

海水和海泥中长效参比电极的研究

卢阿平 郭津年 徐斌 曾仁森 吴佳林

(中国科学院福建物质结构研究所二部, 厦门)

收稿日期 1989年1月12日

关键词 长效参比电极

提要 作者对9种金属、合金电极在天然海水和四个海区的海底泥中进行了电极稳定性试验,获得了在海水中132d、海泥中280d的电极电位变化数据;并对氯化银及锌合金电极作了加压模拟水深试验。实验表明,海水温度对氯化银及锌合金电极电位影响不大;认为这两种电极作为海洋钢构筑物保护电位水声遥测装置的长效参比电极是适宜的。

在海洋石油开发中,海洋钢铁构筑物如平台、管道腐蚀与防护程度的检测是安全检测的重要内容之一。保护电位水声遥测技术是了解其腐蚀与防护程度的一种手段,是将钢铁构筑物对参比电极的电位差,通过水声遥测系统检测出来,这就必须采用具有长期稳定性良好的参比电极,才能真实地反映钢铁构筑物的电位,因此选择优良的长效参比电极是非常必要的。

关于金属电极在海水中的稳定电位,许多作者在他们的著作中给出了一些金属及合金的稳定电位^[1-5],但是他们的数据不尽相同,而且未给出与时间的关系,也未提出在深海海水和海泥中的稳定电位,因此尚无法判断这些金属电极是否长期稳定。为了解这些问题,我们选择制备了9种金属及合金电极,在天然海水、不同海区的海底泥样品中进行电极电位长期稳定性测试,并就其中两种优良电极进行模拟深水压力下稳定电位的测试。为选择保护电位水声

遥测装置所需要的参比电极提供数据。

I. 实验方法

I.1. 电极制备

实验用的金属与合金成份见表1,电极加工成 $\phi 5\text{mm} \times 15\text{mm}$ 圆柱体,上底面焊接导线并用环氧树脂涂封,暴露面经砂布打磨、除油洗净后即可进行测试。

氯化银电极采用粉压式,原料按配比混合均匀,烧结,制成 $\phi 10\text{mm} \times 25\text{mm}$ 圆柱体,上底面接上导线并用环氧树脂固封,暴露面用砂布打磨、洗净并在盐酸中活化后,再放入避光海水中待测。试验均采用双试样。

I. 2. 测试方法

I. 2.1. 在海泥中 将南海三种海底泥和厦门港浅海海泥(有污染)样品分别装入体积为 $\phi 150\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的圆型玻璃槽中,用蒸馏水将海泥润湿至过饱和状态。试验中添加蒸馏水防

表1 各种金属电极原料的纯度
Tab. 1 Purity of metal

原料	Sn	Bi	Cd	Sb	Pb	Zn	Al	Ag粉
纯度 (%)	99.9	99.9	99.9	99.0	99.9	99.99	99.0	99.9

表 2 海泥和海水的原始状况

Tab. 2 Environment of seawater and subsea mud

编 号	海 泥				海 水
	Y	B	Z	X	
地 区	莺歌海	北部湾	珠江口	厦门港	厦门港
深度 (m)	80	29	30	浅海	浅 海
pH	8.02	8.35	8.09	8.02	8.03

止蒸发干燥,然后将待测的参比电极插入泥中,槽上用聚氯乙烯板盖上,电极导线由盖上引出进行测量。海泥的原始状况见表 2。

I.2.2. 在海港天然海水中 将待测参比电极装在聚氯乙烯电极套内,固定在实验框架上,插入实验方舟水下 0.5m 深处,参比电极导线引出海面,进行电极电位测量。

I.2.3. 加压模拟水深试验 为了解参比电极在不同水深电极电位的变化,用改装的高压釜进行加压海水试验,试验装置如图 1。试验介质取自厦门港新鲜海水,通纯氮气加压 (0—30kg/cm²)。

