

SHUIHUA XUE

王凯雄 朱优峰 编著

水化学

▶▶ 第二版 ◀◀



化学工业出版社

水化学

第二版



销售分类建议：环境/化学

ISBN 978-7-122-06332-8



9 787122 063328 >

定价：48.00元



www.cip.com.cn

读科技图书 上化工社网

水 化 学

第二版

王凯雄 朱优峰 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书参考了大量文献和国内外有关教材，结合作者的研究生教学和科研工作，在保持原书内容和风格的基础上，根据近年来水化学学科的发展充实了一些热门话题以及新的研究成果，同时，增加了一些当今比较重要和前沿的理论和应用研究内容。

本书以化学原理为主线，较全面地介绍了水化学的基本理论及其在实践中的应用方法与实例。全书包括绪论、化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学、相间作用七章。书中理论深入浅出，实例丰富生动。

本书适合作为环境科学与工程专业研究生和本科生的教材，也可供环境保护、水处理、给排水、海洋、水利、水产养殖等专业的科技人员和高校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

水化学/王凯雄，朱优峰编著. —2 版. —北京：化学工业出版社，2009.9

ISBN 978-7-122-06332-8

I. 水… II. ①王…②朱… III. 水化学 IV. P342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 122471 号

责任编辑：刘俊之

文字编辑：陈 雨

责任校对：陶燕华

装帧设计：周 遥

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 19 字数 370 千字 2010 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书第一版出版至今已有 8 年，承蒙读者厚爱，该书被诸多高校列为教材、参考书或博士生入学考试参考书，也被许多科研论文列为参考文献。

在本书再版之际，编著者参考了大量文献和国内外有关教材，结合近年来的研究生教学和科研工作，在保持原书内容和风格的基础上，根据近年来水化学学科的发展充实了一些热门话题以及新的研究成果，例如：水体富营养化、温室效应和碳排放权交易等。同时，增加了一些当今比较重要和前沿的理论和应用研究内容，如：持久性有机污染物的界面行为、分配作用和生物富集、水中痕量有机物的检测及其生物有效性的分析方法等。

此外，增加了相关习题，并根据新的水质标准更新了五个附录。

感谢徐冬梅博士对全氟辛烷磺酸盐的补充和梁芳同学对本书的仔细校对。

限于编著者的水平和知识面，对于书中不当之处，恳请读者不吝批评指正。

编著者

2009 年 5 月

于杭州华家池

第一版前言

1986~1988年,本人作为访问学者在美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)进修期间,聆听了 Dr. J. B. Neethling 讲授的“水化学(Water Chemistry)”、Dr. W. H. Glaze 讲授的“环境化学(Environmental Chemistry)”和 Dr. J. M. Wood 讲授的“环境生物化学(Environmental Biochemistry)”等课程,受益匪浅。回国后教授研究生和本科生的以水化学为主的环境化学课程至今。本书便是在此基础上编写而成的。

目前,对环境保护的重视正逐渐成为从政府到全民的实际行动,环境科学与工程学科相关专业的本科生与研究生也逐年增加,顺应形势发展编写本书,希望能发挥一点作用。

本书适合于作为环境科学与工程学科相关专业研究生和本科生的选用教材,特别适合化学基础课学得并不很多的学生。如生物、地学、物理、数学、农学、工程、计算机等专业的学生,只要具备一些普通化学的基础,学习本书都不会感到有太大的困难。本书也可供环境保护、水处理、给排水、海洋、水利、水产养殖等专业的科技人员和高校师生参考。

本书以化学原理为主线,较全面地介绍了水化学的基本理论及其在实践中的应用方法与实例,全书分为:绪论、化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学和相间作用七章。书中较多采用了 V. L. Snoeyink 和 D. Jenkins 的“Water Chemistry”的风格和内容,同时也注意收集了当今的热门话题、实用技术和新的研究成果,在写法上力求深入浅出,生动活泼。

在本书的编写过程中得到了许利君和姚铭的大力帮助。许利君参与了“沸石”和“高级氧化过程”的编写,参与了习题与附录的选编。姚铭参与了“全球碳循环”和“膜化学”的编写并参与了习题的选编。臧荣春教授对全书进行了认真的审校。在此一并表示衷心感谢。

由于水平与知识面的局限,书中不少地方尚不尽如人意。错误和不当之处敬请广大读者不吝指正,希望能在再版时加以改进。

王凯雄

2001年1月

于浙江大学

目 录

第 1 章 绪论 (Introduction)	1
1.1 水化学的意义 (The significance of water chemistry)	1
1.1.1 水的含义 (The meaning of water)	1
1.1.2 水化学的基本内容 (The basic content of water chemistry)	1
1.1.3 水化学的意义 (The significance of water chemistry)	2
1.2 水的性质 (The properties of water)	5
1.2.1 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)	5
1.2.2 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water)	5
1.3 天然水 (Natural waters)	7
1.3.1 地球上水的分布 (The distribution of water in the earth)	7
1.3.2 天然水的依数性 (Colligative properties of natural water)	9
1.3.3 海水 (Sea water)	10
1.3.4 雨雪水 (Rain and snow water)	12
1.3.5 地表水和地下水 (Surface water and ground water)	13
1.4 污水 (Waste waters)	16
习题	18
第 2 章 化学动力学 (Chemical Kinetics)	20
2.1 反应速率 (Reaction rate)	21
2.2 反应机理 (Reaction mechanism)	26
2.3 阿伦尼乌斯定理 (Arrhenius law)	28
2.4 催化作用 (Catalysis)	30
2.4.1 催化作用概述 (Introduction of catalysis)	30
2.4.2 催化作用应用实例 (Application examples of catalysis)	31
2.4.3 沸石 (Zeolite)	35
2.5 经验速率方程 (Empirical rate law)	36
2.5.1 有机物生物氧化降解反应的经验速率方程 (The empirical rate equation for BOD)	36
2.5.2 细菌增殖的经验速率方程 (The empirical rate equation for microbial growth)	39

习题	39
第 3 章 化学平衡 (Chemical Equilibrium)	42
3.1 化学平衡的动力学本质 (The dynamic nature of chemical equilibrium)	42
3.2 热力学基础 (The thermodynamic basis)	43
3.2.1 利用吉布斯自由能判别反应方向 (Determine reaction direction by Gibbs free energy)	43
3.2.2 范特霍夫公式 (Van't Hoff equation)	47
3.3 水溶液中离子和分子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions and molecules in solution)	49
3.3.1 离子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions)	49
3.3.2 分子的非理想行为 (Nonideal behavior of molecules)	53
3.4 化学平衡计算 (Chemical equilibrium calculation)	55
习题	58
第 4 章 酸碱化学 (Acid-Base Chemistry)	62
4.1 酸碱化学基础 (The basis of acid-base chemistry)	62
4.2 平衡计算 (Equilibrium calculation)	65
4.2.1 质子转移关系式 (Proton condition)	65
4.2.2 酸碱平衡计算实例 (Examples of acid-base equilibrium calculation)	66
4.3 $p_c \sim pH$ 图和 $\alpha \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams and $\alpha \sim pH$ diagrams)	68
4.3.1 一元酸-共轭碱体系的 $p_c \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams of monoprotic acid-conjugate base systems)	68
4.3.2 多元酸-共轭碱体系的 $p_c \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams of polyprotic acid-conjugate base systems)	72
4.3.3 $\alpha \sim pH$ 图 ($\alpha \sim pH$ diagrams)	76
4.4 pH 缓冲溶液和缓冲强度 (pH buffers and buffer intensity)	81
4.4.1 pH 缓冲溶液 (pH buffers)	81
4.4.2 缓冲强度 (Buffer intensity)	82
4.5 碳酸盐系统 (The carbonate system)	85
4.5.1 碳酸盐系统的平衡关系 (Equilibria in the carbonate system)	85
4.5.2 碳酸盐物种浓度的计算 (Calculation of carbonate species concentrations)	87
4.5.3 碱度和酸度 (Alkalinity and acidity)	91

4.6	酸碱化学在水处理中的应用 (Water treatment applications of acid-base chemistry)	100
4.7	全球碳循环 (Global carbon cycle)	103
4.7.1	概述 (Introduction)	103
4.7.2	大气 CO ₂ 含量 (CO ₂ concentration in the atmosphere)	104
4.7.3	陆地生态系统反馈 (Feedback of terrestrial ecology)	105
4.7.4	海洋反馈 (Oceanic feedback)	107
4.7.5	固碳对策与研究展望 (Ways of carbon fixation and future carbon cycle study)	108
	习题	109
第5章	配位化学 (Coordination Chemistry)	111
5.1	配位化学基础 (The basis of coordination chemistry)	111
5.1.1	基本术语 (Basic terms)	111
5.1.2	配合物化学键理论 (Chemical bond theory of complexes)	113
5.1.3	配合物的稳定性 (Complex stability)	115
5.1.4	反应速率 (Reaction rate)	118
5.2	平衡计算 (Equilibrium calculation)	119
5.3	金属 (Metals)	124
5.3.1	铜在水与废水中的行为 (The behavior of copper in water and wastewater)	124
5.3.2	金属的形态分析 (Species analysis of metals)	126
5.3.3	金属离子的水解——以 H ₂ O 和 OH ⁻ 为配位体 (Hydrolysis of metal ions——H ₂ O and OH ⁻ as ligands)	128
5.3.4	无机高分子絮凝剂 (Inorganic polymer flocculants)	131
5.4	腐殖质 (Humic substances)	133
5.4.1	腐殖质成分、性质与结构 (Characteristics of humic substances)	133
5.4.2	腐殖质与金属离子的螯合 (Chelation between humic substances and metals)	135
5.4.3	富里酸与胡敏酸的分离技术 (Isolation of fulvic acid and humic acid)	137
	习题	138
第6章	氧化还原化学 (Oxidation and Reduction Chemistry)	141
6.1	氧化还原化学基础 (The basis of oxidation and reduction chemistry)	141
6.1.1	氧化还原反应的化学计量关系 (Redox stoichiometry)	141

6.1.2	氧化还原平衡 (Redox equilibrium)	143
6.2	氧化还原平衡的图解表示 (Graphical representation of redox equilibrium)	156
6.2.1	$p_c \sim p_e$ 图 ($p_c \sim p_e$ diagrams)	156
6.2.2	$p_e \sim \text{pH}$ 图 ($p_e \sim \text{pH}$ diagrams)	159
6.2.3	有固体存在时的 $p_e \sim \text{pH}$ 图 (The $p_e \sim \text{pH}$ diagram incorporating solids)	162
6.2.4	天然水的 p_e 值, 决定电位 (The p_e value of natural water, determining potential)	169
6.3	电化学腐蚀 (Electrochemical corrosion)	170
6.3.1	腐蚀电池 (Corrosion cell)	171
6.3.2	浓差电池 (Concentration cell)	172
6.3.3	腐蚀的控制 (Corrosion control)	174
6.4	铁化学 (Iron chemistry)	176
6.4.1	天然水中铁的来源和存在状态 (The sources and status of iron in natural water)	177
6.4.2	地下水中的铁 (Iron in groundwaters)	179
6.4.3	酸性矿排水 (Acid mine drainage)	181
6.5	氯化学 (Chlorine chemistry)	183
6.5.1	概述 (Introduction)	183
6.5.2	折点氯化 (Breakpoint chlorination)	184
6.5.3	氯与有机物反应形成的有害副产物 (The hazardous by-products of chlorine reactions with organic substances)	186
6.6	氮化学 (Nitrogen chemistry)	187
6.6.1	氮循环 (The nitrogen cycle)	187
6.6.2	水中含氮物种的氧化还原转化 (Redox transformation of nitrogen species in water)	190
6.6.3	氮的微生物转化 (Microbial transformation of nitrogen)	192
6.7	高级氧化过程 (Advanced oxidation processes, AOPs)	196
6.7.1	概述 (Introduction)	196
6.7.2	臭氧高级氧化技术 (Ozonation technology)	197
	习题	200
第7章	相间作用 (Phase Interactions)	203
7.1	表面张力与表面自由能 (Surface tension and surface free energy)	203
7.2	气体在水中的溶解与挥发 (Dissolution and volatilization of gases)	

in water)	204
7.2.1 亨利定律 (Henry's law)	205
7.2.2 气体在水中的溶解速率 (Dissolution rate of gases in water)	206
7.2.3 溶解氧 (Dissolved oxygen)	207
7.3 固体的沉淀与溶解 (Precipitation and dissolution of solids)	209
7.3.1 沉淀与溶解动力学 (Precipitation and dissolution kinetics)	209
7.3.2 沉淀与溶解的平衡计算 (Equilibrium calculation of precipitation and dissolution)	210
7.3.3 碳酸钙的溶解度与水质稳定性 (Calcium carbonate solubility and water stability)	216
7.3.4 磷酸盐化学 (Phosphate chemistry)	221
7.4 固体表面吸持 (Sorption of solids)	227
7.4.1 吸附作用 (Adsorption)	227
7.4.2 分配作用 (Partition)	233
7.4.3 生物富集 (Bio-accumulation)	233
7.5 沉积物 (Sediments)	235
7.5.1 沉积物的形成 (Formation of sediments)	235
7.5.2 胶体微粒的聚沉 (Aggregation of colloidal particles)	236
7.5.3 微生物絮凝剂 (Microbial flocculants)	239
7.5.4 絮凝动力学 (Flocculation kinetics)	240
7.5.5 水体底泥中微量金属分析的分段提取技术及其应用 (Sequential extraction technique for trace metals analyses in aquatic sediments and its application)	242
7.5.6 洪水对河流底泥有机污染物分布的影响 (Impact of flood on distribution of organic pollutants in river sediment)	246
7.6 持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs)	250
7.6.1 持久性有机污染物的界面行为 (Phase interactions of persistent organic pollutants)	250
7.6.2 水中有机污染物的分析方法 (Analytical methods for organic pollutants in water)	253
7.7 膜化学 (Film and membrane chemistry)	256
7.7.1 界面膜 (Interfacial film)	256
7.7.2 膜分离 (Membrane separation)	257
习题	262

附录	265
附录 1 地表水环境质量标准	265
附录 2 地下水质量标准	273
附录 3 海水水质标准	274
附录 4 生活饮用水卫生标准	276
附录 5 景观娱乐用水水质标准	281
附录 6 农田灌溉水质标准	282
附录 7 渔业水质标准	284
附录 8 饮用天然矿泉水标准	285
附录 9 污水综合排放标准	286
参考文献	289

第 1 章 绪论 (Introduction)

1.1 水化学的意义 (The significance of water chemistry)

1.1.1 水的含义 (The meaning of water)

作为纯水，是无色、无嗅、无味的液体，冰点为 0℃，沸点为 100℃，密度 (4℃) 为 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。水的分子式为 H_2O 。

但实际上，水是各式各样的。天然水有海洋水、河水、溪水、湖水、地下水、土壤水、雨水、雪水、生物体液等；我们喝的水就有自来水、纯净水、矿泉水、各种饮料等；农业上有灌溉水、农田退水、水产养殖水等；工业上有各种原料进水、冷却水、洗涤水等，生活污水、工业污水和农牧渔业污水严重地污染着我们的环境，雨水径流 (run off) 也会带着各种污染物进入水体 (water body)，如海洋、河流、湖泊和地下水。

对绝大多数天然水而言，还含有各种其他物质。天然水中存在的主要物质见表 1-1。

表 1-1 天然水中存在的主要物质

分 类	主 要 物 质
悬浮物质	细菌、病毒、藻类及原生动物；泥沙、黏土等颗粒物
胶体物质	硅、铝、铁的水合氧化物胶体物质；黏土矿物胶体物质；腐殖质等有机高分子化合物
溶解物质	氧气、二氧化碳、硫化氢、氮气等溶解气体；钙、镁、钠、铁、锰等离子的卤化物、碳酸盐、硫酸盐等盐类；可溶性有机物

1.1.2 水化学的基本内容 (The basic content of water chemistry)

如上节所述，水中存在着各种物质，存在着各种无机和有机化合物。水化学是研究和描述这些化合物（包括水）之间相互的化学作用的科学，涉及化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学和相间作用等理论与实践。当然，化学作用也常伴随着物理作用和生物作用同时发生，因此也会涉及到物理学、地学和生物学等方面的知识。

在本书中，将以这些基本的化学作用为主体展开对各种水化学的实际问题的讨论。

化学动力学是阐述化学反应速率和反应机理的理论，对于研究水中发生的各种过程以及提高水处理效率具有重要意义。

化学平衡是与化学热力学有关的理论，它将帮助我们判别化学反应的方向和

计算反应到达平衡时各溶解物种的浓度。

酸碱化学作用是水中最基本的化学作用。带酸性的雨水与岩石作用，将各种矿物质溶解出来，就是酸碱化学的一个例子。酸碱化学反应的本质是质子的转移，酸碱化学阐述水的 pH 值、水的酸碱度、水的酸碱平衡、水的缓冲作用的原理和平衡时水中酸碱物种浓度的计算方法及图解方法。碳酸盐系统是天然的缓冲系统，它在全球碳循环中起着重要的作用，酸碱化学方法也是水处理中常用的手段。

配位化学涉及中心金属离子（或原子）与配位体的反应，配位化学理论对水中金属的存在形态、迁移转化和毒性具有重要意义。腐殖质作为天然水中普遍存在的物质是良好的配位体，作为多核配合物的无机高分子絮凝剂在水处理中有很好的应用。

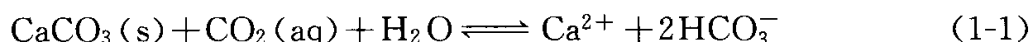
氧化还原化学反应的本质是电子的转移，因此氧化还原化学也常称为电化学，其最重要的基本原理是电极电位和能斯特方程。在天然水与水处理中进行着各种氧化还原反应，其中许多是在微生物催化下进行的。铁化学、氯化学和氮化学是几个重要的侧面。金属的腐蚀也是一种氧化还原化学现象。高级氧化工艺（advanced oxidation processes, AOPs）在水处理中有着广泛的应用。

相间作用包括气体的溶解和挥发，固体的沉淀与溶解，固体表面的吸附，胶体微粒的聚集等内容。相间作用的许多方面也是界面化学（interface chemistry）研究的内容。因为膜技术在水处理中日益广泛的应用，因而把膜化学提出来作为相间作用的一个内容。绝大部分天然水和水处理过程都涉及相间作用。沉积物作为相间作用的产物有其特殊的研究价值。

1.1.3 水化学的意义（The significance of water chemistry）

既然水化学的基本内容是有关水及水中化合物间的相互作用，是以基本的化学原理贯穿起来的，因此水化学将对以下领域的了解、研究和开发具有指导意义。

（1）天然水的地球化学 例如，石灰岩溶洞的形成是由于

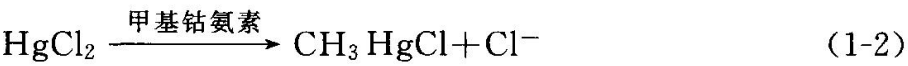


溶解于水中的二氧化碳 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 很大一部分来源于微生物对有机物的分解，当水流经土层时，它可能会溶解大量由土壤微生物的活动产生的 CO_2 ，当这样的水接着流过石灰岩层时，由于水中 CO_2 的作用，使上述反应向右进行，结果使碳酸钙固体溶解，经过长年累月的作用，形成溶洞。反过来，当溶解有大量的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的水在环境条件改变时，如温度升高， CO_2 会从水中逸出，使上述反应向左进行，结果使碳酸钙沉淀析出，经过长年累月的作用，而形成钟乳石这样美丽的景观。

（2）水污染化学 例如，1953~1960 年发生在日本的水俣病事件是典型的

水污染公害事件。汞的来源是一个化工厂的废水排入水俣湾，在 100 多例由于食用了汞污染的海产品而遭汞中毒的病人中有 43 人死亡。由于母亲食用汞污染海产品致使 19 个婴儿先天缺陷。海产品汞含量为 $2\sim 5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。汞中毒的主要症状是神经系统受损，表现为急躁、手足麻痹、疯癫、失明等，后来才发现是甲基汞所致。

原来无机汞在细菌的作用下可以转化为溶于水的 CH_3Hg^+ ，因而在水中与鱼组织中才会有高浓度的汞，1968 年 John Wood 等在 Nature 杂志上发表了有关无机汞转化为甲基汞机理的论文，认为促成汞甲基化的物质是甲基钴氨素：



(3) 水体富营养化 目前对众多湖泊水资源影响最严重的是富营养化，并伴随有机污染。2006~2008 年连续三年太湖蓝藻暴发，为我国的水生态环境污染敲响了警钟。工业污染增加、农业面源污染扩大、城市生活污水直接入湖和渔业养殖规模急速扩张是造成太湖水环境恶化的主要原因。处于严重富营养化状态的淡水湖泊、水库中，过度繁殖的蓝藻会在水体表面聚结成团或块，俗称“水华”。一方面“水华”通过遮光作用导致沉水植物无法存活，另一方面许多产生“水华”的藻类能产生毒素，如：蓝细菌中的丝状藻类微囊藻毒素，不仅危害水生生物，对人类及牲畜等也会产生严重的毒害作用。此外，还给自来水厂带来十分严重的后果，如堵塞取水口和滤池，增加制水成本等。见图 1-1。

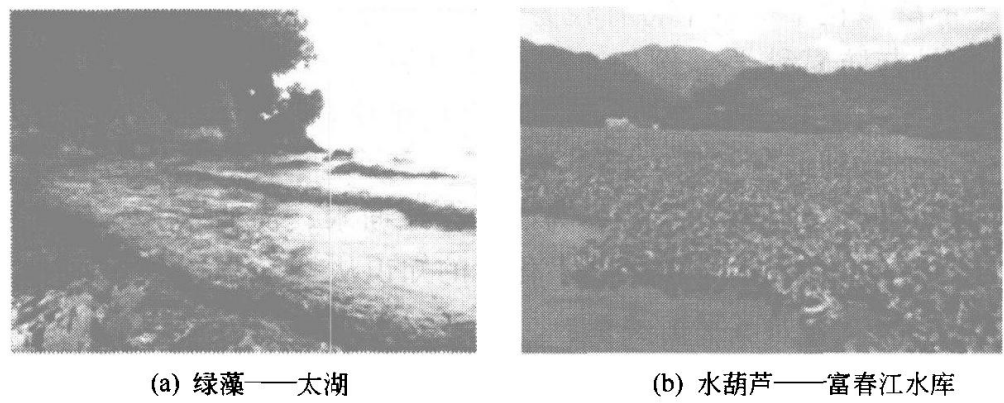


图 1-1 水体富营养化

(4) 水处理工程 例如在进行反渗透膜 (reverse osmosis, RO) 水处理时，常需对原水水质进行详细的分析，以防止产生沉淀等造成膜污染。其中有一项指标为总有机碳 (total organic carbon, TOC)，在正常情况下，TOC 浓度一般小于 $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在大多数原水中，其浓度为 $2\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在特殊情况下或废水中，TOC 浓度可达 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更高。相对分子质量大于 200 的有机化合物可

以被 RO 很好地除去，但相对分子质量较低的有机化合物如三卤甲烷仅能去除 40%。TOC 过高可能导致膜的有机物污染或细菌污染。

(5) 水产养殖 例如，水中溶解氧浓度与鱼虾的生存有直接关系。当溶解氧低至窒息点便引起鱼虾窒息死亡。我国主要养殖的四大家鱼和中国对虾的窒息点在 $0.5 \sim 1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ 。当水中溶解氧过低时，鱼虾会出现“浮头”现象，对于海水，因含 SO_4^{2-} 多，低溶解氧时易产生大量的 H_2S ，所以海水养殖要严防鱼虾浮头。当溶解氧较低时，也会增加水中毒物对鱼的毒性，同为溶解氧降低，使鱼虾呼吸频率增加，如果水中有毒物，使鱼虾对毒物的接触机会增加，危害也就增大。

(6) 水资源的保护和合理利用 例如，在干旱地区利用化学药品，使水面形成一层薄膜，可减少 20%~80% 蒸发量。

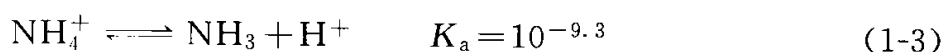
(7) 农业植物营养 例如，浙江大学生物环境工程研究所利用养殖甲鱼的废水，对水中的营养物质进行适量调节后，灌溉或水培农作物如水果、蔬菜、鲜花等，取得良好的效果，使营养成分获得循环利用。

(8) 水利工程和土木建筑 例如，杭州凤起路立交桥因为 CaCO_3 堵塞渗透软管而使组织排水失效，引起路面渗水问题。在本书的相间作用一章中将有较详细的叙述。

(9) 海洋科学与工程 例如，海洋对全球碳循环起着重要的调节作用，由于人类活动使大气二氧化碳浓度增加，引起全球变暖，海洋可减轻这一效应。有两方面的原因，一方面是海洋对 CO_2 的溶解作用，另一方面是海洋生物的固碳作用。在本书的酸碱化学一章中将有较为详细的叙述。

(10) 腐蚀与防腐科学 例如，海水是电解质溶液，极易对金属引起腐蚀，故海轮的船体需用涂料保护，但涂料中的有机锡化合物又会引起水污染，采取怎样的防腐措施能达到最佳效果，值得探讨。

(11) 水质分析与水环境监测 例如，在地面水、渔业水等水质指标中有一个指标为非离子氨 (NH_3)，可利用水化学的知识从氨氮和 pH 的数据计算得到。因为 NH_4^+ 与 NH_3 有如下平衡关系：



水质指标和水中成分的浓度不一定都需要通过实验分析得到，常常可以利用水化学的理论知识计算得到或进行估计。

(12) 给排水工程 例如，在供水系统中，为防止管道腐蚀和堵塞，需要调节水质。

此外，工业上的各种用水的规格要求都涉及水化学的知识，生活中的饮水、医学上的输液和体液也都与水化学有关。

1.2 水的性质 (The properties of water)

虽然实际中的水都不是真正的纯水，但有必要对纯水的性质有所了解。水的异常性质在水化学中起着重要的作用。

1.2.1 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)

水具有很多特性，没有这些特性，生命将不可能存在。水对许多物质来说是一种很好的溶剂，水是生命过程中营养物质和废弃物的主要运输媒介。水具有很高的介电常数，比任何其他纯液体高。因此，绝大部分离子化合物可以在水中电离。除了液氨，水的比热容比任何其他液体和固体都高，为 $1\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($1\text{cal}=4.1855\text{J}$)。因此，需要较多的热量才能改变水的温度，水可以起到稳定周围地区气温的作用，同时可保护水体中水生生物免受由于温度急剧变化造成的伤害。水的汽化热很高，为 $585\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$ (20°C)，这也是稳定水体温度和周围地区气温的因素，它还对水体与大气之间热量与水蒸气的转化产生影响。水在 4°C 时密度最大，因而，冰浮在水面上，大的水体一般不会全部冰冻成固体，此外，湖泊中垂直方向的循环由于密度的不同而受到一定的限制。水具有突出的界面特性，除汞以外，水的表面张力最大，达到 $73\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($1\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}=10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)，而其他液体大多在 $20\sim 50\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围，水的这种特性对各种物理化学过程和机体生命活动都有显著的影响。

水的特性及其作用归纳于表 1-2。

表 1-2 水的重要性质

性 质	作用和重要性
优良的溶剂	输送营养物质和排泄物，使水介质中的生物学过程成为可能
介电常数比任何一种纯液体都高	离子型物质具高溶解性，在溶液里这些物质易电离
表面张力比任何其他液体都高(除汞外)	生理学上的控制因素，控制水的滴落和表面现象
能透过可见光和紫外光的长波部分	无色，使光合作用要求的光能达到水体相当的深度
在 4°C 时液体密度最大	冰浮于水，使垂直循环只在限定的分层水体里进行
汽化热比任何其他物质都高	决定大气和水体之间热和水分子的转移
熔化热比任何其他液体(除氨外)都高	冰点时温度稳定
比热容比任何其他液体(除氨外)都高	对生物的体温和地理区域的气温起稳定作用

1.2.2 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water)

在 H_2O 分子中的三个原子核呈等腰三角形排列，据对水蒸气分子的测定， $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 所夹键角为 $104^\circ 45'$ ， $\text{O}-\text{H}$ 距离为 0.096nm ， $\text{H}-\text{H}$ 距离为

0.514nm。氧原子外层电子 ($2s^2 2p^4$) 经杂化与两个氢原子的两个电子构成两个 O—H 共价键及两对孤对电子。H₂O 是极性分子，两个氢原子带正电，氧一侧带负电，水分子的偶极矩很大为 1.84D (德拜, $1D=3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)。水的分子结构如图 1-2 所示。

水分子间形成很强的氢键。每个水分子可以因邻近的 4 个水分子形成 4 个氢键。因为每个水分子在正极一方有两个氢核，可与另外 2 个水分子的氧形成氢键，在负极一方有氧的两对孤对电子，可与另外 2 个水分子的氢形成氢键。水在冰中形成的氢键如图 1-3 所示。

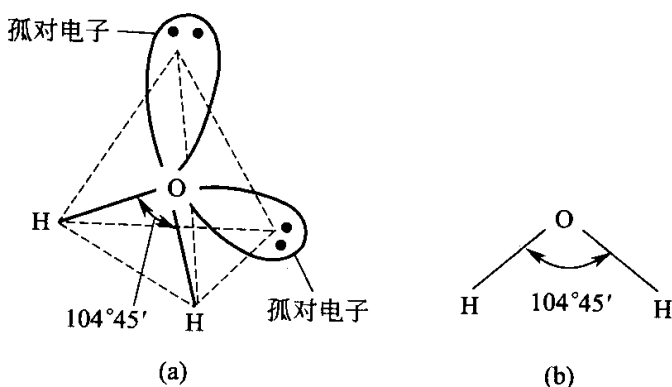


图 1-2 水分子结构图

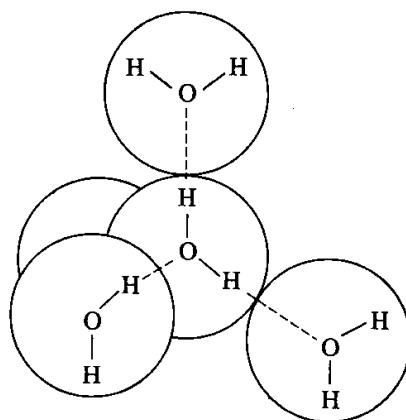


图 1-3 在冰中，每个水分子与邻近的 4 个水分子形成氢键，构成空间四面体结构 (虚线代表氢键)

水分子间氢键达到饱和，排列有序。冰的结构为六方晶系晶格，分子间有较大的空隙。在不同温度压力条件下，冰的结构可以有 13 种相变。普通冰的密度为 $0.92 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此浮在水面上。如果不小心让供暖系统中的水结冰，由于冰的体积增大，可以把铸铁做成的暖气片顶碎。

当冰受热融化为水时，分子热运动增强，使一部分氢键解体。在常温下水中的氢键可以聚集到 100 个水分子左右。气态水大多是单分子，间或有二聚体，很少有三聚体。

水的各种异常特性均可由其结构来说明，由于水分子有很大的极性和分子间能形成氢键，分子间作用力较强，其内聚力很大，因此使水的熔、沸点高，比热容大，汽化热和熔化热高，表面张力大。水的温度体积效应异常是由于温度变化时，其分子结构随之改变。冰融化为水后，温度升高时有两种过程影响其体积和密度：一是正常的热运动增加，使体积膨胀，密度减小；二是氢键解体，一部分水分子填充至晶体的空隙中去，使体积缩小，密度增大。在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 之间，后一过程占优势，因而有异常现象。 4°C 以上，前一过程占有优势，表现正常的趋势。

水的异常特性还可与氧同族的硫、硒、碲的氢化物相比较而表现出来，见表 1-3。

表 1-3 与硫、硒、碲的氢化物相比较，水表现出异常特性

化合物	相对分子质量	熔点 /°C	熔化热 /kcal·mol ⁻¹	沸点 /°C	汽化热 /kcal·mol ⁻¹	偶极矩 /D
H ₂ O	18	0.0	1.44	+100	9.72	1.84
(H ₂ O)	18	-100	0.50	-80	3.00	—
H ₂ S	34	-85.5	0.57	-60.3	4.46	1.10
H ₂ Se	81	-65.7	0.60	-41.3	4.62	0.40
H ₂ Te	130	-51.0	1.00	-2.2	5.55	<0.20

表 1-3 中 (H₂O) 一行的数字是根据 H₂Te、H₂Se、H₂S 性质变化的规律换算而得，与水的实际性质不符。在常温下 H₂Te、H₂Se、H₂S 均为气体，按此换算 H₂O 更应该是气体，但 H₂O 在常温下却是液体。说明水具有异常特性，这些异常特性与水分子为强极性分子和水能形成很强的氢键有关。

水的异常特性还表现为水在常温下有固、液、气的三态变化。水的物态相图如图 1-4 所示。

从图中可看出水的三相之间随压力、温度变化的规律，OB、OD 和 OC 分别为水的固气、固液和气液的相变曲线，O 点为三相点，此时的气压和温度分别为 4.6mmHg (1mmHg = 133.322Pa) 和 0.01°C。SCF (Supercritical fluid) 表示超临界流体。在 760mmHg 时，水的冰点为 0°C，沸点为 100°C。在高山上由于气压较低，水烧不到 100°C，在没有高压锅以前，高山上的食物常煮不熟。降低压力可以使水在很低温度时汽化。因此在进行液体浓缩过程中常采用抽真空冷冻干燥的方法，可防止水中物质因加热而引起变化。

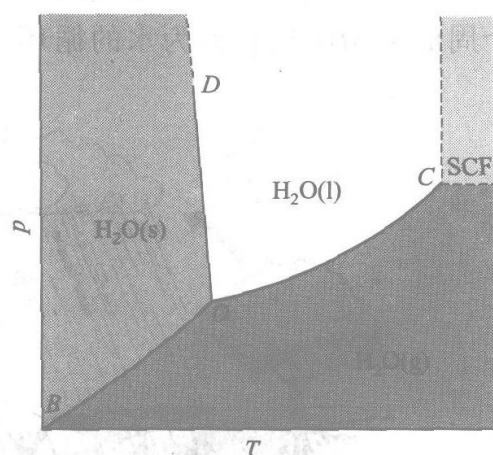


图 1-4 水的物态相图
(图中标尺非按比例)

1.3 天然水 (Natural waters)

在了解各种天然水的特点前，先看一下地球上水的分布情况。

1.3.1 地球上水的分布 (The distribution of water in the earth)

包括水的同位素组成，水的循环和水的分布三方面内容。

1.3.1.1 水的同位素组成 (The isotope composition of water)

在自然界中，H 和 O 都有稳定同位素，即¹H、²H (D、氘)、³H (T、氚) 和¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O。因此水有 $C_3^2 \times C_3^1 = 18$ 种不同的同位素组成。¹H₂¹⁶O 是最

轻，最普通的水分子，占总量的 99.7%，其余为重水。

由于重水的密度稍高，重水的蒸气压比普通水的蒸气压稍低，因此海水中重水成分稍高，雨雪水中重水成分稍低。南极水（冰）是地球上最轻的水，可以推测，南极冰由海洋上空的大气水形成。

对天然水中氢、氧同位素的研究可用来分析天然水的成因。例如，通常把水中氢的稳定同位素氘作为研究地下水补给来源的示踪剂，因为氘在地下水的径流过程中不发生显著变化，但随补给水来源的不同而变化。

1.3.1.2 水的循环（Water cycle）

在太阳能和地球表面热能的作用下，地球上的水不断被蒸发成为水蒸气，进入大气。水蒸气遇冷又凝聚成水，在重力的作用下，以降水的形式落到地面，这个周而复始的过程称为水的循环。水的循环示意图见图 1-5。

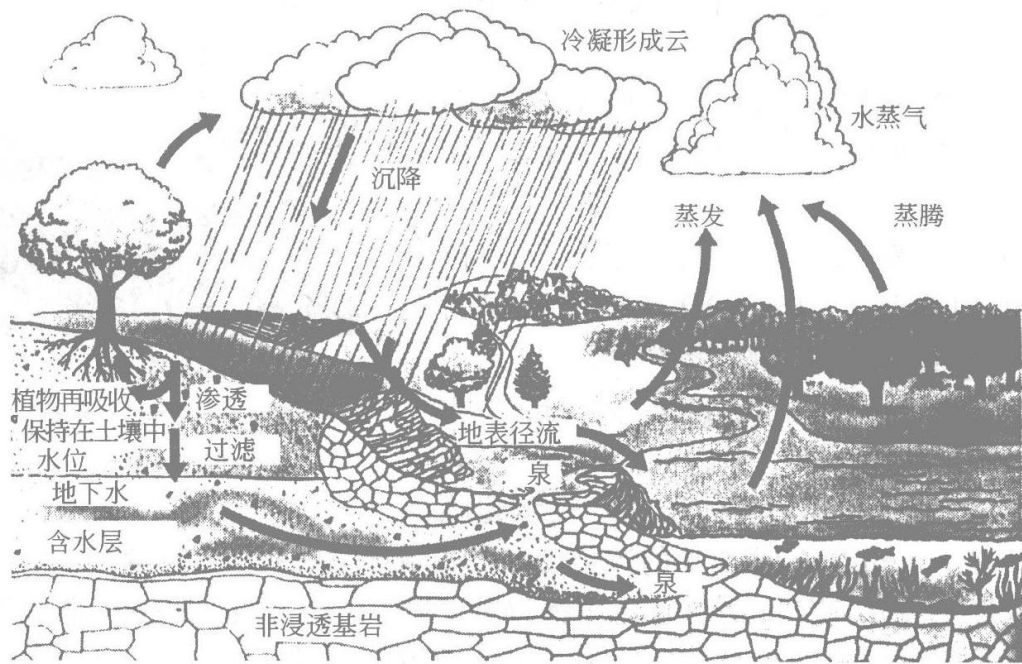


图 1-5 水循环示意图

从水的循环中，我们可看到水圈与岩石圈（土地）、大气圈、生物圈有着密切的联系，而人类活动同时影响着它们。例如：当人们将森林、草地转变为农田或过度耕种而使植被减少（形象地讲，把图中的树砍掉），这时通过植物蒸发的水分减少了，并进而影响微气候。同时，增加了水的地表径流，使水土流失加重，使水体中淤泥的积累增多，也可能造成水体中营养物质增多，这将影响水体的化学和生物特性。

1.3.1.3 水的分布（Water distribution）

地球表面 70% 覆盖着水。水的总体积约为 $13.6 \times 10^8 \text{ km}^3$ ，其中海水占 97.3%，淡水（包括冰川、地下水、湖泊、河流等）占 2.7%，水的具体分布列

于表 1-4。

表 1-4 自然界水的分布

水 源	水量/Mm ³	水 源	水量/Mm ³
海洋	1.3×10^{12}	浅层地下水	6.7×10^7
冰川与高山积雪	2.9×10^{10}	大气	1.3×10^7
深层地下水	8.4×10^9	河流	1.3×10^6
淡水湖泊	1.3×10^8	生物体	1.3×10^5
咸水湖与内海	1.0×10^8		

我国水资源并不丰富，按人均计为每人每年 2700m³，仅为世界人均占有量的 1/4，且时空分布不均匀。

1.3.2 天然水的依数性 (Colligative properties of natural water)

天然水的依数性是指那些与水中流质的质点数有关的性质，包括冰点下降，蒸气压下降和渗透压等。

(1) 冰点下降 在大气压下纯水的冰点为 0℃。作为溶液的天然水，随着溶质含量的增大，冰点相应降低。对于稀溶液有

$$\Delta T_f = K_f m \tag{1-4}$$

式中 ΔT_f ——冰点下降量；
 K_f ——冰点下降常数；
 m ——溶质的质量摩尔浓度。

水的冰点下降常数 $K_f = 1.855 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

天然水的冰点下降是由水中溶解物质（包括分子和离子）总的物质的量引起的。海水的主要离子组成相对稳定，通过实验得到在 1 大气压下海水的冰点 T_f 与盐度 $S\%$ （salinity）之间的关系如下

$$T_f(^{\circ}\text{C}) = -0.0137 - 0.05199S - 7.225 \times 10^{-5} S^2 \tag{1-5}$$

