

五天生化需氧量的观察表明, CD_{-2} 浓度达 20 毫克/升时, 亦未出现对生化需氧量抑制性影响, 且随 CD_{-2} 浓度增高而增加, 推论可能是 CD_{-2} 的化学耗氧所致。

CD_{-2} 对水质感观性状的影响, 以对颜色阈值最灵敏, 阈限浓度为 0.2 毫克/升。

根据对 CD_{-2} 在水中的稳定性, 感观性状、水体一般卫生状况以及卫生毒理学的研究, CD_{-2} 对感观性状颜色阈值的影响最灵敏, 是制订卫生标准的限制性指标, 结合考虑 CD_{-2} 对鱼的毒性、分析方法灵敏度等因素, 建议 CD_{-2} 在地面水中最大允许浓度暂订为 0.1 毫克/升。

参 考 文 献

- [1] 孙瑞元: 简捷实用的半数致死量综合计算法, 药学报, 10 (2), 65 (1962).
- [2] Dubowski, K. M., Measurements of Hemoglobin derivatives, pp. 49—56, Sunderman, F.

- W. et al., Hemoglobin 1st Precursors and Metabolites, J. B. Lippincott Company, Philadelphia, 1964.
- [3] Сидоров, К. К.: Токсикология новых промышленных химических веществ, выпуск, 9, 13 (1967).
- [4] Kagan, J. S.: Methods used in the USSR for establishing biologically safe levels of toxic substances, from 12—19 Dec., 1972, Paper Presented at a WHO Meeting held in Moscow, World Health Organization, Geneva, 1975.
- [5] 中医研究院中药研究所: 连续动态观察单只小鼠血清生化指标的超微量测定方法——GPT 测定及其在实验研究中的应用, 中医药研究参考, (5), 39, (1975).
- [6] Нурман, А. В., et al., Arch. Derm., 80, 243—244, (1959).
- [7] Buckley, W. R., et al., Arch. Derm., 78, 454—457, (1958).
- [8] Мельников, Н. Н., Лестичиды и охрана окружающей среды, журнал всесоюзного химического общества, 18, 570 (1973).
- [9] 上海劳动卫生职业病防治院等: 高分子化合物毒性和防护, 人民卫生出版社, p. 6, 1974 年.

碳酸平衡和 pH 调整计算(上)

汤 鸿 霄

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文根据气、液、固三相碳酸平衡基本规律, 应用碳酸物总量和分布系数法, 综合整理出一套统一计算体系和提出若干新计算式, 并用电子计算机造表备查, 可以广泛应用, 简便地定量计算环境水化学中各类有关问题。

一、前 言

二氧化碳及其他碳酸化合物在自然界的迁移转化, 是全球环境中碳循环体系的重要组成部分, 碳酸盐矿物则是地球沉积岩的基本组成, 因而在地球水圈中存在着复杂的二氧化碳-碳酸盐平衡体系。它是海洋、江河、湖沼、

地下水等各种天然水中 pH 值的主要控制因素, 而 pH 值又影响着水中许多物理化学和生物活动过程。因此, 碳酸平衡规律是天然水化学中的重要内容之一。

生活饮用水和工业用水, 污染不甚严重的工业废水和生活污水等, 大多也是由碳酸平衡体系来控制 pH 值, 它们和同类的天然

水一起统称为含碳酸水质系。许多水质处理过程都与pH值密切相关,而pH调整是水质控制及处理技术中一种基本单元操作,所以它也是用水废水化学的一个重要部分。

与环境污染有关的天然水化学和用水废水化学综合构成环境水化学,因此,碳酸平衡和pH调整自然地成为其中一个方面的专题。这一专题涉及到水质污染、水质分析、水质控制处理等许多内容,颇为广泛。例如,天然水体的pH值缓冲容量,酸性矿水或酸碱工业废水对水体的污染效应,水体中金属氢氧化物及碳酸盐类矿物的水解、络合、沉淀反应过程,底部沉积物的生成过程,水中悬浮物的胶体化学效应,水生物的呼吸作用和光合作用,水的碱度、酸度、游离CO₂等水质指标的定义、测定原理和精确计算方法,水质的药剂法酸化或碱化,工业废水中和处理,中和滤池,水的曝气、除气,除铁、锰,除重金属,取水管井的结垢和腐蚀,石油开采回注水的水质控制,锅炉用水的结垢,药剂法和离子交换法软化处理,水对混凝土和金属的腐蚀作用,水质稳定的判断和控制,混凝过程最优pH值的控制,活性污泥的消化及处置等过程,都直接关联到碳酸平衡及相应的pH调整。因此,正确和全面地解决碳酸平衡规律和pH调整计算方法,对环境水化学的基础理论和水质控制处理的工艺技术,都有相当重要的意义。