I.2.4. 测试仪器 在天然海水中,以海水氯化银电极作为测量参比,在海泥和加压海水中以饱和甘汞电极作参比,通过海水盐桥与被测的电极连接测定其电极电位。测定仪器为 DT-830 数字万用表,输入阻抗 10K Ω 。本文中所提供的电位数据除注明以外,均相对于饱和甘汞电极电位。海水与海泥 pH 值用常规方法测定,仪器为 PHS-301A POCKET pH METER。

试验期间,气温 12—33℃;加压试验在室温 18—19℃ 下进行。

II. 结果与讨论

II.1. 在海港天然海水中和室内海泥中的稳定电位

图 2—8 为 9 种金属、合金电极在海港天然海水中和室内海泥中的电极电位与时间关系曲线,根据这些曲线,可把它们分为两种类型。

图 2—4 为第 1 类型电极,其电极电位在试验过程中相对稳定,为稳定型电极。图 5—8 为

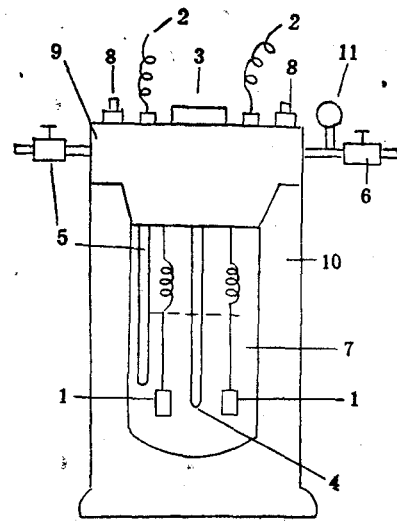


图 1 高压釜试验装置

Fig. 1 Testing equipment

1. 研究电极; 2. 导线; 3. 参比电极; 4. 海水盐桥; 5. N₂ 进气口; 6. N₂ 出气口; 7. 海水; 8. 压紧螺杆与帽; 9. 釜盖; 10. 釜体; 11. 压力表

第 2 类型电极,其电极电位在试验过程中出现了较大电位波动,为不稳定型电极。

在第 1 类型电极中,从图 2 看出,氯化银电极在海泥中 280d,其电极电位相差仅 4mV(除 X 海泥外)。在海水中 132d 仅相差 2.5mV,重复性好,双试样电位曲线几乎都重叠在一起,说明了氯化银电极在海水、海泥中其电极电位相当稳定。在海泥中电极电位比在海水中正 10mV,这可能是海泥的电阻引起的电压降。从图 2 看出,在 X 海泥中的氯化银电极电位比其他海泥正 40mV 多,这可能是厦门筴筴港受到工业污水的污染,污染物在试验中吸附(或附着)在电极表面引起电位偏移。

