

张少通, 李伟英, 徐心远, 等. 铁细菌对供水系统金属管材腐蚀行为的影响 [J]. 净水技术, 2022, 41(9): 59-66, 173.

ZHANG S T, LI W Y, XU X Y, et al. Effect of iron bacteria on corrosion behavior of metal-pipe materials in water supply system [J].

Water Purification Technology, 2022, 41(9): 59-66, 173.



扫我试试?

铁细菌对供水系统金属管材腐蚀行为的影响

张少通¹, 李伟英^{1,*}, 徐心远², 李悦¹, 梁莉¹, 周淑云³, 李宪宗⁴

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济城市规划设计研究院市政规划所, 上海 200433; 3. 江苏银羊不锈钢管业有限公司, 江苏无锡 214108; 4. 广东双兴新材料集团有限公司, 广东佛山 528513)

摘要 铁细菌(iron bacteria, IB)是供水系统中影响金属管材腐蚀的主要微生物。从实际运行供水管道中提取 IB, 选用 304 不锈钢、316 不锈钢、Q235 碳钢和球墨铸铁, 采用电化学分析、表面分析等方法, 研究 IB 对上述管材腐蚀行为的影响。结果表明, IB 体系中 304 不锈钢、316 不锈钢的腐蚀速率在试验周期内随时间增加逐渐增大, Q235 碳钢、球墨铸铁腐蚀速率则先快速增大后逐渐减小。IB 体系中 304 不锈钢、316 不锈钢表面产生较薄腐蚀层, 球墨铸铁表面存在大量腐蚀产物和 IB, Q235 碳钢表面发现少量产物。球墨铸铁和 Q235 碳钢的腐蚀产物主要为磁铁矿、针铁矿、镁铁氧化物, 但这些腐蚀产物在 304 不锈钢、316 不锈钢表面未检出。IB 对 4 种管材的腐蚀作用排序为: 球墨铸铁>Q235 碳钢>304 不锈钢>316 不锈钢。

关键词 铁细菌 供水系统 金属管材 电化学分析 腐蚀速率

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)09-0059-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.09.008

Effect of Iron Bacteria on Corrosion Behavior of Metal-Pipe Materials in Water Supply System

ZHANG Shaotong¹, LI Weiying^{1,*}, XU Xinyuan², LI Yue¹, LIANG Li¹, ZHOU Shuyun³, LI Xianzong⁴

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Tongji Urban Planning Design Research Institute, Shanghai 200433, China;

3. Jiangsu Yinyang Stainless Steel Pipe Co., Ltd., Wuxi 214108, China;

4. Guangdong Sumwin New Material Group Co., Ltd., Foshan 528513, China)

Abstract Iron bacteria (IB) is the main microorganism that can affect the corrosion of metal-pipe materials in the water supply system. IB was extracted from the actual running water supply pipelines. 304 stainless steel, 316 stainless steel, Q235 carbon steel, and ductile iron were selected to study the effect of IB on their corrosion behavior according to electrochemical analysis, surface analysis, and other methods. The results showed that the corrosion rate of 304 stainless steel and 316 stainless steel in the IB system gradually increased during the whole tested period, while the corrosion rate of Q235 carbon steel and ductile iron increased rapidly earlier stage and decreased gradually later. In the IB system, a thinner corrosion layer, a large amount of corrosion products and IB cells, and a small amount of corrosion products were found on the surface of 304 stainless steel and 316 stainless steel, ductile iron, and Q235 carbon steel, respectively. The corrosion products of ductile iron and Q235 carbon steel were mainly magnetite, goethite, and magnesium iron oxide. However, the corrosion products were not detected on the surface of 304 stainless steel and 316 stainless steel. The promotion effect of IB on corrosion behavior of four metal-pipe materials was as follows: ductile iron > Q235 carbon steel >

收稿日期 2021-11-14

基金项目 国家自然科学基金(51979194); 江苏银羊不锈钢管业有限公司企业项目(20202847); 广东双兴新材料集团有限公司企业项目(20210434)

作者简介 张少通(1998—), 男, 硕士, 研究方向为供水管材腐蚀与防护, E-mail: 483305285@qq.com。

通信作者 李伟英(1968—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: 123lwyktz@tongji.edu.cn。

304 stainless steel > 316 stainless steel.

Keywords iron bacteria (IB) water supply system metal-pipe materials electrochemical analysis corrosion rate

目前,我国供水管材 90% 以上采用金属管材包括球墨铸铁、不锈钢管等^[1],而在供水系统中金属管材容易发生腐蚀现象。供水金属管材的腐蚀可分为电化学腐蚀和微生物腐蚀^[2]。微生物腐蚀不仅造成金属管材变薄,从而缩短其使用寿命^[3],同时管壁生物膜在水流的不断冲刷下,使微生物(尤其是条件致病菌)进入水体从而增加了供水水质的生物安全风险,影响人类健康^[4]。微生物附着在金属表面形成生物膜后主要通过影响电化学反应的阴极或阳极反应速率、改变腐蚀类型、新陈代谢产物影响腐蚀过程以及生物膜结构改变腐蚀环境等方式,参与金属的腐蚀过程^[5-7]。关于以上微生物腐蚀作用的理论研究主要包括氢化酶阴极去极化理论、代谢产物腐蚀理论、浓差电池理论、直接与间接电子转移机理以及微生物群落协同与抑制腐蚀等^[6-8]。目前发现参与微生物腐蚀的典型细菌有铁细菌(iron bacteria, IB)、硫酸盐还原菌以及硝酸盐还原菌等^[9-11],其中 IB 是参与供水管材腐蚀的重要功能微生物^[11]。Wang 等^[12]发现 IB 数量的增长促进了铸铁管内球状腐蚀结核的形成。同时,Wang 等^[13]研究指出 IB 联合其他细菌促进了腐蚀产物 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的形成。与此相反,研究发现 IB 和铁还原细菌与大量腐蚀产物之间的相互协同作用抑制了进一步的铸铁管道腐蚀^[14]。Li 等^[15]在研究 IB 对碳钢的腐蚀作用时,指出在 IB 的作用下电化学的阴极和阳极反应速率加快。Liu 等^[11]研究发现,培养两周后的 IB 产生的胞外聚合物加速了碳钢的腐蚀。以上有关铁氧化细菌的腐蚀研究主要集中于球墨铸铁管材,对 Q235 碳钢的研究只有少量报道,对 304 不锈钢、316 不锈钢管材的研究也鲜有报道。

