

空气中氯离子沉积速率的影响因素分析

郭赞洪¹, 梁少燕¹, 唐其环¹, 刘聪¹, 毛福军²

(1.中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;

2.中国人民解放军 69008 部队, 新疆 五家渠市 831300)

摘要: **目的** 分析空气中氯离子沉积速率的影响因素。**方法** 采用灰色关联分析法、pearson 相关系数法和 spearman 相关系数法分析了海南省中东部离海岸线 350 m 处监测的气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的相关性。**结果** 3 种方法的分析结果一致表明, 与氯离子沉积速率的相关性最高的是海水有效波高, 而与其他环境因素的相关性交替排序。**结论** 海水有效波高与氯离子沉积速率呈现显著性正相关, 表明海水有效波高越高, 氯离子沉积速率越大。

关键词: 氯离子沉积速率; 灰色关联分析; pearson 相关系数; spearman 相关系数

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.10.019

中图分类号: TJ07; TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)10-0124-07

Analysis of Factors Influencing Chloride Deposition Rate in Air

GUO Zan-hong¹, LIANG Shao-yan¹, TANG Qi-huan¹, LIU Cong¹, MAO Fu-jun²

(1. No. 59 Research Institute of China Ordnance Industries, Chongqing 400039, China;

2. 69008 Troops of the People's Liberation Army of China, Wujiaqu 831300, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the factors influencing chloride deposition rate in air. The gray correlation analysis method, Pearson correlation coefficient method and Spearman correlation coefficient method were used to analyze the correlation among air temperature, relative humidity, wind speed, rainfall, sea water effective wave height, sea water temperature and chloride deposition rate monitored 350 m away from the coastline in the Middle East of Hainan Province. The results of the three methods were consistent, the sea water had the highest correlation with chloride deposition rate, and the correlation with other environmental factors was arranged alternately. There is a significant positive correlation between the effective wave height of sea water and chloride deposition rate, indicating that the higher the effective wave height is, the higher the chloride deposition rate is.

KEY WORDS: chloride deposition rate; gray correlation analysis; pearson correlation coefficient; spearman correlation coefficient

大气腐蚀造成的损失对国民经济的影响非常严重, 影响大气腐蚀的因素复杂众多, 主要包括材料本身以及外界环境条件, 如气温、相对湿度、空气中的腐蚀介质及海水浪高、海水温度等。在沿海地区和岛

礁, 由于临近大海, 这些地区的大气中的氯离子较内陆多, 氯离子成为影响金属腐蚀的主要影响因子。空气中氯离子对金属的腐蚀是由于海盐粒子(包含氯离子)容易被风携带并降在暴露的金属表面上, 在一定

收稿日期: 2020-05-20; 修订日期: 2020-07-20

Received: 2020-05-20; Revised: 2020-07-20

作者简介: 郭赞洪(1989—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为自然环境试验与观测。

Biography: GUO Zan-hong (1989—), Male, Master, Engineer, Research focus: natural environment experiment and observation.

的相对湿度下,如果金属表面不均匀或沉积有可溶性盐粒,则水蒸气优先在表面上的这些活性部位发生凝聚或吸附,进而形成电解液膜或液滴,这种液膜或液滴的存在加速了金属的大气腐蚀过程金属的腐蚀愈加严重^[1-6]。此外,ISO 9223-2012 《Corrosion of metals and alloys—Corrosivity of atmospheres—Classification, determination and estimation》^[7]和 GB/T 19292.1-2018 《金属合金的腐蚀 大气腐蚀性 分类》^[8]都指出空气中氯离子的沉积速率是大气腐蚀性分类和评估的重要环境因素之一。因此,研究氯离子沉积速率的影响因素对研究氯离子沉积速率的分布以及进一步评估大气腐蚀性等级都具有重要意义。