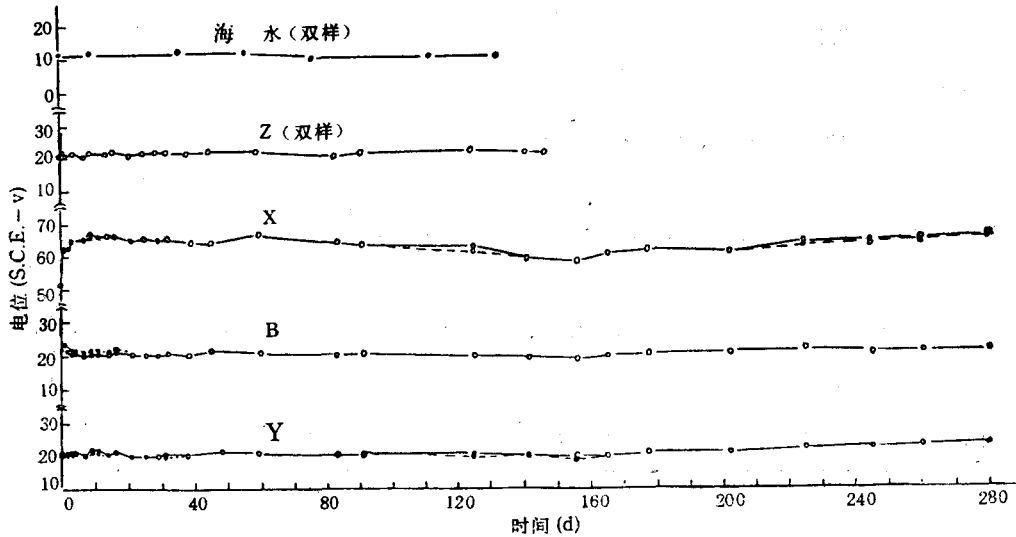


图 2 氯化银电极(含 NaCl)在天然海水中,不同深度海泥中电极电位与时间关系曲线

Fig. 2 Potential-time curves of Ag/AgCl electrode in seawater and subsea mud

--- 双样实验电极

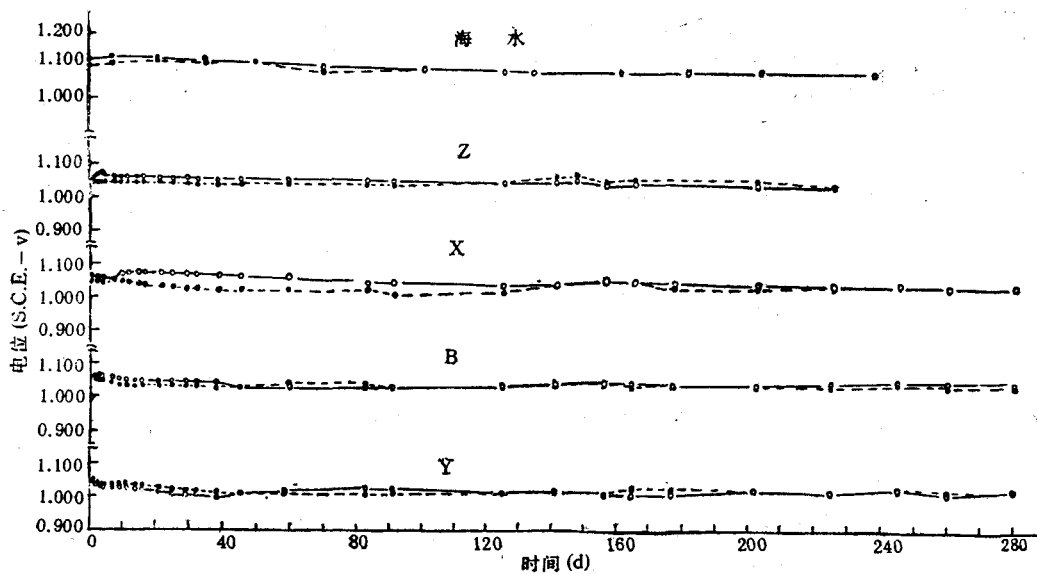


图 3 锌合金(锌、铝、镉)电极在天然海水中,不同深度海泥中的电极电位与时间关系曲线

Fig. 3 Potential-time curves of Zn alloy electrode in seawater and subsea mud

--- 双样实验电极

从图 3 看出, 锌合金在海水和海泥中的电极电位也是稳定的, 它属于第 1 类型电极。试验初期 10—20d, 其电位波动 30—50mV, 以后则稳定变化在 20—30mV 之间, 双试样的电位重复性良好, 最大电位相差仅 15mV。同样, 在 X