因此,本研究针对 304 不锈钢、316 不锈钢、Q235 碳钢、球墨铸铁 4 种供水常用金属管材,使用电化学分析、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)表面分析、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析方法,研究 4 种供水管材在有/无 IB 体系中的腐蚀行为及其特征,为控制供水金属管材腐蚀和保障供水系统水质安全提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 腐蚀试片的准备

选用 304 不锈钢、316 不锈钢、Q235 碳钢和球墨铸铁 4 种标准试片,尺寸规格按照《冷却水化学处理标准腐蚀试片技术条件》(HG/T 3532—2008)中的 I 型挂片(50 mm×25 mm×2 mm)加工。试验前对试片采用丙酮除去表面铁锈,后依次经过 600、800、1 200 目的砂纸打磨光滑,将试片浸泡在无水乙醇中,后置于干净的滤纸上冷风吹干。在无菌台上进行 30 min 紫外消毒,之后置于干燥器中保存 4 h 以上,待用。

1.1.2 IB 的分离、纯化及鉴定

首先使用 Winogradsky 培养基^[16]对供水管道中的 IB 进行富集培养,Winogradsky 培养基的成分如下: NaNO_3 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2HPO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度均为 0.5 g/L,柠檬酸铁铵质量浓度为 10 g/L,琼脂质量浓度为 20 g/L。配制后的液体培养基的基本参数为: pH 值为 7.0,总有机碳质量浓度为 2 506.7 mg/L,总铁质量浓度为 2 137.4 mg/L,总硬度质量浓度为 140.1 mg/L,总磷质量浓度为 89.1 mg/L,总氮质量浓度为 188.4 mg/L。平板培养后的 IB 菌落呈棕色平滑圆形,表面有金属光泽,培养结果如图 1(a)所示。然后,进行 3 次平板划线完成纯化,划线结果如图 1(b)所示。最后挑取纯化后的 IB 菌落到灭菌后的磷酸盐缓冲溶液中作为 IB 浓溶液,计数后放入 -4 ℃ 的冰箱中保藏备用。

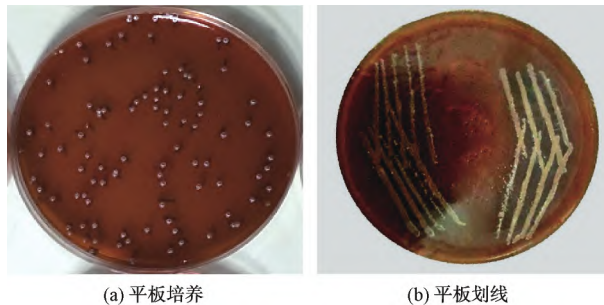


图 1 Winogradsky 培养基上生长的 IB 菌落

Fig. 1 Colonies of IB Grown on Winogradsky Culture Medium

将分离纯化好的 IB 菌液进行菌种鉴定, 鉴定结果检测到完整的 *Bosea* sp. Tri-49 染色体全基因片段以及 16S rRNA 基因部分片段, 证明该菌为氧化包西氏菌, 属于 α 变形菌, 根瘤菌慢生根瘤菌科。

1. 1. 3 试验装置

本研究的静态浸泡试验装置如图 2 所示。本研究采用三电极体系作为电化学测试装置(图 3), 工作电极为 4 种管材的标准试片, 参比电极选用饱和甘汞电极, 辅助电极采用纯度为 99.99% 的铂电极; 采用 0.1 mol/L 氯化钾溶液为测试溶液。

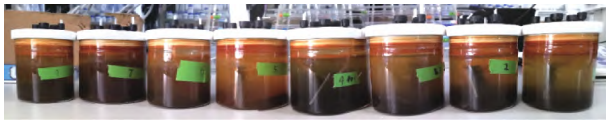


图 2 静态浸泡试验装置

Fig. 2 Static Immersion Test Bottle



图 3 电化学测试装置

Fig. 3 Electrochemical Test Device

1. 2 试验方法

使用 IB 纯菌配成确定浓度为 110 000 个/mL 的 IB 菌液。将 1 mL 接种菌液加入到 250 mL 高压蒸汽灭菌后的 Winogradsky 液体培养基中为试验 IB 体系, 并设置不加 IB 的 250 mL 相同的液体培养基作为空白对照。经计算得到, 试验中所采用的 Winogradsky 培养基溶液的 Langelier 饱和指数 (LSI) 和 Ryznar 稳定指数 (RSI) 分别为 $-0.012 (<0)$ 和 $7.024 (>6)$, 故此溶液具有轻微腐蚀作用^[17]。将处理完成的 4 种材料挂片完全浸泡于上述研究体系中, 试验温度恒定为 25 °C, 试验周期为两周。

在图 3 装置下利用上海辰华 CHI604E 电化学工作站测量材料的极化曲线, 然后通过 CHI604E 电化学工作站配套的分析软件采用塔菲尔曲线外延法(图 4)对极化曲线进行拟合分析, 得到材料的腐蚀电流和电位等数据。测定极化曲线时的参数设置如表 1 所示。