地球化学、湖泊和海洋化学、用水废水化学等学科,对这一专题的研究已有数十年之久。虽然碳酸平衡规律的基本理论实际上已经阐明,但由于各种环境条件错综复杂,许多具体问题的计算方法仍未很好解决,特别是还缺乏一种广泛适用的统一计算体系。目前,对各类有关问题,应用不同的方法,提出各自的公式,互不联系,甚至有时把本来较简单的问题弄得十分繁琐,呈现一种杂乱无章的局面,这种现状有待解决。

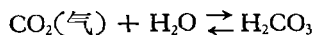
归纳起来,碳酸平衡的计算方法主要分为两类,即数解法和图解法。前者应用查表

和计算求解,后者则应用查曲线算图直接得到结果,两种方法各有优缺点。图解法较简便,有较多人研究,种类很多,但所得数据粗略,往往不能满足实际需要。近年来,这两类方法都有专门书籍论述,但因没有采用一种统一的计算体系,都只针对某些局部问题,而且图表篇幅浩繁,查阅仍不方便。

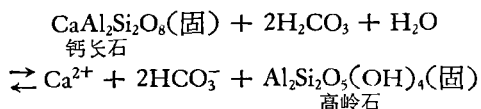
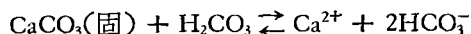
本文在综合阐述碳酸平衡基本规律的基础上,整理出一套简明实用的统一计算体系和若干新的计算式,应用碳酸物总量和分布系数概念,把基本计算式定名为“pH调整基本方程式”,在不同条件下灵活运用,统一解决各类有关具体问题。同时,应用电子计算机精确地求得各分布系数值,列成表格备查。计算体系在各具体问题上的运用,以若干实例加以阐述。不过由于篇幅所限,对于许多应用细节和这一专题的广阔范围,都未能充分反映。

二、碳酸平衡

天然水中碳酸化合物的来源,首先是大气中CO₂的溶解,在水中形成碳酸:



这种弱酸水溶液可对接触的碳酸盐及铝硅酸盐矿物产生风化溶解反应:



水生植物的光合作用会吸取CO₂,而水生动植物的呼吸作用和有机物的生物氧化又向水中放出CO₂。

各种用水和废水中普遍含有碳酸及碳酸盐,水处理过程中,例如曝气可吸收或释放CO₂,投加碳酸盐类药剂可增大碳酸化合物含量,某些离子交换过程和有机物的厌氧降解,都会使水中碳酸增多。

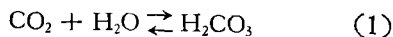
不同来源的碳酸化合物综合构成水质系中的碳酸平衡体系。这里首先讨论假定同大

气隔离的封闭水溶液体系, 分析各种碳酸化合态的化学平衡规律。

1. 分布系数和分布曲线

碳酸在水中有三种不同化合态: 分子态游离碳酸 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, 重碳酸盐碳酸 HCO_3^- 和碳酸盐碳酸 CO_3^{2-} 。

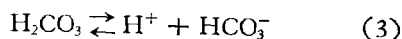
分子态碳酸之间的平衡式为:



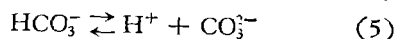
$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] = 2.6 \times 10^{-3} (25^\circ\text{C}) \quad (2)$$

在平衡时, H_2CO_3 量只相当于 CO_2 量的不到 1%, 但为叙述方便, 仍用 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 代表分子态游离碳酸总量。

碳酸的分级离解平衡式为:

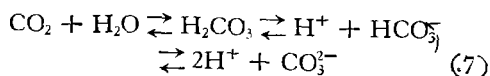


$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4.45 \times 10^{-7} (25^\circ\text{C}) \quad (4)$$



$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 4.69 \times 10^{-11} (25^\circ\text{C}) \quad (6)$$

