

Cl⁻、SO₄²⁻ 在酸性土壤中 对铝电极电位的影响及其差异

王 开 军

(中国科学院南京土壤研究所)

盐分是土壤腐蚀的一个重要影响因素,业已证明,土壤盐分尤其有 Cl⁻、SO₄²⁻ 存在时,能加速土壤腐蚀反应^[1,2]。Cl⁻、SO₄²⁻ 是土壤中常见的盐分阴离子,它们不但能破坏金属表面的氧化膜,同时由于 Cl⁻、SO₄²⁻ 都具有特性吸附能力,有可能直接参与腐蚀反应过程。因此,长期以来土壤 Cl⁻、SO₄²⁻ 含量一直被作为土壤腐蚀调查的一个重要考察指标^[3]。德国 Baeckman 也把 Cl⁻、SO₄²⁻ 含量作为土壤腐蚀性评价的12项指标之一^[4],足见人们对 Cl⁻、SO₄²⁻ 腐蚀影响的重视。

酸性土壤大都属于可变电荷土壤,其腐蚀性还并未被人们所熟知。全国土壤腐蚀网站从“七五”才开始在酸性土壤地区建立站点,开展酸性土壤腐蚀性的研究。自然发育的酸性土壤大多数含盐量很低,但由于土壤污染或农业施肥等会使大量的盐分进入土壤,特别在城市的郊区这种现象更是明显,而这些地区恰恰正是地下金属构件非常集中的地方。所以,研究盐分对土壤腐蚀的影响是一项有意义的工作。

本文选择 NaCl、Na₂SO₄ 这两种土壤中常见的盐,初步探讨了 Cl⁻、SO₄²⁻ 在酸性土壤中对铝电极电位的影响及两者之间的差异。

一、试验材料与方法

(一)试验材料

试片是用工业纯铝为材料制成的直径16毫米、厚5毫米的小圆片。试验前先用500号金相砂纸打磨试片,使之露出新鲜的金属面,再用1200号金相砂纸仔细打磨平整,用无水酒精清洗,用滤纸吸干擦净后储于玻璃干燥器中备用。用这一工序制成的铝试片具有良好的电位重复性,个体差异小。根据均匀土壤介质中试片电极电位的数值分析,在有几百毫伏的电位读数时,试片电位读数的标准差小于0.5%。

试验所用土壤为江西的红壤和广东的赤红壤,土壤理化性质见表1。考虑到地下管道大

表 1 土壤理化性质

土壤类型	有机质 (g/kg)	pH	可 溶 盐								全盐 (g/kg)
			阴离子(g/kg)				阳离子(g/kg)				
			CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
红 壤	3.3	5.1	0	0.033	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.12
赤红壤	7.0	4.7	0	0.01	0.01	0.03	0	0	0.01	0.01	0.07

部埋设在地下1—1.5米的深度，土样采集深度也都在1—1.5米的范围内。试验均用通过1毫米筛孔的风干土样按处理要求布置。

(二) 试验方法

试验是在水饱和条件下进行，分5个处理，加盐量分别为0、1、10、30、100g/kg。作法是先称取一定量的NaCl或Na₂SO₄溶于定量的蒸馏水，再加入到土壤中，使土水比保持在1:1附近。充分搅拌后放置24小时平衡，再搅匀放置24小时，插入试片进行测定。

试验采用电位—时间测量方法，取其暂稳态平衡电位作为铝的电位值。测量时，利用多挡波段开关多点连接装置将各个试片连接好，配上高输入阻抗转换器(10¹¹欧姆)和PZ-8型直流数字电压表，以饱和氯化钾甘汞电极作参比电极，铝试片为测量电极，从第1小时开始每隔一定时间测量一次，直到电位相对稳定。

二、结果与讨论

(一) 酸性土壤中Cl⁻、SO₄²⁻对铝电极电位的影响

试验表明，随NaCl、Na₂SO₄加入量的增多，金属铝的电极电位逐渐负偏，单位加盐量所引起的电位变化率也明显减小，在加盐量达到10g/kg时，电位变化缓慢，并渐次达到平稳。