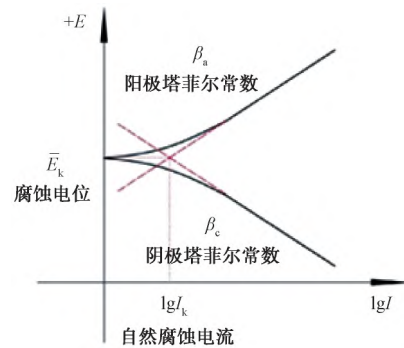


图 4 塔菲尔曲线外延法

Fig. 4 Tafel Curve Linear Polar Epitaxy

表 1 极化曲线测试各项设定参数

Tab. 1 Parameters Setup for Tafel Curve Test

参数	起始电位	终点电位	扫描段数	扫描速度	静置时间	灵敏度
值	开路电位-0.25 V	开路电位+0.25 V	1	0.001 V/s	2 s	1.00×10^{-6}

浸泡试验结束后将挂片取出, 采用 SEM(日立 S-480 能量色散光谱仪, Bruker QUANTAX) 对其表面形貌观察, 并对其表面腐蚀产物进行射线粉末衍射仪(D8 Advance X) 分析。

2 结果与讨论

2. 1 电化学分析

2. 1. 1 腐蚀电流随时间变化规律

图 5 为 4 种管材的腐蚀电流随时间变化曲线。

腐蚀电流与腐蚀速率成正比, 腐蚀电流越大表明腐蚀速率越大^[18]。在 IB 体系中, 球墨铸铁和 Q235 碳钢的最大腐蚀电流值均在 10^{-3} A 左右, 而 304 不锈钢、316 不锈钢的最大腐蚀电流值在 10^{-4} A 左右, 这表明 IB 对球墨铸铁和 Q235 碳钢的腐蚀作用比 304 不锈钢、316 不锈钢更强。

由图 5(a) 可知, IB 体系中, 304 不锈钢在试验前一周内腐蚀电流值较小, 直到第 11 d 的腐蚀电流

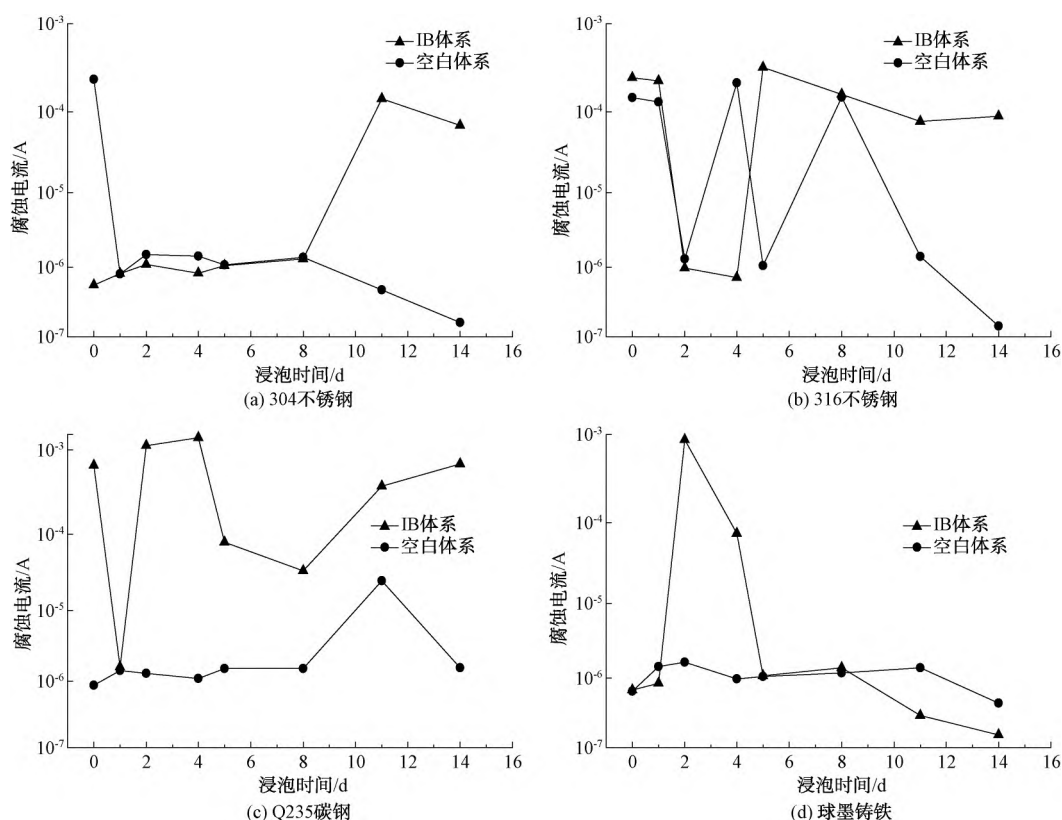


图5 4种管材腐蚀电流随时间变化曲线

Fig. 5 Corrosion Current Curve of Four Kinds of Pipes with Time

突然升高到空白体系的近百倍。316 不锈钢同样在试验一周后 IB 体系与空白体系 [图 5(b)] 出现了较明显的差别。316 不锈钢在 IB 体系的腐蚀电流值在第 2~4 d 有明显下落,但之后重新升至 $10^{-4} \sim 10^{-3.5}$ A。这可能因为 IB 前期在 304 不锈钢、316 不锈钢致密的钝化膜上不易定植,所以前期 IB 对腐蚀电流影响不大,随着试验进行,304 不锈钢、316 不锈钢表面钝化膜不断被破坏,IB 对其腐蚀作用开始显现出来,腐蚀不断增强。因此,IB 对 304 不锈钢、316 不锈钢腐蚀电流的影响相似并且都表现出试验前期腐蚀促进作用微弱而试验后期促进作用开始增强的变化趋势。

