl 溶液中含有 10000 µg/mL 的 Au [↗](#)

钯 (Pd) 标准品, 100 mL, 在 10% HNO₃ 溶液中含有 10000 µg/mL 的 Pd [↗](#)

铂 (Pt) 标准品, 100 mL, 在 20% HCl 溶液中含有 10000 µg/mL 的 Pt [↗](#)

www.agilent.com.cn/chem/5800icp-oes

DE-011159

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2025
2025 年 12 月 24 日, 中国出版
5994-8849ZHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