到目前为止,已有部分学者开展过氯离子沉积速率的研究工作,并发表了相关研究成果文章^[14-18],但分析氯离子沉积速率的影响因素的却少有报道。空气中氯离子沉积速率的影响因素较多,包括气象环境因素、海水环境因素、地理环境因素等。文中重点分析了气象环境因素(气温、相对湿度、风速、降雨量)和海水环境因素(海水有效波高、海水温度)对氯离子沉积速率的影响,其他因素如风向、地形地貌等因素不在本项目中分析。

空气中的氯离子沉积速率的采集方法已较为成熟,采样方法主要有挂片法和湿蚀法,分析方法较多。国内外都形成了相应的方法和标准^[9-13]。笔者采用干片法采集空气中的氯离子;采用灰色关联法、pearson 相关系数法、spearman 相关系数法分析气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与空气中氯离子沉积速率的相关系数,以此来分析氯离子沉积速率的影响因素。

1 试验方法

1.1 采样地点

采样地点设在海南省中东部离海岸线距离约为 350 m 的地点。

1.2 采集方法及采集时间

空气中氯离子沉积速率采集按照 GJB 8894.1-2017 标准^[12]中的挂片法要求进行,每次放置 3 个平行样,每次采样周期为 (30±2) 天,最后取 3 个平行样的数据平均值作为当月的氯离子沉积速率值。采集装置如图 1 所示。

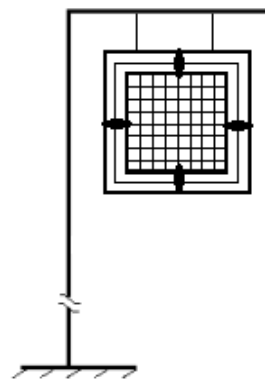


图 1 采样装置安装示意

Fig.1 Installation diagram of sampling device

气象数据按照 GB/T 35221-2017 《地面气象监测规范》系列标准中的要求采集,通过统计各自然月采集的原始数据,求平均得到各个自然月的平均值,如平均气温、平均风速、平均相对湿度,累计求和获取降雨量的月累计值。海水温度和海水有效波高数据从国家海洋局获取。

采样时间段为 2013 年 1 月到 2013 年 12 月,共计 1 年 12 个月。

2 试验数据

采集并统计了 2013 年 1 月到 12 月各月份的平均气温、平均相对湿度、平均风速、降雨量、海水有效波高、海水温度、氯离子沉降速率等数据,获取的数据如图 2 所示。

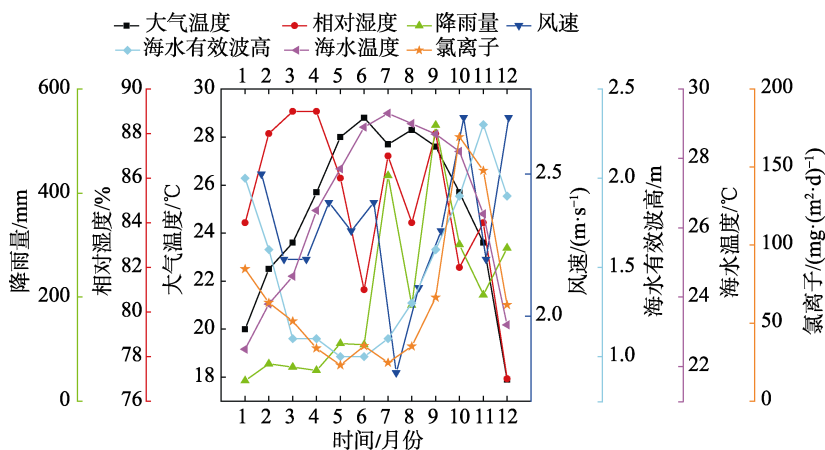


图 2 海南省中东部离海岸线 350 m 处原始环境数据

Fig.2 Original environmental data for 350 meters from the coastline in the Middle East of Hainan Province