由图 5(c) 可知,Q235 碳钢空白体系的腐蚀电流在 10^{-6} A 左右,而含有 IB 体系的腐蚀电流在 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ A。二者最大相差在试验第 2~4 d (1 258 倍),之后 IB 体系的腐蚀电流开始减小。球墨铸铁的腐蚀电流数据 [图 5(d)] 差异也主要出现在第 2~4 d 且相差倍数较大,其余时间差异均很小。这可能因为 IB 在前期更容易在球墨铸铁和 Q235 碳钢表面形

成生物膜,对其腐蚀作用明显,所以前期 IB 体系的腐蚀电流与空白体系的差异明显;随着试验的进行,溶解氧的交换和补充仅从电解池盖的孔洞中进行,所以后期体系内溶解氧的消耗速率比补充速率更大,这导致试验体系内出现厌氧区和无氧区,从而抑制了 IB 细胞的生长繁殖,进而抑制了腐蚀反应的进一步发生,导致 IB 体系试验后期两种管材腐蚀电流与空白差异变小。这表明 IB 对球墨铸铁和 Q235 碳钢腐蚀电流影响相似并且都表现出试验前期腐蚀作用较强而试验后期促进作用逐渐减弱的变化趋势。这与 IB 对 304 不锈钢、316 不锈钢的腐蚀作用规律刚好相反。

2. 1. 2 平衡电位随时间变化规律

平衡电位的正负代表腐蚀反应在热力学上是否能够自发进行,平衡电位的移动反映腐蚀反应趋势。由图 6 可知,无论是否有 IB 参与,4 种管材的平衡电位随时间的增加均向电位负方向偏移,表明材料表面的钝化膜逐渐被破坏,腐蚀反应在热力学上更易发生。但不同管材试验前后的平衡电位差并不一致。

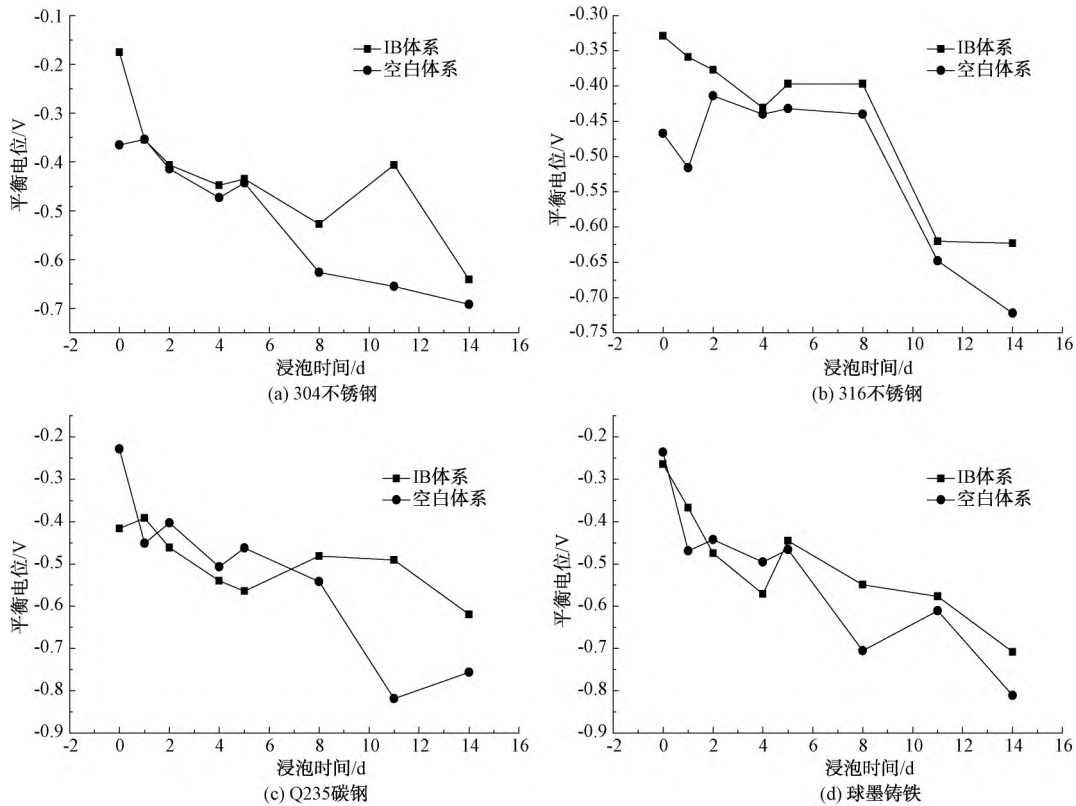


图 6 4 种管材平衡电位随时间变化曲线

Fig. 6 Curves of Equilibrium Potential of Four Kinds of Pipes with Time

表 2 为各材料试验前后所测平衡电位的差值。其中,316 不锈钢 IB 试验和空白试验的前后电位差绝对值较小,反映了 316 不锈钢材质在耐 IB 腐蚀上的稳定性较好;304 不锈钢 IB 试验与空白试验的前后电位差较大,尽管其腐蚀电流并未反映出腐蚀的剧烈程度,但从电位变化趋势上可以看出相比于 316 不锈钢,304 不锈钢耐 IB 腐蚀稳定性更差。另外,316 不锈钢 IB 试验前后平衡电位差绝对值比空