海泥中电极电位波动较大, 试验期间的电位相差 >50mV, 这可能与污染有关, 双试样电极在试验前期电极电位相差较大, 后期重复性良好。

实验结果表明, 锌合金电极的电极电位为 $-1.020\text{mV} \pm 20\text{mV}$, 其稳定性虽不如氯化银电

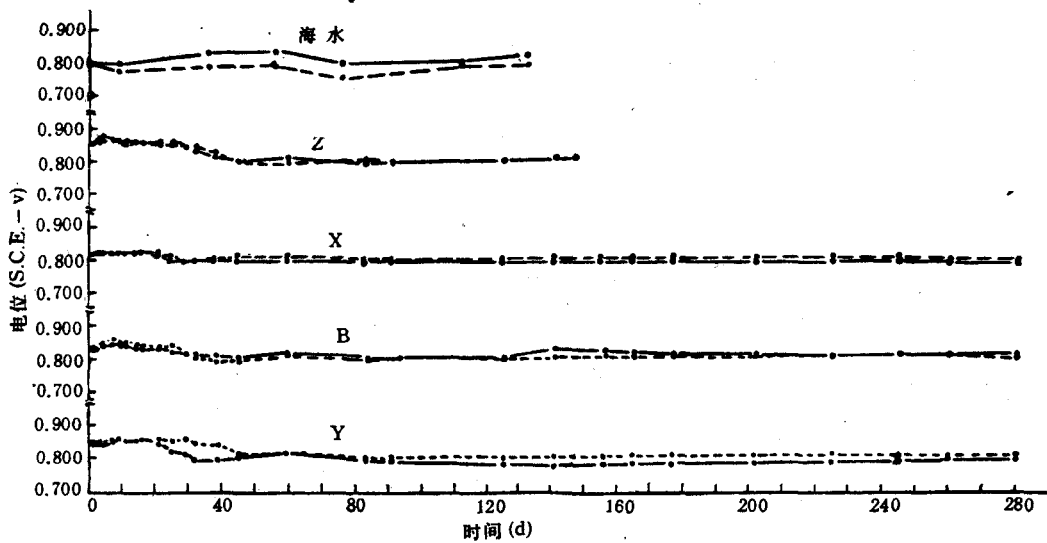


图4 镉电极在天然海水中,不同深度海泥中的电极电位与时间关系曲线
Fig. 4 Potential-time curves of Cd electrode in seawater and subsea mud
== 双样实验电极

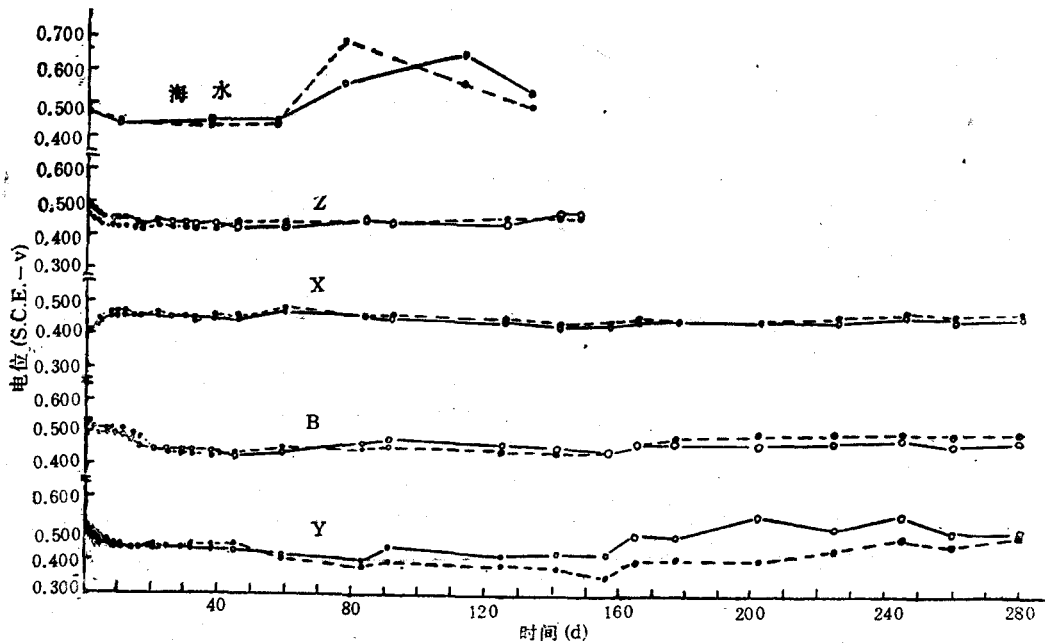


图5 锑电极在天然海水中,不同深度海泥中的电极电位与时间关系曲线
Fig. 5 Potential-time curves of Sb electrode in seawater and subsea mud
== 双样实验电极

极,但能满足海洋钢铁构筑物的阴极保护电位测量要求,且不易损坏,寿命长,可供长期使用。

图4为镉电极的电位与时间关系曲线。试验前期,在海水中电极电位相差45—50mV,在

海泥中相差40—70mV,50d后,电位趋于稳定,电位漂移最大仅为20mV,也是比较稳定的电极。因此在选择阴极保护检测用的参比电极时,镉电极仍是可以考虑的。其电极电位为