3 数据分析方法

灰色关联分析法是根据因素之间发展趋势的相似或相异程度,亦即“灰色关联度”,是衡量因素之间关联程度的一种方法。关联度是指对于两个系统之间的因素,其随时间或不同对象而变化的关联性大小的量度,称为关联度。在系统发展过程中,各因素的变化趋势具有一致性,则同步变化程度较高,即二者关联度较高,反之,则较低。灰色关联度分析给一个系统的发展变化态势提供了量化的度量,非常适合动态历程分析。

pearson 相关系数又称 pearson 积矩相关系数,是用于度量两个变量 X 和 Y 之间的线性相关。pearson 相关系数的取值范围为 $[-1,1]$,当 pearson 相关系数大于 0 时,说明两个变量正相关;当 pearson 相关系数小于 0 时,说明两个变量呈负相关,当 pearson 相关系数为 0 时,说明两个变量无关。pearson 相关系数的绝对值越大,说明两个变量之间的相关性越强。

spearman 相关系数是用于度量两个变量 X 和 Y 之间的相关性,并不一定是线性相关。同 pearson 相关系数一样, spearman 相关系数的取值范围为 $[-1,1]$;当 spearman 相关系数大于 0 时,说明两个变量正相关;当 spearman 相关系数小于 0 时,说明两个变量呈负相关,当 spearman 相关系数为 0 时,说明两个变量无关。spearman 相关系数的绝对值越大,说明两个变量之间的相关性越强。

4 分析和讨论

4.1 氯离子沉积速率的季节变化规律

根据表 1 中海南省中东部站近海岸线曝露场 2013 年的氯离子沉积速率数据,分别统计春季、夏季、秋季、冬季的氯离子沉积速率平均值。春季统计 3 月、4 月、5 月的氯离子沉积速率的平均值;夏季统计 6 月、7 月、8 月的氯离子沉积速率的平均值;秋季统计 9 月、10 月、11 月的氯离子沉积速率的平均值;冬季统计 1 月、2 月、12 月的氯离子沉积速率的平均值。统计结果见表 1。海南省中东部站近海岸线曝露场 2013 年的氯离子沉积速率时序变化趋势如图 3 所示。

表 2 氯离子沉积速率与其他环境因素的灰色关联度

Tab.2 Gray correlation between the chloride deposition rate and other environmental factors

因素	气温	相对湿度	风速	降雨量	海水有效波高	海水温度
与氯离子沉积速率的关联度	0.8918	0.9111	0.9218	0.6793	0.9411	0.9013

4.3 pearson 相关系数法分析

利用 SPSS 软件分别计算海南省中东部离海岸线 350 m 的气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效

表 1 海南省中东部离海岸线 350 m 处 2013 年春、夏、秋、冬氯离子沉积速率平均值

Tab.1 Average values of chloride deposition rates in spring, summer, autumn and winter at 350 meters from the coastline in the Middle East of Hainan Province

季节	春季	夏季	秋季	冬季
氯离子沉积速率/ $\text{Mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	36.11	31.75	127.88	69.82

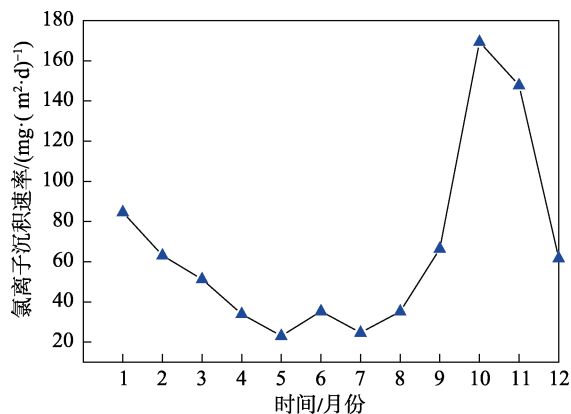


图 3 海南省中东部离海岸线 350 m 处 2013 年各月份氯离子沉积速率时序变化

Fig.3 Time series change chart of chloride deposition rate at 350 meters from the coastline in the Middle East of Hainan Province in each month of 2013