大洋海水的盐度约为 35‰，将 $S=35$ 代入求得

$$T_f = -1.922^{\circ}\text{C}$$

(2) 蒸气压下降 在稀溶液中，溶液的蒸气随溶液中电解质质量浓度的增加而下降，有拉乌尔定律

$$p = N_1 p_0 \tag{1-6}$$

式中 p ——溶液蒸气压；
 N_1 ——溶剂水的摩尔分数；
 p_0 ——纯水的蒸气压。

天然水的蒸气压与盐度 $S\%$ 之间存在以下关系

$$p = p_0 (1 - 0.000537S) \tag{1-7}$$

对于盐度为 35‰的大洋海水， $p = 0.98 p_0$ ，即蒸气压约下降 2%。

(3) 渗透压 稀溶液的渗透压与溶液中溶质质点浓度成正比。溶液渗透压也与温度有关，当浓度一定时与温度成正比，有下面的公式表达上述关系

$$\Pi=cRT \tag{1-8}$$

式中 Π ——渗透压，Pa；
 c ——溶质质点的浓度， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；
 R ——气体常数， $8314.4\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；
 T ——热力学温度，K。

天然水的渗透压主要取决于其中的含盐量，含盐量越大，渗透压也越大。海水的渗透压与氯度 $\text{Cl}\%$ （chlorinity）及温度的经验关系式为

$$\Pi=101.3(1.240 + 0.00454T)\text{Cl} \tag{1-9}$$

式中 Π ——渗透压，kPa；
 T ——温度， $^{\circ}\text{C}$ ；
 Cl —— $\text{Cl}\%\times 10^3$ 。

盐度与氯度的关系有经验公式

$$S\%_0=1.80655\text{Cl}\%_0 \tag{1-10}$$

因此对于盐度为 35% 的大洋海水

$$\text{Cl}\%_0=\frac{35\times 10^{-3}}{1.80655}=19.4\%$$

代入式(1-9)得 0°C 时大洋海水的渗透压为

$$\Pi=101.3\times 1.240\times 19.4=2437\text{ (kPa)}$$

相当于 24 个大气压。

渗透现象在生物界普遍存在，植物吸水和输送水分就要靠渗透。水生生物对水的渗透压有一定范围的适应能力，超过这个范围就会死亡。利用反渗透原理在水处理中有广泛的应用，如盐水的淡化。

1.3.3 海水（Sea water）

海洋是总离子浓度（阳离子浓度和阴离子浓度之和）约为 $1.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，海水的详细组成见表 1-5。

表 1-5 海水的组成

组 分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	组分的基本存在形式
Cl	19000	Cl^-
Na	10500	Na^+
SO_4	2700	SO_4^{2-}
Mg	1350	Mg^{2+}
Ca	410	Ca^{2+}
K	390	K^+
HCO_3	142	HCO_3^- ， H_2CO_3 ， CO_3^{2-}

续表

组 分	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	组分的基本存在形式
Br	67	Br^-
Sr	8	Sr^{2+}
SiO_2	6.4	$\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}), \text{H}_3\text{SiO}_4^-$
B	4.5	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}), \text{H}_2\text{BO}_3^-$
F	1.3	F^-
N	0.67	NO_3^- (未包括可溶性 NO_2)
Li	0.17	Li^+
Rb	0.12	Rb^+
C(有机碳)	0.10	—
P	0.09	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{PO}_4^{3-}$
I	0.06	$\text{IO}_3^-, \text{I}^-$
Ba	0.02	Ba^{2+}
Mo	0.01	MoO_4^{2-}
Zn	0.01	Zn^{2+}
Ni	0.007	Ni^{2+}
As	0.003	$\text{HAsO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{AsO}_4^-$
Cu	0.003	Cu^{2+}
Fe	0.003	—
U	0.003	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
Mn	0.002	Mn^{2+}
V	0.002	$\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$
Al	0.001	—
Ti	0.001	—
Sn	0.0008	—
Co	0.0004	Co^{2+}
Cs	0.0003	Cs^+
Sb	0.0003	—
Ag	0.0003	AgCl_2^-
Hg	0.0002	$\text{HgCl}_2(\text{aq})$
Cd	0.00011	Cd^{2+}
W	0.0001	WO_4^{2-}
Se	0.00009	SeO_4^{2-}
Ge	0.00007	$\text{Ge}(\text{OH})_4(\text{aq})$
Cr	0.00005	—
Ga	0.00003	—
Pb	0.00003	$\text{Pb}^{2+}, \text{PbCl}_3^-, \text{PbCl}^+$
Bi	0.00002	—
Au	0.00001	AuCl_4^-
Nb	0.00001	—

续表

组 分	浓度/mg·L ⁻¹	组分的基本存在形式
Ce	0.000001	—
Sc	<0.000004	—
La	0.000003	La(OH) ₃ (aq)
Y	0.000003	Y(OH) ₃ (aq)
Be	0.0000006	—
Th	0.0000005	—
Pa	2×10 ⁻⁹	—
Ra	1×10 ⁻¹⁰	Ra ²⁺

注：引自：申献辰，天然水化学，1994。

由于海洋中的溶解与沉淀平衡，使海洋的成分相对恒定，也控制了海洋的pH在8.0左右。海水的总溶解固体含量为34500mg·L⁻¹，它足以使海水的密度明显超过纯水。20℃时海水的密度为1.0243g·cm⁻³。

1.3.4 雨雪水（Rain and snow water）

代表性的雨雪水的主要成分及其含量见表1-6。

表 1-6 雨雪水的组成 mg·L⁻¹

成 分	1	2	3	4	5
SiO ₂	0.0		1.2	0.3	
Al(Ⅲ)	0.01				
Ca ²⁺	0.0	0.65	1.2	0.8	3.3
Mg ²⁺	0.2	0.14	0.7	1.2	0.36
Na ⁺	0.6	0.56	0.0	9.4	0.97
K ⁺	0.6	0.11	0.0	0.0	0.23
NH ₄ ⁺	0.0				0.42
HCO ₃ ⁻	3		7	4	0.0
SO ₄ ²⁻	1.6	2.18	0.7	7.6	6.1
Cl ⁻	0.2	0.57	0.8	17	2.0
NO ₂ ⁻	0.02		0.0	0.02	
NO ₃ ⁻	0.1	0.62	0.2	0.0	2.2
TDS	4.8		8.2	38	
pH	5.6		6.4	5.5	4.4

注：1. 引自：V L Snoeyink, D Jenkins. Water Chemisty. 1980.

2. 1 雪，2、3、4 雨，5 某观察站共 180 个大气沉降样品的平均值。

从表中可看出，雨雪水的总溶解性固体（total dissolved solids，TDS），已降到百万分之几。说明从海水蒸馏成淡水的蒸馏效率是很高的。

从表中还可看到雨雪水的pH偏酸性，这是由于大气中CO₂与之平衡的结果，雨雪水很干净，缓冲能力差，pH值容易受CO₂酸性气体的影响而变低。当

大气受到化石燃料燃烧释放的 SO_2 、 NO_x 等气体的污染后常会形成酸雨 ($\text{pH} < 5.6$)。

带酸性的雨水降落到地面后与岩石、土壤发生化学作用，将矿物质等溶解出来，整个地球犹如是一个酸碱滴定系统，雨水中的酸滴定着岩石中的碱。由于地面组成的不同和自然界的生物活动（包括人类活动）的差异使水的成分各不相同。

1.3.5 地表水和地下水 (Surface water and ground water)

表 1-7 是具有代表性的地表水和地下水的组成。

表 1-7 典型的地表水和地下水的组成 mg·L⁻¹							
成 分	A	B	C	成 分	A	B	C
SiO_2	9.5	1.2	10	HCO_3^-	18.3	119	339
Fe(III)	0.07	0.02	0.09	SO_4^{2-}	1.6	22	84
Ca^{2+}	4.0	36	92	Cl^-	2.0	13	9.6
Mg^{2+}	1.1	8.1	34	NO_3^-	0.41	0.1	13
Na^+	2.6	6.5	8.2	TDS	34	165	434
K^+	0.6	1.2	1.4	总硬度(以 CaCO_3 计)	14.6	123	369

注：引自：V L Snoeyink, D Jenkins. Water Chemistry. 1980.

表中，A 取自美国加利福尼亚州 Pardee 水库，为花岗岩地区山上流下来的水，是良好的饮水水源；B 取自美国纽约州 Niagara 河，这类水发源于非花岗岩地区，TDS 要高，具体表现在硬度和碱度 (HCO_3^-) 较高；C 取自美国俄亥俄州的地下水，由于土壤微生物的活动，土壤水中含有较高的 CO_2 浓度，从而使水中溶解较多的盐类，这类水的 TDS、硬度和碱度更高。

表 1-8 列出了我国主要河流的组成。

表 1-8 我国主要河流的组成 mg·L⁻¹						
成 分	长 江	黄 河	黑龙江	西 江	松花江	闽 江
Ca^{2+}	28.9	39.1	11.6	18.5	12.0	2.6
Mg^{2+}	9.6	17.9	2.5	4.8	3.8	0.6
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	8.6	46.3	6.7	8.1	6.8	6.7
HCO_3^-	128.9	162.0	54.9	91.5	64.4	20.2
SO_4^{2-}	13.4	82.6	6.0	2.8	5.9	4.9
Cl^-	4.2	30.0	2.0	2.9	1.0	0.5
含盐量	193.6	377.9	83.7	128.6	93.9	35.5

注：引自：任仁. 环境化学幻灯片. 1989.

表 1-9~表 1-11 分别为 2005 年广州市地表水水质检测报告、主要水域水质现状和饮用水水源地水质评价。

表 1-9 珠江广州市区段地表水水质检测报告 (2005. 7)

采样点	铁 /mg·L ⁻¹	锰 /mg·L ⁻¹	锌 /mg·L ⁻¹	总磷 /mg·L ⁻¹	砷 /μg·L ⁻¹	硒 /μg·L ⁻¹	Cr(VI) /μg·L ⁻¹	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	HCHs /μg·L ⁻¹	DDTs /μg·L ⁻¹	硫化物 /μg·L ⁻¹
1	0.252	0.194	0.052	0.135	<1.2	<1.5	<4	20	<0.02	<0.2	<1.6
2	0.245	0.193	0.030	0.177	<1.2	<1.5	<4	18	<0.02	<0.2	<1.6
采样点	阴离子洗涤剂 /mg·L ⁻¹	透明度 /m	pH 值	电导率 /μS·cm ⁻¹	溶解氧 /mg·L ⁻¹	BOD /mg·L ⁻¹	高锰酸钾指数 /mg·L ⁻¹	氟化物 /mg·L ⁻¹	氯离子 /mg·L ⁻¹	亚硝酸盐氮 /mg·L ⁻¹	
1	<0.01	1.5	7.1	258	2.12	5.26	3.9	0.35	16.77	0.195	
2	<0.01	1.5	7.0	256	1.12	8.21	3.9	0.76	17.35	0.198	
采样点	硝酸盐氮 /mg·L ⁻¹	氨氮 /mg·L ⁻¹	硫酸盐 /mg·L ⁻¹	挥发酚 /μg·L ⁻¹	氰化物 /μg·L ⁻¹	汞 /μg·L ⁻¹	铜 /μg·L ⁻¹	铅 /μg·L ⁻¹	镉 /μg·L ⁻¹	大肠菌群 /g·L ⁻¹	
1	0.99	2.14	27.22	<2	<4	0.06	17.4	20.6	0.8	92	
2	1.08	2.30	27.32	<2	<4	0.06	4.4	10.7	0.6	54	

注：1 为星海音乐厅；2 为中大码头。

表 1-10 广州市主要水域水质现状 (2005 年监测资料)

河流	监测站点	汛 期		枯 水 期	
		水质	超标项目	水质	超标项目
新街河	花都	Ⅳ	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 氟化物
白坭河	珠江水泥厂	Ⅳ	DO, NH ₃ -N	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn}
流溪河	李溪	Ⅲ		Ⅳ	DO, Fe, Mn
前航道	黄埔	Ⅳ	Se, DO	V	BOD ₅ , COD _{Cr} , 氯化物
后航道	白鹤洞	Ⅳ	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , COD _{Cr} , 氟化物
西航道	鸦岗	Ⅳ	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, Fe, Mn, 粪大肠菌群	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , Fe, Mn, 氯化物, 粪大肠菌群
西南涌	西南涌	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, COD _{Mn}	V	DO, BOD ₅ , COD _{Mn}
顺德水道	三善右	Ⅲ		Ⅳ	TP, Fe, Se
紫泥河	三善左	Ⅳ	Se, BOD ₅	Ⅳ	Se
沙湾水道	三沙口	Ⅳ	Se, DO, Fe, Mn	V	NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , Fe, Se, 氯化物
李家沙	三围	Ⅲ		V	TP, Se
上横沥	上横	Ⅳ	Se, DO	V	TP, Fe, Se, 氯化物

续表

河流	监测站点	汛期		枯水期	
		水质	超标项目	水质	超标项目
下横沥	下横	IV	Se, DO	V	Se, 氯化物
西樵涌	西樵	IV	Se	V	TP, Fe, Se, 氯化物
大石涌	大石	IV	Se, DO, TP	V	DO, NH ₃ -N, TP, Fe, Se, 氯化物
鳌岗水道	鱼窝头	IV	Se	V	TP, Fe, Se, 氯化物
蕉门水道	亭角大桥	III		IV	BOD ₅ , COD _{Mn} , Fe, Se,
洪奇沥	大陇滘	III		IV	DO, Se
黄圃沥	乌珠	III		IV	Fe, Se, DO
黄沙沥	黄沙沥	III		IV	DO, Se
增江	麒麟咀	II		II	
平洲水道	东洛围	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, P, Se	V	DO, NH ₃ -N, TP, Fe, Se, 氯化物

表 1-11 广州市城市主要饮用水水源水质评价 (2005 年监测资料)

水源地	汛期		枯水期	
	水质	超标项目	水质	超标项目
赤泥水厂	IV	粪大肠菌群, Fe, Mn	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, 粪大肠菌群, Fe, Mn
巴江水厂	IV	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, Fe, Mn	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, Fe, Mn
荔城水厂	II		III	
新和水厂	III		IV	DO, 粪大肠菌群, Fe, Mn
新塘水厂	III		IV	DO, BOD ₅
西洲水厂	III		IV	DO, BOD ₅
江村水厂	IV	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, Fe, Mn	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, 氯化物, Fe, Mn, Se
石门水厂	IV	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, Fe, Mn	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, 氯化物, Fe, Mn, Se
西村水厂	IV	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, 粪大肠菌群, Fe, Mn	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, 氯化物, Fe, Mn, Se
石溪水厂	IV	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, 氯化物, Fe, Mn	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, 氯化物, Fe, Mn, Se
南洲水厂	III		IV	Fe, TP, 粪大肠菌群
街口水厂	II		III	
沙湾水厂	III		IV	DO, NH ₃ -N, TP, 粪大肠菌群
东涌水厂	II ~ III		IV	NH ₃ -N
东乡水厂	IV	NH ₃ -N, 粪大肠菌群, 氯化物, Fe	V	DO, BOD ₅ , NH ₃ -N, TP, COD _{Mn} , 粪大肠菌群, 氯化物, Fe, Mn
钟村水厂	IV	NH ₃ -N, 粪大肠菌群	IV	DO, COD _{Mn}

1.4 污水 (Waste waters)

由于人类活动造成的环境污染改变着天然水的水质，在有些地方甚至使水质恶化。表 1-12~表 1-16 列举了一些污水的成分及来源，资料来源参见参考文献 [30]。表 1-17 是作者的研究生在研究制革、印染和电镀废水的特征时利用原子吸收和离子色谱等仪器实际测得的数据。表 1-18 为华南某市污水处理厂进出水水质情况。

表 1-12 某酸性矿排水的水质

项 目	平均值	最小值	最大值	排放标准
pH 值	2.87	2	3	6~9
Cu/mg·L ⁻¹	5.52	2.3	9.07	1.0
Pb/mg·L ⁻¹	2.18	0.39	6.58	1.0
Zn/mg·L ⁻¹	84.15	27.95	147	4.0
Cd/mg·L ⁻¹	0.74	0.38	1.05	0.1
As/mg·L ⁻¹	0.73	0.2	2.65	0.5
Cr/mg·L ⁻¹	0.21	0.11	0.29	0.5
悬浮物/mg·L ⁻¹	32.3	14.5	50	200
SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	4340	2050	5250	
Fe(Ⅱ)/mg·L ⁻¹	93	33	240	
Fe(Ⅲ)/mg·L ⁻¹	679.2	328.5	1280	

表 1-13 北京部分油脂工业企业废水排放水质

企业名称	COD/mg·L ⁻¹	BOD/mg·L ⁻¹	悬浮物/mg·L ⁻¹	油脂/mg·L ⁻¹	pH 值
北京某植物油厂 ^①	5000~14000	2500~6700	3300~4000	2000~3000	6~8
北京某棕榈油脂厂 ^①	1387~17870	780~10000	362~1686	154~14500	4~6
北京某油脂厂 ^②	700~10000	300~6000	300~1000	250~5000	6~7
北京某制油有限公司 ^①	2500~15000	1000~6000	350~800	300~3500	6~9

① 化学精炼工艺。

② 物理精炼工艺。

表 1-14 某些印染厂的废水组成

工厂类型	pH 值	悬浮物 /mg·L ⁻¹	COD /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	硫化物 /mg·L ⁻¹	氰化物 /mg·L ⁻¹	挥发酚 /mg·L ⁻¹
大型印染厂	9~12	142.5	850~1500	350~500	4.8~7.4	0.01~0.04	0.04~0.06
大型印染厂	7.5~10	108.9	716.9	240.3	11.0	痕量	0.056
中型印染厂	6.9~9.5	—	1000	200~250	—	痕量	—
中型印染厂	9~11	220~340	500~700	300~700	6.5~14.0	—	0.053
色织厂	9~11	200~300	250~300	220~500	—	—	—

表 1-15 制革综合废水水质

工厂序号	pH 值	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	S ²⁻ /mg·L ⁻¹	Cr ³⁺ /mg·L ⁻¹
1	7.5	1922	936.8	863.3	6.6	15.6
2	7.5	2532	768	619	12.4	2.1
3	8.7	1686	—	1627	18	1.2
4	7.5	1942	1200	1190	4.2	37
5	8.7	2975	1880	1377	64	34

表 1-16 化工行业主要废水和废水的主要来源

废水名称	废水主要来源	废水名称	废水主要来源
含汞废水	氯碱厂、无机盐厂	含氟化物废水	氟塑料厂、有机氟化工
含氰废水	合成氨厂、有机玻璃厂、丙烯腈厂		厂、磷肥厂
含酚废水	有机合成厂、酚醛树脂厂、合	含有机磷农药废水	农药厂
	成材料厂、农药厂	含苯胺废水	染料厂、有机原料厂
含氨废水	氮肥厂	含有机氧化合物废水	有机原料厂、试剂厂、溶
含炭黑废水	合成氨厂、炭黑厂、橡胶加工厂		剂厂、合成材料厂
含硫废水	硫酸厂、有机原料厂、合成材	含有机氮化合物废水	有机原料厂、合成材料
	料厂、染酸厂		厂、染料厂
含铬废水	铬盐厂、无机颜料厂、催化	含硝基苯废水	染料厂、有机材料厂、农
	剂厂		药厂
含磷废水	黄磷厂、磷肥厂、农药厂	含油废水	涂料厂、有机原料厂
含重金属废水	无机盐厂、颜料厂、染料厂	含酸废水	制酸厂、染料厂、农药厂、
含砷废水	硫酸厂、磷肥厂、焦化厂		钛白粉厂
含有机氯化物废水	环氧氯丙烷厂、环氧树脂厂、	含碱废水	纯碱厂、烧碱厂
	农药厂、氯丁橡胶厂	含盐废水	氯碱厂、农药厂、染料厂

表 1-17 实测某些废水的数据

项 目	制革废水	印染废水	电镀废水	项 目	制革废水	印染废水	电镀废水
pH 值	8.53	7.24	3.40	Cu/mg·L ⁻¹	0.01	0.02	2.03
EC(电导率)/mS·cm ⁻¹	3.82	0.768	0.789	Ni /mg·L ⁻¹	0.01	0.005	3.83
Na ⁺ /mg·L ⁻¹	490.0	124.0	219.0	Mn/mg·L ⁻¹	0.03	0.03	0.79
K ⁺ /mg·L ⁻¹	8.2	4.5	3.3	Fe/mg·L ⁻¹	0.28	0.190	3.63
Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	99.5	25.4	84.8	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	848.05	66.25	55.18
Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	8.57	3.71	25.4	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	598.2	83.38	542.95
Cr/mg·L ⁻¹	0.28	0.141	28.7	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	0.22	0.56	7.04
Zn/mg·L ⁻¹	0.049	0.141	0.794	F ⁻ /mg·L ⁻¹	11.22	0.94	0.69

表 1-18 2008 年华南某市污水处理厂进出水水质（6 月份平均值）

BOD ₅ /mg·L ⁻¹		TSS/mg·L ⁻¹		T-N/mg·L ⁻¹		T-P/mg·L ⁻¹		NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	
进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
60.90	2.78	96.5	6.37	16.2	6.36	1.95	0.46	11.60	0.08

图 1-6 是纸浆漂白废液中检出的有毒含氯有机物，尤其是二噁英引起了广泛

的关注。

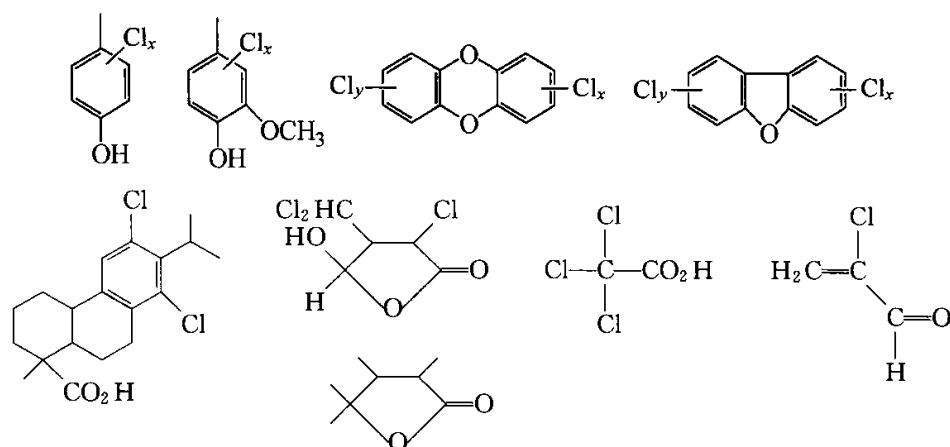


图 1-6 纸浆漂白废水中检测出的若干具有代表性的毒性物质

目前在世界各种水体中已检出有机化合物两千多种，饮用水中发现 765 种有机物，其中 117 种被认为或被怀疑为有“三致”（致癌、致畸和致突变）作用。1977 年美国环保局根据有机物的毒性、生物降解的可能性以及在水体中出现的概率等因素，从 7 万种有机化合物及其他污染物中筛选出 65 类 129 种优先控制的污染物（priority pollutants），其中有机化合物有 114 种，占 88.4%。1989 年 4 月我国环保局提出了适合中国国情的“水中优先控制污染物”名单，包括 14 类 68 种有毒化学污染物。30 多年来，人们关注水环境中的化学污染物主要是优先控制污染物，尤其是一些具有急性毒性或致癌的农药和持久性的工业副产物，如持久性有机污染物（persistent organic pollutants, POPs）。而我们日常生活中大量使用的药物、化妆品中的成分、食品添加剂和其他个人护理品，以及它们的代谢中间产物对环境的潜在风险，并没有得到重视。直至 1999 年 Christian G. Daughton 在“Environmental Health Perspectives”上首先提出了药品和个人护理用品（pharmaceutical and personal care products, PPCPs）对水环境可能造成的危害。美国地质调查局（United States Geological Survey, USGS）在 1999～2000 年间首次对全国 139 条河流 95 种药物、激素及其他有机污染物进行调查。检出率最高的化合物为：粪（甾）醇、胆固醇、避蚊胺、三氯生、磷酸三（2-氯乙基）酯和 4-壬基苯酚。测出浓度都较低，很少有超过饮用水质标准，许多化合物目前还未建立水质标准。这些化合物在环境中的归趋以及对人体健康和环境的影响所知甚少。

因此，如何合理利用有限的水资源和防治水污染是摆在我们面前十分严峻的问题，水化学的基本原理和应用实践的知识将帮助我们解决这一问题。

习 题

1. 什么是水化学？水化学的研究对象和意义是什么？

2. 简述水有哪些异常特性?
3. 水的哪些特性对于环境生态具有重要的意义? 为什么?
4. 为什么水具有较高的熔点、沸点、汽化热、融化热、比热容和表面张力?
5. 为什么水在 4°C 时的密度最大?
6. 试用稀溶液渗透压公式计算: 25°C 下含 NaCl 3.5% 的海水和含 NaCl 0.1% 的苦咸水的渗透压 (不考虑其他盐分的影响)。
7. 水的 $K_f = 1.86 \text{ K}$, 求乙二醇 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) 50.0g 溶于 700g 水中的溶液的凝固点。
8. 医学上输液时要求输入液体和血液的渗透压相等 (即等渗液), 临床上用的葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 等渗液的冰点下降为 0.543K , 求此溶液的质量分数和血液的渗透压。已知水的 $K_f = 1.86\text{K}$, 葡萄糖的相对分子质量为 180, 人体的正常体温为 310K 。
9. 为什么海水的 pH 值较一般淡水要高?
10. 为什么雨、雪水的 pH 值较低?
11. 试述各类天然水的特点。
12. 试述各类工业污水的特点。

第 2 章 化学动力学 (Chemical Kinetics)

化学动力学的理论对于水化学来说很重要，因为在研究天然水行为和设计水处理方案时，起决定作用的因素常常是反应速率，而不是平衡常数，特别在涉及氧化-还原、沉淀-溶解的反应中，处于非平衡状态的情况是非常普遍的。

例如，硫化物与氧的反应，根据平衡计算原则，硫化物不可能存在于含有溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 的水中，但实测中发现在 DO 达 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水中仍可检出硫化物，这是因为在稀溶液中，氧和硫化物之间的反应速率并不快。

又如，羟基磷灰石 (hydroxyapatite)，分子式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ，是热力学状态稳定的固体磷酸钙，它的溶度积非常小

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-55.9} \quad (2-1)$$

假定 $\text{pH}=7$ ，即 $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计)，即 $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钙离子浓度是一般天然水中的正常含量。

将上述数据代入式(2-1)

$$(1 \times 10^{-3})^5 \times (1 \times 10^{-7}) \times [\text{PO}_4^{3-}]^3 = 1 \times 10^{-55.9}$$

得 $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \times 10^{-11} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 3 \times 10^{-7} \text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$

根据平衡计算，得到一般天然水中 P 的浓度是如此之低，人们大可不必担心由于磷引起的水体富营养化了，目前较严格的地面水磷标准值为 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算值较之还低了近 5 个数量级。但实际水体中磷的含量远远超过该计算值，我国大部分湖泊和近海都存在严重的富营养化问题，这是因为形成羟基磷灰石固体的速率非常缓慢。

化学反应速率差别悬殊，反应快的可在 10^{-12}s 内完成，反应慢的则以亿万年计。

催化剂可促使反应速率加快。有些氧化还原反应在没有微生物存在时进行得很慢，而在微生物存在时则很快。

例如，根据热力学平衡的预测，铵离子可以被水中的溶解氧氧化为硝酸盐，但实际上在实验室中的 NH_4Cl 溶液却是长期稳定的，即使充氧也是稳定的。然而，当引入亚硝化细菌和硝化细菌后，铵离子会很快先转变为亚硝酸盐，然后转变为硝酸盐。

反过来，在水中没有溶解氧时，硝酸盐应转化为氮气，但这一过程也要在合适的细菌催化下才会发生，否则硝酸盐是很稳定的，正如实验室中的硝酸钠溶液是长期稳定的一样。

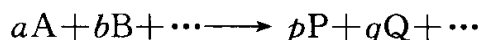
化学动力学将通过研究反应速率和反应机理来揭示这些现象的规律和原因，

从而为水处理等实际应用服务。在本章中，我们将学习（复习）化学动力学的有关术语和基本内容，结合水化学，在有些内容上有所扩展。

2.1 反应速率 (Reaction rate)

反应速率的快慢，通常以单位时间内某一反应物浓度的减少或某一生成物浓度的增大来表示。描述反应速率与反应物浓度关系的式子称为反应的速率定律 (rate law)，也常称为反应速率方程或反应动力学方程。

对于不可逆反应



可写出如下速率方程

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b \cdots \quad (2-2)$$

式中 $\frac{d[A]}{dt}$ ——物种 A 的浓度随时间的变化速率；

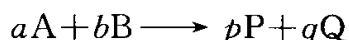
k ——反应速率常数 (reaction rate constant)；

$[A]$, $[B]$ ——分别为反应物 A 和 B 的浓度；

a , b ——常数，分别表示组分 A 和组分 B 的反应级数 (reaction order)，
($a+b+\cdots$) 为总反应级数 (overall reaction order)。

注意：反应级数是否与反应式中反应物的系数一致，要通过实验验证，有的符合，有的不符合，这与反应机理有关。

根据化学计量关系，对于反应



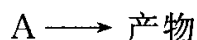
当有 a 个 A 分子消失时，就一定有 b 个 B 分子消失，以及 p 个 P 分子和 q 个 Q 分子生成，所以用不同物质的浓度随时间的变化率来表示反应速率时，其数值将是不同的，但它们之间应有下列关系：

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} \quad (2-3)$$

因此，原则上用参加反应的任何一种物质的浓度随时间的变化率都可以表示反应速率，通常是选用比较容易测定浓度变化的那一种物质。

以积分形式表示的速率方程对确定反应级数和反应速率常数很有用，下面对此作一讨论。

先看只涉及一种反应物的反应



其反应速率方程为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

当 $n=0$, 该反应为零级反应, 有

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

积分后得

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (2-4)$$

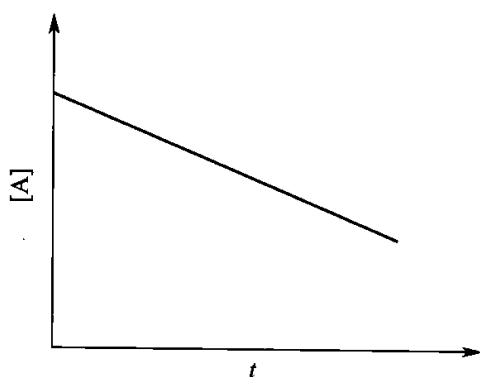


图 2-1 零级反应 $[A] \sim t$ 关系图

零级反应的特点是反应速率与反应物浓度无关, 是一常数。反应物浓度随时间呈线性下降, 见图 2-1。反应速率常数可由式(2-4) 或图 2-1 容易地求得。 $[A]_0$ 表示反应物 A 的初始浓度。半衰期 $t_{1/2}$ (half-life) 指反应物浓度达到初始浓度一半时反应所需要的时间, $t_{1/2}$ 可由式(2-4) 推得:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (2-5)$$

当 $n=1$, 该反应为一级反应, 有

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

积分

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt$$

得

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (2-6)$$

或

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (2-7)$$

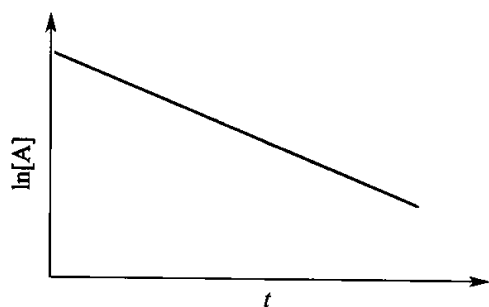


图 2-2 一级反应 $\ln[A] \sim t$ 关系图

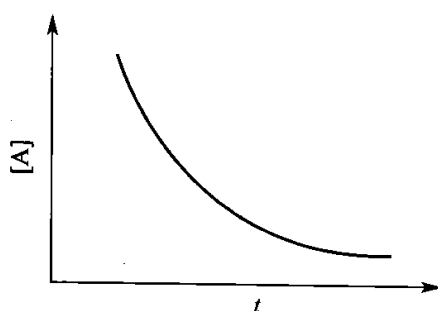


图 2-3 一级反应 $[A] \sim t$ 关系图

一级反应的特点是 $\ln[A]$ 与 t 呈线性关系, $[A]$ 随 t 呈指数下降, 见图 2-2 和图 2-3。由式(2-6) 或图 2-2 可容易地求得反应速率常数 k 。

半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2-8)$$

当 $n > 1$, 则有通式

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

积分

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = - \int_0^t k dt$$

即

$$\left(-\frac{1}{n-1}\right) \left(\frac{1}{[A]^{n-1}}\right) - \left(-\frac{1}{n-1}\right) \left(\frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right) = -kt$$

得

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]^{n-1}}\right) = -kt \quad (2-9)$$

如 $n=2$, 则反应为二级反应, 式(2-9) 即变为

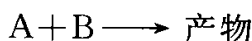
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (2-10)$$

二级反应的特点是 $1/[A]$ 与 t 呈线性关系。可由式(2-10) 或图 2-4 求得反应速率常数 k 。

半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (2-11)$$

下面讨论涉及两种反应物的反应



其反应速率方程为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

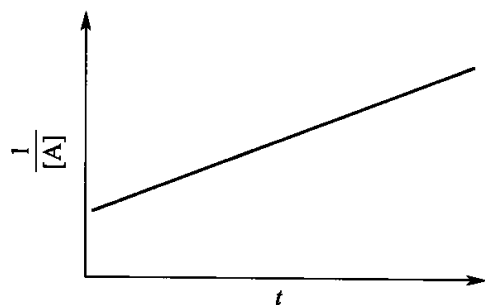


图 2-4 二级反应 $\frac{1}{[A]} \sim t$ 关系图

当 $a=1$, $b=1$ 时, 该反应为二级反应, 有

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

让我们分 $[A]_0 = [B]_0$ 和 $[A]_0 \neq [B]_0$ 两种情况加以讨论。

先看 $[A]_0 = [B]_0$, 根据化学计量关系, 1 个分子的 A 将作用掉 1 个分子的 B, 它们将同步减少, 既然它们的起始浓度相等, 也就意味着 A 和 B 的浓度总是相等的, 即 $[A] = [B]$, 则

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

这种情况与前面讨论过的涉及一种反应物的二级反应情况相同, 这里不再重复, 见式(2-10) 和式(2-11)。

再看 $[A]_0 \neq [B]_0$, 当反应进行时, 假定 x 为反应作用掉的部分, 也以物质的量浓度表示, 则

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[B] = [B]_0 - x$$

那么

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

积分整理后得

$$\ln \frac{[B]}{[A]} = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + ([B]_0 - [A]_0)kt \quad (2-12)$$

从式(2-12) 中可看到, $\ln \frac{[B]}{[A]}$ 与 t 有线性关系。可通过式(2-12) 或作图求得反应速率常数 k 。

有一种特殊情况常常是很有用的, 即当 $[B]_0 \gg [A]_0$ 时, 可以把二级反应的速率方程变为一级反应的表达形式, 这种反应称为假一级反应 (pseudo first order reaction)。

例如, $[A]_0 = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[B]_0 = 10000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当反应结束, 即 A 完全作用完时, $[B] = 9900 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 的浓度只变化了 1%, 因此可以认为在反应过程中, B 的浓度基本不变, 即

$$[B] \approx [B]_0 = \text{常数}$$

这样, 速率方程演变为

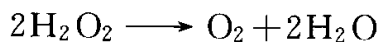
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[B]_0[A] = k'[A]$$

在研究反应速率时, 我们常常让某种反应物大大过量, 这样可使问题简化。

在以上关于反应速率的讨论中, 我们假定反应是不可逆的, 对于可逆反应的情况要较复杂一些, 在这里就不加以深入讨论了, 如必要, 可参考有关化学动力学的专著。虽然很少有反应是绝对不可逆的, 但我们可以通过控制反应条件使反应相对不可逆。例如, 我们可以只收集在反应物混合后的一个很短时间内的速率数据, 因为在这段时间内, 参与逆反应的生成物的量还很少, 可以把逆反应的影响加以忽略。

下面举例说明如何利用实验数据来确定反应级数和反应速率常数。

例 2-1 H_2O_2 是水处理常用的氧化剂, H_2O_2 在 MnO_2 催化剂存在下很容易分解成 O_2 和 H_2O :



通过实验, 在不同时间测定 H_2O_2 的浓度, 得到以下数据:

时间/min	0	10	20	30	40	50
$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.032	0.023	0.018	0.013	0.0099	0.0071

求解该反应的反应级数和反应速率常数。

解: 可采用试错法 (trial-and-error approach)。如果是一级反应, 则 $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ 与时间 t 有线性关系, 如果是二级反应则 $1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 与 t 有线性关

系，故将上述 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 数据分别转化成 $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ 和 $1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ ：

时间/min	0	10	20	30	40	50
$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$	-3.44	-3.77	-4.02	-4.34	-4.62	-4.95
$1/[\text{H}_2\text{O}_2]$	31.25	43.2	55.6	76.9	101	141

通过画图或线性回归计算，发现 $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ 与 t 存在线性关系（相关系数 $R=0.999$ ），而 $1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 与 t 无线性关系，因此可确定该过氧化氢的分解反应为一级反应。

根据 $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]=\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0-kt$ ，反应速率常数 k 即为直线的斜率，通过线性回归计算，得

$$k=5\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$$

采用这样的试错法来确定反应级数有一定的局限性，特别当实验数据离散性较大时，不易确定。有时反应级数不一定正好是整数，从而难以判别。因此实验设计和测定都需要非常仔细，得到的数据必须可靠，才能得出正确的判断。

除了利用上述作图方法外，还可以利用半衰期的特征来判别反应级数。表 2-1 归纳了反应级数自零级至三级的有关反应式、速率方程、积分形式的速率方程、半衰期和线性关系特征等，供查阅。

对于非整数反应级数的反应，可采用微分法来判别，具体方法可参考有关专著。

表 2-1 不同反应级数的反应速率方程、半衰期和线性关系特征

反应级数	反应式	起始浓度	速率方程	积分式	$t_{1/2}$	线性关系特征
零级	$\text{A} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0$	$-\frac{d[\text{A}]}{dt}=k$	$[\text{A}]=[\text{A}]_0-kt$	$\frac{[\text{A}]_0}{2k}$	$[\text{A}]\sim t$
一级	$\text{A} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0$	$-\frac{d[\text{A}]}{dt}=k[\text{A}]$	$\ln[\text{A}]=\ln[\text{A}]_0-kt$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\ln[\text{A}]\sim t$
二级	$2\text{A} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0$	$-\frac{d[\text{A}]}{dt}=k[\text{A}]^2$	$\frac{1}{[\text{A}]}=\frac{1}{[\text{A}]_0}+kt$	$\frac{1}{k[\text{A}]_0}$	$\frac{1}{[\text{A}]} \sim t$
	$\text{A}+\text{B} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0=[\text{B}]_0$				
	$\text{A}+\text{B} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0\neq[\text{B}]_0$	$-\frac{d[\text{A}]}{dt}=k[\text{A}][\text{B}]$	$\ln\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}=\ln\frac{[\text{B}]_0}{[\text{A}]_0}+([\text{B}]_0-[\text{A}]_0)kt$	—	$\ln\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \sim t$
三级	$3\text{A} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0$	$-\frac{d[\text{A}]}{dt}=k[\text{A}]^3$	$\frac{1}{[\text{A}]^2}=\frac{1}{[\text{A}]_0^2}+2kt$	$\frac{3}{2k[\text{A}]_0^2}$	$\frac{1}{[\text{A}]^2} \sim t$
	$\text{A}+\text{B}+\text{C} \longrightarrow \text{产物}$	$[\text{A}]_0=[\text{B}]_0=[\text{C}]_0$				
	$\text{A}+2\text{B} \longrightarrow \text{产物}$	$2[\text{A}]_0=[\text{B}]_0$				