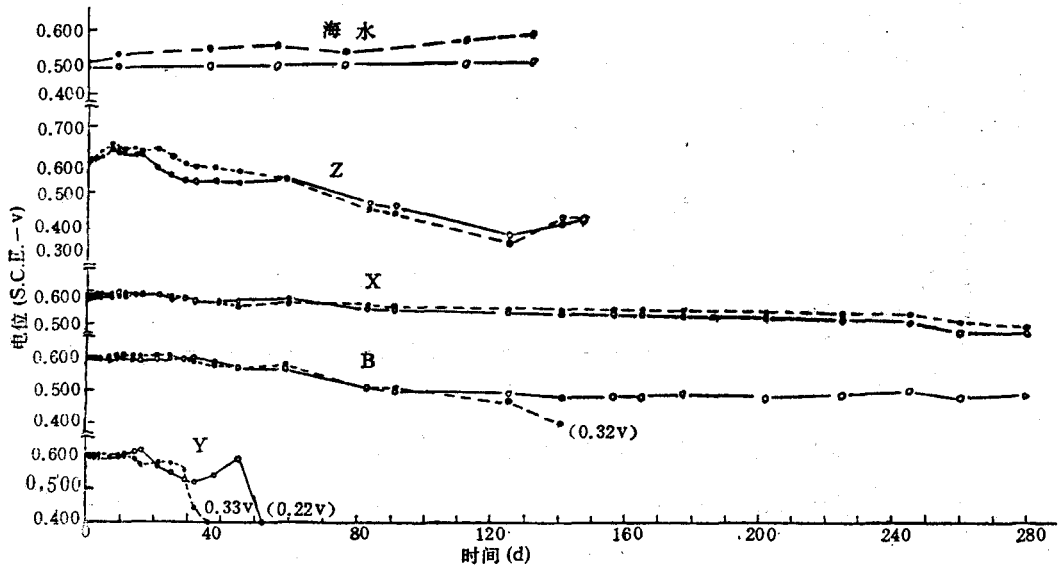


图 6 铅电极在天然海水中,不同深度海泥中的电极电位与时间关系曲线

Fig. 6 Potential-time curves of Pb electrode in seawater and subsea mud

== 双样实验电极

-800mV \pm 30mV。如果使用前在海水中稳定 50—60d 后,可获得满意的结果。因此也将它归为第 1 类型电极。

图 5—8 为不稳定型的金属电极,它们在整个试验期间,电极电位除个别曲线外,漂移均在 100mV 以上,有的甚至达到几百 mV,这些电极电位均不稳定,这与它们在介质中的腐蚀电行为有关,达不到较稳定的电位,失去了作为参比电极的条件。

图 2—8 的实验结果表明,在海水和海泥中,氯化银电极、锌合金电极和镉电极均有稳定的电位,可作为长期使用的参比电极。

II. 2. 在加压海水中的电极电位

在深海中,由于海水的压力随深度增加而加大,约为 0.1kg/m。海底管道及其与管道连接的保护电位遥测系统的水下检测器因水深不同而受到不同压力的影响。因此了解压力对参比电极电位稳定性的影响是必要的。为此对氯化银电极和锌合金电极作了加压实验。

表 3 和表 4 是在高压釜内,在受压的海水中氯化银和锌合金电极电位变化。从表 3 看到,当压力从 1kg/cm² 高到 20kg/cm² 时,氯化银电

极电位仅相差 1.2—1.4mV,锌合金电极电位也只相差 6—10mV。这表明在深 10—200m 的海水中,氯化银电极和锌合金电极电位是稳定的。由于实验中用较长的毛细管作为盐桥引起电位降,使得待测的参比电极与釜外测量值产生电位差,同时,由于毛细管在压力 >20kg/cm² 时,海水进入毛细管减压后会产生气泡,引起测量