根据表 1 中统计的海南省中东部离海岸线 350 m 春季、夏季、秋季、冬季的氯离子沉积速率,秋季和冬季的氯离子沉积速率明显大于春季和夏季的氯离子沉积速率,这与唐其环^[19-20]研究海南省中东部站的氯离子沉积速率的季节变化规律是相同的。结合图 2 也可以明显看出,秋季和冬季的氯离子沉积速率明显大于春季和夏季的氯离子沉积速率。

4.2 灰色关联分析

利用 SPSS 软件分别计算海南省中东部离海岸线 350 m 的气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的灰色关联度,计算结果见表 2。

从表 2 中可以看出,气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的灰色关联度由高到低排序为:海水有效波高、风速、相对湿度、海水温度、气温、降雨量。因此,海水有效波高与氯离子沉积速率的相关性最强。

波高、海水温度与氯离子沉积速率的 pearson 相关系数,计算结果见表 3。图 4 为气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的两两因素变化趋势。

表 3 氯离子沉积速率与其他环境因素的 pearson 相关系数

Tab.3 Pearson correlation coefficient between the chloride deposition rate and other environmental factors

因素	气温	相对湿度	风速	降雨量	海水有效波高	海水温度
pearson 相关系数	-0.306	-0.286	0.440	0.144	0.821	-0.136
显著性	否	否	否	否	在置信度 0.01 水平 (双侧) 上显著相关	否

从表 3 中的气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的 pearson 相关系数可知,各因素的相关性从高到低排序为海水有效波高、风速、气温、相对湿度、降雨量、海水温度,对应的 pearson 相关系数分别为 0.821、0.440、-0.306、-0.286、0.144、-0.136。其中:气温、相对湿度、海水温度与氯离子沉积速率呈现负相关;风速、降雨量、海水有效波高与氯离子沉积速率呈现正相关。从各因素与氯离子沉积速率相关性的显著性分析

可知,仅海水有效波高与氯离子沉积速率的 pearson 相关系数在置信度 0.01 水平 (双侧) 上显著相关,而其他 5 种因素则不呈现显著相关。

从图 4 中可以看出,仅海水有效波高与氯离子沉积速率存在较好的线性关系,而其他 5 种环境因素与氯离子沉积速率没有明显的线性关系。因此,其他 5 种环境因素采用 pearson 相关系数法计算其与氯离子沉积速率的 pearson 相关系数不能代表其真实的相关程度,而海水有效波高则可以采用 pearson 相关系数