导致铝电极电位负偏的原因可能是多方面的，盐浓度的增大会使氧在土壤溶液中的溶解度下降，从而导致金属电极电位负偏；Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子可能直接参与腐蚀反应过程，加速了金属的阳极溶解，使电位变负。另外，土壤中加入中性盐后引起了一系列土壤性质的变化，对铝的电极电位行为也会产生不同影响。

表 2 盐分对土壤pH的影响

盐分含量 (g/kg)	NaCl					Na ₂ SO ₄				
	0	1	10	30	100	0	1	10	30	100
红壤	5.2	4.6	4.1	3.9	3.7	5.1	5.4	4.4	4.2	4.2
赤红壤	4.7	4.8	3.8	3.6	3.4	4.7	4.9	4.3	4.1	4.1

酸性土壤中加入NaCl和Na₂SO₄，最明显的变化就是土壤pH的改变(表2)。若根据土壤pH对铝电极电位的影响结果判断，铝的电极电位应随pH的减小而正偏。但试验结果并非如此，尽管随加盐量的增多土壤pH下降，但从表3数据可以看出，铝电位不断变负。因此我们可以认为，土壤加盐所引起的铝电极电位变化并不是由pH的改变而直接导致的结果，为验证这种推测，用NaOH溶液调整各处理土壤的pH，使之保持一致，然后再插入试片进行测定(表3)。数据表明，在相同pH条件下，NaCl、Na₂SO₄的加入依然使铝电极电位负偏，即土壤pH的变化并未改变铝电极电位的变化趋势。

但从作用强度上分析，对Cl⁻来说，pH调整前所引起的最大电位差值要明显大于相同pH条件下的电位差值。pH调整前，红壤、赤红壤中铝电极电位的最大变化值分别为93mV和136mV，但在相同pH条件下，两种土壤中的铝电极电位最大差值变为32mV和39mV。由此我们可以认为，土壤pH变化虽不是导致铝电位负偏的直接原因，但它可通过影响Cl⁻的活性对铝电位变化起作用。在Cl⁻量一定时，pH越低则它的活性愈大，引起的铝电位变化越明显。而对SO₄²⁻来说，pH的变化与SO₄²⁻的作用似乎没有明显的对应关系。

表 3

铝电极电位随土壤盐分的变化(mV)

土壤类型	盐分类型		含盐量(g/kg)				
			0	0.1	1.0	3.0	10.0
红壤	NaCl	pH调节前	-754	-777	-833	-845	-847
		pH调节后	-774	-790	-804	-806	-804
	Na ₂ SO ₄	pH调节前	-748	-790	-789	-783	-770
		pH调节后	-753	-809	-827	-844	-853
赤红壤	NaCl	pH调节前	-701	-745	-826	-837	-833
		pH调节后	-750	-757	-770	-789	-781
	Na ₂ SO ₄	pH调节前	-701	-764	-794	-804	-812
		pH调节后	-750	-781	-804	-813	-822

(二) Cl⁻、SO₄²⁻对铝电极电位的影响表 4 土壤加盐较多时 Cl⁻/SO₄²⁻不同比例对铝电位的影响

处理号	处 理		铝电极电位(mV,vs.S.C.E.)			
	NaCl (mol/kg)	Na ₂ SO ₄ (mol/kg)	12小时	24小时	36小时	48小时
1	0	0	-782	-773	-768	-762
2	0	0.20	-815	-806	-808	-803
3	0.10	0.15	-830	-825	-827	-825
4	0.20	0.10	-834	-828	-829	-826
5	0.30	0.05	-840	-832	-833	-828
6	0.40	0	-855	-846	-843	-838

表 5 土壤加盐较少时 Cl⁻/SO₄²⁻不同比例对铝电位的影响

处理号	处 理		铝电极电位(mV,vs.S.C.E.)			
	NaCl (mol/kg)	Na ₂ SO ₄ (mol/kg)	36小时	48小时	60小时	72小时
1	0	0	-739	-747	-752	-752
2	0	0.014	-355	-831	-824	-823
3	0.010	0.009	-843	-821	-813	-810
4	0.014	0.007	-826	-812	-806	-804
5	0.019	0.005	807	-797	-793	-791
6	0.029	0	-800	-787	-790	-785

