

# 钒碳合金中钒、锰、磷、硅元素的检测方法

包杰, 牛燕, 梁艳芳, 孙伟, 钱胜文

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心, 内蒙古包头 014010)

**摘要:** 文章采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对钒碳合金中钒、锰、磷、硅元素进行联合测定, 利用基体匹配法绘制校准曲线, 消除基体效应的影响, 同时对仪器参数进行了优化。精密度实验结果表明, 钒、锰、磷、硅元素的相对标准偏差(RSD,  $n = 11$ ) 在0.5%~3.0%之间。通过加入不同浓度的标准溶液进行回收率实验, 回收率在95%~110%之间。准确度实验结果表明, 各测定元素的实验结果与标准值一致, 满足检测方法要求, 实现了钒碳合金中钒、锰、磷、硅元素含量的快速、准确测定。

**关键词:** 钒碳合金; 硅; 锰; 磷; 钒

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2025)04-0087-05

## Detection Method for Elements of Vanadium, Manganese, Phosphorus and Silicon in Vanadium-carbon Alloy

Bao Jie, Niu Yan, Liang Yanfang, Sun Wei, Qian Shengwen

(Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** In the paper, the simultaneous determination for elements of vanadium, manganese, phosphorus and silicon in vanadium-carbon alloy is carried out with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), calibration curve is drawn with matrix matching method to eliminate the effects of matrix effects as well as instrument parameters are optimized. The precision experiment results showed that relative standard deviation (RSD,  $n = 11$ ) for elements of vanadium, manganese, phosphorous and silicon was 0.5%~3.0%. The recovery rate experiment results showed that recovery rate was 95%~110% through adding standard solutions of different concentrations. The accuracy experiment results showed that the experimental results of each determination element were consistent with standard values, which could meet the requirements of detection method so that rapid and accurate determination for elements of vanadium, manganese phosphorus and silicon in vanadium-carbon alloy is realized.

**Key words:** vanadium-carbon alloy; silicon; manganese; phosphorus; vanadium

钒在钢中的作用是提高钢材强度, 细化钢的晶粒。钒的化合物具有高温稳定性, 使钢的高温硬度提高, 具有二次硬化作用, 能够稳定钢材结构, 因此, 钢厂在冶炼特种钢时, 往往需要添加钒提高钢的性能。

正常情况下, 通过添加钒铁合金达到提高钢性能的目的<sup>[1]</sup>。钢铁市场近几年一直处于低迷状态, 为了节约成本, 提出由价格低的钒碳合金替代钒铁合金。

经查阅, 钒碳合金没有相应的检测方法, 只能参

照钒铁的国家标准方法进行检测。因钒铁的钒含量较高,一般在 40% ~ 50%,检测方法均为滴定分析,而钒碳合金中钒含量远低于钒铁,一般在 3.0% ~ 5.0% 之间。国家标准 GB/T 8704.5—2020《硫酸亚铁铵滴定方法测定钒含量》中钒含量测定范围为 35.0% ~ 85.0% 之间,国家标准 GB/T 41497—2022《钒铁 钒、硅、磷、锰、铝、铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》中钒含量测定范围为 42.0% ~ 82.0% 之间,包钢企业标准 Q/BGJH-03-213-2008《硫酸亚铁铵滴定方法测定钒含量》中钒含量测定范围为 30.0% ~ 80.0% 之间,不满足钒碳合金钒含量测定下限要求;包钢企业标准 Q/BGJH-02-211-2008《钢铁及合金中钒含量的测定》中钒含量测定范围为 0.005% ~ 0.5% 之间,不满足钒碳合金钒含量测定上限要求,无法准确测定钒碳合金中的钒元素含量。需开发新的检测方法解决钒碳合金中硅、锰、磷、钒元素联合测定,提高工作效率和数据的准确性。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器

检测仪器采用 Avio 220Max 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),工作参数见表 1。

表 1 ICP-AES 工作参数

项目	参数
RF 功率/W	1 300
冲洗泵速/(r · min <sup>-1</sup> )	1.5
分析泵速/(r · min <sup>-1</sup> )	1.5
雾化器流量/(L · min <sup>-1</sup> )	0.70
辅助气流量/(L · min <sup>-1</sup> )	0.30
光室温度/℃	25.0 ± 0.5

表 2 系列标准溶液中钒、锰、磷、硅元素含量(质量分数)

元素	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Si	0	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Mn	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
P	0	0.01	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
V	0	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品溶解实验