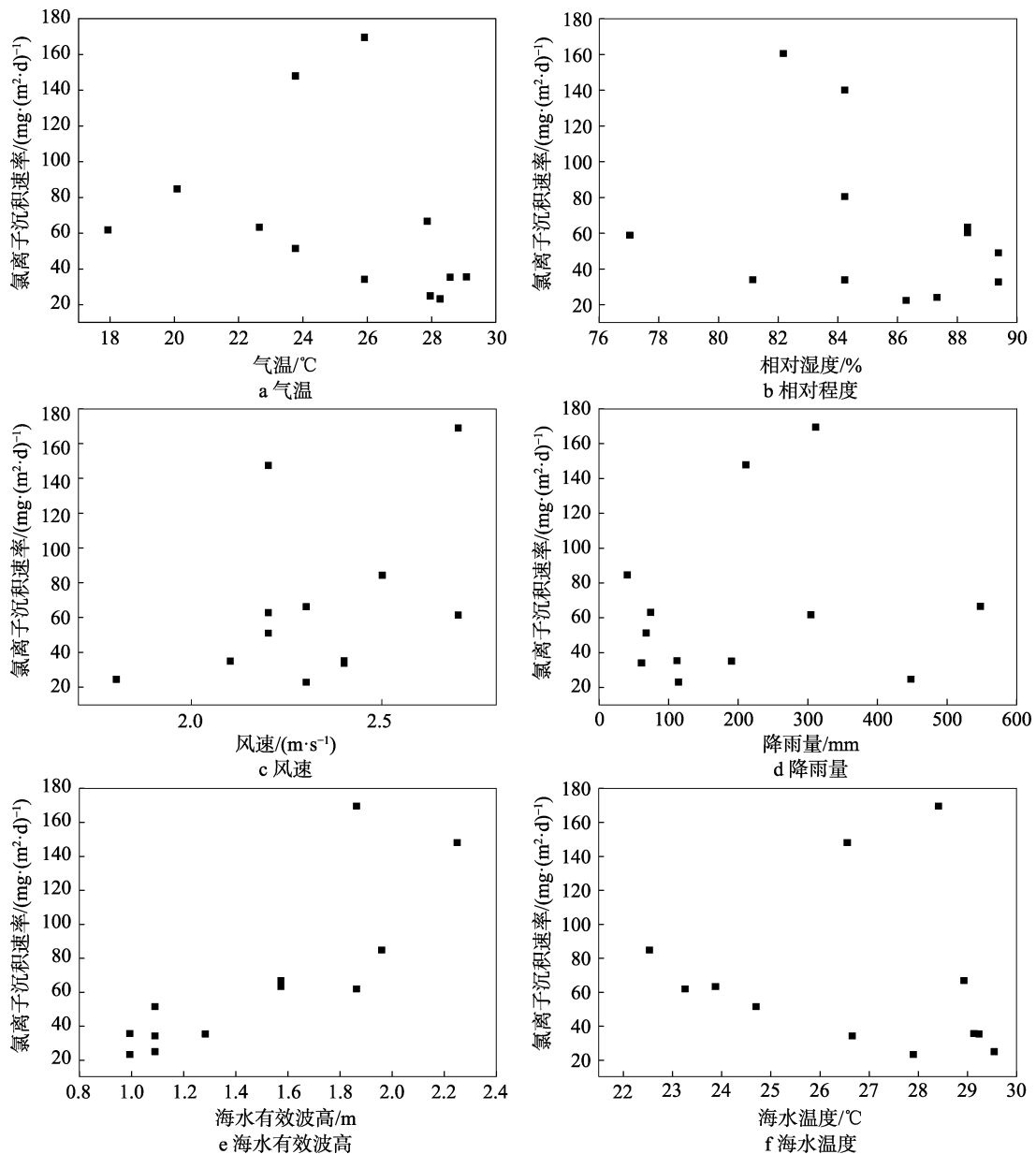


图 4 氯离子沉积速率与其他环境因素的变化趋势

Fig.4 Trend of the chloride deposition rate and other environmental factors: a) air temperature; b) relative humidity; c) wind speed; d) rainfall; e) significant wave height of sea water; f) sea water temperature

代表其与氯离子沉积速率的相关性。

因此, 气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度 6 种环境因素中, 海水有效波高可以采用 pearson 相关系数法计算出其与氯离子沉积速率的相关系数最大, 为 0.821, 且计算结果在置信度 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; 而其他 5 种环境因素与氯离子沉积速率不呈现线性关系, 则计算的 pearson 相关系数不能表示与氯离子沉积速率的相关程度。因此, 需采用 spearman 相关系数分析。

4.4 spearman 相关系数法分析

利用 SPSS 软件分别计算海南省中东部离海岸线 350 m 的气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的 spearman 相关系数, 计算结果见表 4。

从表 4 中的气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的 spearman 相关系数可知, 各因素的相关性从高到低排序为海水有效波高、气温、海水温度、风速、相对湿度、降雨量, 对应的 spearman 相关系数分别为 0.850、-0.547、-0.420、0.386、-0.290、0.133; 其中, 气温、相对湿度、海水温度与氯离子沉积速率呈现负相关, 风速、降雨量、海水有效波高与氯离子沉积速率呈现正相关。从各因素与氯离子沉积速率相关性的显著性分析可知, 仅海水有效波高与氯离子沉积速率的 spearman 相关系数在置信度 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; 而其他 5 种因素则不呈现显著相关。