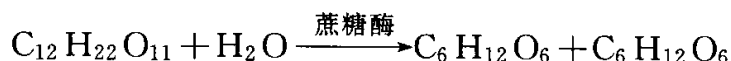
2.2 反应机理 (Reaction mechanism)

化学动力学主要研究反应速率和反应机理两个问题。

有的反应是一步完成的，即可以一步到位，这种反应称为基元反应 (elementary reaction)。基元反应的反应级数可以直接从反应中的化学计量关系得到，也就是说基元反应的反应级数与反应中反应物的系数一致。

大部分反应并不是经过简单的一步就能完成的，而是要经过生成中间产物的许多步骤完成。这些中间步骤就是我们要研究的反应机理或称为反应历程 (reaction process)。由两个以上基元反应构成的化学反应则称为复杂反应 (complex reaction)。

例如，蔗糖在蔗糖酶 (sucrase) 作用下水解生成葡萄糖与果糖的反应：



根据实验结果，该反应的速率随反应物蔗糖浓度即底物 (substrate) 浓度 ($[\text{S}]$) 的变化情况如图 2-5 所示。

当 $[\text{S}]$ 较低时，水解速率与 $[\text{S}]$ 成正比，即

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k[\text{S}]$$

当 $[\text{S}]$ 较高时，水解速率趋近于一个最大速率，直至与 $[\text{S}]$ 无关，即

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \text{常数}$$

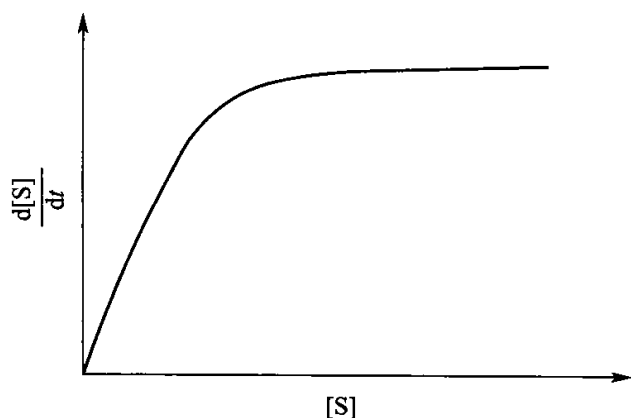
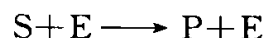


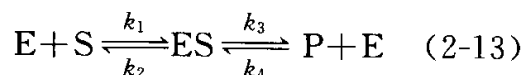
图 2-5 蔗糖水解速率与底物浓度的关系

对于这类酶促反应：



式中，S 表示底物；E 表示酶；P 表示产物

它的反应机理是首先形成了酶与底物的结合物 ES。假定



利用稳态法作处理。所谓稳态法或稳态近似法，是指反应体系中的中间产物，在反应过程中近似处于稳

定状态，即从某一基元反应生成的中间产物，立即在另一基元反应中消耗，它的浓度基本不随时间而变化。中间产物越活泼，用稳态法处理的效果越好。在上述反应中，可以认为，ES 的形成速率等于 ES 的去除速率。ES 的形成速率方程为

$$\frac{d[ES]}{dt} = k[E][S] + k_4[P][E]$$

ES 的去除速率方程为

$$-\frac{d[ES]}{dt} = k_2[ES] + k_3[ES]$$

有

$$k_1[E][S] + k_4[P][E] = k_2[ES] + k_3[ES]$$

两边除以 $[E]$

$$k_1[S] + k_4[P] = (k_2 + k_3) \frac{[ES]}{[E]}$$

即

$$\frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_2 + k_3}{k_1[S] + k_4[P]}$$

假定 $k_4[P] \ll k_1[S]$, 简化为

$$\frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_2 + k_3}{k_1[S]}$$

设

$$k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

则

$$[ES] = \frac{1}{k_m} [S][E]$$

总酶浓度 $[E]_t$ 为 $[E]$ 与 $[ES]$ 之和, 即

$$[E]_t = [E] + [ES]$$

则

$$[ES] = \frac{1}{k_m} [S] ([E]_t - [ES])$$

整理得

$$[ES] = \frac{[E]_t [S]}{k_m + [S]}$$

假定反应速率与 $[ES]$ 成正比 $v = k[ES]$, 则最大反应速率为 $[ES] = [E]_t$ 时, 即

$$v_{\max} = k[E]_t$$

于是

$$v = k[ES] = k \frac{[E]_t [S]}{k_m + [S]}$$

即

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{k_m + [S]} \quad (2-14)$$

这就是有名的米氏方程 (Michaelis-Menten equation), k_m 称米氏常数 (Michaelis-Menten constant)。

根据公式(2-14) 作 $v \sim [S]$ 图, 得到的曲线正如图 2-5 中所示的那样, 在这里科学假设得到了实践的证明。

在米氏方程中:

① 当 $[S] \ll k_m$ 时, $v = \frac{v_{\max}}{k_m} [S]$, 符合一级反应的速率方程;

② 当 $[S] \gg k_m$ 时, $v = v_{\max}$, 这时反应速率与 $[S]$ 无关, 符合零级反应的速率方程;

③ 当 $[S] = k_m$ 时, $v = \frac{1}{2} v_{\max}$, 这时的底物浓度称为 $[S]_{1/2}$, 表明只要达到与 k_m 同样数值的底物浓度, 反应速率即可达到最大反应速率的一半。

米氏常数 k_m 是酶与底物之间结合强度的指标, k_m 值愈小, 亲和力愈强。一般 k_m 在 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。 k_m 又称为半速率常数 (half-velocity constant)。

2.3 阿伦尼乌斯定理 (Arrhenius law)

反应速率的快慢除了与反应物浓度有关外, 还与温度有关。一般温度越高反应越快, 但对酶催化反应, 有时温度太高影响了酶的活性, 则另当别论。1889年阿伦尼乌斯总结了大量实验数据, 提出了描述速率常数与温度关系的经验公式, 即有名的阿伦尼乌斯公式:

$$k = A e^{-E_a / (RT)} \quad (2-15)$$

它的微分公式为:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2-16)$$

积分式为:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2-17)$$

式中 k ——反应速率常数;

A ——指前因子 (pre-exponential factor), 对特定反应为常数, 因与分子间碰撞频率有关, 故又称频率因子 (frequency factor);

E_a ——活化能 (activation energy), 对特定反应是常数;

R ——理想气体常数;

T ——热力学温度。

活化能 E_a 的意义在于, 一个化学反应, 不是所有反应物的分子都能参与反应, 只有那些平均能量较一般分子平均能量高一定值的分子才能参与反应, 高出的这部分能量即活化能 E_a 。换句话说, 具有平均能量的普通反应物分子, 要变成能够参与反应的“活化”分子, 必须获得一定的能量, 这一能量, 平均地说, 就是活化能 E_a 。图 2-6 可以简明地表达这一层意思。图中 ΔH 为反

应热。

麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 分布理论告诉我们：

$$N = N_0 D e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-18)$$

式中 N ——具有能量 E 或 E 以上能量的分子数；

N_0 ——总分子数；

D ——常数；

E ——某给定能量；

R ——气体常数；

T ——热力学温度。

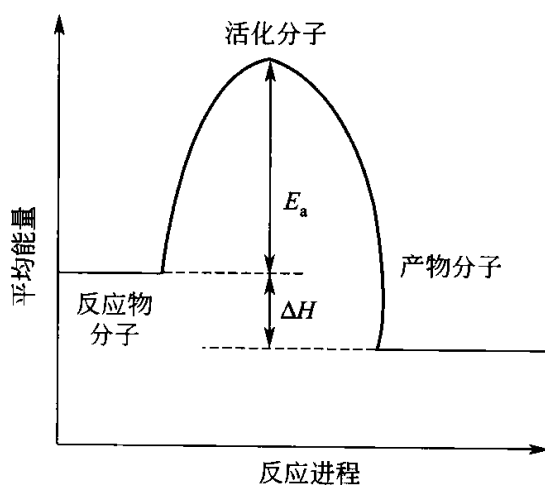


图 2-6 活化能示意图

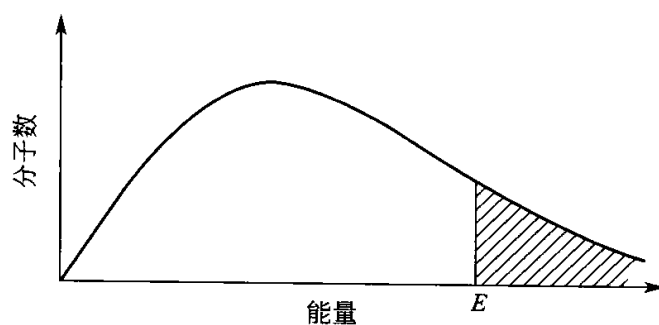


图 2-7 麦克斯韦-玻尔兹曼分布理论示意图

当温度一定时，分子数随能量 E 的分布情况如图 2-7 所示，随着 E 值的增加，具有能量 E 或 E 以上的分子数 N （阴影部分面积），将不断减少。

因此，活化能 E_a 值越大，表明有“资格”参加反应的分子数越少，反应速率也就越慢。

从公式(2-18)可看出，对于一个给定的能量，温度的增加会使具有该能量的分子数呈指数增加。因此，当温度升高时，体系中具有较高能量的分子数显著增加，从而使反应速率大大提高。

活化能 E_a 可通过实验求得。根据对数形式的阿伦尼乌斯公式：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$\ln k \sim \frac{1}{T}$ 有线性关系，直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$ 。因此，只要求得一组不同温度下的反应速率常数 k ，便可由直线斜率求得 E_a 。

如果我们能降低反应活化能 E_a ，便可使更多的分子有“资格”参与反应，

从而提高反应速率。催化剂可以使活化能降低。

2.4 催化作用 (Catalysis)

2.4.1 催化作用概述 (Introduction of catalysis)

化学反应速率除受浓度和温度的影响外，还会因催化剂的存在而变化。例如氢与氧化合成水的反应，根据计算，含氢 0.15% 的氢氧混合气体，在 281K 时需 1.06×10^{11} 年才能完全化合成水，但若加入一些铂石棉作催化剂，则反应可在瞬间完成。

催化剂之所以能加速化学反应的进行，是因为催化剂能改变反应历程，使活化能降低。化学反应是化学键破旧立新的过程，或是参加反应分子的电子云重排的过程，这些过程都有能量需求，即活化能需求。催化剂的功能就在于凭借化学作用参与中间阶段反应，改变了反应历程，从而使反应选择一条容易的途径进行，见图 2-8。

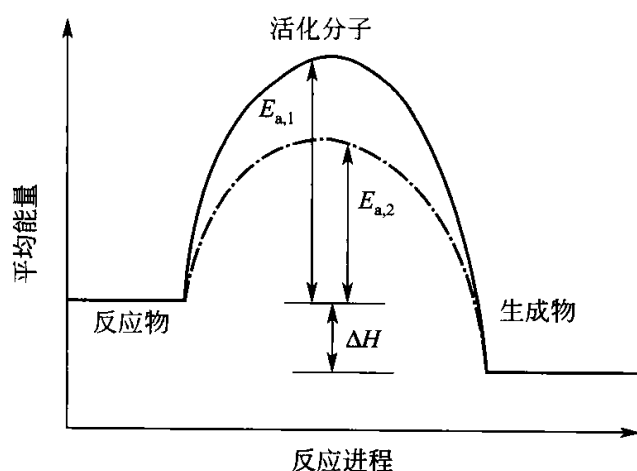


图 2-8 催化剂降低活化能
改变反应历程示意图

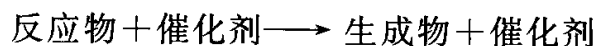
图 2-8 中，实线表示无催化剂时的反应进程，需要较高的活化能 $E_{a,1}$ ；虚线表示有催化剂时的反应进程，需要的活化能 $E_{a,2}$ 较 $E_{a,1}$ 大为降低。

根据阿伦尼乌斯公式：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

假定 25℃ 时，催化剂使反应速率增加 1 倍，也即反应速率常数 k 增大 1 倍，可计算得到活化能 E_a 将降低 $409 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)。

从图 2-8 中还可看到，不管有无催化剂，反应热 ΔH 不变，说明催化剂只能改变反应速率，而不能改变反应平衡的状态。催化剂可以参与反应，形成活性结合物 (activated complex)，但在反应后将恢复其本来面目，即



一般来说，催化剂 (catalyst) 是指能参与化学反应的中间历程，又能选择性地改变化学反应速率，而其本身的数量和化学性质在反应前后基本保持不变的物质。通常把催化剂加速化学反应，使反应尽快达到化学平衡的作用叫做催化作用。

催化作用可分为化学催化和生物催化，化学催化又可分为均相催化和多相催

化。当催化剂与反应体系同处于一个物相中，即催化剂以分子级大小均匀分布在反应介质中，称为均相催化（homogeneous catalysis）；当催化剂与反应体系不处于同一物相中，即催化剂明显地作为分散相存在时，称为多相催化（heterogeneous catalysis）。用作均相催化的催化剂有酸、碱和可溶性过渡金属化合物等，用作多相催化的催化剂大多指固体催化剂，有金属、氧化物、沸石、硫化物等。

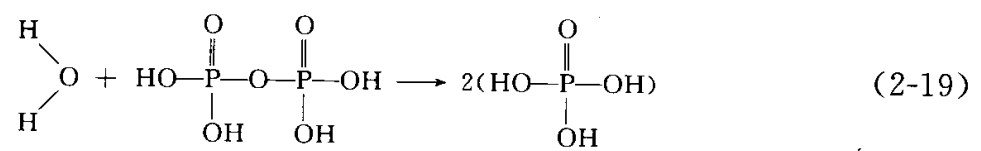
生物催化主要指酶催化，酶（enzyme）是一种生物催化剂，生物体内有着千百种酶，它们支配着生物的新陈代谢、营养和能量转换等许多催化过程，与生命过程关系密切的反应大多是酶催化反应（enzyme-catalyzed reaction）。酶催化的特点为反应条件温和、催化效率高、高度专一性和酶反应历程的复杂性。酶催化在水的生物处理技术中有重要和广泛的应用。

2.4.2 催化作用应用实例（Application examples of catalysis）

2.4.2.1 概述（General description）

催化作用在天然水化学和水处理化学中无处不在，应用十分广泛。水中的硝化作用和反硝化作用，只有在细菌的酶催化作用下才会较快地进行。涉及生化作用的生物水处理方法无不由于细菌的酶催化作用使有机物得到较快的降解。

在焦磷酸盐的水解反应中， H^+ 起着催化剂的作用。焦磷酸盐的水解反应如下：



H^+ 在反应前后没有发生变化，但可加快反应速率。焦磷酸盐的反应速率方程可表达为：

$$-d[P_2O_7^{4-}]/dt = k[P_2O_7^{4-}]$$

k 值随 pH 值不同变化如下：

pH 值	k/h^{-1}
0	0.534
1.1	0.0318
3.3	0.00272

图 2-9 是在不同温度、不同 pH 值条件下水解掉 5% 焦磷酸钠所需要的时间曲线图。从图中可看到，在 20℃ 时，当 pH=4 需数月，当 pH=7 需数年，当 pH=10 需数十年。

三聚磷酸钠长期以来曾大量应用于洗涤剂助剂，在利用生物处理法处理生活

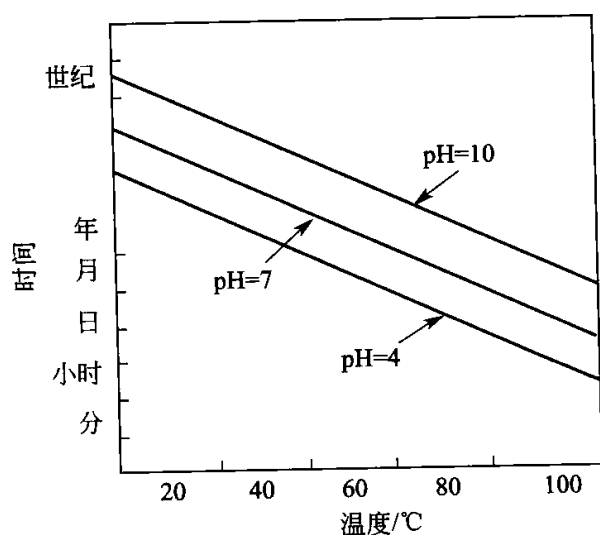


图 2-9 焦磷酸钠 (1%水溶液)
水解掉 5%所需要的时间

污水时发现，所有的聚磷酸盐都转变为正磷酸盐了，有的在污水输送途中已经水解，这说明微生物的酶催化作用更大加快了聚磷酸盐的水解速率。

作者的一位来自加纳的研究生 Kofi Agyarko 在研究有机磷农药的降解过程中也发现马拉硫磷等有机磷农药在蒸馏水、杭州西湖水和杭州山涧水中的水解速率有很大不同，见表 2-2。扣除 pH 值略有不同的影响后，仍确认西湖水的水解速率最快，山涧水次之，蒸馏水最慢。认为由于微生物的酶催化作用，加快了降解速率。

表 2-2 马拉硫磷等三种有机磷农药分别在 22℃ 和 33℃ 时的水解速率常数和半衰期

农 药	水 源	22℃		33℃	
		速率常数 $\times 10^{-7}/s$	半衰期/天	速率常数 $\times 10^{-7}/s$	半衰期/天
马拉硫磷	蒸馏水	0.005	1386	8.69	9.23
	山涧水	4.23	18.94	16.89	4.75
	西湖水	16.59	4.88	19.49	4.12
敌敌畏	蒸馏水	4.22	18.99	7.74	10.36
	山涧水	6.86	11.69	14.66	5.47
	西湖水	8.46	9.48	17.67	4.54
甲胺磷	蒸馏水	0.84	94.95	1.87	42.78
	山涧水	1.16	68.62	2.10	38.08
	西湖水	1.30	61.34	4.24	18.89

为了测定曝气装置的效率，必须先除去水中的溶解氧，可投加 Na_2SO_3 与溶解氧反应：



但该反应在没有催化剂时是较慢的，DO 仅从 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 $7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 就需要 10min。当加入 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 钴离子，完全除去溶解氧仅需 15~20s。

用 O_3 处理含氰废水时，当有铜离子存在时反应速率可成倍提高。 O_3 与氰化物的反应如下：



光催化氧化技术和总有机碳 (total organic carbon, TOC) 的催化燃烧测定技术是水污染控制化学和水环境分析化学中常用的技术，在此分别作介绍。

2.4.2.2 光催化氧化技术 (Photocatalytic oxidation)

光催化氧化是指以半导体物质作为催化剂，在光的作用下，电子从价带

(valence band) 跃迁，进入导带 (conduction band)，在价带产生空穴，从而引发氧化反应。

在半导体表面失去电子的主要是水分子，水分子经一系列变化后产生氧化能力极强的羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ (hydroxyl radical)，使有机物被氧化降解。

图 2-10 是金属、非金属和半导体的能带分布情况。从图中可看出，半导体的带隙较窄，电子易从价带被光或热激发。

n 型半导体和 p 型半导体中间的能带由杂质引入，它们具有更窄的带隙。

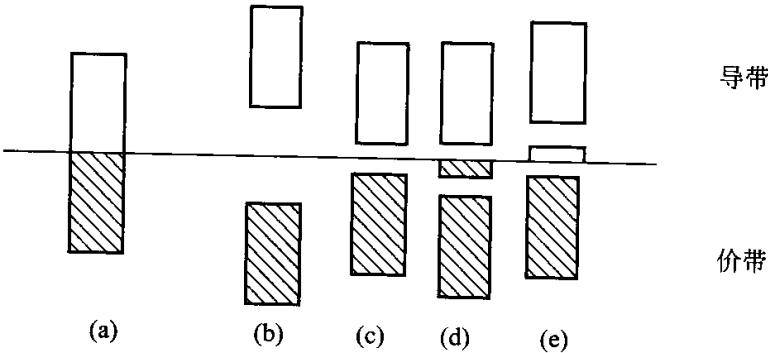


图 2-10 能带

(a) 金属；(b) 宽带隙的绝缘体；(c) 本征半导体 (intrinsic semiconductor)；
(d) n 型半导体；(e) p 型半导体

TiO_2 是光催化氧化法最常用的催化剂，在 TiO_2 上的光催化反应机理如图 2-11 所示。

TiO_2 是一种 n 型半导体物质，它具有充满电子的价带和空缺电子的导带，在光（波长在 400nm 以下）的照射下电子从价带跃迁进入导带，在价带留下空穴，而具有氧化性，导带上的电子则具有还原性。在 TiO_2 表面发生氧化还原反应后，价带又得到电子，故将使用过的 TiO_2 通过过滤收集起来，在

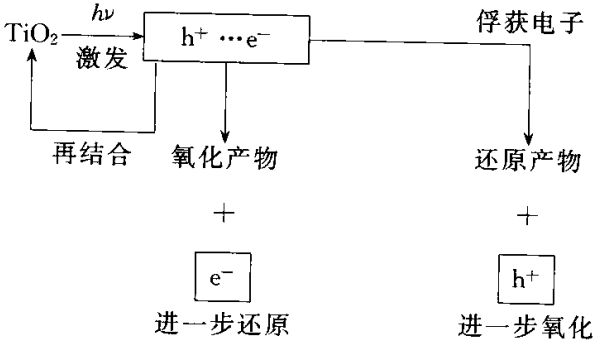


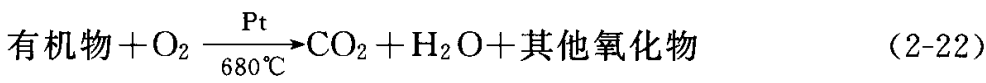
图 2-11 在 TiO_2 上的光催化反应机理

阴暗处自然晾干，可重复使用。如果同时加入 H_2O_2 等强氧化剂，可以抑制电子-空穴复合。在催化剂表面担载高活性的贵金属如 Ag、Au、Pt、Pd 等，能够消除导带中的电子，有利于光激发电子向外部迁移，可有效防止电子-空穴简单复合。但贵金属载量过多，可能成为电子-空穴的复合中心，反而降低 TiO_2 的光催化活性。

光催化氧化技术在水处理中对于有机污染物的降解具有很好的效果，属于高级氧化方法 (AOPs)，关于 AOPs 在“氧化还原化学”一章中还要提及。

2.4.2.3 TOC 催化燃烧测定技术 (Catalyst-aided combustion technique for TOC measurement)

TOC 是反映水中有机物污染的重要指标，它的测定原理如下：



CO₂ 用非分散红外法 (non-disperser infrared method, NDIR) 检测。由于用了催化剂，上述有机物的氧化反应在瞬间即可完成，分析一个样品仅需 3min。过去用 Co₃O₄ 作为催化剂，燃烧温度需 950℃，现在用 Pt 作催化剂，燃烧温度降到 680℃，这可大大延长燃烧管的使用寿命，并节约能源。一种 TOC 测定仪的结构与流程图见图 2-12。

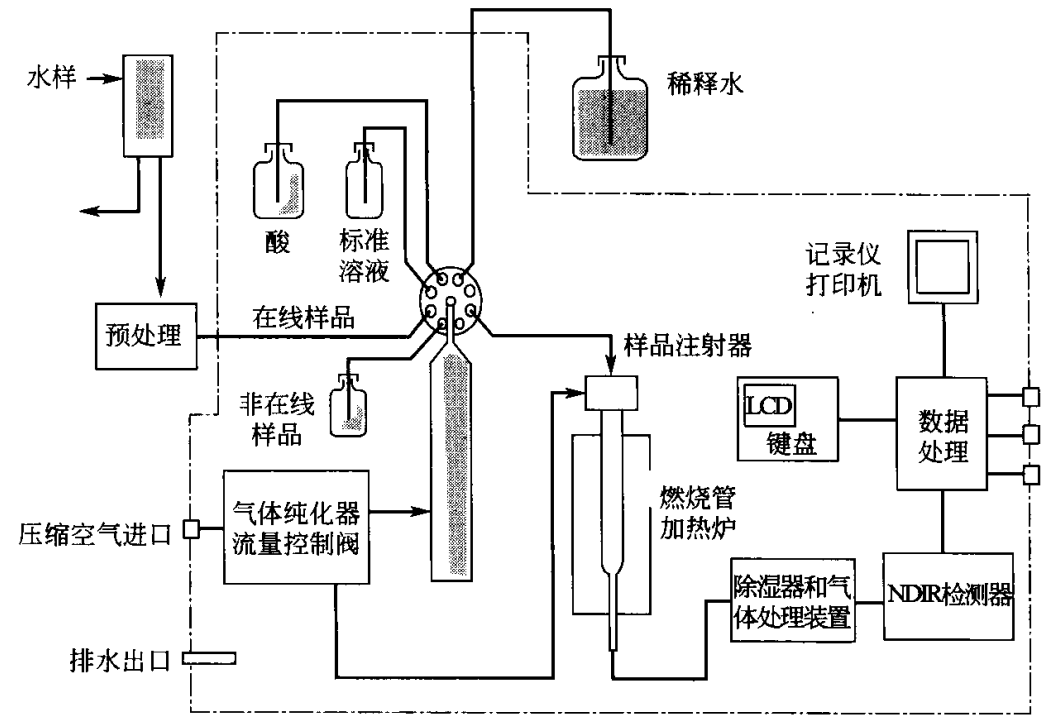


图 2-12 TOC 测定仪的结构与流程图

水样经酸化除去无机碳 (inorganic carbon, IC) 后进入燃烧管，测得的是 TOC。但如果水中存在挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs)，则有一部分会在除去 IC 时被带出，造成损失，这部分有机碳称为 POC (purgeable organic carbon)，实际测到的是 NPOC (non-purgeable organic carbon)。POC 可通过将 IC 气路通过 LiOH 吸收剂除去 CO₂ 后再送入燃烧管进行测定，因此严格地说 TOC=NPOC + POC。

助燃气可采用纯净配制的合成空气，也可采用去除 CO₂ 的压缩空气。燃烧后的气体在进入 NDIR 检测器前要除去水分和卤化物，以防止引起测定干扰和损坏检测器。

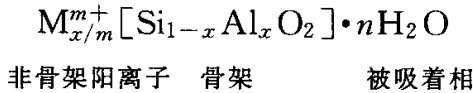
TOC 测定技术具有更广泛的用途，在线分析和样品前处理方面自动化程度高。适用于测定天然水、工业废水、饮用水和纯水系统，检测限可低至 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 TOC 测定仪的种种便利，TOC 有逐渐取代常规水质分析指标化学需氧量（chemical oxygen demand, COD）的趋势。

在此基础上又出现了 TOCN 测定仪，不但可测定 TOC 还可以测定总氮（total nitrogen, TN），也可同时测定 TOC 和 TN。水中含氮化合物经催化燃烧（Pt 催化剂，燃烧温度 720°C ）生成 NO，NO 用化学发光法检测。与湿法测定凯氏定氮法相比，免去了强酸强氧化剂，缩短了分析时间，降低了检测限，提高了自动化程度，这无疑是极大的进步。

2.4.3 沸石（Zeolite）

沸石是一组非常引人瞩目的无机物。沸石在离子交换方面有广泛的应用，作为吸附剂和分子筛时具有独特的性能，并在多相催化中起重要作用。

沸石是硅氧四面体 SiO_4 和铝氧四面体 AlO_4 键合在共有氧原子的三维网状结构里的缩合氧化物结晶。沸石晶胞的化学组成为：



沸石的结构如图 2-13 所示。大约有 35 种沸石是天然存在的，其中 25 种已被人工合成，另外又合成了约百种新沸石。

沸石有相当大的内表面积，有许多大小均一的空洞和孔道，因此具有选择吸附性能，同时，沸石又具有离子交换性能，这些特点决定了沸石既是一种较好的催化剂，又常用作催化剂载体。

例如，与八面体沸石相关的合成沸石已广泛应用于石油的流化床催化裂解（fluid catalytic cracking, FCC），利用离子交换特性在沸石表面产生 Brönsted 酸位（关于 Brönsted 酸碱质子理论见 4.1），形成酸型沸石用于催化裂解，沸石 FCC 催化剂与其他曾经使用的 FCC 催化剂相比较，不但具有较好的活性保持功能，而且具有较好的产物选择性，取得了重大的经济效益。

沸石由于具有大小均一的空洞和孔道，使其具有分子形状选择性这一多相催化反应中特有的催化效应。例如，采用 CaA 沸石为催化剂，则在正丁醇和异丁

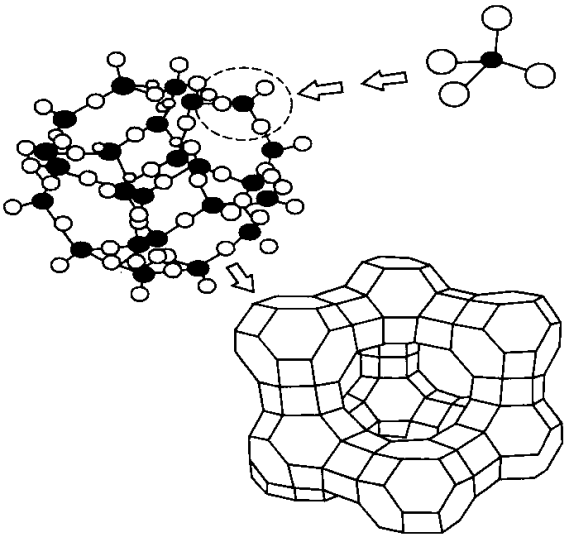


图 2-13 由四面体连接起来的沸石结构示意图

醇的混合物中只有前者能通过细孔入口，发生脱水反应生成丁烯。若同样在CaA型沸石上进行正己烷催化分解，则在生成物中几乎不能得到异丁烷或异戊烷等带侧链体积大的烃类。

沸石也是一种很好的催化剂载体。具有催化活性的金属通过离子交换和氢还原被引入到沸石母体中，与常规的将金属负载于氧化硅或氧化铝等载体相比较，沸石载体更有助于金属的高度分散，并提供按照形状选择所限制的可能的反应途径。已有许多这方面的应用，如可在负载铂的沸石上进行将烷烃转化为芳香烃的重整。

沸石作为催化剂载体在环境污染控制中的一个应用实例是用作除臭剂。在沸石上载有贵金属和铁的氧化物，利用沸石物理吸附作用能有效除去氨及胺类含氮化合物，达到除臭目的，同时由于沸石载有多组分金属氧化物而具有催化作用，在常温下，空气中氧会使吸附的恶臭成分发生氧化分解反应，从而自动地再生（活化）除臭剂，因此是一种良好的空气净化剂。

沸石被用来去除废水中的镉、镍、铅等重金属，研究表明，用沸石处理含铬、镍、镉废水，含铅废水，钛白废水，含锌、钒、镉、汞离子的纺织废水等具有良好的处理效果。同时，沸石又可去除废水中的有机物、去除水中的氮磷及用于放射性废水的处理。此外，沸石在大气污染治理和土壤环境治理方面也得到了较为广泛的应用。例如：利用沸石的吸附性能去除烟道气中 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 等有害气体；在土壤环境治理方面，利用沸石比土壤具有更好的吸附性和交换能力，用于土壤性质的改良，提高土壤肥力，调整酸性土壤的pH值，更有利于作物生长；利用沸石的多孔结构和强吸附性能，制造长效肥料和持续肥料，避免肥料流失造成经济上及环境方面的问题等。

总之，沸石作为优良的催化剂、吸附剂和离子交换剂，加上丰富的储藏量和低廉的成本在很多领域具有广阔的应用前景。

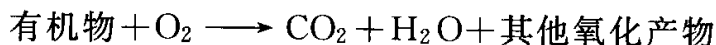
2.5 经验速率方程 (Empirical rate law)

化学动力学可以用来描述关系明确的化学反应的反应速率、研究它们的反应机理，还可以对一些复杂反应提供数学模型。对于有些复杂反应，并不明确其化学反应的机理及其化学关系，但它们的行为可以用化学动力学公式描述，完全是经验性质的。

2.5.1 有机物生物氧化降解反应的经验速率方程 (The empirical rate equation for BOD)

在水质指标中，生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 是反映有机物污染的重要指标，以在微生物作用下有机物降解消耗的溶解氧表示，反应式

如下：



当溶解氧过量时，该有机物的降解反应被认为是一级反应，这完全是经验性质的，因为并不知道具体的污染物，它们各自的降解速率规律更无从知道。早在1944年，Streeter 和 Phelps 就指出：“有机物的生物化学氧化速率与剩下的尚未被氧化的有机物浓度成正比”，被称为耗氧作用定律，可以用一级反应的速率方程描述：

$$-\frac{dL}{dt} = kL \quad (2-23)$$

式中 L ——可降解有机物浓度；

k ——反应速率常数。

因为 L 不能直接测量，故无法从上式求得 k ，但 L 的减少可以通过测定溶解氧 DO 的消耗得到反映，即可用 BOD 值表达：

$$\text{BOD} = \text{DO}_0 - \text{DO} = L_0 - L \quad (2-24)$$

式中 DO_0 ——初始溶解氧浓度；

L_0 ——初始可降解有机物浓度。

将式(2-23) 积分得

$$L = L_0 e^{-kt}$$

代入式(2-24) 得

$$\text{BOD} = L_0 (1 - e^{-kt}) \quad (2-25)$$

式(2-25) 即为 BOD 的一级反应经验速率方程，相应的 BOD 曲线见图 2-14。通过适当数学变换可求得 k 和 L_0 。

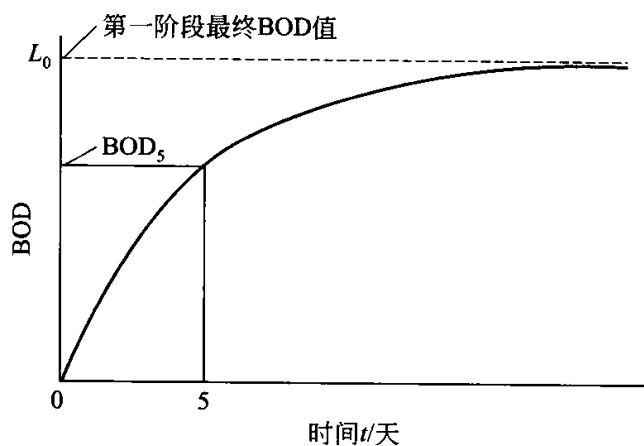


图 2-14 BOD 曲线图

下面是一种求 k 和 L_0 的方法。

$$\text{已知} \quad 1 - e^{-kt} = kt \left[1 - \frac{kt}{2} + \frac{(kt)^2}{6} - \frac{(kt)^3}{24} + \dots \right] \quad (2-26)$$

与此展开相似的表达式有

$$kt \left(1 + \frac{kt}{6} \right)^{-3} = kt \left[1 - \frac{kt}{2} + \frac{(kt)^2}{6} - \frac{(kt)^3}{21.6} + \dots \right] \quad (2-27)$$

比较式(2-26) 与式(2-27)，发现仅在括号中第四项出现微小差别，可以近似地写作（只有当 $\text{BOD} > 0.9L_0$ 时才会出现较大偏差）：

$$L_0 (1 - e^{-kt}) = L_0 \left[kt \left(1 + \frac{kt}{6} \right)^{-3} \right]$$

即

$$\text{BOD} = L_0 \left[kt \left(1 + \frac{kt}{6} \right)^{-3} \right]$$

经整理可得一线性方程

$$\left(\frac{t}{\text{BOD}}\right)^{1/3} = (L_0 k)^{-1/3} + \left(\frac{k^{2/3}}{6L_0^{1/3}}\right)t \tag{2-28}$$

令
则

$$L_0 k^{-1/3} = a, \quad \frac{k^{2/3}}{6L_0^{1/3}} = b$$
$$\left(\frac{t}{\text{BOD}}\right)^{1/3} = a + bt$$
$$k = \frac{6b}{a} \tag{2-29}$$

$$L_0 = \frac{1}{a^3 k} \tag{2-30}$$

因此，通过测定一系列不同时间的 BOD 值，可从 $\left(\frac{t}{\text{BOD}}\right)^{1/3} \sim t$ 直线回归的斜率和截距求得 k 和 L_0 。

例 2-2 有一组 BOD 数据如下

t/d	1	2	3	4	5	7	10	12
$\text{BOD}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.705	1.060	1.540	1.700	1.880	2.310	2.570	2.805

求 k 和 L_0 。

解：根据已知数据变换成下列数据

t/d	1	2	3	4	5	7	10	12
$\left(\frac{t}{\text{BOD}}\right)^{1/3}$	1.124	1.236	1.249	1.330	1.385	1.447	1.573	1.623

由 $\left(\frac{t}{\text{BOD}}\right)^{1/3} \sim t$ 直线的回归斜率和截距求得

$$k(\text{以 } e \text{ 为底}) = 0.25\text{d}^{-1}$$

$$L_0 = 2.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

有时希望用以 10 为底的 k 作比较，则可以通过下式换算

$$k(\text{以 } 10 \text{ 为底}) = k(\text{以 } e \text{ 为底})/2.3$$

本例中

$$k(\text{以 } 10 \text{ 为底}) = 0.25/2.3 = 0.11\text{d}^{-1}$$

这里 L_0 的浓度实际指与之作用的溶解氧浓度，即最终 BOD 值（见图 2-14），建议用物质的量浓度 $\left(\frac{1}{2}\text{O}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 来表示更直截了当，因此又有

$$L_0 = \frac{2.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}{8\text{mg}\cdot\text{mmol}^{-1}} = 0.35\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

在测定 BOD 过程中，微生物是否合适很重要，如不合适需要驯化和接种， k 值可以作为衡量菌种是否合适的依据。

在美国《水与废水检验标准方法》第 14 版中曾说明，以 $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖和 $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 谷氨酸混合液检验时， k 值（以 10 为底）应在 $0.16\sim 0.19\text{d}^{-1}$ 之间，如不在此范围内，证明菌种不合适。

2.5.2 细菌增殖的经验速率方程 (The empirical rate equation for microbial growth)

经验的动力学方程的另一个例子是细菌增殖速率与底物浓度之间的关系：

$$M = \frac{M_{\max} [S]}{K_s + [S]} \quad (2-31)$$

式中 M ——细菌比增殖速率， $M = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$ ；

X ——细菌量；

$[S]$ ——底物浓度；

K_s ——当 $M = \frac{1}{2} M_{\max}$ 时的底物浓度。

该公式由法国微生物学家 Monod 提出，故称 Monod 公式。该式与米氏方程极其相似，这可能是由于细菌与细菌中的酶有着某种内在联系缘故。

从该式中可看到底物浓度限制了细菌的增殖速率，这里底物被称为“生长限制底物 (growth limiting substrate)”。

图 2-15 显示了细菌比增殖速率随底物浓度的变化曲线。

Monod 公式在废水的生化处理中有广泛的应用。在活性污泥法处理废水时，因为没有明确的底物，也不知道确切的细菌，常以 BOD 或 COD 这样的综合性参数作为生长限制底物浓度，而以活性污泥悬浮固体的重量或活性污泥挥发性悬浮固体的重量作为细菌量度的参数。以此建立起活性污泥增长速率与 BOD 去除率或 COD 去除率等的数学关系，对活性污泥处理厂的设计与运行参数的确定，对预先估计出从处理系统中排出的剩余污泥量、控制曝气池内污泥和决定污泥处理设备能力都有重要意义。

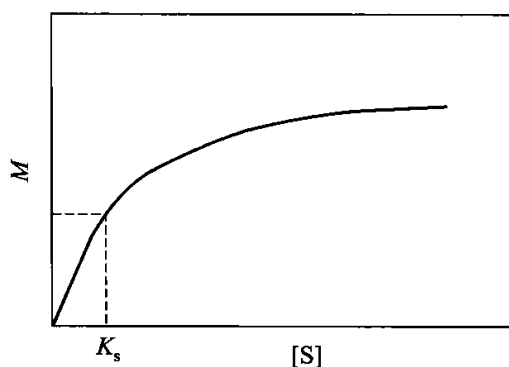


图 2-15 比增殖速率与底物浓度间的关系

习 题

1. 写出下列术语的基本内容及其在水化学中的意义：

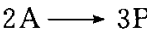
- (1) 阿伦尼乌斯公式 (Arrhenius Law);
- (2) BOD 经验速率定律;
- (3) 米氏方程 (Michaelis-Menten Equation)。

2. 既然羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ 的溶度积常数很小, 为 $10^{-55.9}$, 水中溶解磷物种的浓度应该很低, 为什么还会存在水体富营养化问题?