表 3 高压釜内,受压海水中氯化银和锌合金电极电位变化

Tab.3 Influence of the pressure on electrode potential

压力 kg/cm ²	氯化银电极电位 (mV)		压力 kg/cm ²	锌合金电极电位 (mV)	
	1#	2#		1#	2#
1	11.7	9.4	1	-944	-940
5	11.4	8.8	5	-944	-934
10	10.5	8.0	10	-939	-931
15	10.7	8.1	15	-938	-930
20	11.4	8.7	20	—	—
电极电位 变化	1.2	1.4	电极电位 变化	6	10

注: 1. 氯化银电极 1# 在海水中电位 8.5mV, 2# 在海水中电位 7.6mV;

2. 锌合金电极在海水中电位, 1# 为 -1 029mV, 2# 为 -1 026mV。

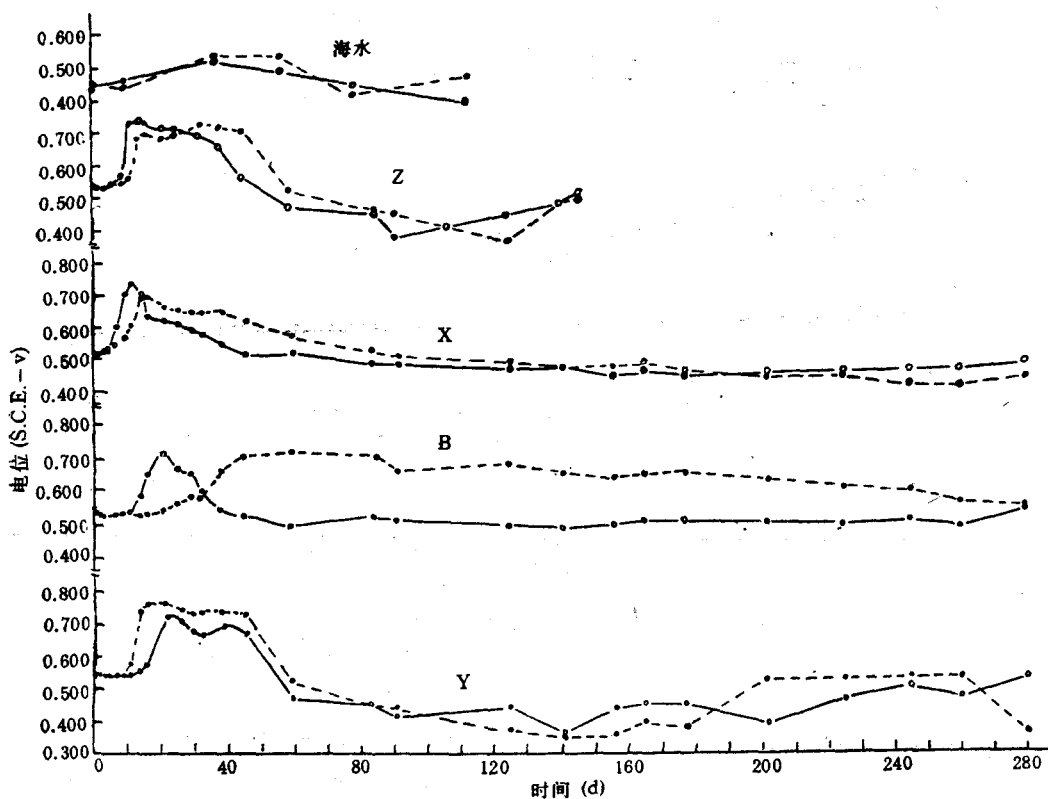


图7 锡电极在天然海水中,不同深度海泥中的电极电位与时间关系曲线
 Fig. 7 Potential-time curves of Sn electrode in seawater and subsea mud
 --- 双样实验电极

表4 高压釜内,受压海水中氯化银和锌合金电极电位(相对釜体不锈钢)变化

Tab.4 Potential of Ag/AgCl and Zn alloy (vs stainless steel)

压力 kg/cm ²	氯化银电极电位 (mV)		压力 kg/cm ²	锌合金电极电位 (mV)	
	1#	2#		1#	2#
1	116.6	117.4	1	-932	-930
5	116.5	117.6	5	-931	-929
10	117.1	118.0	10	-928	-927
15	118.1	119.0	15	-928	-925
20	118.3	119.3	20	-927	-925
25	119.1	120.0	25	-926	-926
30	119.8	120.7	30	-926	-925
电极电位 变化	3.2	3.3	电极电位 变化	6	5

注: 1. 氯化银电极在海水中电位: 1#8.8mV, 2#9.5mV;
 2. 锌合金电极在海水中电位: 1#-1.035mV,
 2#-1.033mV.