因钒碳合金中含有硅元素,在溶解试样时不能使用氢氟酸。本方法选择盐酸、硝酸进行试样的溶解实验。分别称取 0.100 0 g 样品,加入不同酸度的

### 1.2 实验试剂

硅标准储备溶液(国家标准物质中心): 1 000 μg/mL;硅标准工作溶液:100 μg/mL,由硅标准储备溶液稀释而成;磷标准储备溶液(国家标准物质中心): 1 000 μg/mL;磷标准工作溶液: 100 μg/mL、10 μg/mL,由磷标准储备溶液稀释而成;锰标准储备溶液(国家标准物质中心): 1 000 μg/mL;锰标准工作溶液:100 μg/mL;钒标准储备溶液(国家标准物质中心):1 000 μg/mL;钒标准工作溶液:100 μg/mL,由钒标准储备溶液稀释而成;盐酸、硝酸混合酸(1 + 1 + 3);高纯铁(GBW01402-g),纯度 ≥ 99.99%。

### 1.3 样品处理

称取 0.100 0 g 样品放入 100 mL 钢制容量瓶中,加入 20 mL 混合酸,在低温电炉加热溶解试样,反应过程中适当补充二次水,样品分解完全后,将游离碳过滤,使用二次水冲洗钢制容量瓶 3 ~ 4 次,洗沉淀 6 ~ 7 次,过滤后的溶液定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀,待测。

### 1.4 系列标准溶液配制

本方法采用基体匹配法配制系列标准溶液,并绘制校准曲线。钒碳合金试样反应后,溶液中铁含量一般在 80% ~ 90% (质量分数),因此,在配制系列标准溶液时,每一份标准溶液中加入 1 mL 铁标准溶液(50 mg/mL),配制成有一定梯度的系列标准溶液。以质量分数为横坐标,谱线强度为纵坐标绘制工作曲线<sup>[2-3]</sup>。配制的系列标准溶液(S0 ~ S6)的质量分数见表 2。

混酸进行实验,见表 3。

由表 3 可以看出,使用盐酸和硝酸体系可以将样品完全溶解,且盐酸和硝酸的比例为 10 mL HCl - 10 mL HNO<sub>3</sub> - 30 mL H<sub>2</sub>O 时,溶解效果最好,故本方法选择此比例进行样品溶解。

表3 不同酸度配比钒碳试样的溶解效果

酸度配比	实验现象
5 mL HCl - 5 mL HNO <sub>3</sub> - 20 mL H <sub>2</sub> O	试液基本清亮,有少量悬浮物
10 mL HCl - 10 mL HNO <sub>3</sub> - 30 mL H <sub>2</sub> O	试液清亮
10 mL HCl - 10 mL HNO <sub>3</sub> - 60 mL H <sub>2</sub> O	样品溶解不完全,有残留

## 2.2 优化仪器的工作参数

### 2.2.1 功率

功率对分析谱线强度和信噪比有一定的影响。为了研究功率对各元素分析结果的影响程度,保持

其他条件不变,选择各元素混合标准溶液浓度为 100 μg/mL、功率在 800 ~ 1 500 W 范围内进行实验,测定谱线强度及信噪比,测定结果见表 4。

表4 不同功率对信噪比的影响

功率/W	Si		Mn		V		P	
	谱线强度	信噪比	谱线强度	信噪比	谱线强度	信噪比	谱线强度	信噪比
800	95 235.6	719.76	56 325.2	15.53	112 536.5	235.64	264.2	9.56
1 000	112 364.2	744.28	60 021.5	15.44	125 663.8	256.44	255.7	10.58
1 300	122 536.5	772.54	62 363.1	15.79	133 253.5	279.58	280.6	11.74
1 500	121 336.5	771.36	65 235.2	15.88	126 356.4	250.64	266.7	10.86

从表 4 可以看出,锰元素的信噪比在功率为 1 500 W 时最高,其余三个元素均在功率为 1 300 W 时信噪比最高,1 300 W 以后谱线强度有下降趋势,故本方法使用的功率选择 1 300 W。

### 2.2.2 雾化器流量

雾化器流量直接影响进样系统雾化效果,因此,

在使用 ICP - AES 进行分析时,选择合适的雾化器流量尤为重要。

为了研究雾化器流量对分析结果的影响程度,保持其他条件不变,选择各元素混合标准溶液浓度为 100 μg/mL、在雾化器流量为 0.5 ~ 1.0 L/min 的范围进行实验,测量其谱线强度及信噪比,测定结果见表 5。