3. 某个一级反应到 50min 时完成了 40%。问其速率常数 (以 s^{-1} 计) 是多少? 若反应完成 80%, 需多长时间?

4. 在 20°C 时如果某二级反应的初始速率为 $5 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 两反应物的初始浓度均为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问 k (以 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 计) 是多少? 如果活化能是 $20 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问 30°C 时的 k 是多少?

5. 某一不可逆反应



对 A 来说是一级反应。如果 A 的半衰期 (反应 50% 的时间) 为 $t_1(\text{s})$,

- (1) 写出以 t_1 表示的反应速率常数表达式;
- (2) 用 (1) 的反应速率常数表达式推导 A 反应 90% 所需时间的表达式。

6. 根据下列数据确定下述反应 $\text{A} \longrightarrow \text{产物}$ 是一级反应还是二级反应, 并计算速率常数, 给出其单位。

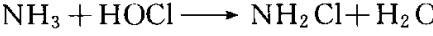
A/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	时间/s	A/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	时间/s
1.00	0	0.10	48
0.50	11	0.05	105
0.25	20		

7. 研究表明, 一氯胺 (NH_2Cl) 在废水中的衰减很慢, 特别是与自由性氯 (HOCl 和 OCl^-) 相比。人们发现, 将 NH_2Cl 暴露于亮光中, 衰减的速率会显著加快。当试样完全避光时, 8h 衰减 20%, 实验数据与一级反应速率方程相符。

(1) 假定: (a) 某处理厂排放的出水含有 $2 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_2Cl (以 Cl_2 计); (b) 通过彻底混合达到 1 : 10 的稀释 (1 份出水加 9 份受纳水); (c) 受纳水体不曝光; (d) NH_2Cl 浓度大于 $0.002 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Cl_2 计) 时对鲑鱼有毒, 问排放后多久受纳水体对鲑鱼才是允许的?

(2) 假定在每 12h 无光期后, 接着是 12h 有光期, 在有光期内一级反应速率常数为 0.3h^{-1} , 问需多久受纳水体对鲑鱼才是允许的?

8. 二沉池出水的 pH 值为 8.3, 氨浓度为 $34 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在出水中投加 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HOCl 。反应是可逆的, 但假定只考虑正向反应。



速率公式为:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -k[\text{NH}_3][\text{HOCl}]$$

式中的 $k = 5.5 \times 10^6 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (15°C 时)。

- (1) 计算 90% 的 HOCl 反应所需时间;
- (2) 如果 40°C 时, $k = 1 \times 10^8 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 问活化能是多少?

9. 求算单位质量的酶催化物生物反应的反应速率为 $0.8v_{\text{max}}$ 和 $0.2v_{\text{max}}$ 时所需基质浓度

之比。

10. 对含一定浓度淀粉和 1g 淀粉酶的生活污水水样通过实验得到如下数据。由此求水中淀粉的氧化分解速率表达式。

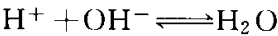
淀粉浓度[S]/mg·mL ⁻¹	12.56	6.33	3.56	2.34	1.00
反应速率 v/mg·d ⁻¹	101	82.7	65.0	51.7	28.8

11. 已经测得 BOD 的数据如下：

t/d	BOD/mg·L ⁻¹	t/d	BOD/mg·L ⁻¹
1	122	5	203
2	117	6	205
3	184	7	207
4	193		

假设是一级反应，求 L_0 和 k （分别以 e 为底和以 10 为底）。

12. 若反应



的正向速率方程为：

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

20℃ 的速率常数为 $1.3 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果将 NaOH 迅速加入，并与水溶液中的 HCl 混合， H^+ 和 OH^- 的初级浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，问一半的酸和碱反应需要多少时间（为计算方便，假定此反应是不可逆的）？

13. 反应速率与温度的相互关系通常用非 E_a 的参数来定量地表示。例如，在 BOD 测定中，常会用到下面的反应速率常数表达式：

$$k_{T_2} = k_{20} \theta^{(T_2 - 293)}$$

式中， T_2 是温度，K； k_{T_2} 是 T_2 温度下的速率常数； k_{20} 是 293K 下的速率常数。

(1) 试证明：

$$\theta = \exp\left(\frac{E_a}{RT_1 T_2}\right)$$

并说明 θ 是 T_1 和 T_2 的函数；

(2) 如果 $\theta = 1.047$ 和 $T_2 = 293\text{K}$ ，求 E_a ；

(3) 如果 $T_2 = 283\text{K}$ ， θ 照旧，问 E_a 值是多少？

14. 在生物学中，经常用到符号 Q_{10} ：

$$Q_{10} = \frac{k_{(T+10)}}{k_T}$$

虽然 Q_{10} 确实随 E_a 和温度而变，但对于一定类型的反应，若 E_a 可近似为一常数，这样 Q_{10} 值用起来就会很方便。现假定温度为 25℃， $Q_{10} = 1.8$ ，问 E_a 是多少？

15. 某个一级反应的速率常数是 $2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，其初始浓度是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问初始速率分别以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 表示时，各是多少？

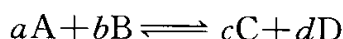
第 3 章 化学平衡

(Chemical Equilibrium)

本书把化学动力学一章放在前面是想突出反应速率的重要性，但一个反应如果根据热力学 (thermodynamics) 原理不能自发进行的话，那么不论如何用催化剂企图加快反应速率，也将是徒劳的。化学动力学研究“反应速率”和“反应机理”两个问题，化学热力学则研究“反应方向”和“反应程度”两个问题。本章将介绍化学热力学的有关基本原理，学习判别反应方向和计算反应达到平衡时水中组分浓度的方法。

3.1 化学平衡的动力学本质 (The dynamic nature of chemical equilibrium)

对于可逆反应



当反应开始后，A、B 浓度逐渐减小，C、D 浓度逐渐增加，反应到一定时间后各组分浓度趋于恒定，这时，反应达到平衡，有

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

K 为平衡常数。

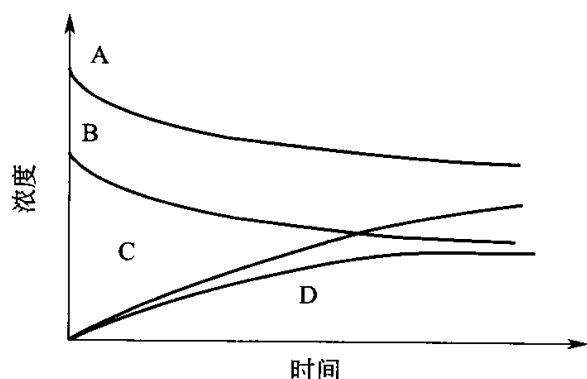
图 3-1 是各组分浓度随时间变化的示意图。

反应达到平衡时，反应并没有停止，实际上处于正反应速率与逆反应速率相等的动态平衡状态。

假定正反应 (forward reaction) 与逆反应 (reverse reaction) 均为基元反应，则根据反应速率定律可写出

$$v_f = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_r = k_2 [C]^c [D]^d$$



式中 v_f —— 正反应速率；
 k_1 —— 正反应速率常数；
 v_r —— 逆反应速率；

图 3-1 反应进程中组分浓度的变化情况

k_2 ——逆反应速率常数。

当反应达到平衡时

$$v_f = v_r$$

即
得

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

假定反应不是基元反应，也可由反应速率常数推导出

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K$$

因此，化学平衡不是孤立的概念，有其化学动力学的内在本质。

3.2 热力学基础 (The thermodynamic basis)

热力学第一定律，即能量守恒和转化定律告诉我们，能量有各种不同的形式，如辐射能、热能、电能、机械能或化学能，能量能够从一种形式转化为另一种形式，但总能量保持不变。

热力学第二定律告诉我们，能量只沿有利的势能梯度传递，例如，水沿着斜坡向下流动，热能从热的物体传递给冷的物体，电流从高势能点流向低势能点。

热力学原理是研究水化学过程的重要基础。

3.2.1 利用吉布斯自由能判别反应方向 (Determine reaction direction by Gibbs free energy)

为了判别反应进行的方向，如输水系统中是否会有 CaCO_3 沉淀析出，以免堵塞管道，又如天然水中硝酸盐能否氧化硫化物等，引入自由能概念及其有关热力学公式。

水化学研究的大部分化学反应是在封闭体系或可当作封闭体系中进行的，所谓封闭体系 (closed system) 指物质不能加入或流出体系，但能量可流过边界，即封闭体系与其环境没有物质交换，但可以有能量交换。

对于常压常温下的封闭体系，有

$$G = H - TS \quad (3-1)$$

式中 G ——吉布斯自由能简称自由能 (free energy), kJ;

H ——焓 (enthalpy), kJ;

T ——热力学温度, K;

S ——熵 (entropy), $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

焓 H 为总能量，自由能 G 为总能量的一部分，是可以做有用功的那部分能量，熵 S 为混乱度，如有序排列的晶体有较低的熵，无序的气体有较高的熵， TS 为总能量的另一部分，是不能做有用功的那部分能量。参见图 3-2。

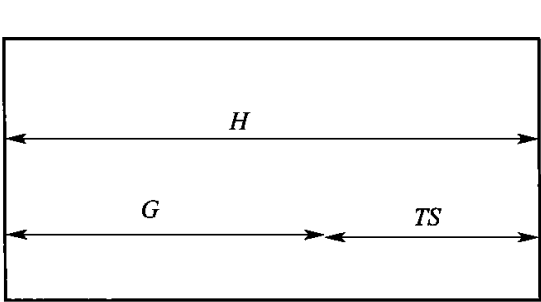


图 3-2 $G = H - TS$ 示意图

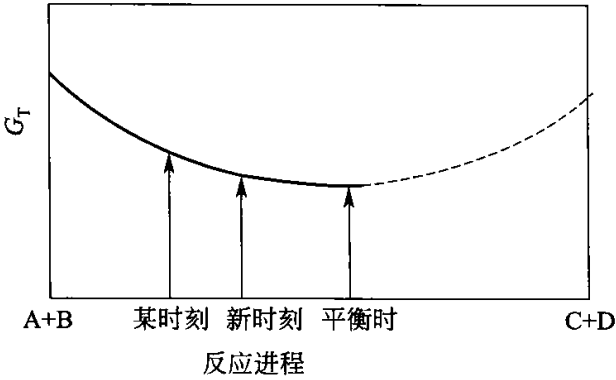


图 3-3 判别反应进行方向

判断一个反应是否能自发进行的原则是：反应总是向体系总自由能减小的方向进行。平衡时，体系总自由能为最小。参见图 3-3。

- 当 $\Delta G < 0$ ， G_T 下降，反应自发进行；
 - 当 $\Delta G > 0$ ， G_T 升高，反应不能自发进行；
 - 当 $\Delta G = 0$ ， G_T 最低，处于平衡状态。
- 对于反应

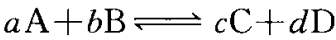


图 3-3 是这一反应进程的示意图，开始体系中只有 $A+B$ ，实线显示 G_T 下降期间反应自发进行，虚线显示 G_T 升高期间反应不能自发进行，而逆反应可以自发进行。虚线最高点时体系中只有 $C+D$ 。当反应进行到某一时刻，体系总自由能 G_T 可表达为

$$G_T = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B + n_C \bar{G}_C + n_D \bar{G}_D$$

即
$$G_T = \sum_i n_i \bar{G}_i$$

- 式中 G_T ——总自由能；
- n_i —— i 组分 (A, B, C, D) 的物质的量；
- $\bar{G}_i$ —— i 组分 (A, B, C, D) 的摩尔自由能。

当反应进行到一个新的时刻，总自由能 G'_T 可表达为

$$G'_T = (n_A - a)\bar{G}_A + (n_B - b)\bar{G}_B + (n_C + c)\bar{G}_C + (n_D + d)\bar{G}_D$$

因此

$$\begin{aligned} \Delta G &= G'_T - G_T = -a\bar{G}_A - b\bar{G}_B + c\bar{G}_C + d\bar{G}_D \\ &= (c\bar{G}_C + d\bar{G}_D) - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B) \end{aligned}$$

即
$$\Delta G = \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i \right)_{\text{反应物}} \quad (3-2)$$

式中， ν_i 为各组分的化学计量系数，即指 a 、 b 、 c 、 d 。

ΔG 值可以从 $\Delta G^\ominus$ 值和体系中各组分活度数据求得，有公式

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (3-3)$$

$$\Delta G^\ominus = \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i^\ominus \right)_{\text{反应物}} \quad (3-4)$$

式中 $\bar{G}_i^\ominus$ ——标准生成自由能，即 25℃，1atm 下组分 i 的摩尔自由能；

R ——气体常数；

T ——热力学温度；

$\{i\}$ ——某组分活度，在稀溶液时可以浓度 $[i]$ 代替。

各物种的 $\bar{G}_i^\ominus$ 值可从手册上查得，表 3-1 列举了水中常见组分的标准生成自由能值和标准生成焓值两组热力学常数。

表 3-1 水化学中重要物种的热力学常数 (1kcal=4.184kJ)

物 种	$\Delta \bar{H}_f^\ominus / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta \bar{G}_f^\ominus / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-129.77	-132.18
$\text{CaCO}_3(\text{s})$ (方解石)	-288.45	-269.78
$\text{CaO}(\text{s})$	-151.9	-144.4
$\text{C}(\text{s})$ (石墨)	0	0
$\text{CO}_2(\text{g})$	-94.05	94.26
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-98.69	-92.31
$\text{CH}_4(\text{g})$	-17.89	-12.14
$\text{H}_2\text{CO}_3^* \text{ (aq)}$	-167.0	-149.00
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-165.18	-140.31
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-161.63	-126.22
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	-116.84	-89.0
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0
$\text{H}_2(\text{g})$	0	0
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-21.0	-20.30
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-11.4	-2.52
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	-197.0	-166.0
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	-53.3	-54.4
$\text{MnO}_2(\text{s})$	-124.2	-111.1
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-110.41	-108.99
$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	-221.00	-199.27
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	-49.37	-26.43
$\text{NH}_3(\text{g})$	-11.04	-3.976
$\text{NH}_3(\text{aq})$	-19.32	-6.37
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-31.74	-19.00

续表

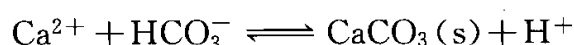
物 种	$\Delta \overline{H}_f^\ominus/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta \overline{G}_f^\ominus/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
HNO ₃ (aq)	-49.37	-26.41
O ₂ (aq)	-3.9	3.93
O ₂ (g)	0	0
OH ⁻ (aq)	-54.96	-37.60
H ₂ O(g)	-57.80	-54.64
H ₂ O(l)	-68.32	-56.69
SO ₄ ²⁻ (aq)	-216.90	-177.34
HS ⁻ (aq)	-4.22	3.01
H ₂ S(g)	-4.82	-7.89
H ₂ S(aq)	-9.4	-6.54

① H₂CO₃^{*} 是碳酸盐系统中一种假想的物种, 它包括 CO₂(aq) 和 H₂CO₃。

下面举一个例子说明如何计算 ΔG 值以判别反应进行的方向。

对于水中是否有 CaCO₃ 沉淀产生的水质问题是许多部门都关心的问题, 如锅炉用水和给排水等。

例 3-1 已知水中 CaCO₃(s) 的形成和溶解有如下可逆反应



假定 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=7, 水温为 25℃, 问此时是否有 CaCO₃ 沉淀产生。

解: 根据公式(3-3)

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{CaCO}_3(\text{s})\}}{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{HCO}_3^-\}}$$

计算 ΔG 值。先求 $\Delta G^\ominus$, 根据公式(3-4)

$$\Delta G^\ominus = \left(\sum_i \nu_i \Delta \overline{G}_i^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_i \nu_i \overline{G}_i^\ominus \right)_{\text{反应物}}$$

$\Delta \overline{G}_i^\ominus$ 值从表 3-1 查得, 则

$$\Delta G^\ominus = (-269.78 + 0) - (-132.18 - 140.31) = 2.71(\text{kcal})$$

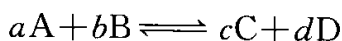
然后将各组分活度代入, 在稀溶液中可直接将浓度代替活度, 固体的活度为 1, 纯溶剂的活度也为 1。

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2.71 + 2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} \times 298 \lg \frac{10^{-7}}{10^{-3} \times 10^{-3}} \\ &= 1.35 (\text{kcal}) \end{aligned}$$

$$\Delta G > 0$$

故正反应不能自发进行, 即不会有沉淀产生。

标准的自由能与反应平衡常数可以互相换算, 有时标准自由能不易测得, 可由平衡常数求得。对于反应



有

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

设 $\frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} = Q$ 则

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q \quad (3-5)$$

当 $\Delta G = 0$ 时, 体系处于平衡状态, 这时

$$\frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} = K$$

故

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K \quad (3-6)$$

除了用 ΔG 判别反应方向外, 还可利用组分浓度关系与平衡常数之比进行判别。

将 $\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$ 代入式(3-5)

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K + RT \ln Q \\ &= RT \ln \frac{Q}{K} \end{aligned}$$

当 $\frac{Q}{K} < 1$, 即 $\Delta G < 0$, 反应自发进行;

当 $\frac{Q}{K} = 1$, 即 $\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态;

当 $\frac{Q}{K} > 1$, 即 $\Delta G > 0$, 反应不能自发进行。

如果知道反应平衡常数 K 值, 利用 Q/K 值判断反应方向就要方便得多。

3.2.2 范特霍夫公式 (Van't Hoff equation)

范特霍夫公式表达了温度与化学平衡常数的关系:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} \quad (3-7)$$

假定 $\Delta H^{\ominus}$ 在有限温度范围内不随温度变化, 将上式积分得

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} + \text{常数} \quad (3-8)$$

$$\text{或} \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3-9)$$

式中 K ——平衡常数;

T ——热力学温度;

$\Delta H^{\ominus}$ ——标准生成焓。

根据式(3-9), 可以用手册上查到的 25°C 时的平衡常数 K 求算非 25°C 时的 K 值。

与 $\Delta G^\ominus$ 一样有

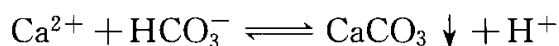
$$\Delta H^\ominus = \left(\sum_i \nu_i \Delta \overline{H}_i^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta \overline{H}_i^\ominus \right)_{\text{反应物}} \quad (3-10)$$

$\Delta \overline{H}_i^\ominus$ 值可从手册上查到，表 3-1 列出了水中常见成分的 $\Delta \overline{H}_i^\ominus$ 值。

下面还是以 CaCO_3 是否会从水中沉淀析出为例，看在不同温度时，在热水器中可能发生的情况，现在家用热水器已十分普及。

例 3-2 自来水进入居民家时是 15°C ，被热水器加热到 60°C 。如果这种水在 25°C 时恰好被 CaCO_3 饱和，问 15°C 和 60°C 时分别为过饱和还是未饱和。

解：在通常 pH 值的水中，碳酸盐系统（包括 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ）主要以 HCO_3^- 的形态存在，故水中 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的形成和溶解的化学反应式可用下式表示



这与例 3-1 中一样，根据前面的计算得

$$\Delta G^\ominus = 2.71 \text{ kcal}$$

从

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

可计算 25°C 时的平衡常数 K_{25} 得

$$K_{25} = 10^{-1.99}$$

现在可以根据范特霍夫方程求出不同温度时的平衡常数，先求 $\Delta H^\ominus$

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \left(\sum_i \nu_i \Delta \overline{H}_i^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta \overline{H}_i^\ominus \right)_{\text{反应物}} \\ &= (-288.45) - (-129.77 - 165.18) = 6.50 \text{ (kcal)} \end{aligned}$$

由公式 (3-9)

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

代入相应的数值

$$\ln 10^{-1.99} - \ln K_{15} = \frac{6.50}{1.987 \times 10^{-3}} \left(\frac{1}{288} - \frac{1}{298} \right)$$

解得

$$K_{15} = 10^{-2.16}$$

同样可解得

$$K_{60} = 10^{-1.49}$$

比较不同温度时 K 的大小，得 $K_{60} > K_{25} > K_{15}$ 。平衡时有

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]} = K$$

在同样的 $[\text{H}^+]$ 浓度下，当 K 值较大时，表明 $[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]$ 值在较小时便达到平衡，容易产生沉淀，反之当 K 值较小时，表明 $[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]$ 值要达到较大值时，才能达到平衡，不容易产生沉淀。

已知进水温度为 25°C 时，离子浓度刚好达到平衡，因此 60°C 时达过饱和，

而 15℃ 时未饱和。

因而加热会增加 CaCO_3 沉淀的可能性，这一结论对热水器的设计、使用效率与寿命具有意义。在水质硬度较高的地区，开水壶中容易产生锅垢的部分原因也在于此。

3.3 水溶液中离子和分子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions and molecules in solution)

3.3.1 离子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions)

当水中离子浓度较高时，由于离子间的静电作用，使离子的行为受到束缚，即离子活度要小于离子浓度，小于的程度可以用活度系数 (activity coefficient) 来表达。

$$\{i\} = \gamma_i [i] \quad (3-11)$$

式中 $\{i\}$ —— i 离子的活度；

$[i]$ —— i 离子的浓度；

γ_i —— i 离子的活度系数。

在稀溶液中活度系数 γ 等于 1，或近似等于 1，故在化学平衡式中可用浓度代替活度。

活度系数的大小与离子强度有关，离子强度的概念由 G. N. Lewis 和 M. Randall 于 1921 年提出，定义如下：

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (c_i Z_i^2) \quad (3-12)$$

式中 μ ——离子强度 (ionic strength)；

c_i —— i 离子的浓度 (concentration of ionic species i)；

Z_i —— i 离子所带电荷数 (charge of ionic species i)。

例 3-3 测得某天然淡水中

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad [\text{HCO}_3^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Na}^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad [\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

求该天然水的离子强度。

解：由公式 (3-12)

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum_i (c_i Z_i^2) \\ &= \frac{1}{2} \{ [\text{Ca}^{2+}] (2)^2 + [\text{Mg}^{2+}] (2)^2 + [\text{Na}^+] (1)^2 + [\text{HCO}_3^-] (-1)^2 + \\ &\quad [\text{SO}_4^{2-}] (-2)^2 + [\text{Cl}^-] (-1)^2 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} (1 \times 10^{-3} \times 2^2 + 1 \times 10^{-4} \times 2^2 + 1 \times 10^{-4} \times 1^2 + 2 \times 10^{-3} \times 1^2 + \\
&\quad 1 \times 10^{-4} \times 2^2 + 1 \times 10^{-4} \times 1^2) \\
&= 7 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})
\end{aligned}$$

例 3-4 测得某海水 $[\text{K}^+] = 0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 0.56 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{Na}^+] = 0.48 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.028 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.054 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0.0024 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.00027 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

计算该海水的离子强度。

解:

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{1}{2} \sum_i (c_i Z_i^2) \\
&= \frac{1}{2} \{ [\text{K}^+] (1)^2 + [\text{Na}^+] (1)^2 + [\text{Mg}^{2+}] (2)^2 + [\text{Ca}^{2+}] (2)^2 + [\text{Cl}^-] \\
&\quad (-1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] (-2)^2 + [\text{HCO}_3^-] (-1)^2 + [\text{CO}_3^{2-}] (-2)^2 \} \\
&= \frac{1}{2} \{ 0.010 \times 1^2 + 0.48 \times 1^2 + 0.054 \times 2^2 + 0.010 \times 2^2 + 0.56 \times 1^2 + \\
&\quad 0.028 \times 2^2 + 0.0024 \times 1^2 + 0.00027 \times 2^2 \} \\
&= 0.71 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})
\end{aligned}$$

在水化学中, 水中成分常常比较复杂, 要搞清楚水中的成分并测定其浓度是一件较繁杂的事。

下面介绍两种较简便的经验方法求得离子强度。

3.3.1.1 通过测定电导率求离子强度

由于水中的离子强度与电导率有关, 通过研究它们之间的相关性, C. J. Lind (1970), 经过对 13 种组成不同的水的研究, 提出

$$\mu = 1.6 \times 10^{-5} \times \text{EC} (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (3-13)$$

式中, EC 为电导率 (electric conductivity, EC), 电导率亦称比电导 (specific conductivity)。

L. L. Russell (1976) 研究了各种地表水和地下水后, 得离子强度与电导率的关系图, 如图 3-4 所示。

因此, 我们可以在一定范围内根据电导率求得离子强度, 而水的电导率测定是一件很容易的事。

例 3-5 测得美国 Sacramento 河水的电导率 $\text{EC} = 450 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 求该河水的离子强度。

解: ① 根据经验公式

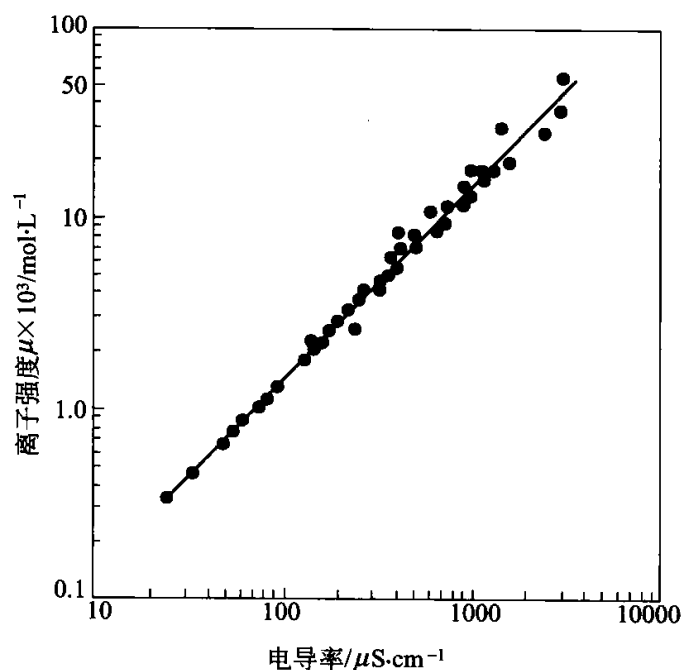


图 3-4 离子强度与电导率的关系图

$$\begin{aligned}\mu &= 1.6 \times 10^{-5} \times \text{EC} \\ &= 1.6 \times 10^{-5} \times 450 = 0.0072 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

② EC 从图 3-4 中查得，当 $\text{EC} = 450 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时， $\mu = 0.007 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 两者得到一致的结果。

3.3.1.2 通过测定总溶解固体 (total dissolved solids, TDS) 求离子强度

水中的离子主要来自于溶解于水的无机盐，因此总溶解固体的含量可大致反映水中的离子浓度，与离子强度有一定的相关性。W. F. Langelier (1936) 经过对若干种水的研究，提出

$$\mu = 2.5 \times 10^{-5} \times \text{TDS (mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad (3-14)$$

该式适用于 $\text{TDS} < 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样。测定 TDS 的方法是将水样过滤后蒸发至干，称重求得。

例 3-6 测得世界著名的尼亚加拉瀑布 (Niagara Falls) 河水的 TDS 为 $165 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求该河水的离子强度。

解：根据经验公式

$$\begin{aligned}\mu &= 2.5 \times 10^{-5} \times \text{TDS} \\ &= 2.5 \times 10^{-5} \times 165 \\ &= 0.0041 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

天然水的 TDS 值一般在 $50 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，干净天然水的离子强度范围为 $0.001 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。海水的 TDS 约为 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其中主要是 NaCl。饮用水

的 TDS 最好能小于 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，上限是 $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

那么离子强度与活度系数到底有怎样的关系呢？德拜-休格尔（Debye-Hückel）理论详细阐述了它们的关系。这一理论同时考虑了离子的静电作用和离子的热运动。

德拜-休格尔极限公式(Debye-Hückel limiting law) 为：
当 $\mu < 5 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $-\lg\gamma_i = 0.5Z_i^2\mu^{1/2}$ (3-15)

式中 γ_i —— i 离子的活度系数；
 Z_i —— i 离子所带电荷数；
 μ ——水的离子强度。

扩展的德拜-休格尔公式(extended Debye-Hückel equation) 为：

当 $\mu < 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $-\lg\gamma_i = \frac{AZ_i^2\mu^{1/2}}{1+Ba_i\mu^{1/2}}$ (3-16)

式中， A 、 B 为与溶剂介电常数 ϵ 有关的常数，对于水，在 25°C 时， $A=0.5$ ， $B=3.3$ ； a_i 为水合离子平均直径（nm），对于一价离子来说（ H^+ 除外），为 $0.3\sim 0.4\text{nm}$ （参见表 3-4）。因此对于水溶液中一价离子来说，有如下近似式

$$-\lg\gamma_i = \frac{0.5Z_i^2\mu^{1/2}}{1+\mu^{1/2}} \tag{3-17}$$

公式(3-17) 也称为德拜-休格尔理论的 Güntelberg 近似公式(the Güntelberg approximation of the Debye-Hückel theory)。除了一价离子外，该公式也常用来近似地计算高价离子的活度系数。

表 3-2 不同温度时的 A 、 B 值

温度/ $^\circ\text{C}$	A	B
0	0.488	3.24
15	0.50	3.26
25	0.509	3.28

为了适用于更高离子强度，还有其他更复杂的公式，但对于 $\mu > 0.5 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，尚无满意的公式。表 3-3 归纳了活度系数的计算公式及其适用范围。表 3-3 中 $A=1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ ； $B=50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$ ； ϵ 为介电常数； T 为热力学温度； a 为离子平均直径，nm。

以水为溶剂在不同温度时的 A 、 B 值见表 3-2，水中常见离子平均直径 a 值见表 3-4。

对于离子强度更高的活度系数可采用实测值，表 3-5 是海水中主要离子的活度系数实测值。

根据扩展的德拜-休格尔公式和 Güntelberg 近似公式得到的离子强度与活度

表 3-3 活度系数的计算公式及其适用范围

公式名称	公 式	适用范围/mol·L ⁻¹
1. Debye-Hückel 极限公式 ✓	$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \mu^{1/2}$	$\mu < 5 \times 10^{-3}$
2. 扩展的 Debye-Hückel 公式	$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \frac{\mu^{1/2}}{1 + Ba\mu^{1/2}}$	$\mu < 0.1$
3. Güntelberg 近似公式	$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}$	$\mu < 0.1$
4. Davies 公式	$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \left[\frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - 0.3\mu \right]$	$\mu < 0.5$

表 3-4 水中常见离子的平均直径

离 子	a/nm	离 子	a/nm
H ⁺	0.9	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	0.4
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0.9	SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0.4
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0.8	PO ₄ ³⁻	0.4
Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺	0.6	K ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , OH ⁻ , Cl ⁻	0.3
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻	0.5	ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , HS ⁻	0.3

表 3-5 海水中主要离子的活度系数 ($\mu = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

离子	γ_i	离子	γ_i	离子	γ_i
H ⁺	0.75	Ca ²⁺	0.21	SO ₄ ²⁻	0.11
Na ⁺	0.68	K ⁺	0.64	HCO ₃ ⁻	0.55
Mg ²⁺	0.23	Cl ⁻	0.68	CO ₃ ²⁻	0.02

系数的关系曲线，如图 3-5 所示。如果知道了水的离子强度，则很容易从图 3-5 中查得离子的活度系数。

3.3.2 分子的非理想行为 (Nonideal behavior of molecules)

对于水中分子的非理想行为的研究没有像离子的非理想行为那样透彻。有经验公式

$$\lg \gamma = k_s \mu \tag{3-18}$$

式中 γ ——活度系数；

μ ——离子强度；

k_s ——常数，称为盐析系数 (salting-out coefficient)。

盐析系数 k_s 必须由实验测得，一般 k_s 约在 0.01~0.15，当离子强度 $\mu < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\gamma \approx 1$ 。

淡水的离子强度一般均小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故可不考虑离子强度对分子行为的影响，即淡水中分子的活度与浓度基本没有差别。

例 3-7 已知 25℃ 时，氧的亨利定律常数 $K_H = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ，氧在干燥空气中的体积分数为 0.21，25℃ 时水蒸气分压为 23.8mmHg

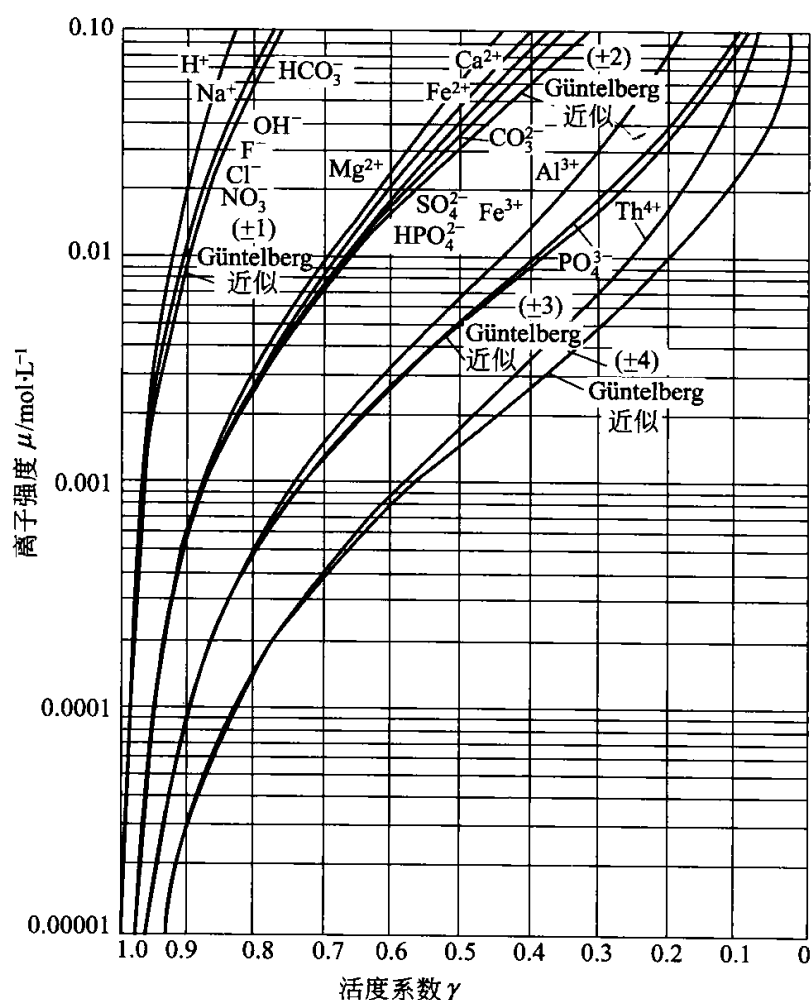


图 3-5 水中常见离子的活度系数与离子强度之间的函数关系

(1mmHg=133.322Pa)，氧的盐析系数 $k_s=0.132$ ，计算 25℃，1 大气压时淡水与海水中溶解氧的活度和浓度。

解：根据亨利定律，氧在水中的溶解氧活度 $\{O_2(aq)\}$ 与氧在空气中氧的分压 p_{O_2} 成正比，比例系数 K_H 即亨利定律常数，如下式

$$\{O_2(aq)\} = K_H p_{O_2}$$

$$p_{O_2} = 1 \times (760 - 23.8) \times 0.21 = 0.203 \text{ (atm)}$$

$$\{O_2(aq)\} = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 0.203 \text{ atm}$$

$$= 2.62 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 2.62 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 32 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

淡水 $\mu < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\gamma = 1$ ， $[O_2(aq)] = \{O_2(aq)\} = 8.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

海水 $\mu = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\lg \gamma = k_s \mu = 0.132 \times 0.7 = 0.0924$

$$\gamma = 1.24$$

$$\{O_2(aq)\} = \gamma([O_2(aq)])$$

$$[O_2(aq)] = \frac{8.4}{1.24} = 6.77 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

因此在 25°C, 1atm 时, 根据亨利定律, 水中 (不管淡水还是海水) 的溶解氧活度都为 $8.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 淡水溶解氧浓度与活度一样为 $8.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而海水溶解氧浓度为 $6.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从上例中可以看出, 在同样温度气压条件下, 海水中的溶解氧浓度要较淡水中的溶解氧浓度低。

这种如溶解氧这样的分子态物质的溶解度随着盐浓度增高而降低的现象称为“盐析效应” (salting-out effect)。

这是因为盐溶液中, 有相当一部分水与盐形成水合离子, 分子态物质由于电子运动状态的差异较难溶解于这部分水中, 因此从总体上讲溶解度下降。

顺便提一下, 测定溶解氧的方法主要有 Winkler 碘量法和膜电极法。碘量法的原理是利用硫酸锰在碱性条件下与溶解于水中的氧生成亚锰酸盐将氧固定起来, 然后加硫酸和碘化钾, 经氧化还原反应析出碘, 最后用标准硫代硫酸钠滴定碘, 测得溶解氧浓度。而膜电极法的原理是电化学响应, 根据能斯特方程测得的是溶解氧活度, 因此在膜电极溶解氧测定仪上有盐度校正, 经校正以后可得到溶解氧浓度。

3.4 化学平衡计算 (Chemical equilibrium calculation)

水化学十分关心水中的成分及其浓度, 通常可利用分析化学的笨办法逐一分析检出, 但常常我们可以更聪明一些, 利用计算的方法求得。随着计算机科学的发展, 计算方法将越来越多地发挥作用。水化学中存在着各种平衡, 包括酸碱平衡、沉淀平衡、络合平衡、氧化还原平衡、吸附平衡等, 我们可以利用这些平衡关系, 计算水中各组分的浓度。具体的计算方法和实例在以下各章中都会详细涉及, 这里总地提一下一般的求解方法 (general approach)。一般来说, 要计算水中多少种组分的浓度, 就需要列出多少个方程, 通过解联立方程组可求出各组分浓度。除了化学平衡关系外, 以下两种平衡关系也常可利用。

(1) 质量平衡 (mass balance) 对于一个均匀的封闭体系, 包含 A 的各物种的浓度之和不变, 即总浓度不变, 有

$$c_{T,A} = c_{1,A} + c_{2,A} + \cdots + c_{n,A}$$

式中

$c_{T,A}$ —— 包含 A 物种的总浓度;

$c_{1,A}, c_{2,A}, \dots, c_{n,A}$ ——包含 A 的各物种浓度。

例如，将乙酸溶入水中，乙酸有一部分会电离成乙酸根，根据 pH 值的不同，它的电离程度不同，但不管它如何电离，总有如下关系式

$$c_{T,Ac} = [HAc] + [Ac^-]$$

又如，将 Cl_2 通入水中，可能形成 $Cl_2(aq)$ 、 $HClO$ 、 ClO^- 和 Cl^- ，则有

$$c_{T,Cl} = 2[Cl_2(aq)] + [HClO] + [ClO^-] + [Cl^-]$$

注意，这里 $Cl_2(aq)$ 包含两个氯原子，因此它对含氯物种总浓度的贡献要乘以系数 2。

(2) 电荷平衡 (charge balance) 电荷平衡式也称电中性方程 (electroneutrality equation)。

电荷平衡的基础是所有的溶液都必须是电中性的，一种溶液不可能只有带正电荷的物种或只有带负电荷的物种，溶液中正电荷的总数必须等于负电荷的总数。

例如，乙酸溶液中有 HAc 、 Ac^- 、 H^+ 和 OH^- ，有电荷平衡式

$$[H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$$

又如，磷酸溶液中有 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 H^+ 和 OH^- ，有电荷平衡式

$$[H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

注意， HPO_4^{2-} 带 2 个负电荷，它对总电荷数的贡献要将它的浓度乘以系数 2，同样 PO_4^{3-} 要将它的浓度乘以系数 3。因此，在某离子的浓度前要乘以的系数即为该离子所带的电荷数。

电荷平衡原理也常被用来检验水质分析结果是否合理。

下面举两个化学平衡计算的实例。

例 3-8 加 0.01mol HAc 于 1 L 水中，求平衡时水中 H^+ 、 OH^- 、 HAc 和 Ac^- 的浓度。假定水温为 25℃，忽略离子强度的影响。

解：有 4 个未知数，需列出 4 个方程式：

$$\text{化学平衡：} HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \quad K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 10^{-4.7}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\text{质量平衡：} c_{T,Ac} = [HAc] + [Ac^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{电荷平衡：} [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$$

解上述方程组，得

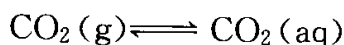
$$[H^+] = [Ac^-] = 4.47 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{pH} = 3.35)$$

$$[\text{OH}^-] = 2.24 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HAc}] = 9.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

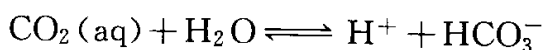
例 3-9 为什么我们把 $\text{pH} < 5.6$ 的雨水才称为酸雨?