上的误差很大。因此实验改用釜体(不锈钢)作为参比电极与待测电极比较, 观察其在高压下的变化。结果见表4。当压力从1kg/cm²升高到30kg/cm²时, 氯化银电极电位漂移3.2—3.3mV, 锌合金电极电位漂移5—6mV。这些电位偏差, 是加压引起釜内氧的溶解变化及不锈钢的电位在测量时漂移引起的。

上述试验结果表明, 氯化银和锌合金电极在水深为0—300m的压力下, 电极电位稳定, 不受或很少受水深的影响。

II. 3. 温度的影响

氯化银电极在海水中与温度的关系可以根据下式计算:

$$E = E_{25}^{\circ} + (t - 25) \frac{dE}{dt}$$

若 $E_{25}^{\circ} = 0.2503V$ (相对于标准氢电极)

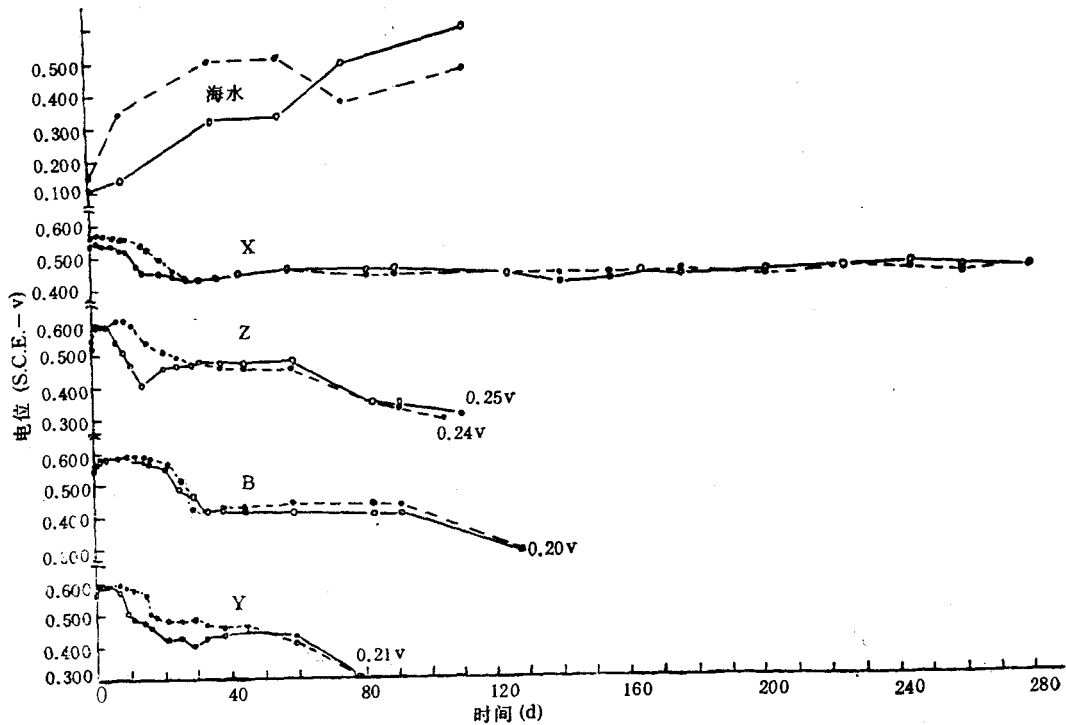


图 8 铋电极在天然海水中,不同深度海泥中的电极电位与时间关系曲线

Fig. 8 Potential-time curves of Bi electrode in seawater and subsea mud

--- 双样实验电极

$$\frac{dE}{dt} = -6.2 \times 10^{-4} \quad t = \text{温度}$$

则氯化银的电极电位随温度变化量为 $-0.6\text{mV}/^\circ\text{C}$, 虽没有在特定条件下进行温度改变对电位影响的测定, 但在试验期间气温为 $12-33^\circ\text{C}$, 其变化约 21°C , 从图 2 看出, 氯化银电极在海水及海泥中的稳定电位变化仅 4mV , 说明气温对其电位无明显的影响。而从图 3 看出, 锌合金电位由气温所引起的变化也很小。

根据南海石油开发区水文资料, 表层水温随季节性变化明显, 最高水温为 30°C 。50m 以下的海水, 温度基本是稳定的, 水温为 $16-25^\circ\text{C}$ ^[1,2]。海水的温度范围正好在试验温度范围以内, 因此试验数据适用于南海海区。

综上所述, 氯化银电极和锌合金电极在海水和海泥中性能良好, 可作为海洋钢铁构筑物长期定点电位测量的参比电极。

III. 结论

对 9 种金属和合金电极在海港天然海水和南海不同海区海泥中电极电位与时间关系、加压海水中电极电位稳定性等进行试验, 得到:

III. 1. 稳定型电极。氯化银电极、锌合金电极和镉电极, 它们在长期的试验期间, 海水中 132d, 海泥中 280d, 电极电位稳定。氯化银电极最大, 电位漂移 4mV 。锌合金电极电位在 $-1020\text{mV} \pm 20\text{mV}$, 镉电极电位在 $-800\text{mV} \pm 30\text{mV}$ 。

III. 2. 不稳定型电极。铅、铋、锑、锡电极在试验过程中电位漂移超过 100mV , 甚至几百 mV , 电极电位不稳定。

III. 3. 在相应于海水深度 $0-300\text{m}$ 的高压釜内加压海水中, 氯化银电极最大电位漂移为 3.3mV , 锌合金电极最大为 6mV , 表明海水深度对电极电位稳定性影响不大。