图 5 为气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的时序变化图。

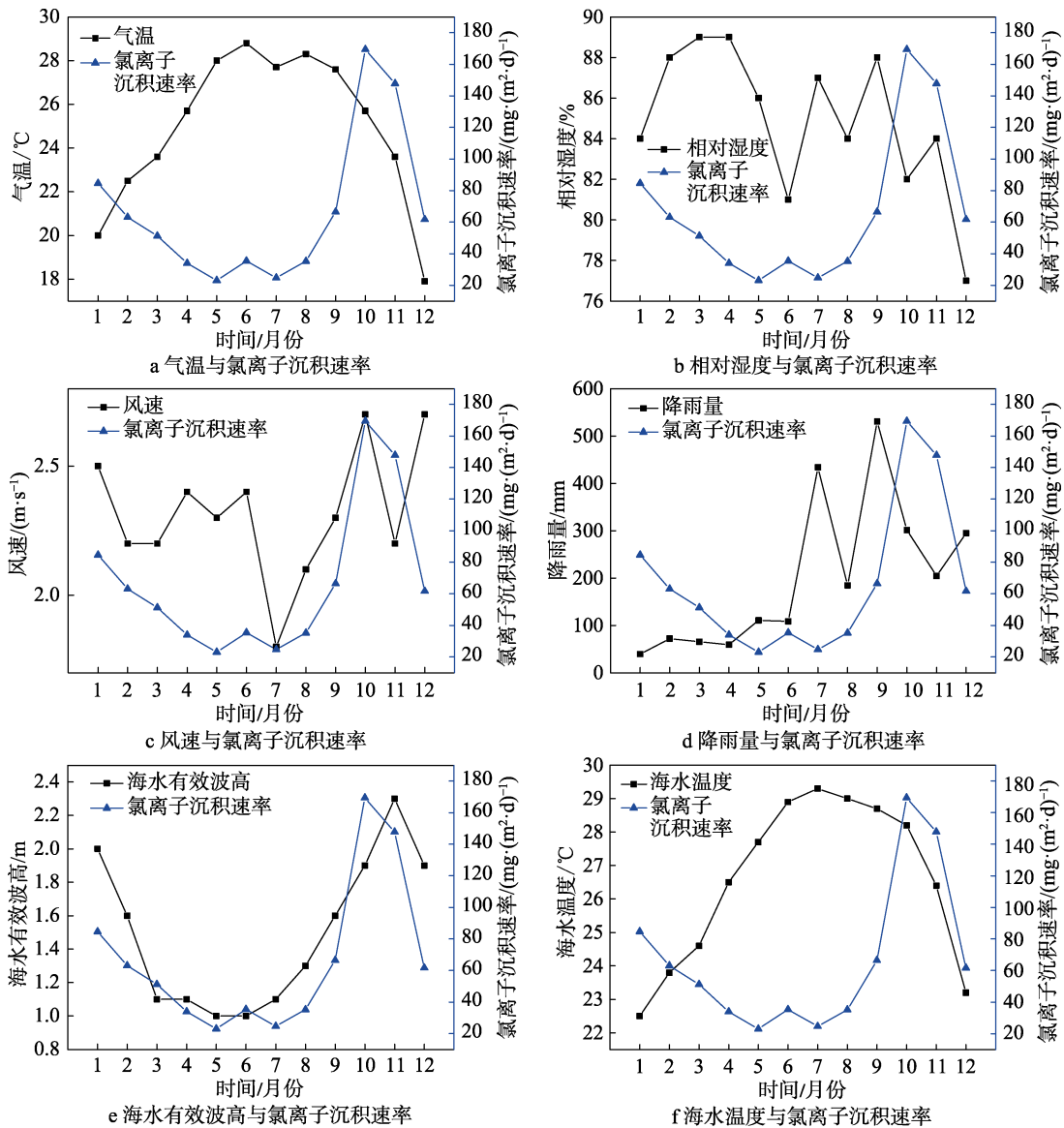


图 5 气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的时序变化

Fig.5 Time series comparison of temperature, relative humidity, wind speed, rainfall, sea water effective wave height, sea water temperature and chloride deposition rate: a) temperature and chloride deposition rate; b) relative humidity and chloride deposition rate; c) wind speed and chloride deposition rate; d) rainfall and chloride deposition rate; e) sea water effective wave height and chloride deposition rate; f) sea water temperature and chloride deposition rate