解: 因为空气中 CO_2 溶于去离子水中, 达到气液平衡时, 水的 pH 值约为 5.6。计算方法如下: 水中有物种 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 和 OH^- 。找出平衡关系, 列出如下方程式。有 5 个未知数, 需要 5 个方程。
气液平衡 (亨利定律):



$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2}$$

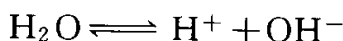
化学平衡:



$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = K_{\text{a},1}$$



$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{\text{a},2}$$



$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$$

电荷平衡:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

解联立方程, 得

$$[\text{H}^+]^3 - (K_{\text{w}} + K_{\text{H}}K_{\text{a},1}p_{\text{CO}_2})[\text{H}^+] - 2K_{\text{H}}K_{\text{a},1}K_{\text{a},2}p_{\text{CO}_2} = 0$$

已知在 25°C 时, $K_{\text{w}} = 10^{-14}$

$$K_{\text{H}} = 3.36 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$K_{\text{a},1} = 10^{-6.3}$$

$$K_{\text{a},2} = 10^{-10.3}$$

CO_2 占空气的体积分数以 0.0330% 计, 在 1 大气压下有

$$p_{\text{CO}_2} = 101.3 \text{ kPa} \times 0.0330\% = 33.4 \text{ Pa}$$

将这些数据代入上式, 解得

$$[\text{H}^+] = 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.6$$

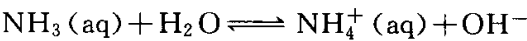
因此在 25℃，1 大气压下由于空气中 CO₂ 的溶入可使水的 pH 值达 5.6，这一因素是自然的，并非污染物引起，故通常把 pH<5.6 的雨水称为酸雨。温度对化学平衡常数有一些影响，气压的波动对 CO₂ 的分压也略有影响，但这些影响都不大。

对于天然水和较复杂的水体，可列出很长一系列的方程式，利用计算机，解这样的方程组当然也决非难事。

在这一总的求解方程基础上又发展了各种图解方法，这在以后各章会陆续接触到。

习 题

1. 写出下列术语的基本内容及其在水化学中的意义：
 - (1) 德拜-休格尔理论 (Debye-Hückel theory)；
 - (2) 范德荷夫方程 (Van't Hoff equation)；
 - (3) 亨利定律 (Herry's Law)
2. 利用热力学数据计算 CaF₂ 在 25℃ 时的溶度积。
3. 氨 (NH₃) 是一种碱。按照下列反应式，它会很容易地接受质子



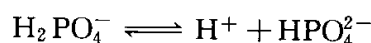
- (1) 计算 25℃ 时该反应的平衡常数 K；
- (2) 如果在某个时候，pH=9.0，[NH₃]=10⁻⁵ mol·L⁻¹ 和 [NH₄⁺]=10⁻⁶ mol·L⁻¹，试问该反应是处于平衡状态吗？如果不是，反应朝哪个方向进行？
4. 计算在 25℃ 时，含 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液在下列两种情况下，CaF₂ 的溶解度：(1) 考虑离子强度效应；(2) 不考虑离子强度效应。
5. 已知 25℃ 时 CaCO₃ 的 K_{sp} = 8.9 × 10⁻⁹，求 (1) 饱和 CaCO₃ 溶液中 Ca²⁺ 的浓度；(2) 在含 25 g·L⁻¹ Na₂CO₃ 的饱和 CaCO₃ 溶液中 Ca²⁺ 的浓度 (不考虑离子强度效应)。
6. 根据反应热效应估计温度变化对以下三种固体物质：碳酸钙 (CaCO₃)、碳酸镉 (CdCO₃) 和硒酸钡 (BaSeO₄) 的溶解度有何影响。
7. 某雨水水样的组成如下，试计算其离子强度。

离子	浓度/mg·L ⁻¹	离子	浓度/mg·L ⁻¹
Na ⁺	0.15	NH ₄ ⁺	0.32
K ⁺	0.09	SO ₄ ²⁻	4.96
Ca ²⁺	0.83	NO ₃ ⁻	2.88
Mg ²⁺	0.08	Cl ⁻	0.47

8. 使用扩展的 Debye-Hückel 方程计算有机离子 CCl₃COO⁻ 和 (COO)₂²⁻ 在离子强度 μ=0.05 mol·L⁻¹ 时的活度系数分别为多少？已知两个离子的平均半径 a 值分别为 0.50 和 0.45。
9. 将下列数量的盐类加入一定体积的水中，配制成 1L 溶液：1 × 10⁻² mol 的 NaCl；2 × 10⁻² mol 的 CaCl₂；2 × 10⁻² mol 的 BaCl₂。

(1) 问此溶液的离子强度是多少?

(2) 往该溶液中加入少量的磷酸盐, 忽略其离子强度的改变。已知下列反应的 $K=10^{-7.2}$

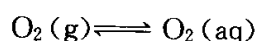


请用 Debye-Hückel 定律的 Güntelberg 近似公式计算^cK 值

$$\left({}^cK = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$$

(3) 如果在该溶液中有一个非电解质, 其活度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度为 $9.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试计算盐析系数 K_s 。

10. 下列反应



在 25°C 时的平衡常数 K (即亨利定律常数 K_H) 为 $1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, $\Delta H^\ominus = -3.9 \text{ kcal}$ 。

(1) 试计算反应物和生成物的生成自由能和生成焓, 并与表 3-1 所列数值进行比较。

(2) 计算 50°C 时的平衡常数。

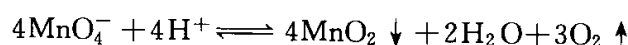
(3) 已知水的蒸气压如下:

温度/ $^\circ\text{C}$	蒸气压/mmHg
25	25.8
50	92.5
100	760

并已知干空气 O_2 占 21% (按体积计), 试计算 1 大气压下, 在 25°C 、 50°C 和 100°C 水中 O_2 的平衡浓度。

(4) 假定 25°C 时溶液中发现有 $9.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 O_2 , 试问该反应是否处于平衡状态, 为什么?

11. 在与大气平衡的高锰酸盐 (MnO_4^-) 溶液中, 按下列反应分解



此反应的平衡常数为 10^{68} 。

(1) 如果 $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$ 。问这个反应是处于平衡状态还是朝右或朝左进行?

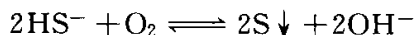
(2) 如果在 (1) 条件下反应并不平衡, 试计算反应平衡时的 pH 值 ($[\text{MnO}_4^-] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

12. 将 10^{-2} mol NaAc 加入到 1 L 蒸馏水中配成溶液: (1) 写出质量平衡式; (2) 写出化学平衡式; (3) 写出电荷平衡式。

13. 加入 $2 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_4$ 至 1L 水中, 试列出平衡时的: (1) 质量平衡式; (2) 电荷平衡式。

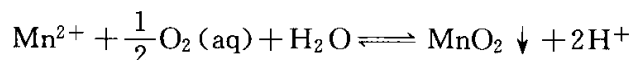
14. 有 $\text{pH}=9.41$ 、 $T=25^\circ\text{C}$, 且含 $[\text{HS}^-] = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液, 问此溶液在

敞开于大气的条件下是否达到平衡状态？已知水溶液中的平衡反应为



HS^- 和 OH^- 的标准生成自由能 $\Delta \bar{G}_f^\ominus$ 值分别为 $12.04\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $158.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

15. 在水溶液中二价锰与 O_2 的反应如下：



Delfino 和 Lee 发现，某湖水水样缺氧， $\text{pH}=8.5$ ，原含有 $0.6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 。将该水样曝气，让它与大气中的 O_2 饱和 10 天之后， Mn^{2+} 浓度为 $0.4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(1) 假定曝气期间 pH 值保持不变，问在 10 天测定后，沉淀还将继续形成吗？

(2) 平衡时， Mn^{2+} 的浓度应该是多少？

16. 在 25°C 时，将 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 NaHCO_3 和 HCl 的水溶液同时混合，使 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 HCO_3^- 和 H^+ 的起始浓度都为 $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，试问：下列反应朝哪个方向进行？

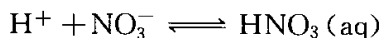


17. 为了降低石灰焦化水厂的费用，运转人员决定按下列反应重新煅烧碳酸钙沉泥



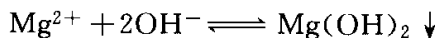
在煅烧前，将沉泥储存在一个敞开于大气的容器中。已知 $p_{\text{CO}_2}=10^{-3.5}\text{atm}$ ，试问根据所给的反应，是否会有 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解？

18. 假设水溶液中的下列反应



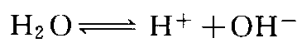
处于平衡状态，试问当 $\text{pH}=1$ 时，有百分之多少的 c_{T,NO_3} （此处 $c_{\text{T},\text{NO}_3}=[\text{NO}_3^-]+[\text{HNO}_3]$ ）是以 HNO_3 形式存在（计算时，使用标准自由能表并假定所有的活度系数值均为 1.0）？

19. 根据下列反应， $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ 将沉淀出来



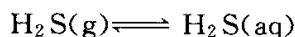
问当 $\text{pH}=10.0$ 时，平衡状态下有多少 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mg^{2+} （忽略离子强度的影响）。

20. (1) 求下列反应在 25°C 和 40°C 时的平衡常数



(2) 此反应是放热反应还是吸热反应？

21. (1) 试计算下列反应中 H_2S 的亨利定律常数 K_{H} （注：该反应的 $K_{\text{H}}=K$ ）



(2) 如果某溶液总可溶性硫化物的浓度 $c_{\text{T},\text{S}}=[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]+[\text{HS}^-]+[\text{S}^{2-}]$ 为 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=8.5$ ，求气液相平衡时溶液上方 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的分压。（ H_2S 的 $K_{\text{a},1}=10^{-7}$ ， $K_{\text{a},2}=10^{-14}$ ，此处 $K_{\text{a},1}$ 是 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})\rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ 的平衡常数； $K_{\text{a},2}$ 是 $\text{HS}^-\rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ 的平衡常数）

22. 锶 (Sr^{2+}) 是一种重金属。当水中出现锶时，常常会引起人们的关注。要确定 Sr^{2+}

是否有可能以硫酸盐沉淀出来，就必须做一些初步的计算。今有一水样，水中原有 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ 和 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ，并已知 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 7.8$ 。

(1) 如果每升溶液中加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 Na_2SO_4 ，试问有多少 Sr^{2+} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 将会沉淀？

(2) 沉淀以后还剩余多少 SO_4^{2-} 和 Sr^{2+} ？

(3) 假如 (2) 中计算的剩余值是满意的话，那么为了确定这种处理工艺的可行性，试验应该研究些什么因素？

第 4 章 酸碱化学

(Acid-Base Chemistry)

天然水中的酸碱化学现象无处不在，例如水中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等离子对天然水起到了缓冲作用。水把矿物质溶解出来，常使水呈碱性；酸雨使缓冲能力较弱的水体呈酸性。水中金属离子的含量在很大程度上受水的酸碱性控制，在酸性条件下，金属离子易于溶解，而在碱性条件下金属离子容易以金属氢氧化物或氧化物沉淀，但如果 pH 值太高，一些沉淀又会溶解而以配合物的形式存在。在酸性条件下的 HCN 、 H_2S 对鱼类的毒性比在碱性条件下的 CN^- 、 S^{2-} 大，而 NH_4^+ 则比 NH_3 的毒性小。

工业废水对环境水体的污染更扰乱了水中的酸碱平衡，直接影响水生生物的生长和人的身体健康。例如，江西省有人在洁净的溪水旁开了一家清洗医用瓶子的乡镇工厂，由于清洗过程中使用硫酸等化学药品，结果使溪水中的鱼绝迹，使沿河居民引起皮肤过敏。因此工业废水必须经过处理合格后才可排放。pH 值在 6.5~9.0 的范围内，并且波动不超过正常季节最大或最小值的 0.5，才不会对淡水水生生物造成危害；灌溉水 pH 值应在 4.5~9.0 之间才不会对作物造成危害。

在水处理中，也要注意水中的酸碱性质，例如保持一定的碱度可使加铝盐絮凝剂的处理效率提高。

本章将在明确酸碱化学的一些基本概念的基础上讨论酸碱系统中的化学平衡计算，介绍表示不同 pH 值各组分浓度分布的 $\text{pc} \sim \text{pH}$ 图、 $\alpha \sim \text{pH}$ 图及其应用，并特别对天然水中普遍存在的碳酸盐缓冲系统作较详细的讨论。

4.1 酸碱化学基础 (The basis of acid-base chemistry)

根据布朗斯特德-劳莱 (Brönsted-Lowry) 的酸碱质子理论，有如下对酸和碱的定义：

酸是能给出 (donate) 氢离子 H^+ (或称为质子) 的物质；碱是能接受 (accept) 质子的物质。

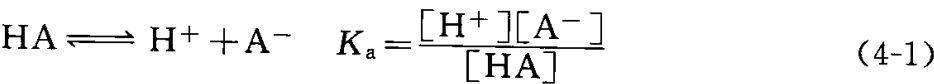
对于下面的酸碱反应，看哪些物质为酸、哪些物质为碱。



正反应过程中，HA 给出质子， B^- 接受质子，生成 HB 和 A^- ，逆反应过程中，HB 给出质子， A^- 接受质子，生成 HA 和 B^- ，故该系统中 HA、HB 均为

酸， B^- 、 A^- 均为碱。

对于 $HA-A^-$ 或 $HB-B^-$ 这样的酸碱对有一个专门名称，称为共轭酸碱对 (acid-conjugate base pair)，常见的共轭酸碱对见表 4-1。作为酸 HA ，要给出质子，有如下电离反应：



K_a 称为酸平衡常数。作为碱 A^- 要接受质子有如下水解反应：

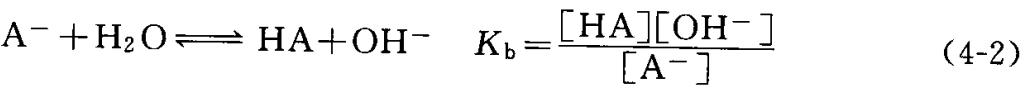


表 4-1 常见的酸碱和相关的平衡常数一览

酸	$-\lg K_a = pK_a$	共轭碱	$-\lg K_b = pK_b$
HClO ₄	-7	ClO ₄ ⁻	21
HCl	约-3	Cl ⁻	17
H ₂ SO ₄	约-3	HSO ₄ ⁻	17
HNO ₃	0	NO ₃ ⁻	14
H ₃ O ⁺	0	H ₂ O	14
HIO ₃	0.8	IO ₃ ⁻	13.2
HSO ₄ ⁻	2	SO ₄ ²⁻	12
H ₃ PO ₄	2.1	H ₂ PO ₄ ⁻	11.9
Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	2.2	Fe(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	11.8
HF	3.2	F ⁻	10.8
HNO ₂	4.5	NO ₂ ⁻	9.5
CH ₃ COOH	4.7	CH ₃ COO ⁻	9.3
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	4.9	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	9.1
H ₂ CO ₃ *	6.3	HCO ₃ ⁻	7.7
H ₂ S	7.1	HS ⁻	6.9
H ₂ PO ₄ ⁻	7.2	HPO ₄ ²⁻	6.8
HOCl	7.5	OCl ⁻	6.5
HCN	9.3	CN ⁻	4.7
H ₃ BO ₃	9.3	B(OH) ₄ ⁻	4.7
NH ₄ ⁺	9.3	NH ₃	4.7
H ₄ SiO ₄	9.5	H ₃ SiO ₄ ⁻	4.5
C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	4.1
HCO ₃ ⁻	10.3	CO ₃ ²⁻	3.7
HPO ₄ ²⁻	12.3	PO ₄ ³⁻	1.7
H ₃ SiO ₄ ⁻	12.6	H ₂ SiO ₄ ²⁻	1.4
HS ⁻	14	S ²⁻	0
H ₂ O	14	OH ⁻	0
NH ₃	约 23	NH ₂ ⁻	-9
OH ⁻	约 24	O ²⁻	-10

K_b 称为碱平衡常数。

注：文中如无特别说明，均忽略离子强度的影响，以浓度代替活度。

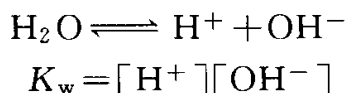
从表 4-1 中可看出对于每一组共轭酸碱对都有如下规律

$$K_a K_b = K_w \quad (4-3)$$

这是因为

$$K_a K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w$$

K_w 称为水的离子积 (ion product)，25℃时 $K_w = 10^{-14}$ 可以从标准生成自由能推得：



根据公式(3-2)

$$\Delta G^\ominus = (\Delta \bar{G}_{H^+}^\ominus + \Delta \bar{G}_{OH^-}^\ominus) - \Delta \bar{G}_{H_2O}^\ominus$$

查表 3-1 得 $\Delta G^\ominus = (0 - 37.60) + 56.69 = 19.09 \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$

根据公式(3-6)

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -RT \ln K \\ \ln K &= -\frac{\Delta G^\ominus}{RT} = -\frac{19.09}{1.987 \times 10^{-3} \times 298} \end{aligned}$$

故

$$K = 1.0 \times 10^{-14}$$

pH 的定义为氢离子活度的负对数，在忽略离子强度影响时即

$$pH = -\lg[H^+]$$

p 是表示负对数的一个符号。

对下式作变换

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

两边取负对数

$$-\lg K_w = -\lg[H^+] - \lg[OH^-]$$

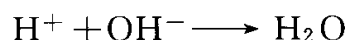
即

$$pK_w = pH + pOH$$

因此 25℃时纯水中 pH 与 pOH 之和总是等于 14。

K_w 是温度的函数，同上，可以推导出 50℃时 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.83 \times 10^{-13}$ 。

水溶液中的酸碱反应速率一般都非常快，氢离子与氢氧根离子反应生成水的反应是水溶液中已知的最快反应。



该反应是基元反应，反应速率为

$$r = k[H^+][OH^-]$$

25℃时该反应速率常数 $k = 1.4 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

4.2 平衡计算 (Equilibrium calculation)

根据化学平衡方程式利用酸平衡常数或碱平衡常数可写出水中组分活度的关系式。在酸碱化学中还有一个特殊的关系式，那就是质子转移关系式，又称为质子平衡式或质子条件式(proton condition)。

4.2.1 质子转移关系式 (Proton condition)

当酸或碱进入水中后便有质子转移，达到平衡时，质子得失应该是平衡的，用通俗的话说就是质子是收支平衡的。可用下式表达

$$\sum_i (m[\text{PG}]) = \sum_i (n[\text{PL}])$$

式中 m ——得到质子数；

n ——失去质子数；

$[\text{PG}]$ ——得到质子的物种 (proton gain)；

$[\text{PL}]$ ——失去质子的物种 (proton lost)。

例 4-1 将弱酸 HA 加入水中，写出质子转移关系式。

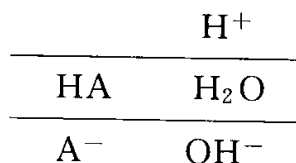
解：当质子发生转移时，得到质子的物种有 H_3O^+ ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$)，即 H^+ ，失去质子的物种有 A^- ($\text{HA} - \text{H}^+$)、 OH^- ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$)

因此有质子转移关系式：

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

为了方便地列出质子转移关系式，把上例中的 HA 和 H_2O 作为质子参比水平 (proton reference level, PRL)，它们是初始状态的倾向于失去或得到质子的物种。把参比水平的物种写在中间，在它们之上是得到质子的物种，在它们之下是失去质子的物种，这样可以一目了然。

上例的情况可写成

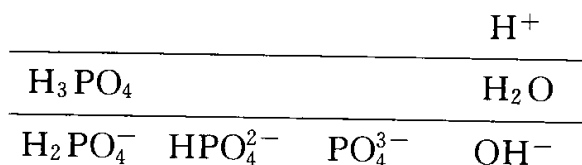


因此

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

例 4-2 将 H_3PO_4 加入水中，写出质子转移关系式

解：

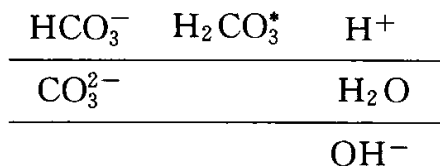


$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

因为 HPO_4^{2-} 是 H_3PO_4 失去 2 个质子后的产物 ($n=2$)，因此它的浓度前要乘以系数 2； PO_4^{3-} 是 H_3PO_4 失去 3 个质子后的产物，因此它的浓度前要乘以系数 3 ($n=3$)。

例 4-3 将 Na_2CO_3 加入水中，写出质子转移关系式。

解：



$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

从上面几个例子可以看到，前两例质子转移关系式与电荷平衡式正好相同，第三例虽不同，但也可从电荷平衡式与质量平衡式求得

$$c_{\text{T},\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

$$c_{\text{T},\text{Na}} = [\text{Na}^+] = 2c_{\text{T},\text{CO}_3} \quad (2)$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

将式①×2—式③，然后以式②代入便可得到上述质子转移关系式。因此在平衡计算列方程式时，对质子转移关系式和电荷平衡关系式一般只选其中之一。

4.2.2 酸碱平衡计算实例 (Examples of acid-base equilibrium calculation)

通过列出质子平衡式或电荷平衡式以及质量平衡式，水的离子积和酸碱化学平衡式，便可计算酸碱平衡体系中各组分的浓度。

例 4-4 有硫酸进入某水体，使该水体成为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液。求平衡时溶液的 pH 值以及各组分的浓度。假定该水体缓冲能力很小，忽略不计。

解：水中可能有 5 种组分： H^+ 、 OH^- 、 H_2SO_4 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} ，需要列出 5 个方程式：

$$\text{质量平衡式} \quad c_{\text{T}} = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \quad (1)$$

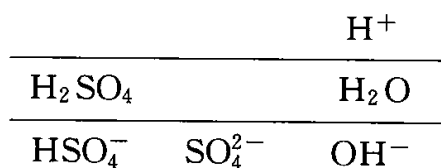
$$\text{水的离子积} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

化学平衡式 (K_a 值由表 4-1 中查得)

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \quad \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 10^3 \quad (3)$$

$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-2} \quad (4)$$

质子平衡式



$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (5)$$

根据上述联立方程组可求解各组分浓度。

解得

$$[H^+] = 1.84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2.74$$

$$[HSO_4^-] = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 5.42 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}] = 8.44 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2SO_4] = 2.87 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 4-5 NaOCl 是常用的漂白剂和杀菌剂。若配制的 NaOCl 水溶液浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，问水溶液中的 pH 值以及各组分的浓度。

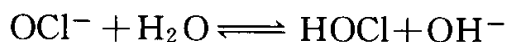
解：水溶液中有 5 种组分：



需列出 5 个方程

$$c_{T,Na} = [Na^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1)$$

$$c_{T,OCl} = [HOCl] + [OCl^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2)$$



$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]} = 10^{-6.5} \quad (3)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (4)$$



$$[HOCl] + [H^+] = [OH^-]$$

除了直接解联立方程组的办法外，也可以利用我们掌握的化学知识做一些假设，使解题简化。

因为 OCl^- 是碱，假设

$$[OCl^-] \gg [HOCl]$$

则式②为

$$[OCl^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

再假设

$$[OH^-] \gg [H^+]$$

则式⑤为

$$[HOCl] = [OH^-]$$

代入式③

$$\frac{[\text{HOCl}]^2}{10^{-3}} = 10^{-6.5}$$

$$[\text{HOCl}] = 10^{-4.75} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

同样 $[\text{OH}^-] = 10^{-4.75} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

故 $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4.75}} = 10^{-9.25} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

$$\text{pH} = 9.25$$

所作的两个假设是否成立，需要验证：

把结果代入式②

$$[\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] = 10^{-3}$$

$$1.78 \times 10^{-5} + 10^{-3} = 10^{-3}$$

误差为 1.78%，一般认为误差小于 5% 可允许假设成立，因此第一个假设成立。再把结果代入式⑤

$$[\text{HOCl}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$10^{-4.75} + 10^{-9.25} = 10^{-4.75}$$

上式成立，故第二个假设也成立。

人们注意到，HOCl 和 OCl⁻ 的杀菌效力是不同的，对某些细菌来说，HOCl 的杀菌效力是 OCl⁻ 的 80~100 倍，在本例题的状况下 pH=9.25，杀菌剂几乎都以 OCl⁻ 形式存在，在许多情况下，人们希望有较高的 HOCl 浓度，这可以通过调节 pH 值提高 [HOCl] 与 [OCl⁻] 之比，从而提高杀菌效力。

还需要指出的是，温度和离子强度的影响对化学平衡常数会有一些影响。在写化学平衡方程式时我们取的平衡常数是通过查表得到的，是 25℃ 时的值。严格地说，当温度不是 25℃，要根据 Van't Hoff 公式加以修正。离子强度的影响也可以通过活度系数进行修正，但一般来说，对于一价离子，如上面例子所涉及的，离子强度在 10⁻³ 数量级时，其影响可忽略。

4.3 pc~pH 图和 α~pH 图 (The pc~pH diagrams and α~pH diagrams)

4.3.1 一元酸-共轭碱体系的 pc~pH 图 (The pc~pH diagrams of monoprotic acid-conjugate base systems)

pc~pH 图是由表示水中各组分浓度随 pH 变化而变化的曲线组成的，利用 pc~pH 图可以直观、简洁、快速地求解平衡时水中各组分的浓度。还是以例 4-5 的条件，作 pc~pH 图。见例 4-6。

例 4-6 10⁻³ mol·L⁻¹ 的 NaOCl 水溶液，作 H⁺、OH⁻、HOCl 和 OCl⁻ 的 pc~pH 图。

解：画 $pc \sim pH$ 图就是找各组分浓度与氢离子浓度的函数关系的过程，让我们从如下方程式中去找。

先看 H^+ 和 OH^- 与 pH 的关系

$$pc_{H^+} = pH \quad (1)$$

$$pc_{OH^-} = 14 - pH \quad (2)$$

再看 $HOCl$ 和 OCl^-

$$c_{T,OCl} = [HOCl] + [OCl^-] \quad (3)$$

$$K_a = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} \quad (4)$$

将式③代入式④

$$K_a = \frac{[H^+](c_{T,OCl} - [HOCl])}{[HOCl]}$$

整理得

$$[HOCl] = \frac{c_{T,OCl}[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (5)$$

式⑤反映了 $[HOCl]$ 和 $[H^+]$ 之间的关系，让我们分析该式：

当 $[H^+] \gg K_a$ ，也即当 $pH < pK_a$ 时，则 $[HOCl] = c_{T,OCl}$ ，即 $pc_{HOCl} = pc_{T,OCl}$ 。本例中 $c_{T,OCl} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故 $pc_{HOCl} = 3$ ，它是一条平行于 pH 轴的直线。

当 $[H^+] \ll K_a$ ，也即当 $pH > pK_a$ 时，则

$$[HOCl] = \frac{c_{T,OCl}}{K_a} [H^+]$$

$$pc_{HOCl} = pc_{T,OCl} - pK_a + pH$$

将 $pc_{T,OCl} = 3$ ， $pK_a = 7.5$ 代入得

$$pc_{HOCl} = -4.5 + pH$$

它是一条斜率为 1 的直线。

当 $[H^+] = K_a$ ，也即 $pH = pK_a$ 时， $[HOCl] = c_{T,OCl}/2$

即 $pc_{HOCl} = pc_{T,OCl} + \lg 2$ ，将 $pc_{T,OCl} = 3$ 代入得

$$pc_{HOCl} = 3.3$$

同样，将式④中 $[HOCl]$ 变换成 $c_{T,OCl} - [OCl^-]$ 得

$$K_a = \frac{[H^+][OCl^-]}{c_{T,OCl} - [OCl^-]}$$

即

$$K_a c_{T,OCl} - K_a [OCl^-] = [H^+][OCl^-]$$

得

$$[OCl^-] = \frac{K_a c_{T,OCl}}{K_a + [H^+]} \quad (6)$$

式⑥反映了 $[OCl^-]$ 与 $[H^+]$ 之间的关系。

当 $[H^+] \gg K_a$ 即 $pH < pK_a$, 则

$$[OCl^-] = \frac{K_a c_{T,OCl}}{[H^+]}$$

即

$$pc_{OCl^-} = pK_a + pc_{T,OCl} - pH$$

将 $pK_a = 7.5$, $pc_{T,OCl} = 3$ 代入得

$$pc_{OCl^-} = 10.5 - pH$$

它是斜率等于 -1 的直线。

当 $[H^+] \ll K_a$ 即 $pH > pK_a$, 则

$$[OCl^-] = c_{T,OCl}$$

即

$$pc_{OCl^-} = pc_{T,OCl}$$

将 $pc_{T,OCl}$ 代入

$$pc_{OCl^-} = 3$$

它为平行于 pH 轴的一条直线。

当 $[H^+] = K_a$, 即 $pH = pK_a$

$$[OCl^-] = c_{T,OCl} / 2$$

即

$$pc_{OCl^-} = pc_{T,OCl} + \lg 2$$

将 $pc_{T,OCl} = 3$ 代入得

$$pc_{OCl^-} = 3.3$$

根据以上计算结果便可画 $HOCl-OCl^-$ ($c_{T,OCl} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $pc \sim pH$ 图, 见图 4-1。

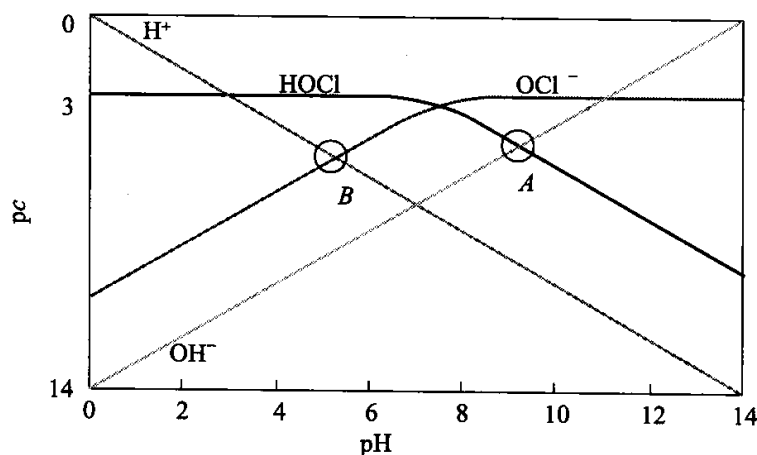


图 4-1 $HOCl-OCl^-$ 水溶液系统的 $pc \sim pH$ 图

如果需要更精确的图, 可在 $pH = pK_a$ 附近再设几个点, 根据式⑤和式⑥, 计算相应的 pc_{HOCl} 和 pc_{OCl^-} 值。

为了作图方便, 把 $pc = pc_T$ 与 $pH = pK_a$ 两条直线的交点称为系统点 (system point)。

因此, 对于一元酸碱共轭体系, 以 $HA-A^-$ 代表, 在系统点左侧, $pc_{HA} =$

$p_{CT,A}$, $p_{CA^-} = p_{CT,A} + pK_a - pH$; 在系统点右侧, $p_{CA^-} = p_{CT,A}$, $p_{CHA} = p_{CT,A} - pK_a + pH$ 。 p_{CHA} 和 p_{CA^-} 随 pH 变化的曲线相交于 $pH = pK_a$, $pc = p_{CT,A} + 0.3$ 这一点。

对于任意 $HA-A^-$ 共轭酸碱系统, 只要知道 $c_{T,A}$, 并查得 pK_a 值, 即可很方便地画出该体系的 $pc \sim pH$ 图。

例 4-7 乙酸与乙酸盐系统, 如 $c_{T,Ac} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试画 $pc \sim pH$ 图。

解: 见图 4-2

① 查得 HAc 的 $pK_a = 4.7$ 。

② 确定系统点为 $pH = 4.7$ 和 $pc = 4$ 的交点。

③ 画 $p_{CH^+} = pH$

$p_{OH^-} = 14 - pH$

如果坐标数值相等, 它们为两条对角线。

④ 画 $p_{CHAc} \sim pH$ 曲线。

自左至右, 在系统点左侧 $p_{CHAc^-} = 4$; 当 $pH = pK_a$ 时, $p_{CHAc} = 4.3$; 然后经该点作平行于 H^+ 这一条对角线的直线。

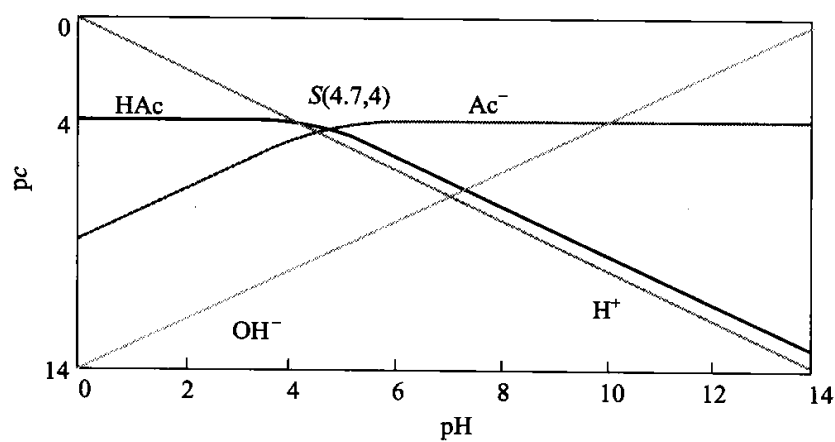


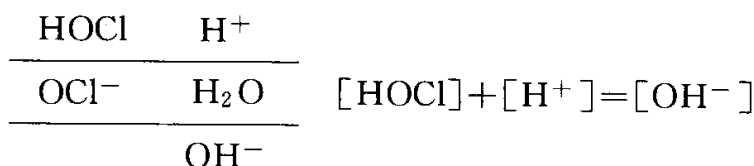
图 4-2 $HAc-Ac^-$ 水溶液系统的 $pc \sim pH$ 图

自右至左, 在系统点右侧 $p_{CAc^-} = 4$; 当 $pH = pK_a$ 时, $p_{CAc^-} = 4.3$; 然后经该点作平行于 OH^- 这一条对角线的直线。

$pc \sim pH$ 图能使系统在不同 pH 值时各组分的浓度变化情况一目了然, 当 pH 处于某值时, 各组分相应的浓度便唾手可得。从图中还能看出溶液达到平衡时的 pH 值。

例 4-8 利用 $pc \sim pH$ 图, 求解 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaOCl$ 水溶液达到平衡时的 pH 值以及水中各组分的浓度。

解: $pc \sim pH$ 图已画好, 见图 4-1。以 OCl^- 和 H_2O 为参比水平, 写出质子平衡式:



对上式两边取负对数

$$p([HOCl] + [H^+]) = p[OH^-]$$

在图中，找到 HOCl 线、H⁺ 线和 OH⁻ 线。

上式左边的 $p([HOCl] + [H^+])$ 值，沿着 HOCl 线和 H⁺ 线上方者自左至右变化，上式右边的 $p[OH^-]$ 值则沿着 OH⁻ 线自右至左变化，两者相交于 A 点，该点满足 $p([HOCl] + [H^+]) = p[OH^-]$ ，这是因为：开始 H⁺ 线在上方， $p_{CH^+} < p_{CHOCl}$ 即 $[H^+] \gg [HOCl]$ ，这时 $p([HOCl] + [H^+]) = p_{CH^+}$ ，H⁺ 线和 HOCl 线相交后，HOCl 线在上方， $p_{CHOCl} < p_{CH^+}$ ，即 $[HOCl] \gg [H^+]$ ，这时 $p([HOCl] + [H^+]) = p_{CHOCl}$ 。因此该点对应的 pH 值便是我们要求的溶液平衡时的 pH 值，从该点对应的各组分的 pc 值便可得到平衡时各组分的浓度。

从图中可量得：pH = 9.25

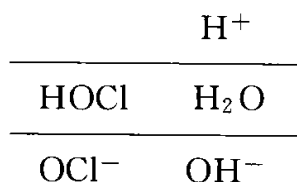
$$[H^+] = 10^{-9.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HOCl] = [OH^-] = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[OCl^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这一结果与计算得到的完全一致，见例 4-5。

如果换作 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HOCl 溶液，要求平衡时的 pH 值以及各组分的浓度，那也很容易，以 HOCl 和 H₂O 为参比水平，写出质子平衡式



$$[H^+] = [OCl^-] + [OH^-]$$

找到 H⁺ 线与 OCl⁻ 和 OH⁻ 线上方者的交点，即图 4-1 中 B 点，得

$$pH = 5.25$$

$$[H^+] = [OCl^-] = 10^{-5.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HOCl] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 10^{-8.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.3.2 多元酸-共轭碱体系的 pc ~ pH 图 (The pc ~ pH diagrams of polyprotic acid-conjugate base systems)

按相似的方法我们可以画出多元酸-共轭碱体系的 pc ~ pH 图。

假设一个二元酸 H_2A , 有



假设

$$K_{a,1} = 10^{-4}, K_{a,2} = 10^{-8}$$

$$c_{T,A} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

画 $pc \sim pH$ 图就是找各组分与氢离子浓度的关系, 除了 H^+ 和 OH^- 外找 $p[H_2A] \sim pH$ 、 $p[HA^-] \sim pH$ 和 $p[A^{2-}] \sim pH$ 的关系曲线。参见图 4-3。

先在图上画出 $pc_{H^+} = pH$ 和 $pc_{OH^-} = 14 - pH$ 两条线, 标出系统点, 二元酸有两个 pK_a 值, 故有两个系统点 S_1 和 S_2 。看 $[H_2A] \sim [H^+]$

$$c_{T,A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (1)$$

设法将 $[HA^-]$ 和 $[A^{2-}]$ 代换成 $[H_2A]$, 根据化学平衡关系

$$[HA^-] = \frac{K_{a,1}[H_2A]}{[H^+]} \quad (2)$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a,2}[HA^-]}{[H^+]} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}[H_2A]}{[H^+]^2} \quad (3)$$

将式②、式③代入式①得

$$c_{T,A} = [H_2A] \left(1 + \frac{K_{a,1}}{[H^+]} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H^+]^2} \right)$$

因此

$$[H_2A] = \frac{c_{T,A}}{\left(1 + \frac{K_{a,1}}{[H^+]} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H^+]^2} \right)} \quad (4-4)$$

分析式(4-4):

当 $[H^+] \gg K_{a,1}$, 即 $pH < pK_{a,1}$, 分母中第 2 项近似为零, 第 3 项也因 $K_{a,2} < K_{a,1}$, 更近似为零。