III. 4. 氯化银及锌合金电极在试验期间,气温变化 21°C , 其电极电位漂移, 氯化银电极最大, 4mV , 锌合金电极小于 40mV 。

III. 5. 氯化银和锌合金电极作为海洋钢铁构筑物保护电位测量的长效参比电极是适宜的。

参 考 文 献

[1] 韩舞鹰、马克美, 1985。南海石油开发区金属腐蚀的环

境状况。南海石油开发环境国际研讨会论文集。240—244。

- [2] 陈特固, 1983。南海北部大陆架底层水温的季节变化概况。南海海洋科技(6): 7—11。
- [3] H.Д. 托马晓夫著, 华保定等译, 1964。金属腐蚀及保护的理論。中国工业出版社, 第317页。
- [4] 叶康民编, 1965。金属腐蚀与防护概论。高等教育出版社, 第27页。
- [5] 电气学会, 电食防止研究委员会编, 昭和52年。电食、土壤腐蚀ハンドブック, 第8页。
- [6] F.L. Laoue, 1951. *Proceedings, Am Soc. Testins Mats.* 51:541.

INVESTIGATION OF LONG EFFECTIVE REFERENCE ELECTRODE IN SEAWATER AND SUBSEA MUD

Lu Aping, Guo Jinnian, Xu Bin, Zeng Rensen and Wu Jialin

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia, Sinica Xiamen)

Received: Jan. 12, 1989

Key Words: Long effective reference electrode

Abstract

The stability of nine electrodes exposed to seawater for 132 days and subsea mud for 280 days was being tested. Ag/AgCl electrode potential drifts less than 4mV , Zn alloy electrode potential drifts $\pm 20\text{mV}$. According to our analog testing results, the influence of the water pressure at depth of 300m on electrode potential is slight. The changes of temperature have also little effect on electrode potentials. Thus electrodes of both Ag/AgCl and Zn alloy are considered to be long effective reference electrodes used in acoustic telemetering system for detecting cathodic protection potential of subsea structure.