综合各级平衡式可得:



如果水中的碳酸物总量以 C_t 表之, 则有:

$$C_t = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (8)$$

由(7)式可见, 若温度一定, 在达到平衡时, 三种化合态的数量在碳酸物总量中应按一定比例分布, 而此比例只决定于溶液氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 。各比例以分布系数 α_0 、 α_1 、 α_2 表之, 则有:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_t \alpha_0 \quad (9)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_t \alpha_1 \quad (10)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_t \alpha_2 \quad (11)$$

根据(4)、(6)、(8)等式, 可求得各分布系数作为 $[\text{H}^+]$ 的单值函数关系式:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \\ &= \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \\ &= \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \\ &= \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1\right)^{-1} \end{aligned} \quad (14)$$

表明 α_0 、 α_1 、 α_2 等数值随 pH 变化的分布曲线如图 1。它们之间始终保持以下关系:

$$C_t \alpha_0 + C_t \alpha_1 + C_t \alpha_2 = C_t \quad (15)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (16)$$

在一定温度下, 对任一 pH 值, 都有完全确定的分布系数值。若碳酸物总量一定, 则各 pH 值相应的不同化合态数量也是一定的。在溶液 pH 值、碳酸物总量、各化合态含量中有一项受外界影响而有所变化时, 都会引起其他各项的相应变化, 趋向于建立新的平衡。碳酸平衡和 pH 调整所研究的也正是这种变化关系。图 2 是 25°C 时, $C_t = 10^{-2.5}$

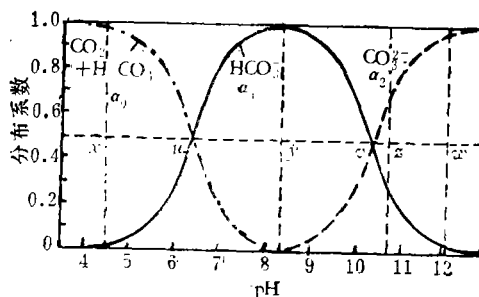


图 1 碳酸化合态的分布

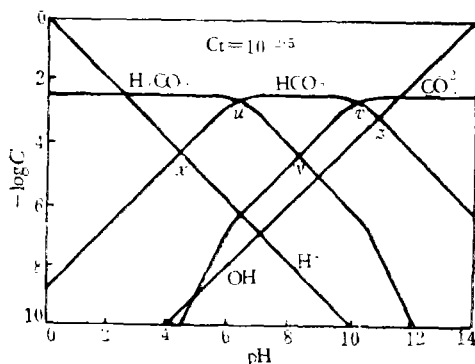


图 2 碳酸的对数浓度曲线图

克分子/升并保持常数时,各化合态在不同 pH 值时的对数浓度曲线图。

2. 中和曲线和酸度、碱度

含碳酸水属于多元酸及其盐的缓冲溶液体系,其中和滴定曲线如图 3。滴定中,假定体系与大气隔离,也不发生碳酸盐沉淀,碳酸物总量保持为常数。此曲线反映含碳酸水质系以强酸、强碱进行 pH 调整的过程,与图 1、图 2 都是一致的。

中和曲线的精确数学式将是 $[H^+]$ 的四次方程式,不便求解,例如:

$$[H^+]^4 + [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 (C_t K_1 + K_1 K_2 + K_w) - [H^+] K_1 (2 C_t K_2 + K_w) - K_1 K_2 K_w = 0$$

但对若干特征点可用简化方法求得近似解,从而了解其基本变化规律。

若以强碱 (NaOH) 滴定 $C_t = [H_2CO_3]$ 的溶液,电中性方程式为:

$$[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (17)$$

滴入碱量 C_B 为:

$$C_B = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (18)$$

若以强酸 (HCl) 滴定 $C_t = [CO_3^{2-}]$ 的溶液,则滴入酸量 C_A 为:

$$C_A = 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-] \quad (19)$$

碱滴定中和度为 $f = C_B/C_t$, 酸滴定中和度为 $g = C_A/C_t$, 由此可得各特征点关系式:

$$\begin{aligned} x \quad f = 2 - g = 0 \quad [H^+] &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \\ y \quad f = g = 1 \quad [H^+] &= [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3] \\ z \quad f = 2 - g = 2 \quad [H^+] &= [OH^-] - 2[H_2CO_3] - [HCO_3^-] \\ u \quad f = 0.5 \quad [H_2CO_3] &= [HCO_3^-] \\ v \quad g = 0.5 \quad [HCO_3^-] &= [CO_3^{2-}] \end{aligned}$$