白值略有增加(0. 039 V),这表明 IB 对 316 不锈钢仍造成了轻微腐蚀;304 不锈钢 IB 试验的前后平衡电位差绝对值比空白试验增加了 0. 139 V,这表明了 IB 对 304 不锈钢腐蚀比 316 不锈钢更严重。316 不锈钢在 304 不锈钢的基础上添加了钼元素,使其结构更稳定、耐氧化性更强,从而使得 IB 在 316 不锈钢表面更加难以附着。因此,IB 对 304 锈钢腐蚀更加严重。

表 2 试验前后各管材平衡电位差

Tab. 2 Equilibrium Potential Differences of Each Pipes before and after Testing

试验组别	球墨铸铁空白	球墨铸铁 IB	304 不锈钢空白	304 不锈钢 IB	316 不锈钢空白	316 不锈钢 IB	Q235 碳钢空白	Q235 碳钢 IB
平衡电位差 ($V_{\text{试验后}} - V_{\text{试验前}}$) / V	-0. 575	-0. 444	-0. 327	-0. 466	-0. 255	-0. 294	-0. 528	-0. 203

Q235 碳钢和球墨铸铁空白试验前后平衡电位差都达到了 0. 5 V 以上,这表明这两种材质更易腐蚀。球墨铸铁在 IB 体系的前后电位差绝对值要比 Q235 碳钢的更大,这表明球墨铸铁在 IB 作用下的

平衡电位在试验周期内向负方向移动更大,腐蚀反应趋势更大。这可能因为球墨铸铁表面较为粗糙而且耐氧化性较差,使得 IB 在球墨铸铁表面易于生长繁殖,造成腐蚀作用更强。因此,IB 对球墨铸铁的

腐蚀比 Q235 碳钢更严重。

2.2 材料腐蚀形貌分析

试验结束后对挂片进行形貌观察,如图 7 所示,

球墨铸铁与碳钢表面暗黑而不锈钢组表面则更加光亮。

在试验结束后将置于电解池中的各管材挂片取

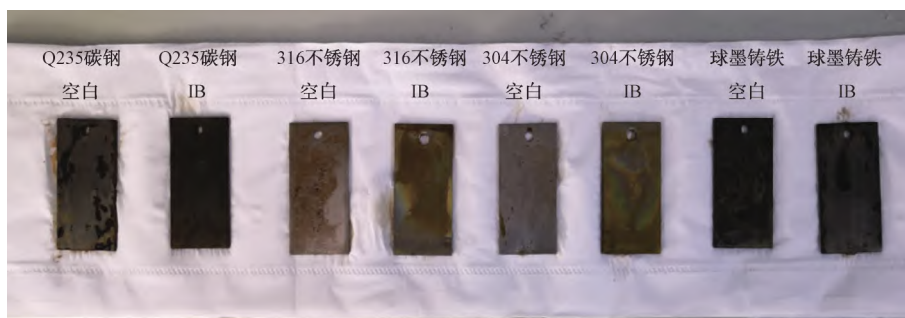


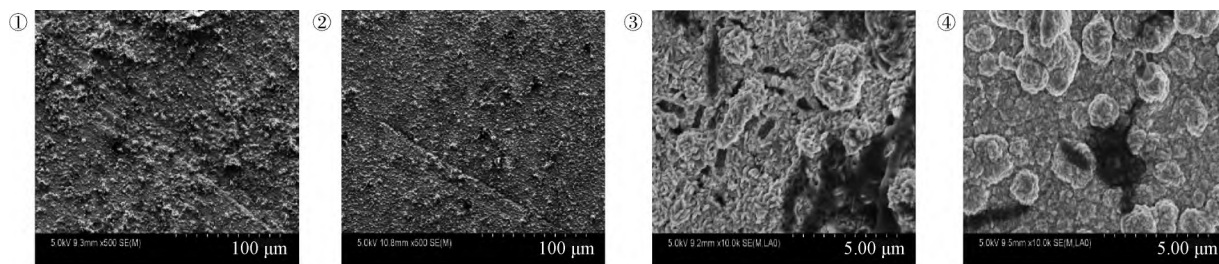
图 7 试验后挂片样品表面图

Fig. 7 Surface Morphology of Four Kinds of Pipes after Testing

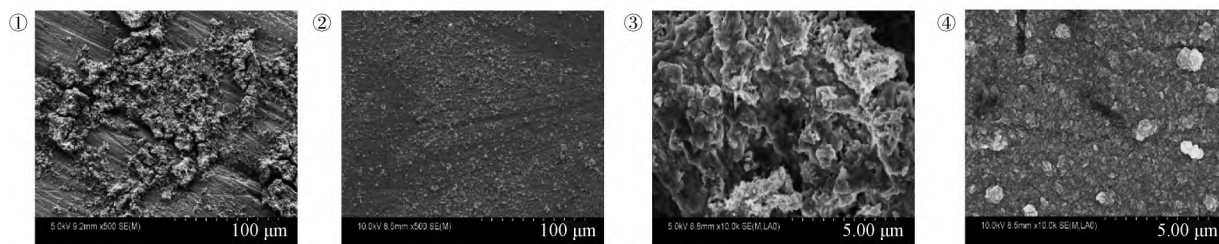
出进行扫描电镜观察(图 8)。在 500 倍电镜下观察,可以看到在 IB 体系中,304 不锈钢、316 不锈钢表面出现了腐蚀薄层 [图 8(a) ①和图 8(b) ①],而空白体系下两种不锈钢材料表面较为干净,仅发现少量呈点状分布的腐蚀产物 [图 8(a) ②和图 8(b) ②]。在 10 000 倍下,由图 8(a) ③和图 8(b) ③可知,IB 体系中的 304 不锈钢表面可观察到大量细菌附着在一定的腐蚀产物上,316 不锈钢表面发现少量且形态较小的细菌附着在腐蚀产物中。这可能是由于在试验后期 304 不锈钢、316 不锈钢表面钝化膜逐渐被破坏,IB 逐渐在材料表面生长繁殖并参与到腐蚀过程中,使得不锈钢表面出现较薄的腐蚀层并发现大量细菌,这与前面 2.1.1 小节腐蚀电流