有

$$[H_2A] = c_{T,A} \text{ (图 4-3 中线①)}$$

当

$$K_{a,2} \ll [H^+] \ll K_{a,1}$$

即

$$pK_{a,1} < pH < pK_{a,2}$$

分母中主要为中间一项, 其他两项可忽略, 第 3 项中因

$$K_{a,2} \ll [H^+]$$

故

$$\frac{K_{a,2}}{[H^+]} \ll 1$$

因此

$$\frac{K_{a,1}}{[H^+]} \cdot \frac{K_{a,2}}{[H^+]} \ll \frac{K_{a,1}}{[H^+]}$$

有

$$[H_2A] = \frac{c_{T,A}}{K_{a,1}/[H^+]}$$

取负对数 $p[H_2A] = pc_{T,A} - pK_{a,1} + pH$ 是一条斜率为 1 的直线 (图 4-3 中线②)。

当 $[H^+] \ll K_{a,2}$, $pH > pK_{a,2}$, 分母以第 3 项为主, $\frac{K_{a,2}}{[H^+]} \gg 1$, 故

$$\frac{K_{a,1}}{[H^+]} \cdot \frac{K_{a,2}}{[H^+]} \gg \frac{K_{a,1}}{[H^+]}$$

有

$$[H_2A] = \frac{c_{T,A}}{K_{a,1}K_{a,2}/[H^+]^2}$$

即 $p[H_2A] = pc_{T,A} - pK_{a,1} - pK_{a,2} + 2pH$ 是一条斜率为 2 的直线 (图 4-3 中线③)。

同样可根据下面两式求出 $p[HA^-] \sim pH$ 和 $p[A^{2-}] \sim pH$ 的曲线方程。

$$[HA^-] = \frac{c_{T,A}}{\frac{[H^+]}{K_{a,1}} + 1 + \frac{K_{a,2}}{[H^+]}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{T,A}}{\frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + 1}$$

归纳起来:

当 $pH < pK_{a,1}$

$$p[H_2A] = pc_{T,A}$$

$$p[HA^-] = pc_{T,A} + pK_{a,1} - pH$$

$$p[A^{2-}] = pc_{T,A} + pK_{a,1} + pK_{a,2} - 2pH$$

当 $pK_{a,1} < pH < pK_{a,2}$

$$p[H_2A] = pc_{T,A} - pK_{a,1} + pH$$

$$p[HA^-] = pc_{T,A}$$

$$p[A^{2-}] = pc_{T,A} + pK_{a,2} - pH$$

当 $pH > pK_{a,2}$

$$p[H_2A] = pc_{T,A} - pK_{a,1} - pK_{a,2} + 2pH$$

$$p[HA^-] = pc_{T,A} - pK_{a,2} + pH$$

$$p[A^{2-}] = pc_{T,A}$$

当 $pH = pK_{a,1}$

$$p[H_2A] = p[HA^-] = pc_{T,A} + \lg 2$$

$$p[A^{2-}] = pc_{T,A} + \lg(2K_{a,1}/K_{a,2} + 1)$$

当 $pH = pK_{a,2}$

$$p[HA^-] = p[A^{2-}] = pc_{T,A} + \lg 2$$

$$p[H_2A] = pc_{T,A} + \lg(2K_{a,2}/K_{a,1} + 1)$$

根据以上 $pc \sim pH$ 关系曲线, 画出的 $pc \sim pH$ 图见图 4-3。

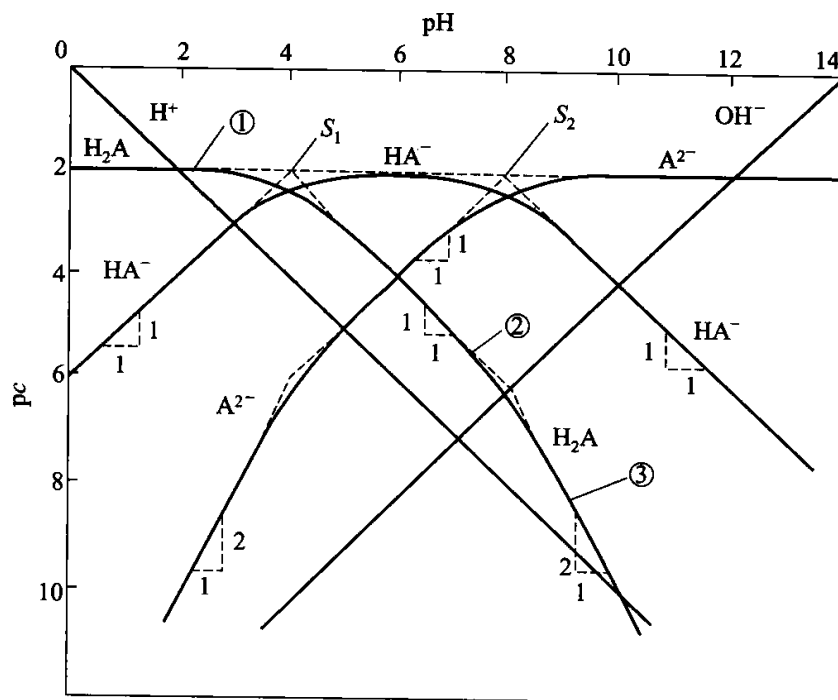


图 4-3 二元酸 H_2A 的 $pc \sim pH$ 图

$c_{T,A} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_{a,1} = 4$, $pK_{a,2} = 8$

顺便提一下，如将上面有关 $[H_2A] \sim [H^+]$ 、 $[HA^-] \sim [H^+]$ 和 $[A^{2-}] \sim [H^+]$ 的三个关系式变化一下可得

$$[H_2A] = c_{T,A} \times \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$[HA^-] = c_{T,A} \times \frac{K_{a,1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$[A^{2-}] = c_{T,A} \times \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

可以看出有一定的规律，三式中的分子项分别是分母中的第 1、2、3 项。

三元酸的 $pc \sim pH$ 图见图 4-4。

根据化学平衡式和质量平衡式可推导得：

$$[H_3PO_4] = \frac{c_{T,A}[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a,1}[H^+]^2 + K_{a,1}K_{a,2}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{c_{T,A}K_{a,1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a,1}[H^+]^2 + K_{a,1}K_{a,2}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{c_{T,A}K_{a,1}K_{a,2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a,1}[H^+]^2 + K_{a,1}K_{a,2}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{c_{T,A}K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{[H^+]^3 + K_{a,1}[H^+]^2 + K_{a,1}K_{a,2}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}$$

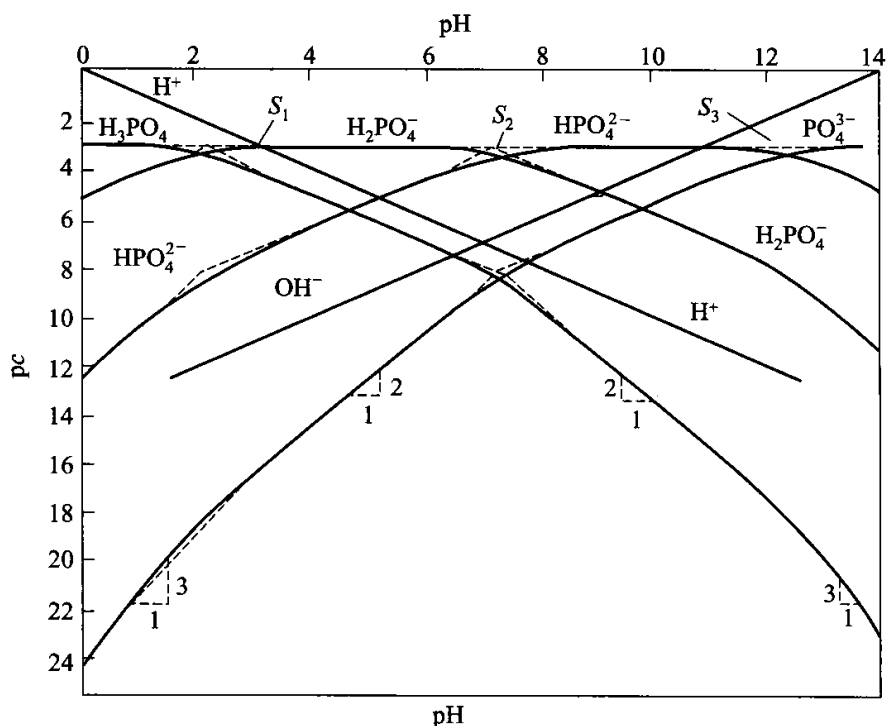


图 4-4 三元酸 H_3PO_4 的 $pc \sim pH$ 图

$$c_{T, \text{PO}_4} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pK_{a,1} = 2.1, pK_{a,2} = 7.2, pK_{a,3} = 12.3$$

根据上述各组分浓度与氢离子浓度之间的关系，假设 $c_{T, \text{PO}_4} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，便可画出如图 4-4 所示的磷酸盐系统的 $pc \sim pH$ 图。

利用计算机，经编制程序，通过输入 pK_a 和 c_T 等有关数据即可得到精确的 $pc \sim pH$ 图。

4.3.3 $\alpha \sim pH$ 图 ($\alpha \sim pH$ diagrams)

$\alpha \sim pH$ 图可以表达组分随 pH 变化的分布情况。 α 称为电离分数 (ionization fraction)，表示某组分占总浓度 c_T 的分数。

例如： $c_{T, \text{OCl}} = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$

则 HOCl 的电离分数 $\alpha_{\text{HOCl}} = [\text{HOCl}] / c_{T, \text{OCl}}$

OCl^- 的电离分数 $\alpha_{\text{OCl}^-} = [\text{OCl}^-] / c_{T, \text{OCl}}$

因此
$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{[\text{HOCl}]}{c_{T, \text{OCl}}} + \frac{[\text{OCl}^-]}{c_{T, \text{OCl}}} = 1$$

下面以 $\text{HOCl}-\text{OCl}^-$ 系统为例，看如何画 $\alpha \sim pH$ 图。

根据化学平衡式

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$$

由表 4-1 查得 $pK_a = 7.5$ ，有

$$[\text{OCl}^-] = \frac{K_a [\text{HOCl}]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HOCl}] = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{K_a}$$

因为

代入后得

$$c_{\text{T, OCl}} = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$$

$$c_{\text{T, OCl}} = [\text{HOCl}] + \frac{K_a [\text{HOCl}]}{[\text{H}^+]}$$

$$c_{\text{T, OCl}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{K_a} + [\text{OCl}^-]$$

因此

$$\alpha_{\text{HOCl}} = \frac{[\text{HOCl}]}{c_{\text{T, OCl}}} = \frac{[\text{HOCl}]}{[\text{HOCl}] + \frac{K_a [\text{HOCl}]}{[\text{H}^+]}}$$

$$= \frac{1}{1 + K_a/[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{OCl}^-} = \frac{[\text{OCl}^-]}{c_{\text{T, OCl}}} = \frac{[\text{OCl}^-]}{\frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{K_a} + [\text{OCl}^-]}$$

$$= \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

前面的例 4-6 中有结果：

$$[\text{HOCl}] = c_{\text{T, A}} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{OCl}^-] = c_{\text{T, A}} \times \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

式子两边同除以 $c_{\text{T, A}}$ ，即得到上述同样的结果。

根据

$$\alpha_{\text{HOCl}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{OCl}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

当 $[\text{H}^+] \gg K_a$ 即 $\text{pH} < \text{p}K_a$

$$\alpha_{\text{HOCl}} = 1$$

$$\alpha_{\text{OCl}^-} = 0$$

当 $[\text{H}^+] = K_a$ 即 $\text{pH} = \text{p}K_a$

$$\alpha_{\text{HOCl}} = 0.5$$

$$\alpha_{\text{OCl}^-} = 0.5$$

当 $[\text{H}^+] \ll K_a$ 即 $\text{pH} > \text{p}K_a$

$$\alpha_{\text{HOCl}} = 0$$

$$\alpha_{\text{OCl}^-} = 1$$

为了使图形更准确,可在 $\text{p}K_a$ 附近增设几点,如当 $\text{pH} = \text{p}K_a - 0.5$,即

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

计算得

$$\alpha_{\text{HOCl}} = 0.76, \alpha_{\text{OCl}^-} = 0.24$$

当 $\text{pH} = \text{p}K_a + 0.5$, 即 $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算得

$$\alpha_{\text{HOCl}} = 0.24, \alpha_{\text{OCl}^-} = 0.76$$

根据上述计算结果,可查得如图 4-5 所示的 $\alpha \sim \text{pH}$ 图。

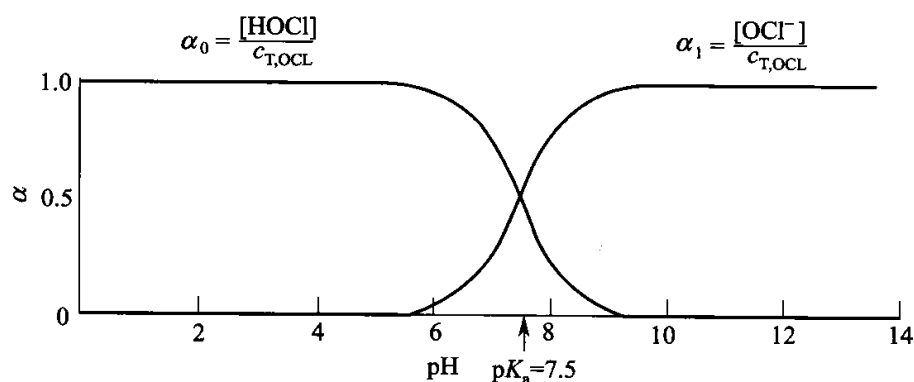


图 4-5 HOCl-OCl^- 系统的 $\alpha \sim \text{pH}$ 图

为了统一起见,把电离了 0 个 H^+ 的物种的电离分数定为 α_0 , 电离 1 个 H^+ 的物种的电离分数定为 α_1 , 电离 2 个 H^+ 的物种的电离分数定为 α_2 , 依此类推。因此这里 α_{HOCl} 即 α_0 , α_{OCl^-} 即 α_1 。

二元酸的 $\alpha \sim \text{pH}$ 图可通过分析以下式子求得 α 随 pH 变化的数据,画得图 4-6。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a,1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

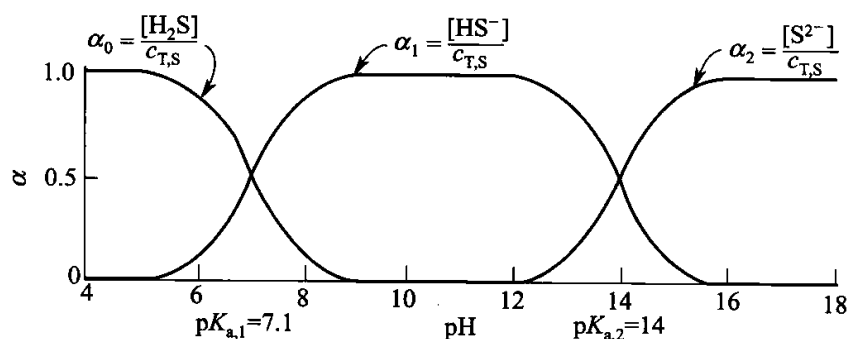


图 4-6 二元酸 H_2S 的 $\alpha \sim \text{pH}$ 图

$$\alpha_2 = \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{[H^+]^2 + K_{a,1} [H^+] + K_{a,1} K_{a,2}}$$

图 4-6 是 H_2S 的 $\alpha \sim pH$ 图。

三元酸的 $\alpha \sim pH$ 图可通过分析以下式子求得 α 随 pH 变化的数据画得。

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a,1} [H^+]^2 + K_{a,1} K_{a,2} [H^+] + K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3}} \\ \alpha_1 &= \frac{K_{a,1} [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a,1} [H^+]^2 + K_{a,1} K_{a,2} [H^+] + K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3}} \\ \alpha_2 &= \frac{K_{a,1} K_{a,2} [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a,1} [H^+]^2 + K_{a,1} K_{a,2} [H^+] + K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3}} \\ \alpha_3 &= \frac{K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3}}{[H^+]^3 + K_{a,1} [H^+]^2 + K_{a,1} K_{a,2} [H^+] + K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3}}\end{aligned}$$

图 4-7 是 H_3PO_4 的 $\alpha \sim pH$ 图。

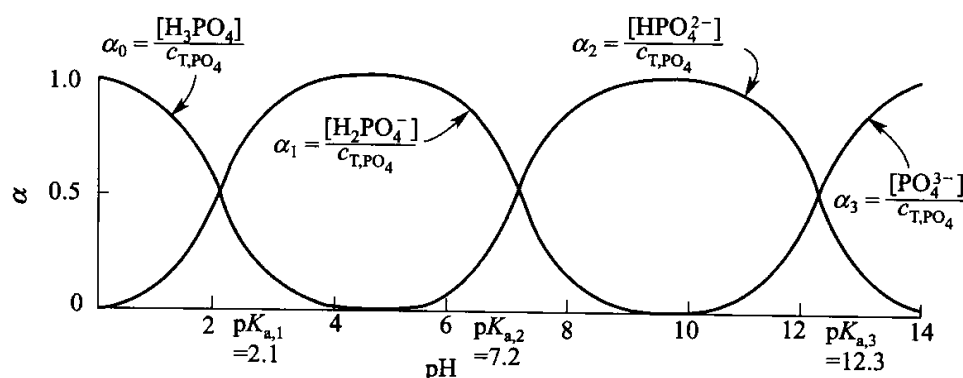
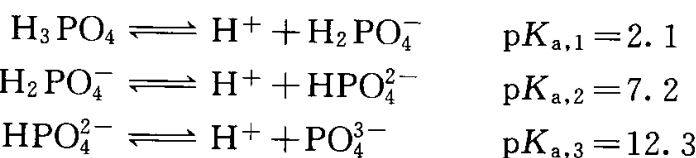


图 4-7 三元酸 H_3PO_4 的 $\alpha \sim pH$ 图

表 4-2 是根据 $\alpha_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$ 和 $\alpha_1 = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$ 计算得到的不同 pH 值时的 α_0 和 α_1 值，便于在计算酸碱化学平衡问题时查得有关的 α 值。该表不但适用于一元酸系统，而且也常常可用于确定二元酸系统和三元酸系统的 α 值，方法是把二元酸分解成两个一元酸，把三元酸分解成三个一元酸。

例如， H_3PO_4 有如下电离平衡：



参见图 4-7，当 $pH \leq \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2}$ 主要为 H_3PO_4 和 $H_2PO_4^-$ ，这时可把它看作 $H_3PO_4-H_2PO_4^-$ 的一元酸系统，表中的 α_0 即 $\alpha_{H_3PO_4}$ ， α_1 即 $\alpha_{H_2PO_4^-}$ 。

当 $\frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2} \leq pH \leq \frac{pK_{a,2} + pK_{a,3}}{2}$ 主要为 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} ，这时可把

表 4-2 α 值表

$p^c H = p^c K_a + \Delta p^c H$ (或 $pH = pK_a + \Delta pH$ 当 $\mu = 0$)	$\alpha_0 = [HA]/c_{T,A}$	$\alpha_1 = [A^-]/c_{T,A}$
$p^c K_a - 5$	1.0000	0.0000
$p^c K_a - 4$	0.9999	0.0001
$p^c K_a - 3$	0.9990	0.0010
$p^c K_a - 2$	0.9901	0.0099
$p^c K_a - 1.6$	0.9755	0.0245
$p^c K_a - 1.5$	0.9694	0.0306
$p^c K_a - 1.3$	0.9523	0.0477
$p^c K_a - 1.2$	0.9407	0.0593
$p^c K_a - 1.0$	0.9091	0.0909
$p^c K_a - 0.8$	0.8633	0.1367
$p^c K_a - 0.7$	0.8337	0.1663
$p^c K_a - 0.6$	0.7993	0.2007
$p^c K_a - 0.5$	0.7599	0.2401
$p^c K_a - 0.4$	0.7153	0.2847
$p^c K_a - 0.3$	0.6663	0.3337
$p^c K_a - 0.2$	0.6131	0.3869
$p^c K_a - 0.1$	0.5573	0.4427
$p^c K_a$	0.5000	0.5000
$p^c K_a + 0.1$	0.4427	0.5573
$p^c K_a + 0.2$	0.3869	0.6131
$p^c K_a + 0.3$	0.3337	0.6663
$p^c K_a + 0.4$	0.2847	0.7153
$p^c K_a + 0.5$	0.2401	0.7599
$p^c K_a + 0.6$	0.2007	0.7993
$p^c K_a + 0.7$	0.1663	0.8337
$p^c K_a + 0.8$	0.1367	0.8633
$p^c K_a + 1.0$	0.0909	0.9091
$p^c K_a + 1.2$	0.0593	0.9407
$p^c K_a + 1.3$	0.0477	0.9523
$p^c K_a + 1.5$	0.0306	0.9694
$p^c K_a + 1.6$	0.0245	0.9755
$p^c K_a + 2.0$	0.0099	0.9901
$p^c K_a + 3.0$	0.0010	0.9990
$p^c K_a + 4.0$	0.0001	0.9999
$p^c K_a + 5.0$	0.0000	1.0000

它看作 $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ 的一元酸系统，表中的 α_0 即 $\alpha_{H_2PO_4^-}$ ， α_1 即 $\alpha_{HPO_4^{2-}}$ 。

当 $pH \gg \frac{pK_{a,2} + pK_{a,3}}{2}$ 主要为 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ，这时可把它看作 $HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$ 的一元酸系统，表中的 α_0 即 $\alpha_{HPO_4^{2-}}$ ， α_1 即 $\alpha_{PO_4^{3-}}$ 。

配制 pH 缓冲液最常见的是弱酸-共轭强碱体系。选择 pK_a 值最接近设计 pH 值的弱酸可使缓冲液有最大的缓冲能力。

4.4 pH 缓冲溶液和缓冲强度 (pH buffers and buffer intensity)

4.4.1 pH 缓冲溶液 (pH buffers)

缓冲溶液是能抵御外界影响、使组分保持稳定的溶液。pH 缓冲溶液能限制 pH 值发生变化，是最常见的缓冲溶液。其他缓冲溶液有金属离子缓冲溶液、氧化还原电位缓冲溶液等。

天然水中因存在碳酸盐等共轭酸碱系统而具有缓冲能力，一般天然水的 pH 值都在 6~9 范围内。在水处理中常需保持一定的 pH，以不使处理效率降低，因此需要使水具有一定的缓冲能力。

让我们考察如下情况，看 pH 值与 pK_a 值的关系如何。

假设弱酸 HA 及其共轭碱 NaA 组成的 pH 缓冲液，应有如下平衡式
质量平衡

$$c_{T,A} = [HA] + [A^-] = c_{HA} + c_{NaA} \quad (1)$$

$$c_{T,Na} = [Na^+] = c_{NaA} \quad (2)$$

式中， c_{HA} 和 c_{NaA} 分别为配制时加入 HA 和 NaA 于一定体积水中的浓度。

化学平衡

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (4)$$

电荷平衡

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (5)$$

由式③知，要求 $[H^+]$ ，先看 $[A^-]$ 和 $[HA]$ ，由式②、式⑤得

$$c_{NaA} + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

即

$$[A^-] = c_{NaA} + [H^+] - [OH^-] \quad (6)$$

由式①

$$[HA] = c_{HA} + c_{NaA} - [A^-]$$

将式⑥代入得

$$[HA] = c_{HA} - [H^+] + [OH^-]$$

代入式③得

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HA} - ([H^+] - [OH^-])}{c_{NaA} + ([H^+] - [OH^-])} \quad (4-5)$$

对于大多数缓冲液 $[H^+] - [OH^-]$ 值是很小的，相对于 c_{HA} 和 c_{NaA} 可以忽略，

即

$$c_{HA} \gg [H^+] - [OH^-]$$

$$c_{NaA} \gg [H^+] - [OH^-]$$

这样

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}}$$

即

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{NaA}}}{c_{\text{HA}}}$$

作为通式可写作

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}} \quad (4-6)$$

通常利用公式(4-6) 配制一定 pH 值的缓冲液。

如果不符合

$$c_{\text{HA}} \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$c_{\text{NaA}} \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

则缓冲液的 pH 值要按公式(4-5) 作复杂计算。

如考虑离子强度的影响, 则要把 K_a 值转化为 cK_a 值, cK_a 的意义是指在化学平衡式中用浓度代替活度时的平衡常数。 cK_a 与 K_a 的关系如下:

$$K_a = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}}$$
$$^cK_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\frac{\{\text{H}^+\}}{\gamma_{\text{H}^+}} \cdot \frac{\{\text{A}^-\}}{\gamma_{\text{A}^-}}}{\frac{\{\text{HA}\}}{\gamma_{\text{HA}}}} = \frac{K_a}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}$$

HA 活度系数近似为 1, 即 $\gamma_{\text{HA}} = 1$ 。根据 cK_a 计算得到的 pH 记作 p^cH 。

4.4.2 缓冲强度 (Buffer intensity)

缓冲强度又称缓冲容量 (buffer capacity), 它的定义为引起缓冲液单位 pH 变化所需加入的强酸或强碱的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

即

$$\beta = \frac{dc_B}{d\text{pH}} \quad \text{或} \quad \beta = -\frac{dc_A}{d\text{pH}}$$

式中 β ——缓冲强度;

c_A ——加入强酸至缓冲液的浓度;

c_B ——加入强碱至缓冲液的浓度。

因加入强酸时使 pH 值下降, 因此 $\beta = -dc_A/d\text{pH}$ 式中有一负号。

缓冲强度可通过实验确定, 用强碱或强酸滴定缓冲溶液, 根据滴定曲线的斜率可得到 β 。也可通过计算求得, 这对于设计具有一定缓冲能力的水溶液尤其重要。下面是 β 计算公式的由来。

假定有 HA-NaA 缓冲体系, 加入强酸 HCl, 由定义

$$\beta = -\frac{dc_A}{d\text{pH}}$$

$$c_A = [\text{Cl}^-]$$

根据电荷平衡式

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

故

$$c_A = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{A}^-] - [\text{OH}^-]$$

因为 $\text{dpH} = d(-\lg[\text{H}^+]) = d(-\ln[\text{H}^+]/2.3) = -\frac{d[\text{H}^+]}{2.3[\text{H}^+]}$

因此
$$\beta = \frac{2.3[\text{H}^+]d([\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{A}^-] - [\text{OH}^-])}{d[\text{H}^+]}$$

$$= 2.3[\text{H}^+] \left(\frac{d[\text{Na}^+]}{d[\text{H}^+]} + \frac{d[\text{H}^+]}{d[\text{H}^+]} - \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} - \frac{d[\text{OH}^-]}{d[\text{H}^+]} \right)$$

因为 $d[\text{Na}^+] = 0$ ，故括号内第一项为零，第二项为 1。

根据化学平衡
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

根据质量平衡

$$c_{T,A} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a(c_{T,A} - [\text{A}^-])}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a c_{T,A}}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$-\frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = \frac{d\left(\frac{-K_a c_{T,A}}{[\text{H}^+] + K_a}\right)}{d[\text{H}^+]} = \frac{K_a c_{T,A}}{([\text{H}^+] + K_a)^2}$$

$$= \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}^+] - K_a} - \frac{d[\text{OH}^-]}{d[\text{H}^+]}$$

$$= \frac{d(-K_w/[\text{H}^+])}{d[\text{H}^+]}$$

$$= \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2}$$

因此

$$\beta = 2.3[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}^+] + K_a} \right)$$

$$= 2.3 \left([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}^+] + K_a} \right)$$

由于

$$\frac{[\text{HA}]}{c_{T,A}} = \alpha_0, [\text{A}^-] = \alpha_1 c_{T,A}$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}^+] + \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}} = \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \alpha_0 \alpha_1 c_{T,A}$$

故

$$\beta = 2.3([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \alpha_0 \alpha_1 c_{T,A})$$

即

$$\beta = 2.3([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) + 2.3\alpha_0 \alpha_1 c_{T,A} \quad (4-7)$$

或

$$\beta = \beta_{\text{H}_2\text{O}} + \beta_{\text{HA/A}^-} \quad (4-8)$$

由公式(4-7) 可证明 $\text{pH}=\text{p}K_a$ ，这时 $\alpha_0=\alpha_1=0.5$ 有最大的 β 值。因此在配制 pH 缓冲液时，选择盐与酸的浓度之比为 1 时 [见公式(4-7)]，在同样的 $c_{T,A}$ 条件下有最大的缓冲强度。

根据公式(4-8)，我们可把 HA-A^- 缓冲体系的缓冲强度看作是水本身的缓冲强度与一元酸-共轭碱的缓冲强度之和。

例如，对 $c_{T,\text{Ac}}=10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc-Ac^- 体系，可根据公式(4-8) 计算不同 pH 值时的 β 值。

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_{\text{H}_2\text{O}} + \beta_{\text{HAc}/\text{Ac}^-} \\ &= 2.3([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) + 2.3\alpha_0\alpha_1c_{T,\text{Ac}}\end{aligned}$$

$\alpha_0\alpha_1$ 可在表 4-2 中找到。

图 4-8 是根据计算结果画得的 $\beta\sim\text{pH}$ 图，从图中可看出 $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ 在 pH 值很低或很高时占优势，但 pH 值在 5~9 时几乎没有贡献。 $\beta_{\text{HAc}/\text{Ac}^-}$ 在 $\text{pH}=\text{p}K_a$ 时最大。

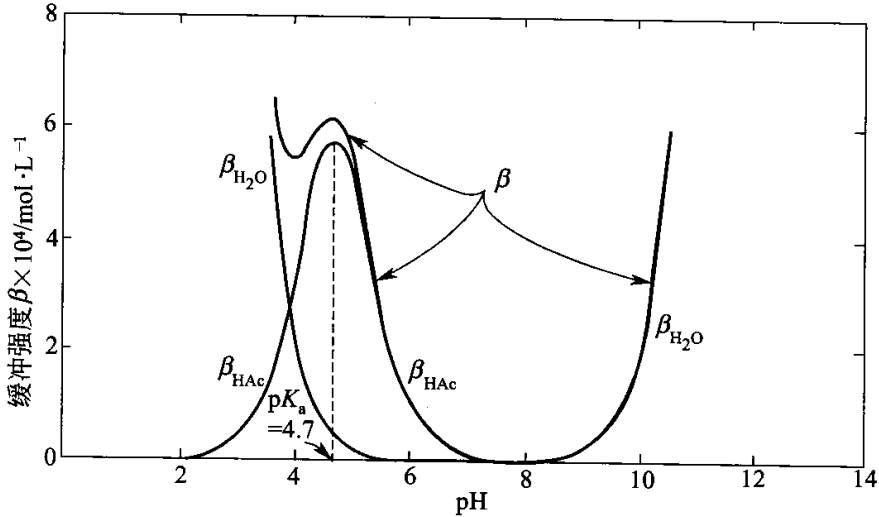


图 4-8 HAc-Ac^- 的 $\beta\sim\text{pH}$ 图

对于二元酸-共轭碱体系，可推导得

$$\begin{aligned}\beta &= 2.3([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \alpha_0\alpha_1c_{T,A} + \alpha_1\alpha_2c_{T,A}) \\ &= \beta_{\text{H}_2\text{O}} + \beta_{\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-} + \beta_{\text{HA}^-/\text{A}^{2-}}\end{aligned}$$

更高的多元酸-共轭碱体系可类推。

对于有两个共轭酸碱对的体系可推导得

$$\begin{aligned}\beta &= 2.3([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \alpha_{0,A}\alpha_{1,A}c_{T,A} + \alpha_{0,B}\alpha_{1,B}c_{T,B}) \\ &= \beta_{\text{H}_2\text{O}} + \beta_{\text{HA}/\text{A}^-} + \beta_{\text{HB}/\text{B}^-}\end{aligned}$$

更多个共轭酸碱对体系也可类推。

例 4-9 有一制药厂产生 $[\text{H}^+]=10^{-1.8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的强酸性废水，在排放前要求中和到 $\text{pH}=6$ ，但由于缓冲强度低（几乎没有），使 pH 值在 4~11 大幅度变动。为了使 pH 值稳定在 6，需增加缓冲强度， β 必须达到 $0.75\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

加 NaOH 中和, 加 NaHCO₃ 增加缓冲强度, 问: 需加多少 NaOH 和 NaHCO₃ 可达到上述要求? 忽略离子强度影响。

解: 因为加入 NaHCO₃, 形成碳酸盐系统, 可增加缓冲强度, 同时 NaHCO₃ 也要中和 H⁺, 因此, 先要求达到 $\beta=0.75\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 c_{T,CO_3} , 这就是需加入 NaHCO₃ 的浓度, 然后再求除了 NaHCO₃ 中和的 H⁺ 外还需多少 NaOH 中和 H⁺ 使 pH=6。

$$\beta=2.3([\text{H}^+]+[\text{OH}^-]+\alpha_0\alpha_1c_{\text{T},\text{CO}_3}+\alpha_1\alpha_2c_{\text{T},\text{CO}_3})$$

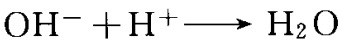
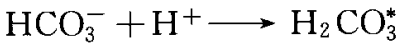
查表 4-2, 当 pH=6 时

$$\alpha_0=\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{c_{\text{T},\text{CO}_3}}=0.666, \alpha_1=\frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_{\text{T},\text{CO}_3}}=0.334, \alpha_2=\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{\text{T},\text{CO}_3}}=0$$

将上述数据和 $\beta=0.75\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}^+]=10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{OH}^-]=10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 代入得

$$c_{\text{T},\text{CO}_3}=1.46\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

这就是需要加入的 NaHCO₃ 的量。中和 $[\text{H}^+]=10^{-1.8}$ 至 $[\text{H}^+]=10^{-6}$, 需中和掉的 $[\text{H}^+]=10^{-1.8}-10^{-6}=10^{-1.8}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})=1.58\times 10^{-2}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, NaHCO₃ 和 NaOH 都对中和 H⁺ 有贡献



NaHCO₃ 中和掉多少 H⁺, 只要看生成多少 H₂CO₃^{*}。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]=\alpha_0\times c_{\text{T},\text{CO}_3}=0.666\times 1.42\times 10^{-3}=9.46\times 10^{-4}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

因此为了增加缓冲强度加入的 NaHCO₃ 中和掉的 H⁺ 为

$$[\text{H}^+]=9.46\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

那么需加入 NaOH 量将中和掉的 H⁺ 为

$$[\text{H}^+]=1.58\times 10^{-2}-9.46\times 10^{-4}=1.48\times 10^{-2}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

也即需加入 NaOH $1.48\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4.5 碳酸盐系统 (The carbonate system)

碳酸盐系统是天然水中优良的缓冲系统, 它对避免天然水 pH 值急剧变化起缓冲作用; 碳酸盐系统与水的酸度和碱度密切相关; 碳酸盐系统与生物活动有关, 如光合作用和呼吸作用; 碳酸盐系统也与水处理有关, 如水质软化等。因此值得把碳酸盐系统单独列出来介绍, 这方面的研究也比较多、比较细。

4.5.1 碳酸盐系统的平衡关系 (Equilibria in the carbonate system)

在 4.4 最后一个例子中出现 H₂CO₃^{*}, 这是碳酸盐系统中的一种人为假想的物种, 它实际上包括了 CO₂(aq) 和 H₂CO₃ 两种物种, 在碳酸盐系统中除了它

们还有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ，物种之间存在着各种平衡关系，而且溶解于水中的 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 还与空气中的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 存在平衡关系， CO_3^{2-} 也与碳酸盐沉淀之间存在平衡关系。可把这些平衡关系归纳如下：

$$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) \quad K_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2}} = 3.34 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (1)$$

$$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \quad K_m = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 10^{-2.8} \quad (2)$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K'_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-3.5} \quad (3)$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6.3} \quad (4)$$

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_{a,2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3} \quad (5)$$

$$\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) \quad K = \frac{1}{K_{\text{sp}}} = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{8.54} \quad (6)$$

$$\text{CO}_3^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{s}) \quad K = \frac{1}{K_{\text{sp}}} = \frac{1}{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{7.46} \quad (7)$$

从式(2)可看到平衡时 $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2(\text{aq})]$ 之比接近 10^{-3} ，也就是说 CO_2 进入水中后生成的 H_2CO_3 是很少的，可以说基本上还是以游离 CO_2 存在。有的书上就把 H_2CO_3 忽略了，直接写成 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 。本书采纳把 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 H_2CO_3 两种物质合并成一种人为假想的物种 H_2CO_3^* ，其实质是 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 H_2CO_3 ，主要是 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 。下面是 $K_{a,1}$ 的推导过程：

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

分子分母同除以 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} + 1} = \frac{K'_{a,1}}{\frac{1}{K_m} + 1}$$

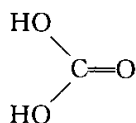
由于

$$\frac{1}{K_m} = 10^{2.8} \gg 1$$

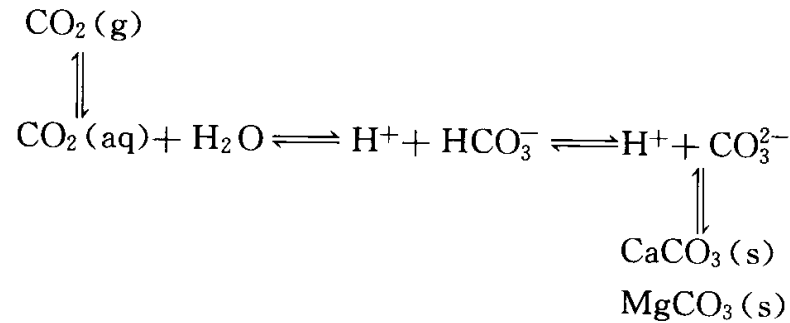
因此

$$K_{a,1} = K'_{a,1} \times K_m = 10^{-3.5} \times 10^{-2.8} = 10^{-6.3}$$

可以把 H_2CO_3^* 看作 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 的另一个理由是 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ 的反应速率非常缓慢，反应速率常数非常小，反应速率慢的原因是分子构型的改变， CO_2 的结构是线型的 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ，而碳酸的结构为非线型的：



总之，碳酸系统中存在的平衡关系可概括地表达如下：



当遇到与碳酸盐有关的实际问题时，可分别处理成无固体存在的封闭系统，有固体存在的封闭系统，无固体存在的开放系统和有固体存在的开放系统 4 种情况。

例如：在水处理厂，当处理池的表面积对总体积比值较小，水的停留时间较短，当水中没有碳酸盐固体时，可看作是无固体存在的封闭系统。又如，在研究一个分层湖泊下层水时，当底泥中存在 CaCO_3 沉积物时，可把研究对象看成有固体存在的封闭系统。再如，在活性污泥水处理厂中的曝气池是一个开放系统。

4.5.2 碳酸盐物种浓度的计算 (Calculation of carbonate species concentrations)

4.5.2.1 封闭系统 (Closed system)

碳酸盐封闭系统是一个二元酸系统， $\text{p}K_{\text{a},1} = 6.3$ ， $\text{p}K_{\text{a},2} = 10.3$ ，假定 $c_{\text{T},\text{CO}_3} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，我们可以很快找到两个系统点，画出如图 4-9 的 $\text{pc} \sim \text{pH}$