可求得各点的 $[H^+]$ 值简化近似计算式,并在 $C_t = 2 \times 10^{-3}$ 克分子/升计算出 pH 值如下所列:

$$\begin{aligned} x \quad [H^+] &= [C_t K_1 + K_w]^{0.5} \text{ 或 } [H^+] = [C_t K_1]^{0.5} & \text{pH} = 4.53 \\ y \quad [H^+] &= [K_1 (K_2 + K_w / C_t)]^{0.5} \text{ 或 } [H^+] = [K_1 K_2]^{0.5} & \text{pH} = 8.34 \\ z \quad [H^+] &= K_w / 2 C_t + [K_w^2 / 2 C_t + K_2 K_w / C_t]^{0.5} \text{ 或 } [H^+] = [K_2 K_w / C_t]^{0.5} & \text{pH} = 10.82 \\ u \quad [H^+] &= K_1 & \text{pH} = 6.35 \\ v \quad [H^+] &= K_2 & \text{pH} = 10.33 \end{aligned}$$

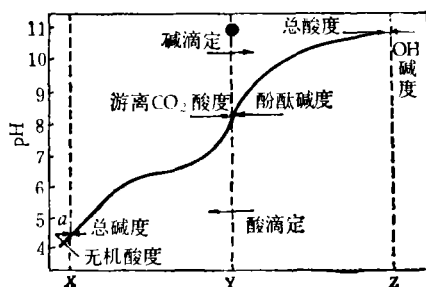


图 3 中和曲线

任一含碳酸水质系的酸中和能力或碱中和能力分别以碱度或酸度来表征,它们可以用酸滴定或碱滴定在各当量点求得。例如,酸滴定时在 x 、 y 、 z 等点可得各种碱度,它们的名称和根据 (18)、(19) 等式得到的定义关系式为:

$$\begin{aligned} x \quad \text{总碱度, [碱]} &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (20) \\ y \quad \text{[碳酸盐碱度]} &= [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3] - [H^+] \quad (21) \\ z \quad \text{[苛性碱度]} &= [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[H_2CO_3] - [H^+] \quad (22) \end{aligned}$$

碱滴定时得到各种酸度及其定义关系式为:

$$\begin{aligned} x \quad \text{[无机酸度]} &= [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (23) \\ y \quad \text{[游离碳酸]} &= [H_2CO_3] + [H^+] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (24) \\ z \quad \text{总酸度, [酸]} &= 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-] \quad (25) \end{aligned}$$

这些碱度和酸度是各种含碳酸水质系的重要特征参数,根据以上各式还可以得出它们与 C_t 值的相互关系,例如:

$$[\text{碱}] + [\text{酸}] = 2C_t \quad (26)$$

$$[\text{碳酸盐碱度}] + [\text{游离碳酸}] = 0 \quad (27)$$

$$[\text{碱}] - [\text{碳酸盐碱度}] =$$

$$[\text{酸}] - [\text{游离碳酸}] = C_t \quad (28)$$

由此可见,碳酸物总量 C_t 也是可以从滴定结果计算求得的。

三、pH 调整计算

在环境水化学的实践中,碳酸平衡有关的计算,除一定条件下求定各化合态的数量外,还常遇到液、气、固的两相或三相平衡,以及向体系中加入酸碱物质后的变化问题,其中大多涉及水质系的 pH 值关系,故可统称为 pH 调整计算。下面陆续介绍本文整理提出的计算体系和若干新计算式。