的变化规律的分析是一致的。而空白体系下 [图 8(a) ④和图 8(b) ④] 304 不锈钢表面能观察到形状较小的表面腐蚀瘤(直径约为 $10\ \mu\text{m}$),316 不锈钢表面观察到的表面腐蚀瘤更小(直径约为 $5\ \mu\text{m}$),可认为未发生明显腐蚀。这也表明,IB 在一定程度上促进了 304 不锈钢、316 不锈钢的腐蚀,且对 304 不锈钢腐蚀作用更强。

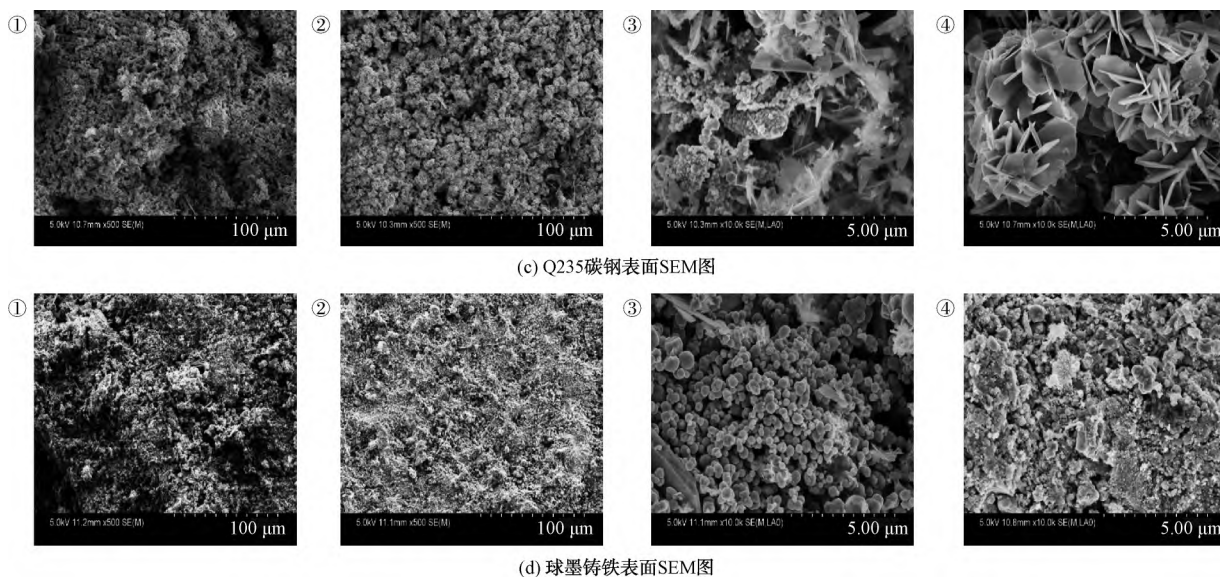
同样在 500 倍观察下,IB 体系中的 Q235 碳钢和球墨铸铁表面较为密集地堆积着大量的腐蚀产物 [图 8(c) ①和图 8(d) ①]。而在空白体系下,Q235 碳钢表面均匀覆盖着球状腐蚀产物 [图 8(c) ②],球墨铸铁表面凹凸不平地分布着大量小型腐蚀颗粒物 [图 8(d) ②]。在 10 000 倍下,IB 体系中 Q235



(a) 304 不锈钢表面 SEM 图



(b) 316 不锈钢表面 SEM 图



注: ①和③分别为 IB 体系下材料同一位置的 500 倍和 10 000 倍图像, ②和④分别为空白体系下材料同一位置的 500 倍和 10 000 倍图像
图 8 各材料表面形貌 SEM 图

Fig. 8 Surface Morphology SEM of Four Kinds of Pipes under 500 and 10 000 Magnification

碳钢 [图 8 (c) ③] 可较为清晰地观察到针状和片状腐蚀产物之间存在一定量的细菌附着, 球墨铸铁 [图 8 (d) ③] 表面发现大量球状、外表光滑的细菌附着于腐蚀产物之中。这是由于在试验前期 IB 在球墨铸铁和 Q235 碳钢表面大量附着, 对前期材料产生了强烈的腐蚀作用, 形成了较多的腐蚀产物, 并且在腐蚀产物中间开始生长繁殖。在空白体系下 [图 8 (c) ④和图 8 (d) ④], 10 000 倍观察下 Q235 碳钢表面形成了大量针状和片状腐蚀产物, 而球墨铸铁表面碎石状堆积着腐蚀产物, 这表明在空白体系下球墨铸铁和 Q235 碳钢发生了一定程度的腐蚀作用, 且球墨铸铁表面发生局部点蚀作用。综合两种体系下球墨铸铁和 Q235 碳钢表面形貌特点, 可认为 IB 对上述两种材料产生了较强的腐蚀作用, 且对球墨铸铁的腐蚀更加严重。这与 2.1.2 小节平衡电位随时间变化规律的分析是一致的。

由电化学数据和 SEM 图像的结果综合分析可以得到, IB 对球墨铸铁的腐蚀作用最严重, 其次是 Q235 碳钢。IB 对不锈钢在试验周期内的腐蚀作用与球墨铸铁和 Q235 碳钢相比弱, 并且对 304 不锈钢的腐蚀影响比 316 不锈钢更严重。