表5 不同雾化器流量对信噪比的影响

流量 (L · min <sup>-1</sup> )	Si		Mn		V		P	
	谱线强度	信噪比	谱线强度	信噪比	谱线强度	信噪比	谱线强度	信噪比
0.5	79 845.4	470.34	22 654.1	4.34	1 963.2	3.87	258.6	28.30
0.6	79 041.7	449.38	23 145.9	4.40	1 952.4	3.66	245.8	28.60
0.7	79 545.7	454.59	23 115.1	4.77	1 936.4	3.73	268.2	28.30
0.8	79 454.4	451.47	23 484.1	4.51	1 942.1	3.68	255.6	27.05
0.9	79 475.4	444.99	24 699.5	4.48	1 969.2	3.72	257.2	31.50
1.0	79 974.3	444.79	24 002.6	4.67	1 954.6	3.69	236.8	29.40

从表 5 可以看出,硅、锰元素在雾化器流量为 0.7 ~ 0.8 L/min 时有较高的信噪比,而磷元素在雾化器流量为 0.9 ~ 1.0 L/min 时有较高的信噪比。因磷元素谱线强度较低,影响程度较大,而硅、锰、钒元素谱线强度较高,雾化器流量在 0.9 L/min 也有较好的稳定性。综合考虑,选择 0.9 L/min 的雾化器流

量作为实验条件。

### 2.3 基体效应

钒碳合金的基体是铁,为了考察基体对硅、锰、磷、钒分析结果的影响,考察不同质量分数的高纯铁(相当于样品中铁质量分数的 40%、50%、60%、70%、80%、90%)对钒、锰、磷、硅标准溶液测定结

果的影响,测定结果见表 6。

表 6 铁对硅、锰、磷、钒含量的测定结果的影响(质量分数) %

Fe 的加入量	测定结果			
	Si	Mn	P	V
40	0.668	2.424	3.506	0.862
50	0.662	2.416	3.482	0.856
60	0.652	2.321	3.418	0.846
70	0.644	2.298	3.256	0.834
80	0.615	2.266	3.204	0.826
90	0.603	2.252	3.112	0.817

从表 6 可以看出,随着铁质量分数的增大,硅、锰、磷、钒测定结果降低,表明铁对硅、锰、磷、钒的测定有基体效应干扰。为了消除基体效应的影响,实验采用基体匹配法绘制校准曲线,即在配制硅、锰、磷、钒混合系列标准溶液时加入与试样相近的铁基

体溶液 1 mL(50 mg/mL)。

## 2.4 校准曲线线性回归方程与检出限

对硅、锰、磷、钒混合系列标准溶液进行测定,以硅、锰、磷、钒元素的谱线强度为横坐标( $x$ ),质量浓度为纵坐标( $y$ )绘制校准曲线,计算曲线线性回归方程与相关系数。连续测定空白 11 次,以 11 次测定结果标准偏差的 3 倍作为检出限,检出限的 10 倍作为定量限,结果见表 7、表 8。

表 7 标准溶液曲线线性回归方程与相关系数

测定元素	线性方程	相关系数 $r$
Si	$y = 0.000\ 249\ 512x + 0.016\ 13$	0.999 97
Mn	$y = 0.000\ 008\ 773\ 7x + 0.002\ 445$	0.999 45
V	$y = 0.000\ 005\ 151\ 1x + 0.000\ 580\ 2$	0.999 92
P	$y = 0.010\ 27x + 0.011\ 09$	0.999 23

表 8 检出限及定量限

测定元素	空白溶液测定值	SD	检出限	定量限
Si	0.000 47, 0.000 42, 0.000 55, 0.000 42, 0.000 51, 0.000 37, 0.000 42, 0.000 47, 0.000 49, 0.000 51, 0.000 44	0.000 052 4	0.000 16	0.001 6
Mn	0.000 18, 0.000 16, 0.000 17, 0.000 21, 0.000 25, 0.000 18, 0.000 16, 0.000 17, 0.000 18, 0.000 18, 0.000 19	0.000 025 8	0.000 077	0.000 77
V	0.001 0, 0.001 1, 0.001 0, 0.001 1, 0.001 2, 0.001 1, 0.001 1, 0.001 2, 0.001 0, 0.001 1, 0.001 1	0.000 070	0.000 21	0.002 1
P	0.000 8, 0.000 6, 0.000 4, 0.000 7, 0.000 5, 0.000 7, 0.000 6, 0.000 3, 0.000 7, 0.000 6, 0.000 6	0.000 145	0.000 43	0.004 3