1. 基本方程式

含碳酸水质系中 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 的分布系数值 α_0 、 α_1 、 α_2 的定义已如(8)–(14)式所述。把它们代入总碱度定义式(20)中,可得:

$$[\text{碱}] = C_t \alpha_1 + 2C_t \alpha_2 + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$[\text{碱}] = C_t(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$C_t(\alpha_1 + 2\alpha_2) = [\text{碱}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\text{如果令} \quad \alpha = \frac{1}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \quad (29)$$

$$\text{则有} \quad C_t = \alpha([\text{碱}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \quad (30)$$

$$\text{再令} \quad \gamma = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (31)$$

$$\text{得到} \quad C_t = \alpha([\text{碱}] + \gamma) \quad (32)$$

当水溶液在中性左右, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 以及 γ 值若相对 $[\text{碱}]$ 值甚小而可忽略不计,可得到以下简化式:

$$C_t = \alpha[\text{碱}] \quad (33)$$

这里的(30)、(32)、(33)各式反映出碳酸平衡最基本参数即碳酸物总量 C_t 、总碱度 $[\text{碱}]$ 和 pH(α) 值之间的关系,可用来统一计算各类 pH 调整问题,故可称为“pH 调整基本方程式”。

简化式(33)的适用范围可作如下考虑:由表 1 所列 γ 值可以看出,若认为 $\gamma \leq 0.01$

$[\text{碱}]$ 时即可忽略不计,则当 $[\text{碱}] \geq 10^{-3}$ 克当量/升(即 1 毫克当量/升)时,在 $\text{pH} = 5-9$ 范围内可应用简化式,而当 $[\text{碱}] = 10^{-3}-10^{-4}$ 克当量/升时,应用范围缩小到 $\text{pH} = 6-8$ 。实际上,天然水和一般清水的水质大多处于可以直接应用简化式的范围内。碱度较低而 $\text{pH} = 5-9$ 范围以外的水质系,可以应用(32)式。

系数 α 按(29)式由 α_1 及 α_2 值计算得出,而 α_0 、 α_1 、 α_2 值按(12)–(14)式计算。在 25°C 时, $K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$, $K_2 = 4.69 \times 10^{-11}$, 计算式可化为:

$$\alpha_0 = (1 + 4.45 \times 10^{\text{pH}-7} + 2.09 \times 10^{2\text{pH}-17})^{-1} \quad (34)$$

$$\alpha_1 = (1 + 2.25 \times 10^{6-\text{pH}} + 4.69 \times 10^{\text{pH}-11})^{-1} \quad (35)$$

$$\alpha_2 = (1 + 4.79 \times 10^{16-2\text{pH}} + 2.13 \times 10^{10-\text{pH}})^{-1} \quad (36)$$

为了便于计算,应用电子计算机对各 pH 值相应的 α_0 、 α_1 、 α_2 、 α 等值计算造表备查。电子计算机型号为 DJ-21 型, pH 值范围为 2.00–12.00, pH 值间隔为 0.01, 有效数字 8 位, K_1 、 K_2 取 $t = 25^\circ\text{C}$ 时, 所得结果摘录一部分列于表 1 中。

2. 计算原则

应用 pH 调整基本方程式计算碳酸平衡有关水质参数值时,无论是已知溶液 pH 和总碱度而求定各碳酸化合态,还是已知碳酸化合物浓度而求定溶液 pH 值,采用简化式(33)都十分简便。当需要采用(32)式时,其中包含与 pH 有关的变数 α 和 γ 两项,若要求定 pH 值,可用渐近试算法进行,也并不复杂。

在计算外界酸碱物质对碳酸平衡体系的影响时,要理解不同情况下对各有关参数引起的变化。外界加入不同的酸碱物质时,各种参数的变化趋势列于表 2。例如,向水中加入强酸或强碱时,各种碱度或酸度都随之相应变化,而碳酸物总量 C_t 则保持不变;加

表1 碳酸平衡分布系数 (25℃)