表 4 氯离子沉积速率与其他环境因素的 spearman 相关系数

Tab.4 Spearman correlation coefficient between the chloride deposition rate and other environmental factors

因素	气温	相对湿度	风速	降雨量	海水有效波高	海水温度
spearman 相关系数	-0.547	-0.290	0.386	0.133	0.850	-0.420
显著性	否	否	否	否	在置信度 0.01 水平上显著相关	否

结合图 5 中气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度分别与氯离子沉积速率的时序变化对比,可以明显看出海水有效波高与氯离子沉积速率的时序变化趋势基本一致,而另外 5 种环境因素与氯离子沉积速率的时序变化趋势对比不明显。

5 结论

综合灰色关联分析法、pearson 相关系数法、spearman 相关系数法分析了海南省中东部地区气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率的相关性,以及对氯离子沉积速率的季节性规律的分析,得出以下结论:

1) 气温、相对湿度、风速、降雨量、海水有效波高、海水温度与氯离子沉积速率相关性,相关性最强的是海水有效波高,且呈显著性正相关,即海水有效波高越高,氯离子沉积速率越大。

2) 季节性影响明显,秋季和冬季的氯离子沉积速率明显大于春季和夏季的氯离子沉积速率。

参考文献:

- [1] 陈素碧,刘荣桂,李琮琦.海洋大气区预应力混凝土氯离子传输时间相似关系研究[J].硅酸盐通报,2015,34(11):3338-3344.
CHEN Su-bi, LIU Rong-gui, LI Zong-qi. Similar Relationship of Chloride Ion Transission in Pre-stressed Concrete in Salt-fog Environment[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2015, 34(11): 3338-3344.
- [2] 徐洁,李少龙,张少华.海洋大气区预应力混凝土结构氯离子侵蚀模型分析[J].混凝土,2014(12):7-10.
XU Jie, LI Shao-long, ZHANG Shao-hua. Analysis of Chloride Erosion Model for Pre-concrete Structure in Marine Atmosphere Zone[J]. Concrete, 2014(12): 7-10.
- [3] 鲁彩凤,袁迎曙,季海霞.海洋大气中氯离子在粉煤灰混凝土中的传输规律[J].浙江大学学报(工学版),2012,46(4):681-690.
LU Cai-feng, YUAN Ying-shu, JI Hai-xia, et al. Chlorideion Transportin Fly Ash Concreteunder Marine Atmospheric Environment[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2012, 46(4): 681-690.
- [4] 包惠明,尤伟,黄琼念.海洋大气环境下橡胶粉水泥混凝土性能试验[J].人民长江,2009,40(1):76-78.
BAO Hui-ming, YOU Wei, HUANG Qiong-nian. Performance test of Rubber Powder Cement Concrete in Marine Atmospheric Environment[J]. Yangtze River, 2009, 40(1): 76-78.
- [5] 元成方,牛获涛.海洋大气环境下粉煤灰混凝土耐久性研究[J].硅酸盐通报,2012,31(1):1-6.
YUAN Cheng-fang, NIU Di-tao. Research on theDurability ofFly Ash Concretein Marine Atmospheric Environment[J]. Bulletin Of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(1): 1-6.
- [6] 张际标,王佳,王燕华.海盐粒子沉积下碳钢的大气腐蚀初期行为[J].海洋科学,2005,29(7):17-20.
ZHANG Ji-ji, WANG Jia, WANG Yan-hua. Thedeliquescenceand Spreadingofseasaltparticleeson Carbon Steel and Atmospheric Corrosion[J].Marine Science, 2005, 29(7): 17-20.
- [7] ISO 9223: 2012(E), Corrosion of Metals and Alloys Corrosively of Atmospheres Classification[S].
- [8] GB/T 19292.1-2018, 金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性分类[S].
GB/T 19292.1-2018, Corrosion of Metals and Alloys Corrosively of Atmospheres Classification[S].
- [9] ISO 9225: 2012(E), Corrosion of Metals and Alloys Corrosivity of Atmospheres Measurement of Pollution[S].
- [10] GB/T 19292.3-2018, 金属和合金的腐蚀 污染物测量[S].
GB/T 19292.3-2018, Corrosion of Metals and Alloys Corrosivity of Atmospheres Measurement of Pollution[S].
- [11] GJB 8894.1-2017, 自然环境因素测定方法 第一部分: 大气环境因素[S].
GJB 8894.1-2017, Determination Method of Natural Environmental Factors-Part 1: Atmospheric Environmental Factors[S].
- [12] GB/T 10593.2-2012, 电工电子产品环境参数测量方法 第 2 部分: 盐雾[S].
GB/T 10593.2-2012, Methods of the Measuring Environmenta Parameters for Electric and Electric Products-Part 2: Salt Mist[S].
- [13] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[M].北京: 中国环境科学出版社, 2008: 50.
State Environmental Protection Administration. Monitoring and Analysis Methods of Air and Exhaust Gas [M]. BEIjing: China Environmental Science Press, 2008: 50.
- [14] 唐其环,李军念,代红.海南省中东部滨海与西沙群岛大气腐蚀性对比研究[J].装备环境工程,2010,7(6):25-27.
TANG Qi-huan, LI Jun-nian, DAI Hong. A Comparative Study of Atmospheric Corrosivity between Coastal and Xisha Islands in the Middle East of Hainan Province[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7 (6): 25-27.