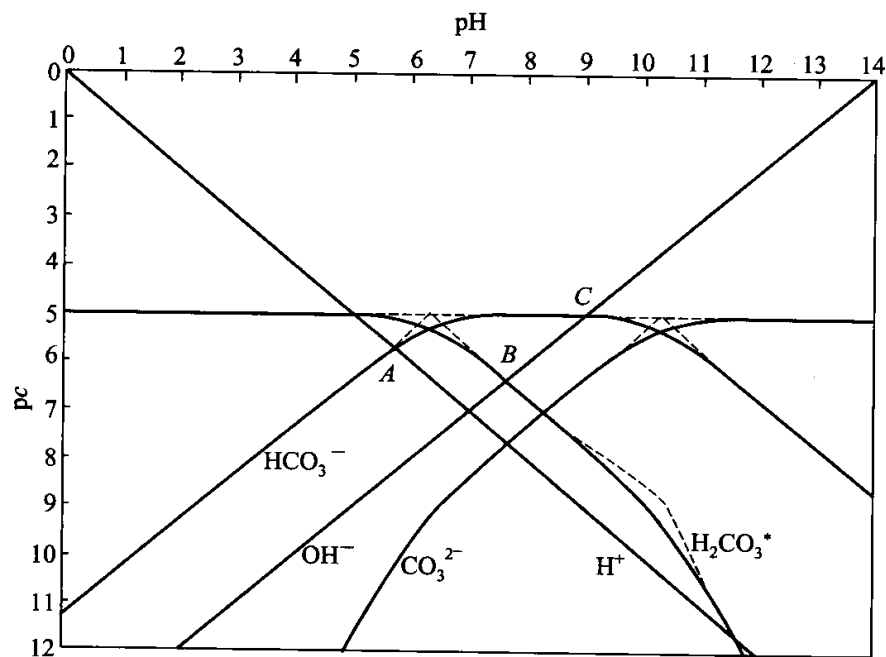
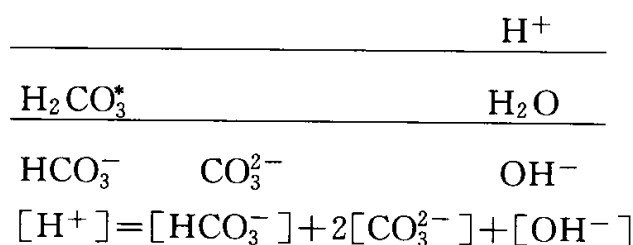


图 4-9 碳酸盐水溶液的 $\text{pc} \sim \text{pH}$ 图

封闭系统， $c_{\text{T},\text{CO}_3} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， 25°C

图。利用该图和质子转移关系式可以很容易求得不同起始条件下达到平衡时水中各组分的浓度。

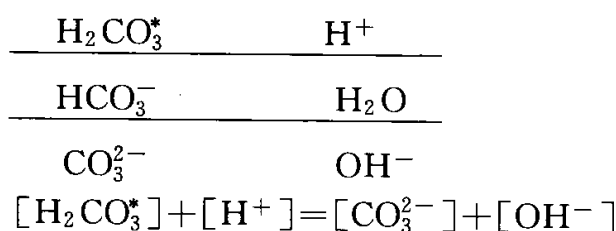
(1) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2CO_3^* [$\text{CO}_2(\text{aq})$] 溶液 从下面的内容中, 可以知道 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 正好是当 CO_2 在水中达到气液平衡时的浓度。写出质子转移关系式:



在图上找到满足上式的点为 A 点, 这时

$$[\text{H}^+] = 10^{-5.7} \quad \text{pH} = 5.7$$

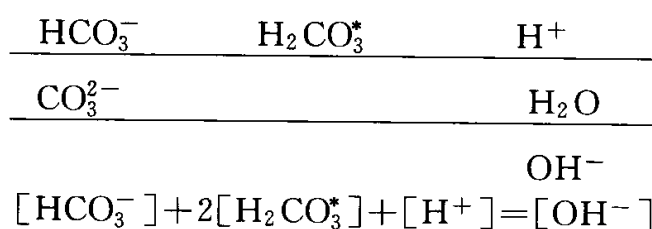
(2) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCO_3^- (NaHCO_3) 溶液 写出质子转移关系式



在图上找到满足上式的点为 B 点, 这时

$$[\text{H}^+] = 10^{-7.6} \quad \text{pH} = 7.6$$

(3) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CO_3^{2-} (如 Na_2CO_3) 溶液 写出质子转移关系式



在图上找到满足上式的点为 C 点, 这时

$$[\text{H}^+] = 10^{-9} \quad \text{pH} = 9$$

4.5.2.2 开放系统 (Open system)

开放系统的特点是空气中的 CO_2 与水中的 CO_2 达气液平衡, 水中 CO_2 的浓度可根据亨利定律求得:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx [\text{CO}_2(\text{aq})] = K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2}$$

CO_2 的亨利定律常数 25°C 时为 $K_{\text{H}} = 3.34 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 干空气中 CO_2 的体积比为 0.0314, $\text{H}_2\text{O}(25^\circ\text{C})$ 蒸气压为 $0.03167 \times 10^5 \text{ Pa}$, 则

$$p_{\text{CO}_2} = (1.01325 - 0.03167) \times 10^5 \times 0.0314\% = 30.82 \text{ (Pa)}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx [\text{CO}_2(\text{aq})] = p_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{H}} = 30.82 \times 3.34 \times 10^{-7} = 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

画 $pc \sim pH$ 图

由

$$pc_{H_2CO_3^*} = 5$$

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 10^{-6.3}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a,1}[H_2CO_3^*]}{[H^+]} = \frac{10^{-6.3} \times 10^{-5}}{[H^+]}$$

得

$$pc_{HCO_3^-} = 11.3 - pH$$

由

$$K_{a,2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a,2}[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}[H_2CO_3^*]}{[H^+]^2}$$

$$= \frac{10^{-6.3} \times 10^{-10.3} \times 10^{-5}}{[H^+]^2}$$

$$pc_{CO_3^{2-}} = 21.6 - 2pH$$

根据 $H_2CO_3^*$ 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的 $pc \sim pH$ 方程式，在图上可得到相应的三条直线。见图 4-10。从图中可得到不同 pH 时各物种的浓度。从该图中还可以看到 c_{T,CO_3} 随 pH 值升高而迅速增加。下面分 3 种情况讨论。

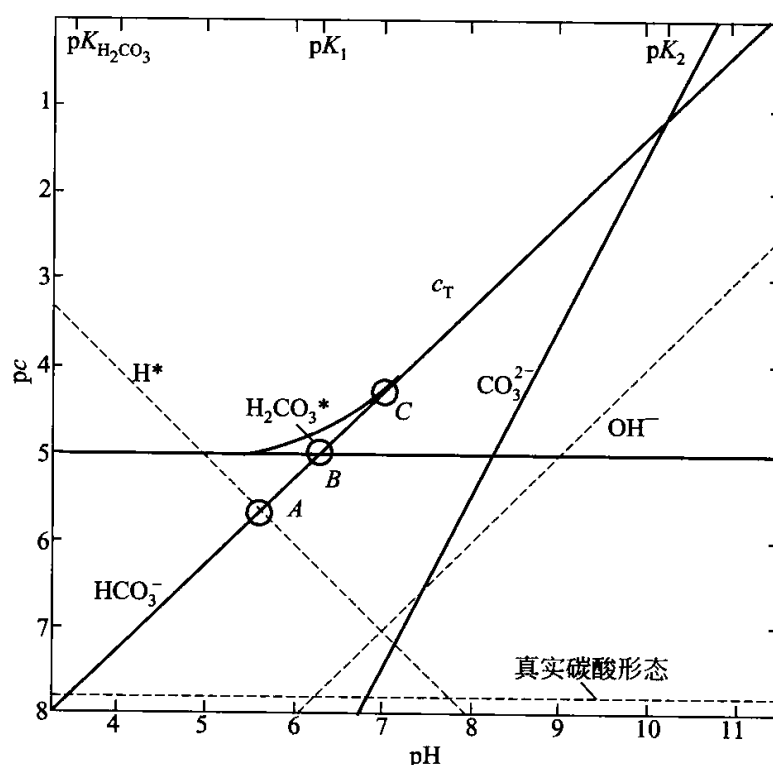
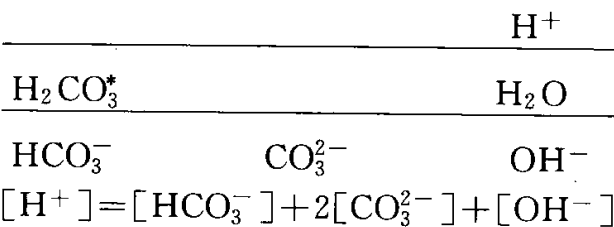


图 4-10 碳酸盐水溶液的 $pc \sim pH$ 图
开放系统，25°C，1 atm

(1) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $H_2CO_3^* [CO_2(aq)]$ 溶液 这是蒸馏水暴露于空气至

CO₂ 气液平衡时的情况。
 写出质子转移关系式：



在图中满足上式的点为 A 点，这时

$$[\text{H}^+] = 10^{-5.7} \qquad \text{pH} = 5.7$$

(2) 10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液 因开放体系，还有 CO₂ 溶进来，故写不出质子转移关系式，改写电荷平衡式：

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

在图中满足上式的点为 B 点，这时

$$[\text{H}^+] = 10^{-6.3} \qquad \text{pH} = 6.3$$

(3) 10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 溶液 同样写出电荷平衡式

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

这时

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在图中满足上式的点为 C 点，这时

$$[\text{H}^+] = 10^{-6.7} \qquad \text{pH} = 6.7$$

表 4-3 列出了三种不同情况下封闭系统和开放系统的各物种浓度、pH 值和 c_{T,CO₃}。

表 4-3 10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 H₂CO₃^{*}、NaHCO₃、Na₂CO₃ 溶液分别在封闭系统和开放系统中的各物种浓度、pH 值和 c_{T,CO₃}

封闭系统	[H ⁺]	[OH ⁻]	[H ₂ CO ₃ [*]]	[HCO ₃ ⁻]	[CO ₃ ²⁻]	pH	c _{T,CO₃}
10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ H ₂ CO ₃ [*]	10 ^{-5.7}	10 ^{-8.3}	10 ^{-5.1}	10 ^{-5.7}	10 ^{-10.4}	5.7	10 ^{-5.0}
10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	10 ^{-7.6}	10 ^{-6.4}	10 ^{-6.4}	10 ⁻⁵	10 ^{-7.6}	7.6	10 ^{-5.0}
10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	10 ⁻⁹	10 ⁻⁵	10 ^{-7.6}	10 ⁻⁵	10 ^{-6.3}	9.0	10 ^{-5.0}
开放系统	[H ⁺]	[OH ⁻]	[H ₂ CO ₃ [*]]	[HCO ₃ ⁻]	[CO ₃ ²⁻]	pH	c _{T,CO₃}
10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ H ₂ CO ₃ [*]	10 ^{-5.7}	10 ^{-8.3}	10 ⁻⁵	10 ^{-5.7}	10 ^{-10.4}	5.7	10 ^{-4.9}
10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	10 ^{-6.3}	10 ^{-7.7}	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ^{-9.5}	6.3	10 ^{-4.7}
10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	10 ^{-6.7}	10 ^{-7.3}	10 ⁻⁵	10 ^{-4.7}	10 ^{-8.3}	6.6	10 ^{-4.5}

比较表 4-3 的数据，封闭系统与开放系统有两点明显的不同之处：

封 闭 系 统	开 放 系 统
c _{T,CO₃} 为常数	c _{T,CO₃} 随 pH 值升高而增加
[H ₂ CO ₃ [*]] 随 pH 变化而变化	[H ₂ CO ₃ [*]] 为常数

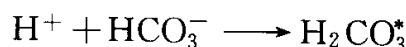
从表 4-3 中还可以看出, 当蒸馏水与大气平衡时, 水中溶解的游离 CO_2 浓度约为 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这一浓度的 H_2CO_3^* 溶液不论在封闭体系还是在开放体系中的 pH 值都约为 5.7, 这也从另一个侧面说明为什么把 $\text{pH} < 5.7$ (或 $\text{pH} < 5.6$) 的雨水才称为酸雨。对于 NaHCO_3 溶液和 Na_2CO_3 溶液, 开放体系中的 pH 值要低于封闭体系中的 pH 值, 这是由于大气中 CO_2 溶入溶液与之达到平衡的结果。因此如果配制一个 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液, 鼓入空气一段时间后, 溶液的 pH 值可从 9.0 降至 6.7。

根据气体交换动力学, CO_2 在气液界面的平衡时间常需数日, 因此若所研究的溶液中的反应在数小时内完成, 就可以应用封闭体系的方法进行计算。

例 4-10 某河流, $\text{pH}=8.3$, $c_{\text{T},\text{CO}_3}=3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。有含 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 的废水排入该河流。假如河流 pH 值不得降低至 6.7 以下, 问每升河水中可最多排入这种废水多少毫升?

解: 由于酸碱反应十分迅速, 可以应用封闭体系的方法进行计算。

当 $\text{pH}=8.3$ 时, 主要物种为 HCO_3^- , $[\text{HCO}_3^-] = c_{\text{T},\text{CO}_3} = 3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入酸将一部分 HCO_3^- 转化为 H_2CO_3^*



当 $\text{pH}=6.7$ 时, 主要物种为 HCO_3^- 和 H_2CO_3^* 。

由
$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6.3}$$

则
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[K_{a,1}]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-6.3}}{10^{-6.7}} = 2.5$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \alpha_0 c_{\text{T},\text{CO}_3} = \frac{1}{2.5+1} \times 3 \times 10^{-3} = 8.6 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 c_{\text{T},\text{CO}_3} = \frac{2.5}{2.5+1} \times 3 \times 10^{-3} = 2.14 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

加酸至 $\text{pH}=6.7$ 时, 有 $8.6 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2CO_3^* 生成, 故每升河水中要加入 $8.6 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的 H^+ , 相当于每升河水加入含 $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 的废水量 V 为:

$$V = \frac{8.6 \times 10^{-4} \text{mol}}{2 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.043 \text{L} = 43 \text{mL}$$

因此每升河水最多可排入这种废水 43mL。

4.5.3 碱度和酸度 (Alkalinity and acidity)

4.5.3.1 碱度与酸度的意义 (The significance of alkalinity and acidity)

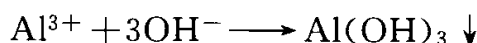
常有人把水的酸碱度与 pH 混淆起来, 其实它们是两个不同的概念。水的碱度是水接受质子能力的量度, 或者说, 是中和强酸能力的量度; 水的酸度是水接

受羟基离子能力的量度，或者说，是中和强碱能力的量度。而水的 pH 值是水中氢离子活度的反映。

它们之间的区别可以用下面的例子加以说明。

例如，试比较 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液，NaOH 溶液的 pH 值为 11，但用盐酸滴定时仅需 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H^+ ，即碱度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；而 NaHCO_3 溶液的 pH 值为 8.3，见图 4-9，它的 pH 值比 NaOH 溶液低得多，但中和时需 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H^+ ，即碱度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此，在这个例子中， NaHCO_3 溶液的碱度要比 pH 值更高的 NaOH 溶液高 100 倍。

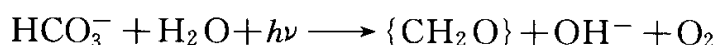
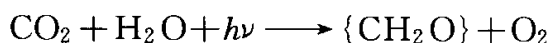
水的碱度对于水处理，天然水的化学与生物学作用具有重要意义。通常，在水处理中常要知道水的碱度。例如常用铝盐作为絮凝剂除去水中悬浮物：



胶状的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀在把悬浮物带下的同时，也除去了水中的碱度，为了不使处理效率下降，需保持水中具有一定的碱度。

一般来说，高碱度的水具有较高的 pH 值和较多溶解固体。

碱度与生物生产量 (biomass production) 之间也有关系。通过光合作用生成生物物质的反应可用下面的简式表示：



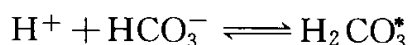
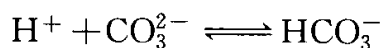
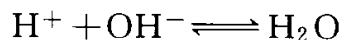
式中， $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ 表示生物物质的简单形式。

当藻类迅速生长，特别在形成“水华” (algal blooms) 的情况下，由于 CO_2 消耗得很快，以至于不能保持与大气 CO_2 平衡，pH 值常会升高至 10，甚至更高，在此过程中，水中的 HCO_3^- 参与光合作用转化为生物物质。如果水的起始碱度高，随着 pH 值升高而没有外界 CO_2 源时，可产生相当多的生物物质。由于这个原因，生物学家也把碱度作为估量水的营养量的指标。

水的酸度对于水处理也具有重要意义。对于酸性废水，常需测定水中的酸度以确定需加入水的石灰或其他化学试剂的用量。

4.5.3.2 碳酸盐系统中的碱度与酸度及其滴定终点 (Alkalinity and acidity in the carbonate system and their endpoints)

对于碳酸盐系统，对碱度有贡献的物种为 OH^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ，有反应



碱度的测定一般采用标准酸溶液滴定至选定的 pH 值，根据所消耗的酸量来确定，常用所需 H^+ 的物质的量浓度表示碱度，在工程上也常用相应量的 CaCO_3 (单位： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 来表示碱度。

根据滴定终点的不同有苛性碱度、碳酸盐碱度（酚酞碱度）和总碱度（甲基橙碱度）之分。

（1）苛性碱度（caustic alkalinity）当滴定到 $c_{T,CO_3} = [CO_3^{2-}]$ 时，这时所有的 OH^- 被 H^+ 中和，因此称为苛性碱度。滴定终点为 $pH_{CO_3^{2-}}$ 。pH 根据 c_T 的不同在 10~11 之间。由于受到水的缓冲作用，滴定时不容易找到滴定终点，准确的 pH 值可通过计算求得。

（2）碳酸盐碱度（carbonate alkalinity）当继续滴定到 $c_{T,CO_3} = [HCO_3^-]$ ，这时所有的 CO_3^{2-} 也都被 H^+ 中和，因此称为碳酸盐碱度。滴定终点为 $pH_{HCO_3^-}$ ，pH=8.3 左右，可用酚酞作指示剂，因此又称酚酞碱度。

（3）总碱度（total alkalinity）当继续滴定到 $c_{T,CO_3} = [H_2CO_3^*]$ ，这时所有的 HCO_3^- 也都被 H^+ 中和，至此，所有对碱度有贡献的物种都被 H^+ 中和，因

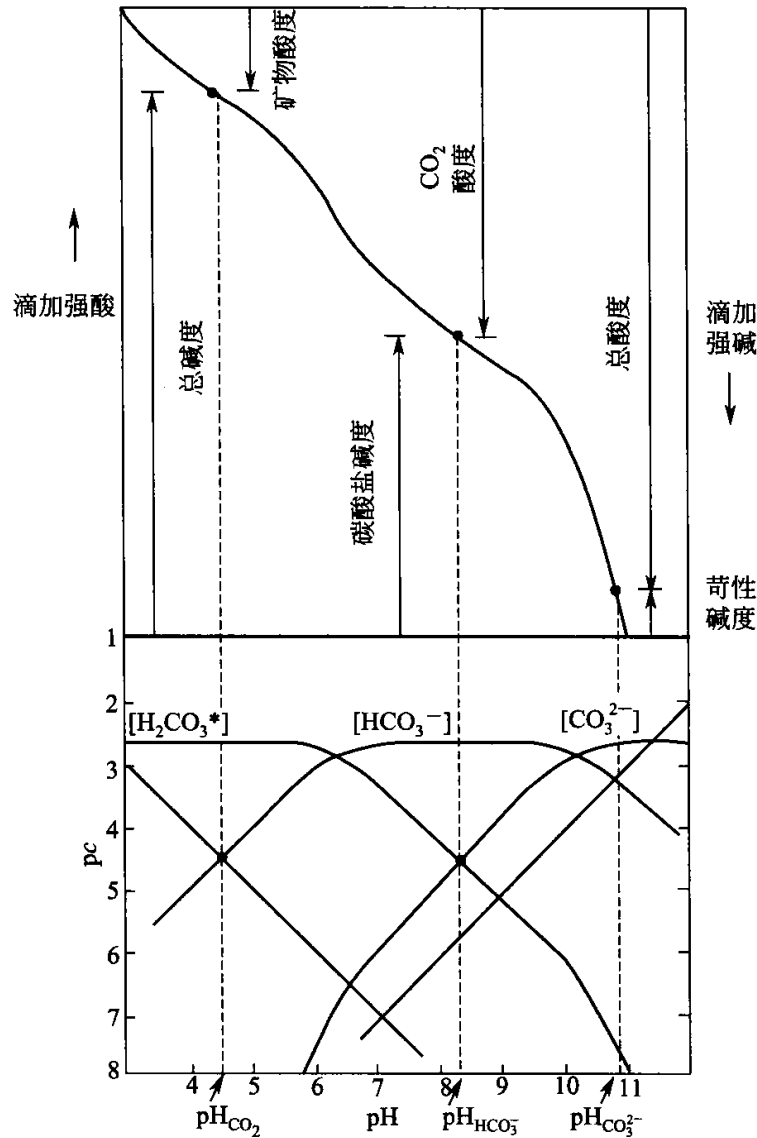
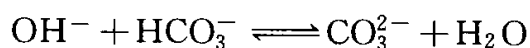
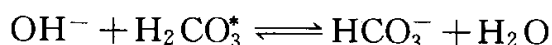
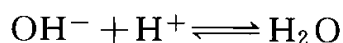


图 4-11 碳酸盐系统的 pc~pH 图与酸碱度滴定曲线图

此称为总碱度。滴定终点为 pH_{CO_2} ， $\text{pH}=4.5$ 左右，可用甲基橙作指示剂，因此又称甲基橙碱度。

图 4-11 是一张非常精巧的图，它将碳酸盐系统的 $\text{pc} \sim \text{pH}$ 图与酸碱度滴定曲线联系了起来，各种酸度和碱度的含义和滴定终点在图上一目了然。

酸度正好与碱度相反，它是用标准碱溶液进行滴定来测定的。碳酸盐系统中对酸度有贡献的物种有 H^+ 、 H_2CO_3^* 和 HCO_3^- ，有反应



(1) 矿物酸度 (mineral acidity) 滴定至 $c_{\text{T},\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ ，这时所有 H^+ (矿物酸) 被 OH^- 中和，故称矿物酸度。确定终点 pH_{CO_2} 为 $\text{pH}=4.5$ 左右，可用甲基橙作指示剂，故又称甲基橙酸度。

(2) 二氧化碳酸度 (carbon dioxide acidity) 继续滴定至 $c_{\text{T},\text{CO}_3} = [\text{HCO}_3^-]$ ，这时所有的 H_2CO_3^* 也都被 OH^- 中和，故称 CO_2 酸度。滴定终点 $\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ 为 $\text{pH}=8.3$ 左右，可用酚酞作指示剂，故又称酚酞酸度。

(3) 总酸度 (total acidity) 继续滴定至 $c_{\text{T},\text{CO}_3} = [\text{CO}_3^{2-}]$ ，这时所有的 HCO_3^- 也都被 OH^- 中和，至此所有对酸度有贡献的物种均被 OH^- 中和，故称总酸度，滴定终点 $\text{pH}_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为 $\text{pH}=10 \sim 11$ 。

碱度和酸度的滴定终点随 c_{T,CO_3} 的不同有所不同，如图 4-12 所示。

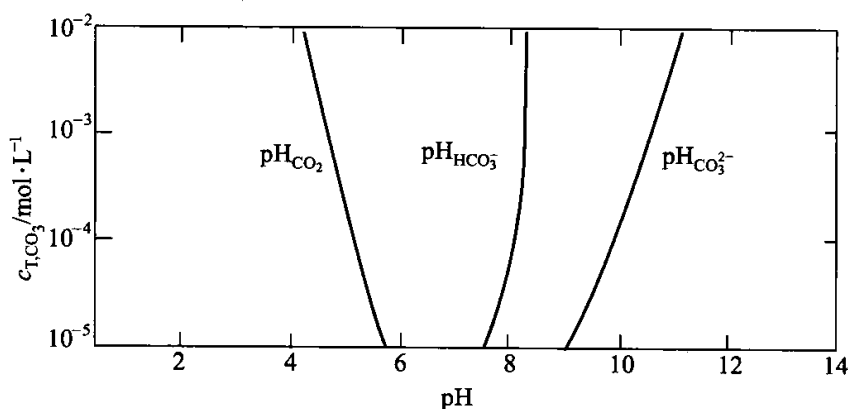


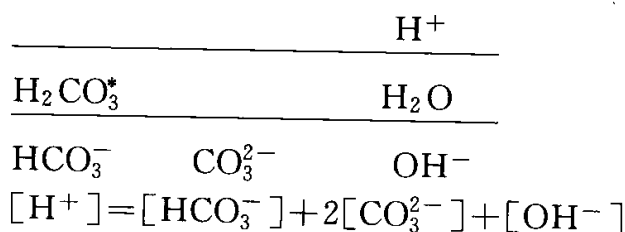
图 4-12 碱度和酸度的滴定终点随 c_{T,CO_3} 的变化曲线

从图中可看出 pH_{CO_2} 和 $\text{pH}_{\text{CO}_3^{2-}}$ 随 c_{T,CO_3} 变化较大，而 $\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ 变化较小。美国《水和废水标准分析方法》(第 14 版) 建议：当总碱度分别为 50、150、500 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，以 CaCO_3 计) 时， pH_{CO_2} 分别为 5.1、4.8、4.5。这与理论计算值有些差异，计算值分别为 4.65、4.5、4.2。这是因为在实际滴定过程中有部分 CO_2 会逃逸到空气中使 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 下降，因此实际终点的 pH 值要高些。

4.5.3.3 碳酸盐系统中碱度与酸度的计算 (Calculations of alkalinity and acidity in the carbonate system)

当碳酸盐系统是封闭系统或可看作封闭系统时, 根据化学计量点时的质子转移关系式可推导得各碱度与酸度的计算公式。

在化学计量点 $\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ 时, 水中的碳酸盐物种都变成了 H_2CO_3^* , 可写出这时的质子转移关系式如下:

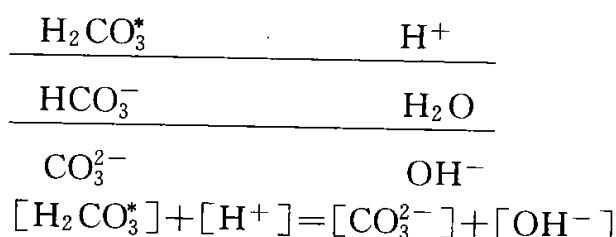


在滴定前, 当上式右侧部分大于左侧部分时, 则存在总碱度, 而当上式左侧部分大于右侧部分时, 则存在矿物酸度。于是得到总碱度和矿物酸度的计算公式:

$$\text{总碱度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (4-9)$$

$$\text{矿物酸度} = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] \quad (4-10)$$

在化学计量点 $\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ 时, 水中的碳酸盐物种为 HCO_3^- , 这时的质子转移关系式为

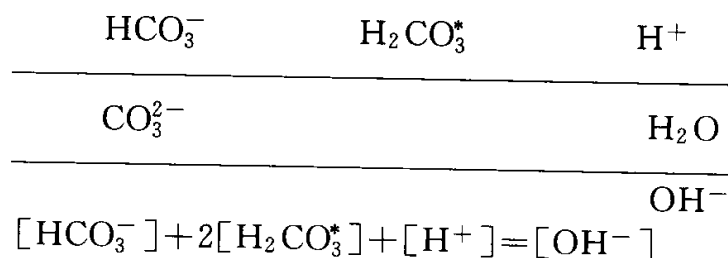


在滴定前, 当上式右侧大于左侧时, 则存在碳酸盐碱度, 而当上式左侧大于右侧时, 则存在二氧化碳酸度。于是得到碳酸盐碱度和二氧化碳酸度的计算公式:

$$\text{碳酸盐碱度} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+] \quad (4-11)$$

$$\text{二氧化碳酸度} = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] \quad (4-12)$$

在化学计量点 $\text{pH}_{\text{CO}_3^{2-}}$ 时, 水中的碳酸盐物种为 CO_3^{2-} , 这时的质子转移关系式为



在滴定前, 当上式右侧大于左侧时, 存在苛性碱度; 而当上式左侧大于右侧

时，存在总酸度。于是得到苛性碱度和总酸度的计算公式：

$$\text{苛性碱度} = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+] \quad (4-13)$$

$$\text{总酸度} = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{OH}^-] \quad (4-14)$$

表 4-4 归纳了上述各种情况。

表 4-4 各碱度与酸度的化学计量点及相应的计算公式

化学计量点	参比物种	质子转移关系式	各碱度与酸度公式
pH_{HCO_2}	H_2CO_3^*	$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] +$	总碱度 $= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$
	H_2O	$2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$	矿物酸度 $= [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$
$\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$	HCO_3^-	$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$	碳酸盐碱度 $= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$
	H_2O	$= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$	二氧化碳酸度 $= [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$
$\text{pH}_{\text{HCO}_3^{2-}}$	CO_3^{2-}	$[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] +$	苛性碱度 $= [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$
	H_2O	$2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{OH}^-]$	总酸度 $= [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{OH}^-]$

由于 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \alpha_0 c_{\text{T},\text{CO}_3}$ ， $[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 c_{\text{T},\text{CO}_3}$ ， $[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3}$ ， $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$ ，把这些关系代入各碱度与酸度公式，又可以得到如下与 c_{T,CO_3} ， α 有关的各碱度与酸度的计算公式。

$$\text{总碱度} = c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (4-15)$$

$$\text{碳酸盐碱度} = c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_2 - \alpha_0) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (4-16)$$

$$\text{苛性碱度} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] - c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_1 + 2\alpha_0) \quad (4-17)$$

$$\text{总酸度} = c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_1 + 2\alpha_0) + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (4-18)$$

$$\text{二氧化碳酸度} = c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_0 - \alpha_2) + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (4-19)$$

$$\text{矿物酸度} = [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) \quad (4-20)$$

从以上公式中，可以看到碱度（或酸度）、pH 值与 c_{T,CO_3} 存在一定的关系，知道其中之一便可以计算出第三者。例如通过测定水样的总碱度和 pH 值。就可计算出 c_{T,CO_3} ，以及碳酸盐各物种的浓度。

例 4-11 已知某个属于碳酸盐系统的水样的 $\text{pH} = 7.8$ ，测定总碱度时，对 100mL 水样用 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 滴定，至甲基橙指示剂变色消耗盐酸 13.7mL。求水中的总无机碳浓度，即 c_{T,CO_3} 。

解：根据公式(4-15)

$$\text{总碱度} = c_{\text{T},\text{CO}_3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

其中
$$\text{总碱度} = \frac{13.7 \times 10^{-3} \times 0.02}{100 \times 10^{-3}} = 2.74 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

当 $\text{pH} = 7.8$ 时 $\alpha_1 = 0.969 \quad \alpha_2 \approx 0$

代入公式得

$$2.74 \times 10^{-3} = c_{\text{T},\text{CO}_3} \times 0.969 + \frac{10^{-14}}{10^{-7.8}} - 10^{-7.8}$$

得

$$c_{\text{T},\text{CO}_3} = \frac{2.74 \times 10^{-3}}{0.969} = 2.83 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

如果以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示水中总无机碳浓度，则

$$\text{总无机碳} = 2.83 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 12 \times 10^3 \text{mg} \cdot \text{mol}^{-1} = 33.9 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

从上例可看出，当 $\text{pH} = 7.8$ 时，对水中总碱度主要有贡献的物种是 HCO_3^- 。实际上，在通常 pH 条件下都是如此，因此常可把 HCO_3^- 的浓度作为总碱度的量度。

总碱度、 pH 值与 c_{T,CO_3} 之间的关系也可用图解的方法表示，有 Deffeyes 图，见图 4-13。图中纵坐标为总碱度，横坐标为 c_{T,CO_3} ，斜线表示不同的 pH 值。当知道三个参数中的两个，便可在图上查得第三者。该图也可用于在碳酸盐系统中引入或去除酸、碱和碳酸盐物种的计算。在忽略稀释因素的前提下，当加入强酸、强碱时， c_{T,CO_3} 未变，总碱度发生变化，因此在图上表现为上下移动。

当 CO_2 引入或去除时， c_{T,CO_3} 改变，但总碱度不变，在图中表现为左右移动；当 HCO_3^- 引入或去除时， c_{T,CO_3} 与总碱度均发生变化，在图中表现为 45° 角方向的移动；当 CO_3^{2-} 引入或去除时， c_{T,CO_3} 与总碱度也均发生变化，但总碱度的变化是 c_{T,CO_3} 变化的 2 倍。当对水样进行稀释时， c_{T,CO_3} 和总碱度同步减小。如图 4-13 下部所示。下面举例说明该图的应用。

例 4-12 测得某水样总碱度 $= 1.8 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 8.5$ ，求 c_{T,CO_3} 。

解：在图 4-13 中查到总碱度为 $1.8 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时与 $\text{pH} = 8.5$ 线的交点为 A 点，该点相对应的 $c_{\text{T},\text{CO}_3} = 1.8 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

例 4-13 在用 Cl_2 进行水处理时，当加 Cl_2 量足以使水中 NH_3 完全氧化为 N_2 时，这样的氯化称为折点氯化 (breakpoint chlorination)，当加氯量超越折点时，可保证杀菌效果。关于折点氯化在第 6 章氧化还原化学中的“氯化学”一节中还要提及。

已知某水中的总碱度 $= 82.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计)， $\text{pH} = 8.0$ ，初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ (氨态氮浓度) $= 3.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

问：(1) 当对该水进行折点氯化处理后，水的总碱度、 pH 值和 c_{T,CO_3} 各为多少？

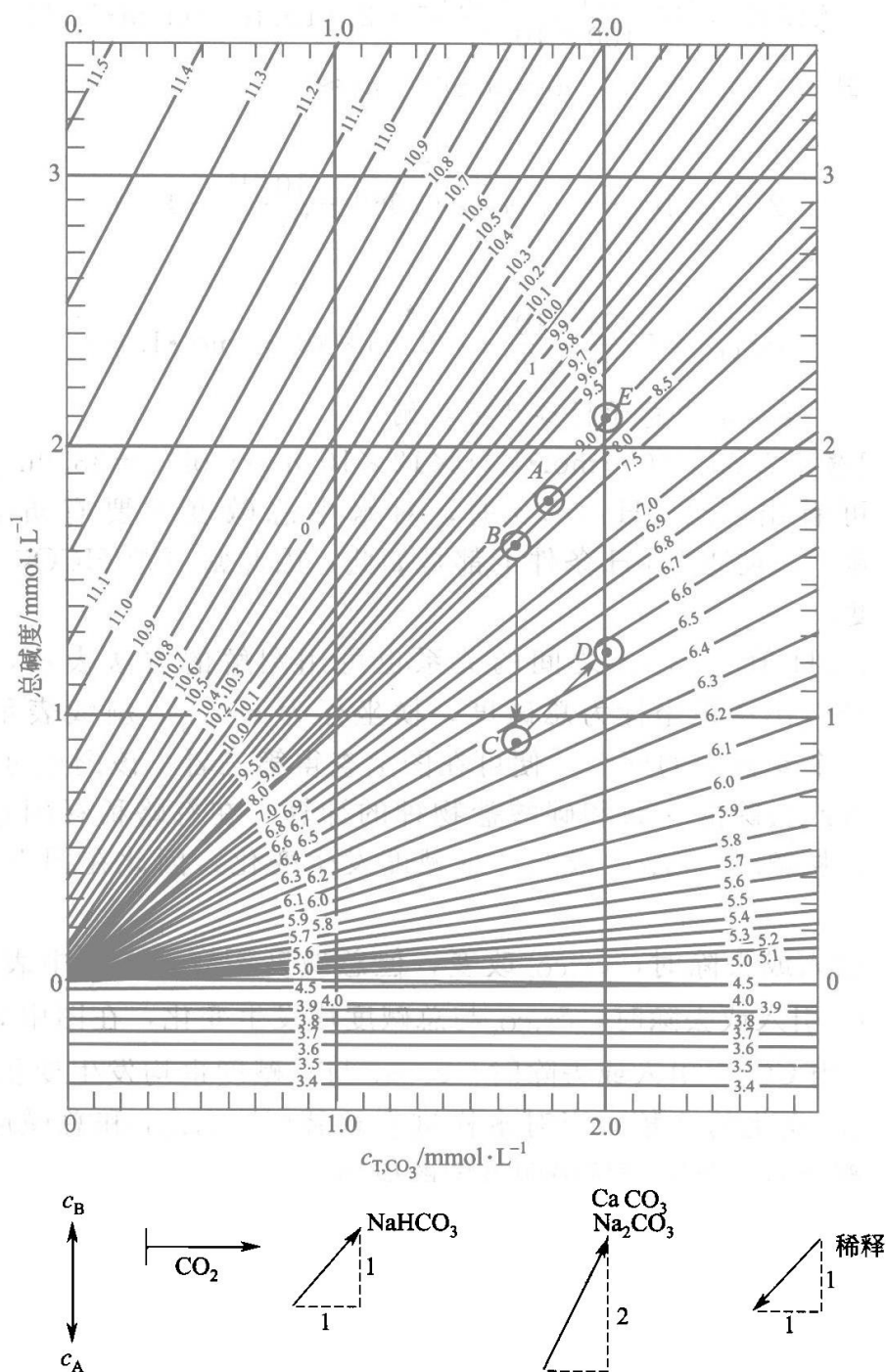


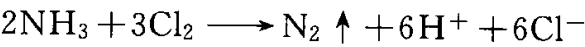
图 4-13 Deffeyes 图 (25°C)

(2) 如果处理后的水需调整至 $pH=9.0$, $c_{T,CO_3}=2.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问需加入多少 $NaOH$ 和 $NaHCO_3$?