pH	α_0	α_1	α_2	α	γ
4.00	0.9956	0.4430×10^{-2}	2.078×10^{-9}	225.72	1.00×10^{-4}
4.10	0.9944	0.5571×10^{-2}	3.289×10^{-9}	179.50	7.94×10^{-5}
4.20	0.9930	0.7003×10^{-2}	5.206×10^{-9}	142.79	6.31×10^{-5}
4.30	0.9912	0.8801×10^{-2}	8.236×10^{-9}	113.63	5.01×10^{-5}
4.40	0.9889	0.01105	1.302×10^{-8}	90.462	3.98×10^{-5}
4.50	0.9861	0.01388	2.058×10^{-8}	72.062	3.16×10^{-5}
4.60	0.9826	0.01741	3.250×10^{-8}	57.447	2.51×10^{-5}
4.70	0.9782	0.02182	5.128×10^{-8}	45.837	1.99×10^{-5}
4.80	0.9727	0.02731	8.082×10^{-8}	36.615	1.58×10^{-5}
4.90	0.9659	0.03414	1.272×10^{-7}	29.290	1.26×10^{-5}
5.00	0.9574	0.04260	1.998×10^{-7}	23.472	1.00×10^{-5}
5.10	0.9469	0.05305	3.132×10^{-7}	18.850	7.94×10^{-6}
5.20	0.9341	0.06588	4.897×10^{-7}	15.179	6.31×10^{-6}
5.30	0.9185	0.08155	7.631×10^{-7}	12.262	5.01×10^{-6}
5.40	0.8995	0.1005	1.184×10^{-6}	9.946	3.98×10^{-6}
5.50	0.8766	0.1234	1.830×10^{-6}	8.106	3.16×10^{-6}
5.60	0.8495	0.1505	2.810×10^{-6}	6.644	2.51×10^{-6}
5.70	0.8176	0.1824	4.286×10^{-6}	5.484	1.99×10^{-6}
5.80	0.7808	0.2192	6.487×10^{-6}	4.561	1.58×10^{-6}
5.90	0.7388	0.2612	9.729×10^{-6}	3.828	1.26×10^{-6}
6.00	0.6920	0.3080	1.444×10^{-5}	3.247	1.00×10^{-6}
6.05	0.6670	0.3330	1.752×10^{-5}	3.003	8.80×10^{-7}
6.10	0.6409	0.3591	2.120×10^{-5}	2.785	7.82×10^{-7}
6.15	0.6140	0.3860	2.557×10^{-5}	2.591	6.94×10^{-7}
6.20	0.5864	0.4136	3.074×10^{-5}	2.418	6.15×10^{-7}
6.25	0.5582	0.4417	3.684×10^{-5}	2.263	5.45×10^{-7}
6.30	0.5297	0.4703	4.401×10^{-5}	2.126	4.81×10^{-7}
6.35	0.5009	0.4890	5.240×10^{-5}	2.003	4.24×10^{-7}
6.40	0.4722	0.5278	6.218×10^{-5}	1.894	3.73×10^{-7}
6.45	0.4436	0.5563	7.354×10^{-5}	1.797	3.27×10^{-7}
6.50	0.4154	0.5845	8.669×10^{-5}	1.710	2.85×10^{-7}
6.55	0.3877	0.6122	1.019×10^{-4}	1.633	2.46×10^{-7}
6.60	0.3608	0.6391	1.193×10^{-4}	1.564	2.11×10^{-7}
6.65	0.3347	0.6652	1.394×10^{-4}	1.503	1.79×10^{-7}
6.70	0.3095	0.6903	1.623×10^{-4}	1.448	1.49×10^{-7}
6.75	0.2855	0.7143	1.884×10^{-4}	1.399	1.22×10^{-7}
6.80	0.2626	0.7372	2.182×10^{-4}	1.356	9.54×10^{-8}
6.85	0.2409	0.7589	2.520×10^{-4}	1.317	7.05×10^{-8}
6.90	0.2205	0.7793	2.903×10^{-4}	1.282	4.65×10^{-8}
6.95	0.2013	0.7984	3.337×10^{-4}	1.252	2.31×10^{-8}
7.00	0.1834	0.8162	3.828×10^{-4}	1.224	0.00
7.05	0.1668	0.8328	4.382×10^{-4}	1.200	-2.31×10^{-8}
7.10	0.1514	0.8481	5.008×10^{-4}	1.178	-4.65×10^{-8}
7.15	0.1372	0.8623	5.712×10^{-4}	1.158	-7.05×10^{-8}
7.20	0.1241	0.8752	6.506×10^{-4}	1.141	-9.54×10^{-8}
7.25	0.1121	0.8872	7.399×10^{-4}	1.125	-1.22×10^{-7}
7.30	0.1011	0.8980	8.403×10^{-4}	1.111	-1.49×10^{-7}