从表 7、表 8 可以看出,硅、锰、磷、钒元素的系列标准溶液相关系数  $r$  均在 0.999 2 以上,具有良好的检出限与定量限,满足要求。

## 2.5 精密度实验

选择钒碳合金试样,使用 ICP - AES 连续测定硅、锰、磷、钒元素 11 次,测定结果见表 9。

表 9 钒碳合金试样中硅、锰、磷、钒元素的精密度实验

测定元素	测定值	平均值	SD	RSD
Si	0.973, 0.956, 0.964, 0.958, 0.963, 0.981, 0.944, 0.959, 0.982, 0.981, 0.957	0.965	0.012 4	1.29
Mn	1.962, 1.985, 1.977, 1.962, 1.983, 1.975, 1.996, 1.952, 1.964, 1.974, 1.956	1.971	0.013 5	0.68
V	4.12, 4.36, 4.22, 4.18, 4.29, 4.17, 4.38, 4.33, 4.26, 4.27, 4.29	4.26	0.081 8	1.91
P	0.877, 0.865, 0.824, 0.852, 0.863, 0.833, 0.845, 0.821, 0.839, 0.855, 0.869	0.849	0.018 6	2.19

从表 9 可以看出,钒碳合金中硅、锰、磷、钒各元素的精密度 RSD 在 0.68% ~ 2.19% 之间,满足精密

度实验  $RSD \leq 5\%$  的要求。

## 2.6 准确度实验

选择国家标准物质钒铁 2<sup>#</sup> (YSBC 28637 - 2011) 溶解后, 稀释 10 倍测定钒含量, 使用未稀释的原液进行硅、锰、磷含量的测定, 测定结果见表 10。

表 10 硅、锰、磷、钒元素的准确度实验(质量分数) %

测定元素	测定值	标准值	差值
Si	1.886	1.890	-0.004
Mn	0.365	0.362	0.003
V	4.733	4.732	0.001
P	0.088	0.090	-0.002

从表 10 可以看出, 测定值与标准值之差均小于 0.005%, 满足要求。

## 2.7 加标回收实验

选择国家标准物质钒铁 2<sup>#</sup> (YSBC 28637 - 2011) 溶解后, 在稀释 10 倍的溶液中加入相应钒标准溶液, 在未稀释的原液中加入硅、锰、磷相应标准溶液, 使用 ICP - AES 测定硅、锰、磷、钒元素含量, 测定结果见表 11。

从表 11 可以看出, 测定值与标准值之差均小于 0.006%, 回收率在 99.5% ~ 110% 之间, 满足要求。

表 11 钒铁标准物质加标回收实验

测定元素	加入标准溶液量	标准值	合成标准值	测定值	差值	回收率
Si	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 10 mL	1.890	1.990	1.984	0.006	99.70
Mn	100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 15 mL	0.362	1.862	1.864	-0.002	100.11
V	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 10 mL	4.732	4.832	4.828	0.004	99.92
P	100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 8 mL	0.090	0.890	0.894	-0.004	100.45

## 3 结束语

通过绘制工作曲线并测定本方法的检出限与定量限, 选择钒碳合金、钒铁标准物质进行精密度、准确度验证, 测定结果均满足要求。本方法可实现使用电感耦合等离子体发射光谱仪联合测定钒碳合金中硅、锰、磷、钒元素, 提高了检测过程的时效性, 可以满足钒碳合金质量的验收要求。

## 参 考 文 献

- [1] 徐权, 梅东升, 俞梦文, 等. 钒在钢轨钢中的作用研究[J]. 钢铁, 2001, 36(6): 44 - 47.
- [2] 成勇. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钒铁中 18 种元素[J]. 冶金分析, 2011, 31(11): 48 - 53.
- [3] 杨新能, 冯宗平, 羊绍松, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁合金中杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 37 - 41.

(上接第 86 页)

## 3 结束语

采用碘 - 甲醇和甲醇钠溶液分离测定稀土硫化物、2% 硝酸分离测定稀土硫氧化物与“硝酸 + 盐酸 + 过氧化氢”混合溶液分离测定稀土氧化物, 实现了稀土硫化物、稀土硫氧化物及稀土氧化物等稀土夹杂物中的单一稀土 La 含量与 Ce 含量的测定, 为钢中稀土加入工艺优化及稀土在钢中的机理研究提供了重要技术支持。

## 参 考 文 献

- [1] 宋月芳, 罗伟. 低合金钢中稀土夹杂物总量的测定[J]. 宝钢技术, 1994(2): 37 - 41.
- [2] 朱惠兰. 钢中固溶稀土的分离与分析方法[J]. 冶金分析, 1990, 10(1): 56 - 57.
- [3] 实用冶金分析 - 方法与基础[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990.