对比土壤加入 NaCl、Na₂SO₄ 后所引起的铝电极电位变化, 可以发现, 在 pH 调节前, 当加盐量大于 1g/kg 时, 由 NaCl 引起的铝电位变化值均大于 Na₂SO₄, 但 pH 调整后 Na₂SO₄ 引起的铝电位差值则明显超出 NaCl 的作用。

在加盐总量一定的情况下, 改变加入到红壤中的 NaCl 和 Na₂SO₄ 比例, 来验证 Cl⁻、SO₄²⁻ 对铝电极电位的影响差异, 结果见表 4、5。

数据表明, 当土壤加盐量较大时(大于 20g/kg), 随 Cl⁻/SO₄²⁻ 比例的增大, 铝电位有负偏的趋势, 单独加 NaCl 引起的电位变化大于土壤只加 Na₂SO₄ 所引起的变化。而在土壤含盐较少时(1g/kg), 铝电极电位随 Cl⁻/SO₄²⁻ 比例的变化趋势则完全相反, SO₄²⁻ 含量增多, 铝电位负偏。从表 3 数据也可看出, 在 1g/kg 的加盐量时, 不论 pH 是否调整, 由 SO₄²⁻ 引起的电位变化均大于 Cl⁻。两次试验的结果是一致的。另外, Cl⁻、SO₄²⁻ 的 (下转第 331 页)

来, 并加适量的达氏合金和浓的氢氧化钠溶液进行蒸馏, 用标准硫酸溶液滴定, 测定馏出液中的铵态氮, 从而计算出供试水样中硝酸态氮的含量。由于滴定液中的指示剂对质谱分析有影响, 因此需将上述滴定液放置蒸馏瓶中, 加氢氧化钠重新进行蒸馏, 其馏出液用硫酸溶液吸收, 并将此吸收液置于沸水浴中将体积浓缩至 1—2ml, 供质谱分析。有关 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱分析步骤, 请参阅曹亚澄等人的方法〔4〕。

参 考 文 献

- 〔1〕 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 301—303页, 上海科学出版社, 1978。
- 〔2〕 钱君龙等, 环境科学8(1), 第81页, 1987。
- 〔3〕 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 404—405页, 上海科学出版社, 1978。
- 〔4〕 曹亚澄等, 土壤通报, 24(2):87—90, 1993。

(上接第321页)

比例变化并未改变的铝电极电位的动态变化, 表 4 和表 5 数据显示, 随时间的推延, 各处理的铝电极电位都向正方向移动。

综合以上试验, 我们可以得出: 在土壤含盐较少时 ($<1\text{g}/\text{kg}$), Cl^- 对铝电极电位的影响强度小于 SO_4^{2-} ; 但土壤含盐量较大时, 土壤 pH 的变化达到不可忽略的地步, NaCl 所引起的铝电极电位变化要大于 Na_2SO_4 , 即 NaCl 对铝电极电位的影响在很大程度上取决于它对土壤 pH 的影响上。一旦把土壤 pH 调整一致, 消除了 pH 的交互作用, 那么 SO_4^{2-} 对铝电位的作用要明显大于等量的 Cl^- 。由于土壤 pH 的变化主要是由 Na^+ 的离子交换所致, 故可以认为 SO_4^{2-} 对铝电极电位的影响作用大于 Cl^- 。

参 考 文 献

- 〔1〕 Smith, C. A., et al., Anti-Corrosion Methods and Materials, 28(2): 4, 6, 8, 1981.
- 〔2〕 Muller, J., Metallverarbeitung, 5: 150—151, 1987.
- 〔3〕 全国土壤腐蚀网站资料选编, 第二集, 上海交通大学出版社, 1992。
- 〔4〕 W.V. 贝克曼, W. 施文克著(胡士信等译), 阴极保护手册, 人民邮电出版社, 1990。