- [15] 刘聪, 唐其环, 赖丽勤. 海洋大气氯离子采集过程饱和现象研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 26-28, 39.
LIU Cong, TANG Qi-huan, LAI Li-qing. Study of Saturation of Chloride Sampling in Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(1): 26-28, 39.
- [16] 陈建琼, 唐其环, 郭赞洪, 等. 海洋大气氯离子监测方法——湿蚀法与干片法对比研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(6): 77-83.
CHEN Jian-qiong, TANG Qi-huan, GUO Zan-hong, et al. Comparative Study of Chlorides Deposition Rates Determination Methods in Marine Atmosphere Wet Candle and Dry Plate Methods[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(6): 77-83.
- [17] 杨德模, 秦晓洲, 凌勇, 等. 海盐粒子含量测定方法对比研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 71-74.
YANG De-mo, QIN Xiao-zhou, LING Yong, et al. Comparative Study of the Determination Methods of Sea Salt Particle Concentration [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(1): 71-74.
- [18] 文静, 唐其环, 陈建琼, 等. 干片采样法在海滩大气氯离子监测中的饱和现象浅析[J]. 装备环境工程, 2017, 14(1): 51-56.
WEN Jing, TANG Qi-huan, CHEN Jian-qiong, et al. Cl⁻ Saturation in Monitoring Foreshore Atmosphere with Dry Slice Sampling [J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(1): 51-56.
- [19] 唐其环. 海南省中东部、青岛大气氯离子灰色聚类特征[J]. 环境技术, 2002, (3): 22-24.
TANG Qi-huan. Grey Clustering Characteristics of Atmospheric Chloride Ions in the Middle East of Hainan Province and Qingdao [J]. Environmental Technology, 2002, (3): 22-24.
- [20] 唐其环. 大气中氯离子浓度的灰色聚类分析[J]. 腐蚀与防护, 1996, (4): 165-167.
TANG Qi-huan. Grey Cluster Analysis of Chloride Concentration in the Atmosphere [J]. Corrosion and Protection, 1996, (4): 165-167.