2.3 腐蚀产物 XRD 分析

图 9 为 304 不锈钢、316 不锈钢、Q235 碳钢、球墨铸铁 4 种管材在试验结束后的腐蚀产物 XRD

图。在 IB 体系内, 304 不锈钢、316 不锈钢表面较为干净, 无足够的腐蚀产物粉末可供 XRD 分析, 因此, 在实际试验中以不锈钢挂片本身作为观测对象。由图 9 (a) 可知, 304 不锈钢、316 不锈钢出现的主要衍射峰为 3 个, 对应材料本身发出的衍射峰。由于基底衍射峰强度太高, 在图像上未能观测到其余较大的衍射峰。

由图 9 (b) 可知, 在 IB 体系中 Q235 碳钢腐蚀产物主要有 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、镁铁氧化物, 其中 FeOOH 同样有多种空间群结构。球墨铸铁在 IB 的作用下腐蚀产物的类型与 Q235 碳钢基本一致, 主要有 Fe_3O_4 、纤铁矿 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、镁铁氧化物、铜铁氧化物, 同时也能检测到少量 FeOOH , 这表明球墨铸铁上的腐蚀产物已有大量积累 [图 8 (d)]。

从两种体系下球墨铸铁和 Q235 碳钢表面腐蚀产物的 XRD 结果来看, IB 促进了两种材料的腐蚀过程, 但并未对腐蚀产物的类型产生影响。这可能是因为铁氧化细菌在材料腐蚀反应中由于自身的生长需要加速了阳极反应速率^[5,19], 也就是加速了材料表面铁的溶解, 从而增加了总反应速率, 但并未改变整体腐蚀反应的结果, 从而未对腐蚀产物的类型产生较大影响。

3 结论

(1) 在 IB 作用下, 304 不锈钢、316 不锈钢腐蚀

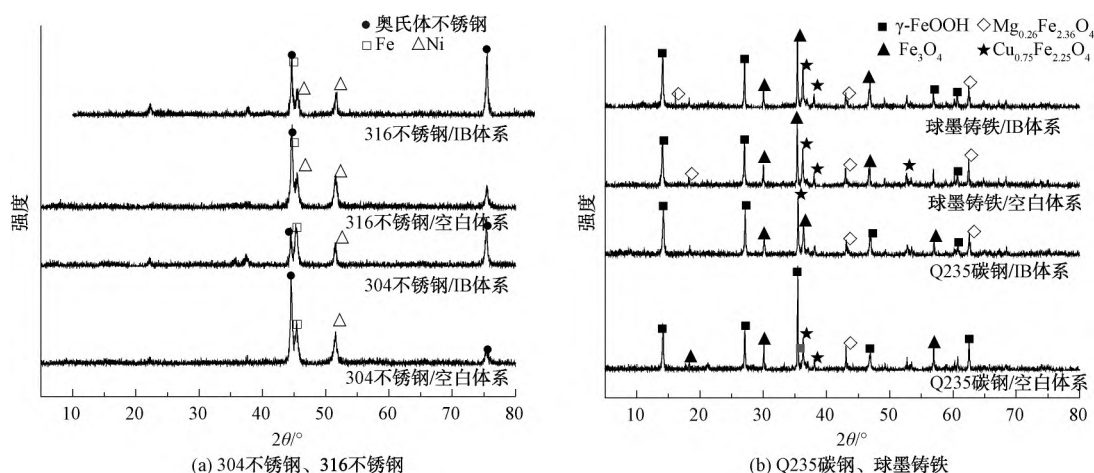


图9 4种管材腐蚀产物XRD衍射图

Fig. 9 XRD Diffraction Patterns of Four Kinds of Pipes Corrosion Products

速率在随时间的增加逐渐增大,而 Q235 碳钢、球墨铸铁腐蚀速率则随着随时间增加先快速增大后逐渐减小。

(2) 由电化学分析和 SEM 表面分析结果得出, IB 对 4 种金属管材腐蚀的促进作用排序为球墨铸铁>Q235 碳钢>304 不锈钢>316 不锈钢。

(3) IB 并未改变金属管材表面腐蚀产物类型。Q235 碳钢和球墨铸铁腐蚀产物主要为 Fe_3O_4 、 FeOOH 、镁铁氧化物,但这些腐蚀产物在 304 不锈钢、316 不锈钢表面未检出。

参考文献

- [1] LIU D P, JIN J T, LIANG S C, et al. Characteristics of water quality and bacterial communities in three water supply pipelines [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2019, 9(7): 4035–4047.
- [2] 夏进, 徐大可, 南黎, 等. 从生物能量学和生物电化学角度研究金属微生物腐蚀的机理 [J]. 材料研究学报, 2016, 30(3): 161–170.
- [3] KOTU S P, MANAN M S, JAYARAMA A. Emerging molecular techniques for studying microbial community composition and function in microbiologically influenced corrosion [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019, 144: 104722. DOI: 10. 1016/j. ibiod. 2019. 104722.
- [4] 盛东方, 李伟英, 李悦, 等. 建筑供水系统典型条件致病菌存在水平及影响因素 [J]. 净水技术, 2019, 38(12): 46–54.
- [5] LI Y C, XU D, CHEN C F, et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review [J]. Journal of Materials

Science & Technology, 2018, 34(10): 1713–1718.