续 表

pH	α_0	α_1	α_2	α	γ
7.35	0.09113	0.9079	9.533×10^{-4}	1.099	-1.79×10^{-7}
7.40	0.08203	0.9169	1.080×10^{-3}	1.088	-2.11×10^{-7}
7.45	0.07376	0.9250	1.223×10^{-3}	1.078	-2.46×10^{-7}
7.50	0.06626	0.9324	1.383×10^{-3}	1.069	-2.85×10^{-7}
7.55	0.05947	0.9390	1.563×10^{-3}	1.061	-3.27×10^{-7}
7.60	0.05334	0.9449	1.764×10^{-3}	1.054	-3.73×10^{-7}
7.65	0.04780	0.9502	1.991×10^{-3}	1.048	-4.24×10^{-7}
7.70	0.04282	0.9549	2.245×10^{-3}	1.042	-4.81×10^{-7}
7.75	0.03833	0.9591	2.530×10^{-3}	1.037	-5.45×10^{-7}
7.80	0.03429	0.9629	2.849×10^{-3}	1.032	-6.15×10^{-7}
7.85	0.03067	0.9661	3.208×10^{-3}	1.028	-6.94×10^{-7}
7.90	0.02741	0.9690	3.610×10^{-3}	1.024	-7.82×10^{-7}
7.95	0.02449	0.9714	4.061×10^{-3}	1.021	-8.80×10^{-7}
8.00	0.02188	0.9736	4.566×10^{-3}	1.018	-1.00×10^{-6}
8.05	0.01953	0.9753	5.132×10^{-3}	1.015	-1.11×10^{-6}
8.10	0.01744	0.9768	5.767×10^{-3}	1.012	-1.25×10^{-6}
8.15	0.01556	0.9780	6.479×10^{-3}	1.009	-1.41×10^{-6}
8.20	0.01388	0.9788	7.276×10^{-3}	1.007	-1.58×10^{-6}
8.25	0.01238	0.9795	8.169×10^{-3}	1.004	-1.77×10^{-6}
8.30	0.01104	0.9798	9.169×10^{-3}	1.002	-1.99×10^{-6}
8.35	0.9836×10^{-2}	0.9799	1.029×10^{-2}	0.9995	-2.23×10^{-6}
8.40	0.8764×10^{-2}	0.9797	1.154×10^{-2}	0.9972	-2.51×10^{-6}
8.45	0.7808×10^{-2}	0.9792	1.294×10^{-2}	0.9949	-2.82×10^{-6}
8.50	0.6954×10^{-2}	0.9785	1.451×10^{-2}	0.9925	-3.16×10^{-6}
8.55	0.6191×10^{-2}	0.9775	1.627×10^{-2}	0.9900	-3.55×10^{-6}
8.60	0.5511×10^{-2}	0.9763	1.823×10^{-2}	0.9874	-3.98×10^{-6}
8.65	0.4903×10^{-2}	0.9747	2.042×10^{-2}	0.9847	-4.46×10^{-6}
8.70	0.4361×10^{-2}	0.9727	2.287×10^{-2}	0.9818	-5.01×10^{-6}
8.75	0.3878×10^{-2}	0.9705	2.560×10^{-2}	0.9787	-5.62×10^{-6}
8.80	0.3447×10^{-2}	0.9679	2.864×10^{-2}	0.9754	-6.31×10^{-6}
8.85	0.3063×10^{-2}	0.9649	3.204×10^{-2}	0.9718	-7.08×10^{-6}
8.90	0.2720×10^{-2}	0.9615	3.582×10^{-2}	0.9680	-7.94×10^{-6}
8.95	0.2414×10^{-2}	0.9576	4.002×10^{-2}	0.9638	-8.91×10^{-6}
9.00	0.2142×10^{-2}	0.9532	4.470×10^{-2}	0.9592	-1.00×10^{-5}
9.10	0.1683×10^{-2}	0.9427	5.566×10^{-2}	0.9488	-1.26×10^{-5}
9.20	0.1318×10^{-2}	0.9295	6.910×10^{-2}	0.9365	-1.58×10^{-5}
9.30	0.1029×10^{-2}	0.9135	8.548×10^{-2}	0.9221	-1.99×10^{-5}
9.40	0.7997×10^{-3}	0.8939	0.1053	0.9054	-2.51×10^{-5}
9.50	0.6185×10^{-3}	0.8703	0.1291	0.8862	-3.16×10^{-5}
9.60	0.4754×10^{-3}	0.8423	0.1573	0.8645	-3.98×10^{-5}
9.70	0.3629×10^{-3}	0.8094	0.1903	0.8404	-5.01×10^{-5}
9.80	0.2748×10^{-3}	0.7714	0.2283	0.8143	-6.31×10^{-5}
9.90	0.2061×10^{-3}	0.7284	0.2714	0.7867	-7.94×10^{-5}
10.00	0.1530×10^{-3}	0.6806	0.3192	0.7581	-1.00×10^{-4}
10.10	0.1122×10^{-3}	0.6286	0.3712	0.7293	-1.26×10^{-4}
10.20	0.8133×10^{-4}	0.5735	0.4263	0.7011	-1.58×10^{-4}
10.30	0.5818×10^{-4}	0.5166	0.4834	0.6742	-1.99×10^{-4}