- [6] 黄烨, 刘双江, 姜成英. 微生物腐蚀及腐蚀机理研究进展 [J]. 微生物学通报, 2017, 44(7): 1699–1713.
- [7] 许萍, 翟羽佳, 高飞, 等. 电化学微生物腐蚀的胞外电子转移机制研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(3): 307–312.
- [8] JIA R, UNSALA T, XU D, et al. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019, 137: 42–58. DOI: 10. 1016/j. ibiod. 2018. 11. 007.
- [9] PU Y, DOU W, GU T, et al. Microbiologically influenced corrosion of Cu by nitrate reducing marine bacterium *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 47: 10–19. DOI: 10. 1016/j. jnst. 2020. 02. 008.
- [10] LÜ M, DU M. A review: Microbiologically influenced corrosion and the effect of cathodic polarization on typical bacteria [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2018, 17(3): 431–446.
- [11] LIU H, GU T, ASIF M, et al. The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria [J]. Corrosion Science, 2017, 147: 102–111. DOI: 10. 1016/j. corsci. 2016. 10. 025.
- [12] WANG H, HU C, ZHANG S, et al. Effects of O_3/Cl_2 disinfection on corrosion and opportunistic pathogens growth in drinking water distribution systems [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 73: 38–46. DOI: 10. 1016/j. jes. 2018. 01. 009.
- [13] WANG H, HU C, YIN L, et al. Characterization of chemical composition and bacterial community of corrosion scales in different drinking water distribution systems [J]. Environment Science: Water Research & Technology, 2017, 3(1): 147–155.

(下转第 173 页)

对于无水硫酸钠和硅酸镁,使用前应置于 550℃ 马弗炉内烘烤 4 h,去除有机物污染。此时硅酸镁的活度最大,测定石油类时吸光度波动较大,有时会出现负值的情况。故在硅酸镁冷却后,应根据干燥的质量,按 6%(100 g 硅酸镁加入 6 g 水)的比例加入蒸馏水降低活度,密塞并振摇充分,放置 12 h 使活度维持在固定水平。

2.7.4 器具干扰

用于石油类萃取的分液漏斗尽量带聚四氟乙烯旋塞,若使用带玻璃旋塞的分液漏斗,旋塞处不能涂抹油类润滑剂等物质,否则会对试验结果产生影响。所用器具必须保证洁净无污染,使用前应用重铬酸钾洗液浸泡、纯水冲洗、正己烷漂洗,并通过测定漂洗液的吸光度来判断是否残留干扰物质。比色皿是否洁净无划痕对试验结果是否准确有关键作用。

3 结论

(1) 紫外分光光度法测定水中石油类,使用 2 cm 石英比色皿,在 225 nm 波长下进行测定。以正己烷为萃取剂,样品量为 500 mL、萃取体积为 25 mL 时,检出限为 0.007 mg/L,测定下限为 0.028 mg/L,标准曲线方程为 $y = 0.04729x + 0.00252$,相关系数为 0.9999。空白试验结果在 0.002~0.006 mg/L,均低于检出限;空白样品质量浓度为 0.05、0.10、0.20、1.00 mg/L 时,精密度分别为 3.39%、3.84%、3.41%、2.19%;实际水样加标质量浓度为 0.05、0.10、0.20、1.00 mg/L 时,回收率为 81.0%~109.0%。该方法精密度高、准确度良好、设备简单、易于推广,所用萃取剂为毒性相对较低的正己烷,减轻了对人员及环境的危害。

(2) 在采样过程中,水样应单独采集并进行酸化处理;正己烷在使用前应验证透光率,无水硫酸钠和硅酸镁应在马弗炉中高温烘烤纯化;在前处理过程中,可省去加入破乳试剂的环节直接进行物理破乳,离心与涡轮振荡两种破乳方式均满足要求。若测定结果出现异常,应从试剂、前处理过程及器具污染等方面进行排查分析。比色皿是否洁净无划痕对结果是否准确有关键作用。

参考文献

- [1] 蒋增辉. 紫外分光光度法测定水中石油类的方法验证和改进[J]. 净水技术, 2019, 38(5): 14-18.
- [2] 殷惠民, 张辉, 李玲玲, 等. 水环境中石油类物质分析方法探讨[J]. 化工环保, 2017, 37(1): 25-30.
- [3] 王新. 重量法和红外法测定外排水石油类物质的比较[J]. 河北化工, 2006, 29(11): 51-52.
- [4] 殷惠民, 董亮, 李玲玲, 等. 液液萃取-气相色谱法测定水质可萃取性石油烃 $C_{10} \sim C_{40}$ [J]. 中国环境监测, 2018, 34(2): 83-88.
- [5] 王震. 红外分光光度法测定水中石油类的探讨[J]. 中国城乡企业卫生, 2020, 35(9): 103-105.
- [6] 高秉俊. 紫外分光光度法测定水中石油类的精密度偏性试验分析及质量控制[J]. 农业科技与信息, 2020(12): 41-43, 49.
- [7] 程曦. 紫外分光光度法测定水中石油类的方法[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(3): 10-12.
- [8] 周红霞. 紫外分光光度法测定地下水中的石油类物质[J]. 云南化工, 2020, 47(3): 98-100.
- [9] 国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范: HJ/T 91—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] 温晓丹. 地表水中石油类红外法与紫外法测定结果的比对[J]. 环境监测管理, 2001(5): 31-33.
- [11] 生态环境部. 水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行): HJ 970—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [14] WANG H, HU C, HU X, et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system [J]. Water Research, 2012, 46(4): 1070-1078.
- [15] LI P, ZHANG Y, XU P, et al. Corrosion behaviors of carbon steel in the presence of iron oxidizing bacteria cultured in reclaimed water [J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2016, 13(2): 165-173.
- [16] CHEN W, DO R G, YE C Q, et al. Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(20): 5677-5682.
- [17] 叶建宏, 欧飞跃, 马铃, 等. 绵阳市供水管网系统水质化学稳定性分析[J]. 净水技术, 2013, 32(6): 18-22, 52.
- [18] CUI Y, LIU S, SMITH K, et al. Characterization of corrosion scale formed on stainless steel delivery pipe for reclaimed water treatment [J]. Water Research, 2016, 88: 816-825. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.021.
- [19] MCBETH J M, EMERSON D. In situ microbial community succession on mild steel in estuarine and marine environments: Exploring the role of iron-oxidizing bacteria [J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 767. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00767.

(上接第 66 页)