续 表

pH	α_0	α_1	α_2	α	γ
10.40	0.4107×10^{-4}	0.4591	0.5409	0.6490	-2.51×10^{-4}
10.50	0.2861×10^{-4}	0.4027	0.5973	0.6261	-3.16×10^{-4}
10.60	0.1969×10^{-4}	0.3488	0.6512	0.6056	-3.98×10^{-4}
10.70	0.1338×10^{-4}	0.2985	0.7015	0.5877	-5.01×10^{-4}
10.80	0.8996×10^{-5}	0.2526	0.7474	0.5723	-6.31×10^{-4}
10.90	0.5986×10^{-5}	0.2116	0.7884	0.5592	-7.94×10^{-4}
11.00	0.3949×10^{-5}	0.1757	0.8242	0.5482	-1.00×10^{-3}

表 2 含碳酸水中各参数值的变化

产生相应变化的参数	加入下列物质 1 克分子/升				
	强 酸	强 碱	二氧化碳	重碳酸盐	碳酸盐
	C_A	C_B	$[H_2CO_3]$	$[HCO_3^-]$	$[CO_3^{2-}]$
碳酸物总量 C_t	0	0	+1	+1	+1
总碱度 [碱]	-1	+1	0	+1	+2
总酸度 [酸]	+1	-1	+2	+1	0
游离碳酸 $[H_2CO_3]$	+1	-1	+1	0	-1
碳酸盐碱度 $[CO_3^{2-}]$	-1	+1	-1	0	+1
无机酸度 $[H^+]$	+1	-1	0	-1	-2
苛性碱度 $[OH^-]$	-1	+1	-2	-1	0

入二氧化碳时,总碱度保持不变,加入碳酸盐时,总酸度保持不变,而碳酸物总量都随之相应增大。无论加入何种酸碱,溶液中至少总有一种参数值保持不变,而 pH 值却总是要变化的。正是根据这种变化关系,可以利用基本方程式计算各类碳酸平衡和 pH 调整问题。

本文着重于叙述计算体系,对离子强度的影响在计算式中暂未考虑,这适合于含盐量在 1000 毫克/升以下的淡水水质系。对咸水、海水等,需计及离子强度影响时,可利用活度系数法加以校正。

在需要考虑温度因素时,可应用以下各式计算有关平衡常数:

$$pK_1 = 3447/T - 15.08 + 0.0331T \quad (37)$$

$$pK_2 = 2929/T - 6.65 + 0.0240T \quad (38)$$

$$pK_w = 4470/T - 6.09 + 0.0171T \quad (39)$$

$$pK_H = -2218/T + 12.70 - 0.0127T \quad (40)$$

$$pK_s = 8.03 + 0.01183t \quad (CaCO_3) \quad (41)$$

式中, T 为绝对温度, t 为摄氏温度。

计算体系在不同情况下的具体运用,将在本文下一部分中叙述。

参 考 资 料

- [1] H. E. Hömig, Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie (1959).
- [2] W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry (1970).
- [3] Б. А. Клячко, И. Э. Апельсин, Очистка природных вод (1971).
- [4] J. Hissel, La chimie des eaux (1975).
- [5] L. Legrand, G. Poirier, Chimie des eaux naturelles (1976).
- [6] R. E. Loewenthal, G. v. R. Marais, Carbonate chemistry of aquatic systems (1976).
- [7] Н. Ф. Возная, Химия воды и микробиология (1979).
- [8] 汤鸿霄, 水废水化学基础, 中国建筑工业出版社, 1979 年。