解: 将总碱度的单位换算成 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{总碱度} = \frac{82.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}{50\text{mg}\cdot\text{mmol}^{-1}\left(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right)} = 1.65\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

初始时：总碱度=1.65mmol·L⁻¹，pH=8.0，在图 4-13 中查得位于点 B。
当加入 Cl₂ 后，有反应



Cl₂ 每氧化 1mol NH₃ 产生 3mol H⁺，初始时有

$$[\text{NH}_3] = \frac{3.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_3\text{-N})}{14\text{mg}\cdot\text{mmol}^{-1}} = 0.25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

经折点氯化后产生

$$[\text{H}^+] = 3 \times 0.25 = 0.75 \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$$

相当于加入强酸 0.75mmol·L⁻¹，在图 4-13 上从 B 点垂直向下走 0.75 格至 C 点，该点即为折点氯化后的新位置，该点相应的值即为 (1) 中所求的答案：

$$\text{总碱度} = 0.9\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6.4$$

$$c_{\text{T,CO}_3} = 1.65\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

当需要调整水的 pH=9.0，c_{T,CO₃}=2.0mmol·L⁻¹时，目标位置在图中的 E 点，从 C 点到 E 点需要同时增加总碱度和 c_{T,CO₃}，首先加入 NaHCO₃，当满足 c_{T,CO₃} = 2.0mmol·L⁻¹ 时，在图中到达 D 点，这时加入的 [NaHCO₃] = 0.35mmol·L⁻¹。

为了进一步满足 pH=9.0，再加入 NaOH 最终达到目标 E 点，这时加入的 [NaOH]=0.75mmol·L⁻¹。

如果改用 Na₂CO₃ 和 NaOH 进行调整，需分别加入多少 Na₂CO₃ 和 NaOH，请读者做一练习。

从上面的例子可以看到 Deffeyes 图给实际问题的计算带来了极大方便。

以上讨论的是碳酸盐系统中水的碱度和酸度，如果除了碳酸盐、H⁺ 和 OH⁻ 外，还存在其他对碱度或酸度有贡献的物种，则要加以考虑和修正。如硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、乙酸盐、氨等对碱度有贡献，它们的共轭酸则对酸度有贡献。

表 4-5 是水和海水中需要关注的一些共轭酸碱对的酸电离反应及相关的平衡常数。

表 4-5 水和海水中对酸碱度可能有贡献物种的相关反应及平衡常数 (25℃)

酸	电 离 反 应	pK _a
硅酸	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	9.5
硼酸	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	9.3
磷酸二氢根	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	7.2
硫化氢	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	7.1
铵离子	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	9.3
乙酸	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$	4.7

如果把表中的各因素考虑进去的话，总碱度的公式可修正为

$$\begin{aligned} \text{总碱度} = & [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + \\ & [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{NH}_3] + f[\text{Ac}^-] - [\text{H}^+] \end{aligned}$$

式中， f 表示滴定点终点时被酸滴定作用掉的 Ac^- 的分数。

4.6 酸碱化学在水处理中的应用

(Water treatment applications of acid-base chemistry)

工业废水有许多带酸碱性，这些废水如果直接排放，要腐蚀管道，损坏农作物，伤害鱼类等水生生物，危害人体健康，因此必须处理至符合排放标准后才能排放。

酸性废水主要来自钢铁厂、电镀厂、化工厂和矿山等，碱性废水主要来自造纸厂、印染厂和化工厂等，在处理过程中除了将废水中和至中性外，还同时考虑回收利用或将水中重金属形成氢氧化物沉淀除去。

对于酸性废水，中和的药剂有石灰，苛性钠，碳酸钠，石灰石，电石渣，锅炉灰和水软化站废渣等。

例如，德国对含有 1% 硫酸和 1%~2% 硫酸亚铁的钢铁酸洗废液，先经石灰浆处理到 $\text{pH}=9\sim10$ ，然后进行曝气以帮助氢氧化亚铁氧化成氢氧化铁沉淀，经过沉降，上层清液再加酸调 pH 值至 $7\sim8$ ，使水可以重复使用。

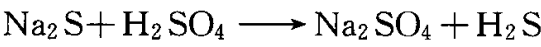
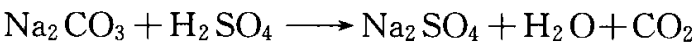
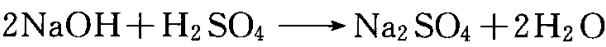
对于碱性废水，可采用酸碱废水相互中和，加酸中和或烟道气中和的方法处理，因为烟道气中含有 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 等酸性气体，故利用烟道气中和碱性废水是一种经济有效的方法。

例如，印染废水常采用加酸的方法处理。常用的酸有硫酸和盐酸，其中工业硫酸价格较低，应用较多。印染废水水质特征见表 4-6。

表 4-6 印染废水水质特征

工序	生化需氧量	酸碱性	总固体	温度
退浆	高	碱性	高	—
煮练	高	强碱性	高	高
漂白	低	强碱性	高	—
丝光	低	强碱性	低	—
染色和印花	高	中性至强碱性	高	—

印染废水中的碱性物质主要有 NaOH ， Na_2CO_3 和 Na_2S 等，它们与硫酸的反应如下：



可根据化学计量关系计算加入硫酸量，计算公式如下：

$$N_A = \frac{\alpha}{C} N_B k$$

- 式中 N_A ——酸总耗量， $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ；
 α ——酸性药剂比耗量；
 C ——酸纯度，%；
 N_B ——废水中的含碱量， $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ；
 k ——反应不均匀系数，一般取 $k=1.1\sim1.2$ 。

表 4-7 列出了酸性药剂比耗量 α 值。常用浓硫酸、浓盐酸和浓硝酸的含量分别为 98%、36% 和 65%，表 4-7 同时列出了它们的 α/C 值。

表 4-7 酸性药剂比耗量 α 值和常用 α/C 值

碱	H ₂ SO ₄		HCl		HNO ₃	
	α	$\alpha/98\%$	α	$\alpha/36\%$	α	$\alpha/65\%$
NaOH	1.22	1.24	0.91	2.53	1.57	2.42
Na ₂ CO ₃	0.92	0.94	0.69	1.92	1.19	1.83
Na ₂ S	1.26	1.29	0.94	2.61	1.62	2.49

在用强酸中和碱性废水时，当水的缓冲强度较小时，pH 难于控制，英国采用 CO₂ 取代工业硫酸，取得很好的效果。以下是英国对 CO₂ 和 H₂SO₄ 处理强碱废水的研究和应用的报告摘录，这是理论应用于实际的一个例子，对我们有启示作用和参考价值。

在造纸、化工、纺织和食品行业等许多工艺过程中，都产生强碱性的废液。英国传统上用无机酸（如硫酸和盐酸）中和，使之符合排入河流及下水道的要求（pH 值的允放范围为 5~9）。然而，这类无机酸的酸性强，难以进行严密的工艺管理。不能保证有效而稳定的运行。

使用二氧化碳调节废水的 pH，目前尚未被人们广泛认识，但将会逐渐普及。二氧化碳的费用较无机酸更为低廉，此外尚有许多其他优点，如：安全、灵活、可靠、易操作和便于工艺管理。

用总碱度为 $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计) 的废液进行试验, 其初始 pH 值为 12.5, 是一种强腐蚀性废液。

当分别加入纯 CO_2 和纯硫酸进行试验时, 在 $\text{pH}=7.8$ 以上的情况下, 使用 CO_2 比使用 H_2SO_4 的效率高。如在 $\text{pH}\geq 12$ 时, CO_2 的调节效率按重量计为 H_2SO_4 的 2.2 倍。随着 pH 值的降低, 相对效率逐渐降低, 当 $\text{pH}=8.3$ 时, CO_2 的调节效率高于 H_2SO_4 10%, 当 pH 值低于 7.8 时, 两种结果近于相同, 然而这时调节废水 pH 的意义已不大。试验表明用 CO_2 调节 pH 有一个极限, 即将 pH 值降低至 5 以下是难以实现的。

CO_2 是一种相当有效的中和剂。在处理碱性废液时, 为了符合排放标准, 一般要求 pH 值在 8~9, 此时也正是用 CO_2 比用大多数普通无机酸更有效的范围。

常用的 CO_2 系统由储藏容器、气化器、 CO_2 注入系统、连接管网和 CO_2 控制系统组成。液态 CO_2 储藏在约 20atm 和 -18°C 条件下, 然后气化, 并在合适的压力下分配到注入系统, 再溶入水中。

pH 的波动由设置在注入点下部的 pH 值探头进行监测。它连续反馈信息至 pH 值控制部件, 并通过控制阀门调整 CO_2 的注入速率。该系统完全自动化, 并可根据用户要求进行特殊设计和调整。

CO_2 具有无机酸所没有的优越性, 包括以下几个方面:

(1) 安全 CO_2 与无机酸相比危险性低, 腐蚀性小。不需设置隔离墙、眼睛冲洗及其他安全冲洗站, 而且液态 CO_2 不易泄漏。 CO_2 的另一个优点是大量超剂量不会造成灾害。但需有良好的通风条件。

(2) 操作简便 CO_2 能自动地从储藏容器中分布到各注入点。它不同于无机酸, 在使用前不需稀释。

(3) 改善工艺流程 使用 CO_2 中和时, pH 值曲线变化缓慢, 与之相反, 用 H_2SO_4 中和时曲线在 $\text{pH}=10\sim 7$ 迅速下降 (几乎为垂直)。这是无机酸的特点, 因为它破坏了水的自然缓冲能力。可见用无机酸准确控制 pH 值通常是困难的, 而用 CO_2 系统可以使 pH 值下降速率达到较平稳的状态。

(4) 设备效率高 因为 CO_2 系统可移动部件少, 不用计量泵, 因而维修方便, 可靠性也高。气态 CO_2 无腐蚀性, 所以该系统可长期稳定地运转。

(5) 有利于环境 在水中, CO_2 由植物、鱼类等呼吸作用产生, 仅对水的酸度产生影响。它不增加对环境有额外影响的阴离子, 如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等。

(6) 费用低 商品 CO_2 不是制造的, 而是从废气中获得的, 因而是一种较纯的可循环的产品。而无机酸如商品 H_2SO_4 按重量计其有效成分一般为 77%~98%, HCl 为 33%~36%。 CO_2 在英国的价格大约与硫酸相同。由于 CO_2 消耗

量低，因而节约开支的潜力大。二氧化碳操作管理系统的投资费用也比等量的无机酸系统要低，如需对管理系统作些调整，也很容易。

4.7 全球碳循环 (Global carbon cycle)

4.7.1 概述 (Introduction)

20 世纪 80~90 年代强烈的地球增暖效应使人们对于 CO_2 浓度增长和由此引发的温室效应的关注日益增强。多年来，全世界的科研人员在碳循环领域的各个方面做了大量的工作。

碳的英文 Carbon 来自木炭的拉丁文 Carbo。虽然碳是人类最早发现并利用的化学元素之一，但人类对于 CO_2 的研究却较晚，直到 18 世纪 50 年代才由 Joseph Black 发现空气中存在 CO_2 。19 世纪中期 John Tyndall 证明 CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 对红外辐射有选择性吸收。1896 年，瑞典物理化学家阿伦尼乌斯 (Svante Arrhenius) 阐释了 CO_2 对于地球表面温度的关系。20 世纪 30 年代末期 Guy S. Callendar 发现了化石燃料的燃烧增长了大气 CO_2 的量。从此之后，科学家们对于大气中的 CO_2 浓度进行了系统测量，Keeling 于 1958 年开始在夏威夷马纳洛亚 (Mauna Loa) 监测大气中 CO_2 的浓度。通过南极等地冰芯和海底沉积物亦可反演历史大气中 CO_2 浓度。自 1985 年俄、法科学家在南极大陆的 Vostok 钻取冰芯，目前已能推演 42 万年来大气 CO_2 浓度的变化。

碳循环是碳元素在地球各圈层的流动过程，是一个“二氧化碳-有机碳-碳酸盐”系统，它主要为生物地球化学过程，是维系生命不可缺少的。

生物体所含有的碳元素的来源是空气或水中的 CO_2 。藻类和绿色植物通过光合作用将碳固定，形成碳水化合物，除一部分用于新陈代谢，其余以脂肪和多糖的形式储藏起来，供消费者利用，再转化为其他形态。呼吸作用则是生物将 CO_2 作为代谢产物排出体外。生物体及其残余物等物质最终会被分解，释放 CO_2 和 CH_4 。但有一部分生物体在适当的外界条件下会形成化石燃料、石灰石和珊瑚礁等物质而将碳固定，则该部分碳暂时退出碳循环。严格地说，碳循环还包括甲烷等有机物。甲烷在大气中的含量约为 $1.73\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ，每年的增长率为 0.4% (以前平均为 1%)，相对来讲 CH_4 在大气中的含量较少，并且 CH_4 作为天然的 CO_2 源，它可在平流层中被羟基 ($\cdot\text{OH}$) 氧化形成 CO_2 。因此，在碳循环中，是以 CO_2 为中心，并且全球碳循环主要是在大气圈、陆地生态系统和海洋中进行的。图 4-14 显示了全球碳循环的主要途径及其大致流通量。表 4-8 列出了在全球各碳库中的碳储量。

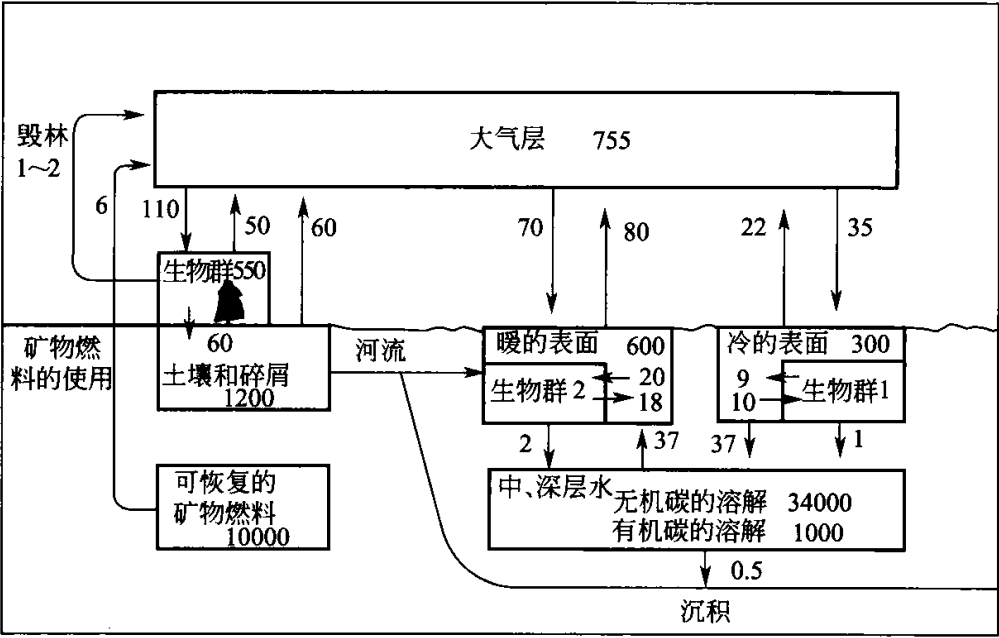


图 4-14 全球碳循环（其中数值有很大的不确定性）
（单位： $\text{Gt}\cdot\text{a}^{-1}$ ， $1\text{Gt}=10^9\text{t}$ ）

表 4-8 全球碳库中的碳储量

库	数量/Gt	库	数量/Gt
大气	720	陆地生物圈(总)	2000
海洋	38400	活生物量	600~1000
总无机碳	37400	死生物量	1200
表层水	670	水生物圈	1~2
深层水	36730	化石燃料	4130
总有机碳	1000	煤炭	3510
岩石圈	—	石油	230
沉积碳酸盐	>60000000	天然气	140
油母质	15000000	其他(泥炭)	250

来源：P Falkowski, et al. science, 2000, 290: 5490.

4.7.2 大气 CO₂ 含量 (CO₂ concentration in the atmosphere)

人为原因已使大气 CO₂ 含量在近 200 年的时间内有了迅速的增长。大气 CO₂ 含量在工业革命前约为 $280\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ，到 1999 年已经达到了 $367\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ，增加了近 31%。预计到 21 世纪中期大气 CO₂ 含量将会增加至 $550\sim650\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 。由于人类使用化石燃料、制造水泥、砍伐森林、土地利用变化等原因而排放 CO₂，使大气中 CO₂ 浓度逐年增高。

根据目前的研究，人类活动原因而使大气 CO₂ 含量的增加速度在地球历史上也是极其迅速的。

通过对海洋古浮游有孔虫硼同位素的分析，重建了过去 6000 万年大气 CO₂

含量。在 6000 万年前，大气 CO_2 含量曾经超过 $2000\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 的峰值，但从距今 2400 万年前的早中新世开始，大气 CO_2 含量则显得较低并且稳定，保持在 $500\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 以下。著名的南极 Vostok 冰芯研究最新的报告已经得到了大气中 CO_2 含量 42 万年的完整记录。在过去的 42 万年中大气 CO_2 平均含量约为 $220\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ （非以前的 $280\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ），并且大致有一个 10 万年时间的振荡周期，幅度在 $180 \sim 280\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 之间。参见图 4-15。这与第四纪环境研究非常吻合：第四纪环境气候波动频率为 100ka，也与米兰柯维奇的周期轮回及地球轨道偏心率的变化周期一致。目前大气 CO_2 含量的增长速度是过去 42 万年最快的 CO_2 增长速度的 10~100 倍。C. D. Keeling 等通过研究夏威夷马纳洛亚观察站大气 CO_2 含量也支持上述观点。

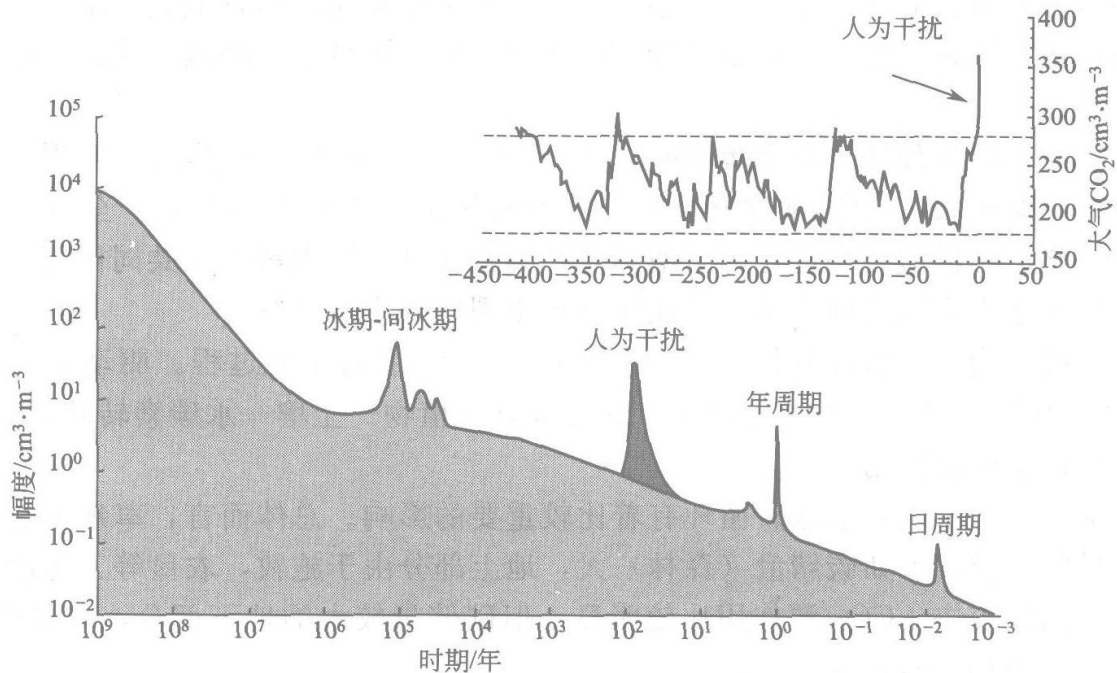


图 4-15 大气 CO_2 含量在地球历史上的变化幅度
(右上为 42 万年内含量变化)

4.7.3 陆地生态系统反馈 (Feedback of terrestrial ecology)

陆地生态系统作为 CO_2 的汇是目前碳循环研究的热点之一，但陆地生态系统作 CO_2 汇的机制还没有被完全理解和掌握。研究主要包括森林生态系统、草原生态系统和岩溶作用，集中于森林生态系统。每年大约有 600 亿吨的 CO_2 在陆地生态系统（陆生物圈）和大气中循环，10 倍于人类因使用化石燃料而排入大气的总碳量。因此，陆地生态系统对于全球碳循环有着重要作用 [曾被称为失汇 (missing carbon sink)]。然而模型计算表明，在未来陆地生态系统成为 CO_2 源和汇的可能性都是存在的。

陆地生态系统目前如同一个吸收过量碳的吸收网，每年约有 25 亿吨碳被吸

收。陆地生态系统作为 CO₂ 汇，森林尤其是热带森林在碳的吸收中起了主导作用。热带森林含有陆地生物量储藏的碳总量的 40% 及近 30%~50% 的陆地生产力。研究显示，亚马逊热带雨林是一个重要的汇，并且新热带森林（neotropical forest，即指南美区森林）是一个典型的碳汇，减少了大气 CO₂ 的含量，减缓了全球气候变化。但森林也能通过自身呼吸作用、微生物的活动及其他诸如火灾、砍伐森林等因素使其本身成为 CO₂ 源。这一过程同时也是与土壤本身条件密切相关的，如土壤的营养元素含量、湿度、结构等。在目前的条件下，大气 CO₂ 浓度还没有使陆地净初级生产力达到饱和，随着大气 CO₂ 浓度上升，将使陆地生物量增加，从而使陆地生态系统有可能成为 CO₂ 的汇。20 世纪 80 年代以来，由于人类活动排放了大量的活性氮，不仅改变了全球氮循环，而且还导致生物圈很多地方的富营养化。比如，寒温带和温带森林生态系统通常缺氮，由人类活动排放的氮素通过干湿沉降到寒温带和温带森林生态系统中，刺激了森林的生长和固碳。

然而，影响陆地生态系统吸收 CO₂ 往往并不仅仅是 CO₂ 单因子作用。陆地生态系统对于大气 CO₂ 浓度升高的响应和反馈需要考虑很多因素：全球变暖和气候变化、种群演替和进化、土壤本身结构物化性质因素等因子共同作用，同时还必须考虑人为因素的影响，才能完整地模拟陆地生态系统。

一般认为，岩溶过程是地球表面消耗大气 CO₂ 的重要过程。驱动岩溶作用的 CO₂ 并非直接来自于大气 CO₂，而是大气—植物—土壤—水碳素转移的结果，其中包括了生物作用。

草原生态系统对全球碳循环有着比较重要的影响。总体而言，草地生态系统生物量的碳循环不如碳储量（森林）大，地上部分由于施牧，农垦等人为活动的影响，循环较快，CO₂ 源作用比较明显。但碳储量较大的地下部分，分解较慢，CO₂ 汇的作用比较明显。

陆地生态系统作为全球 CO₂ 汇，其负反馈在未来将会继续，汇的作用将会有所下降，但确定的数量变化还未知。

土壤是全球碳循环的主要参与者，仅水稻土中的厌氧微生物所产生的甲烷可占全球甲烷排放量的 10%~25%。土壤碳储存量相当于每年化石燃料燃烧而排放碳的 300 倍。Bellamy 等研究了英格兰和威尔士表层土壤（0~15cm）25 年来土壤碳的变化情况，发现每年损失的碳为 1300 万吨，相当于英国在 1990 年排放 CO₂ 的 8%。研究表明，温度越高土壤有机质分解越多，从土壤中排放的 CO₂ 也就越多。有观点认为土壤中的活性碳对温度变化敏感，而惰性碳不敏感。也有相关研究发现，土壤碳排放量并不因温度上升而增加。对土壤进行升温实验，在 1~3 年时间内，一开始增加的 CO₂ 流量会回到未升温前的水平。通过长期观察发现，活性碳快速减少，而非活性碳改变不大。

4.7.4 海洋反馈 (Oceanic feedback)

生物圈中循环的碳有 95% 存在于海洋中, CO_2 在海洋中储藏的量为大气的 50 倍。以千年的时间尺度看, 海洋决定了大气 CO_2 的浓度; 而不是由大气决定海洋碳含量。在大气和海洋之间每年流动着 900 亿吨的碳。 CO_2 的海气交换主要在海洋表层进行, 其速率除与风力、海洋环流和垂直对流等物理过程有关外, 温度、 CO_2 分压等化学和生物过程都有密切关系。通常高纬度海水温度低、盐度高, 海水吸收 CO_2 ; 低纬度海域则相反。

大气 CO_2 浓度的增加及引起的全球变暖, 使与海洋内无机碳含量紧密联系的“溶解泵”(solubility pump) 和“生物泵”(biological pumps) 呈现负反馈。 CO_2 在温度低、盐度高的水域易于溶解, 但全球变暖促进了海水分层现象的发生, 使 CO_2 从海水表层向海水内部转输的速度减慢, 进而影响固定的碳量。特别是, 由于全球变暖, 极冰溶解增多等原因, 使海水表层有一层盐度很低的盖(cap), 使表层水更易结冰, 导致 CO_2 溶解度减小, 减少传输的 CO_2 量。除了一些少数的生物, 大多数的水生生物并不直接利用海水中的 CO_2 , 而(藻类)较多地利用 HCO_3^- 为光合作用的碳源。浮游生物光合作用降低了上层海水的 CO_2 分压, 促进了海洋对于大气 CO_2 的吸收。每年大约有 110 亿~160 亿吨碳被如此由海洋表层转移至海洋内部。此外, 无机碳泵作用使 CO_2 最终以碳酸盐的形式被固定。在真光层中($<200\text{m}$)浮游生物能够利用海水中 CO_2 和钙生成碳酸钙质组织或分泌碳酸钙物质, 这些物质下沉至海洋内部或在海底沉积。此过程中, 还伴随着有机碳氧化, 释放 CO_2 , 降低了水体的 pH 值, 同时海水随深度压力不断增加, 方解石(或文石)饱和指数减小, 一部分 CaCO_3 就会溶解于海水, 在上升水流作用下, 返回至海洋上层, 形成循环。然而, 研究证实大气 CO_2 浓度增加, 会降低参与珊瑚礁的形成过程, 生物体的钙化速度会下降(珊瑚礁对全球 CaCO_3 生产贡献 15%)。同时也降低了其他浮游生物含钙骨骼的形成(全球 CaCO_3 生产 $>50\%$)。总之, 全球大气 CO_2 浓度的上升将会降低海洋钙化作用。由于这种钙化过程向大气中释放 CO_2 , 该响应被认为是对大气 CO_2 水平的一种负反馈。

近年来沿海岸河口海域中富营养化十分明显, 赤潮的发生频率亦在上升, 区域也不断扩大。在河口大量的含有有机物质沉积, 使其成为碳汇, 同时沉积的有机物又会分解, 使其成为源。海洋生产力特别是在开阔海域上, 微量营养元素(如 Fe, Mn)对生产力有着不可忽视的限制作用。

珊瑚和许多其他海洋生物正受到前所未有的 CO_2 排放量增加的威胁。不仅是 CO_2 在大气层聚集造成了海洋温度的升高, 而且 $1/3$ 的 CO_2 最终会沉入海洋, 增加了海水的酸化程度, 改变了水中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的比例以及 CaCO_3 的饱和度。因海水中 CO_2 浓度增加而造成 CaCO_3 饱和度降低的情况已经出现在靠近两

极地区的海域。

4.7.5 固碳对策与研究展望 (Ways of carbon fixation and future carbon cycle study)

人类活动明显导致碳循环远离了自然界平衡,并且这种趋势在 21 世纪将延续下去。预计在 21 世纪全世界人口稳定在 90 亿~100 亿左右。发达国家现在人均排碳 2~5t/a;而发展中国家只有 0.6t/a,其中多于 50 个发展中国家人均排碳低于 0.2t/a。随着人类对于生活质量的追求和社会生产发展,人类排碳将会持续增加。由美国前副总统 Al Gore 演讲的“难以忽视的真相 (An Inconvenient Truth)”获奥斯卡最佳纪录片奖,戈尔也因其向公众解释温室效应的影响,并努力谋求方法阻止灾难的降临,而获得 2007 年诺贝尔和平奖。

提高能源效率和改善能源结构是减少 CO₂ 排放的主要途径,人们同时为降低大气 CO₂ 浓度提出了许多固碳方法,将水输往干旱地区造林,这样 $1 \times 10^6 \text{ km}^2$ 的森林将会储存 100 亿吨碳;大陆凹陷带制造泥炭地;通过水中(海水)提供营养元素,促进浮游生物的生长,储存碳酸盐;近海区将植被淹没而埋藏使之成为无机碳;抽取深层海水至表面,或打碎海冰以产生下沉海水,促进海水“溶解泵”的作用;也有最直接的方法,将生产出来的 CO₂ 搜集起来埋藏于深海或地上。上面的方法,有的已经在运用,但这些方法的经济性和负效应如何,还有待深入研究。提倡植树种草,保护发展森林资源,提高森林覆盖面积,增强对二氧化碳的吸收能力,同时也能明显地改善生态环境(虽然也有人对此持有异议)。

碳循环汇的研究是目前研究的重点和热点。但陆地生态系统作为 CO₂ 的汇,其机制至今未能完全理解;海洋对于大气 CO₂ 浓度上升作出的反馈的观察只停留在短期水平上。冰期、间冰期碳循环的重建有助于我们对碳循环的理解和对未来碳循环的预测。全球回流模型(global circulation models, GCMs)也有待进一步的研究,考虑更多的因素及它们之间的动态作用是其发展趋势。作为气体型循环的碳循环是一个生物地化过程,包括着许多复杂的过程。

清洁发展机制(clean development mechanism, CDM)是《京都议定书》中引入的三个灵活履约机制之一。《京都议定书》提出的碳排放权交易是实现减缓气候变化国际合作的重要机制。

20 世纪 80 年代,美国部分地区遭受酸雨侵蚀,于是政府出台了一项新政策来改善遭受污染的环境。人们可以买卖 SO₂ 这个造成酸雨的主要元凶的排放权。该政策利用市场的力量大大减少了 SO₂ 的排放量,还使得一些先进的公司和企业从环境保护中受益。因此,可以用类似的方法来减少 CO₂ 的排放量。

CDM 规定减排的温室气体有:CO₂、CH₄、N₂O、HFCs、PFCs 和 SF₆。温室气体排放权交易也就是购买合同或者碳减排量购买协议,合同的一方通过支

付另一方获得温室气体减排额。买方可以将购得的减排额用于减缓温室效应从而实现其减排的目标。2004年6月30日,国家发展改革委、科技部、外交部联合签署的《清洁发展机制项目运行管理暂行办法》开始实施。北京安定填埋场成为我国政府批准的第一个CDM碳交易项目。截止2008年9月8日,我国政府批准的CDM项目已达1551个。

习 题

1. 苯甲酸为一元弱酸,其电离常数为 6.4×10^{-5} , (1) 中和 1.22g 该酸,需用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 25mL,求该酸的分子量;(2) 已知苯甲酸的溶解度为 $2.06 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,求其饱和溶液的 pH 值。
2. 计算 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 溶液中各种离子浓度和 pH 值。
3. 在标准状况下,将 11.2L NH_3 气溶解于水中,配成 1L 溶液,计算该溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 和 pH 值。
4. 在磷酸溶液中,有哪些分子和离子? 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液中这些分子和离子的浓度。
5. 溶液中若含有两种弱酸 HA 和 HB,其分析浓度各为 c_{HA} 、 c_{HB} 。
 - (1) 写出此溶液的质子条件;
 - (2) 导出求此溶液氢离子浓度的计算式;
 - (3) 求 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 与 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 混合溶液的 pH 值。已知 $K_{\text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{HCOOH}} = 1.8 \times 10^{-4}$ 。
6. 已知某水体的 $c_{\text{T},\text{CO}_3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,试计算 $\text{pH} = 8.0$ 时水体中 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 的浓度。
7. 对于 (1) NaNO_2 、(2) H_2CO_3 、(3) NaHCO_3 、(4) Na_2CO_3 水溶液,列出它们的质子平衡方程。
8. 计算在 25°C 条件下, $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸水溶液的 pH 值。
9. 已知 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 25°C 条件下大气中二氧化碳的含量为 $330 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ (全球在 1974 年的平均浓度),求酸雨的定义限值。
10. 经分析测定某地面水水样 $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.5$,总氨浓度 $c_{\text{T}} = 0.89 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,问其中所含非离子氨 (NH_3) 的浓度是否超出Ⅲ类地面水标准 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)?
11. 在多大 pH 值下,HCN 水溶液中,(1) HCN 形态占总氰含量的 90%, (2) CN^- 形态占总氰含量的 90%?
12. 在刚配制好的 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 25°C NaClO 水溶液中, pH 值是多少? HClO 和 ClO^- 的浓度各是多少? 忽略离子强度效应。
13. 计算 25°C , $\text{pH} = 8.0$ 的 H_2SO_3 水溶液中 SO_3^{2-} 在 $[\text{S(IV)}]$ 总浓度中所占的分数。
14. 欲配制 pH 值为 5.0 的缓冲溶液,需称取多少克 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体溶解在 300mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液中?
15. 在 10mL $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液中,需要加入多少毫升 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HCO_3 ,才能使溶液的 $\text{pH} = 10.0$?

16. 计算 298K 时 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液的 pH 值和水解度。
17. 求 $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸和 $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠缓冲液的缓冲容量 (提示: 自己推出一种不用 K_a 值的公式进行计算)。
18. 请推导出封闭和开放体系碳酸平衡中 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的表达式, 并讨论这两个体系之间的区别。
19. 什么是天然水的酸度和碱度? 它们主要由哪些物质组成?
20. 已知水样的酸度能够计算 pH 值吗? 为什么?
21. 请导出总酸度, CO_2 酸度, 无机 (矿物) 酸度, 总碱度, 酚酞碱度和苛性碱度的表达式作为总碳酸量和电离系数 α 的函数。
22. 具有 $2.00\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碱度的水, pH 值为 7.0, 请计算 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的浓度各是多少?
23. 在一个 pH 值为 6.5, 碱度为 $1.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水体中, 若加入碳酸钠使其碱化, 问需加多少 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠才能使水体 pH 值上升至 8.0。若用 NaOH 强碱进行碱化, 又需加多少碱?
24. 向某一含有碳酸的水体加入重碳酸盐, 问: (1) 总酸度; (2) 总碱度; (3) 无机酸度; (4) 酚酞碱度; (5) CO_2 酸度是增加、减小或不变?
25. 一水样的甲基橙酸度为 $60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算把 pH 值升至 4.3 时需要多少 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
26. 用 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 滴定 100mL 水样以测定其碱度。滴定至酚酞指示剂变色时耗用了 3.00mL HCl, 再滴定至甲基橙指示剂变色时又用去 12.00mL HCl。求酚酞碱度, 甲基橙碱度。
27. 对某天然水水样分析结果 $\text{pH}=7.4$, $t=15^\circ\text{C}$, $[\text{HCO}_3^-]=213\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 求该水样的总碱度 [以 “ $\text{mol}(\text{CaCO}_3)\cdot\text{L}^{-1}$ ” 作单位]。
28. 在一个视作封闭体系的 25°C 水样中, 加入少量下列物质时, 碱度如何变化: (1) HCl; (2) NaOH; (3) CO_2 ; (4) Na_2CO_3 ; (5) NaHCO_3 ; (6) Na_2SO_4 。
29. 总碱度 $[\text{Alk}]=2.00\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 25°C 水样, 其 $\text{pH}=7.00$, 试计算水样中 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 浓度值。
30. 某温度为 25°C 的天然水, 总碱度 $[\text{Alk}]=1.00\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, 其表层经光合反应 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{OH}^- + \text{O}_2$ 后, pH 值增至 10.0, 求此过程前后水中无机碳浓度的变化。

第 5 章 配位化学

(Coordination Chemistry)

我们比较熟悉自由离子状态的金属，实际的存在状态要复杂得多。

水体中溶解态的重金属，大部分以配合物形式存在，因为水体中存在多种无机和有机配位体。重要的无机配位体有 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 F^- 、 S^{2-} 等。有机配位体情况比较复杂，有动植物组织的天然降解产物，如氨基酸、腐殖酸等，由于工业及生活废水的排入使存在配位体更为复杂，如 CN^- 、有机洗涤剂、NTA、EDTA、农药和大分子环状化合物。这些有机物大都含有未共用电子对的活性基团，是较典型的电子供给体，易与重金属形成稳定的配合物。湖水中汞大部分与腐殖酸配位，而在海水中汞则主要与 Cl^- 配位。

配位作用对金属化合物的形态、溶解度、迁移和生物效应等均具有重要意义。配位作用的结果使原来不溶于水的金属化合物转变为可溶性的金属化合物，如废水中的配位体可从管道和沉积物中将金属溶出。配位作用可以改变固体的表面性质及吸附行为，可以因为在固体表面争夺金属离子使金属的吸附受到抑制，也可以因为配合物被吸附到固体表面后又成为固体表面新的吸附点。配位作用还可以改变金属对水生生物的营养可给性和毒性。金属配合物，如血红蛋白中的铁配合物和叶绿素中的镁配合物对于生命活动是至关重要的。

5.1 配位化学基础 (The basis of coordination chemistry)

5.1.1 基本术语 (Basic terms)

配位化学又称络合物化学。配位化合物 (coordination compounds) 简称配合物或络合物 (complexes)。

配合物是由处于中心位置的原子或离子（一般为金属，可称配合物的核）与周围一定数目的配位体 (ligands) 分子或离子键合组成。与中心原子或离子直接键合的原子叫配位原子，配位原子的数目叫配位数 (coordination number)。

例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ，Co 是中心离子， NH_3 是配位体，N 是配位原子，6 是配位数。对该配合物的命名为六氨合钴 (Ⅲ) 离子。

在命名时，一般可按以下顺序：

配位数—配位体名称—合—金属名称（价态）—离子

当配合物为中性分子时，后面的离子二字就不用了。当配位体有多个时，掌握先阴离子后中性分子，先简单后复杂的原则。

例如： $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

六氰合铁（Ⅱ）离子

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

六水合铝（Ⅲ）离子

CaSO_4^0

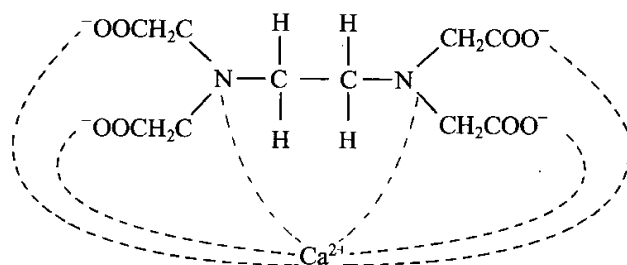
硫酸合钙（Ⅱ）

$\text{Co}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4^{2+}$

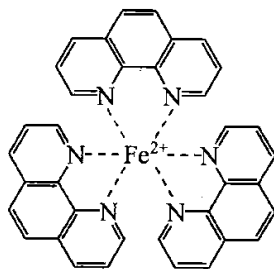
一氰·一水·四氨合钴（Ⅲ）离子

当配位体只有一个配位原子与中心金属离子相连时，称为单齿配位体（monodentate ligand），当配位体有两个或两个以上的配位原子与中心金属相连时，称为多齿配位体（multidentate ligand），多齿配位体也即螯合剂（chelating agent）。由螯合剂与同一中心金属离子形成的配合物称为螯合物（chelate）。

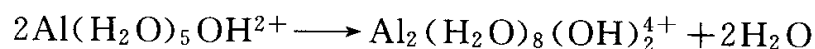
例如，EDTA 有 6 个配位原子与钙离子相连：



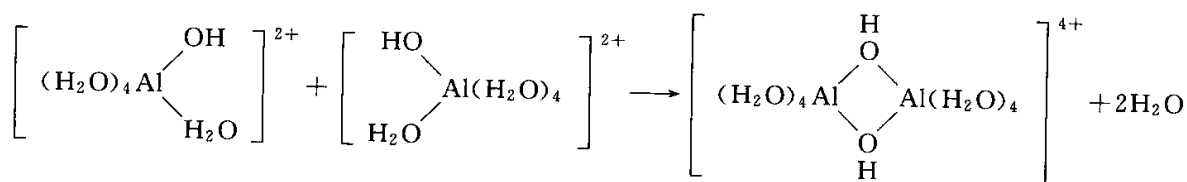
在测定水中 COD 时，当用 Fe^{2+} 滴定未作用完的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时，用到的邻菲咯啉（1,10-phenanthroline）指示剂也是一种螯合剂，它能与 Fe^{2+} 形成如下结构的红色配合物，当 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被滴定完后，略过量的 Fe^{2+} 立即与邻菲咯啉生成红色物质，指示终点。



含有一个中心金属离子的配合物称为单核配合物（mononuclear complex），含有一个以上中心金属离子的配合物称为多核配合物（polynuclear complex）。当 Al^{3+} 作为絮凝剂加入水中，在中性 pH 缓冲条件下可形成多核配合物，如 $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ，它的形成过程如下：



即



(5-1)

常把 $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ 简写为 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ，其他典型的多核铝配合物还有 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 和 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 。

有一类配合物的配位体和中心离子的键合作用较弱，在配位体和中心离子之间有水层相隔，它们相互结合的强度仅比静电作用稍强，这一类配合物称为离子对 (ion pairs)，如 CaCO_3^0 、 CaHCO_3^+ 、 CaSO_4^0 、 CaOH^+ 、 MgCO_3^0 、 MgSO_4^0 等。

5.1.2 配合物化学键理论 (Chemical bond theory of complexes)

为什么中心金属离子与配位体可以形成稳定的配合物？它们是靠什么力量结合在一起的呢？为了说明配位化学所提出的问题的本质，逐渐形成了配合物化学键理论。这些理论包括价键理论、晶体场理论、分子轨道理论（配位场理论）和角重叠模型。

已经知道，几乎周期表中所有金属元素都可以作为中心离子（或原子）形成配合物，但以过渡元素形成配合物最为常见和最为重要。过渡元素原子是以具有部分占据 d 电子轨道为特征的，它们易于形成配合物的性质与此特征有关。

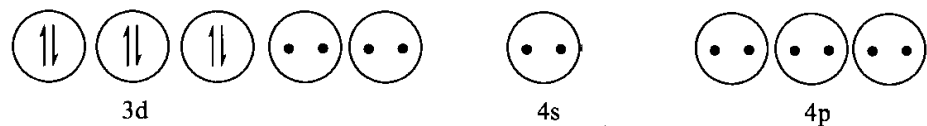
价键理论认为，中心金属离子与配位体通过配位共价键 (coordinate covalent bonds) 结合起来。配位体提供参与共价键的电子对，因此，中心离子是接受电子对的受体 (acceptor)，配位体是提供电子对的供体 (donor)。

当电子云有最大重叠时能形成最强的共价键，这是价键理论中的基本原则。为了满足这个条件，已经证明，最初的原子轨道需要杂化。杂化后形成一组新的具有一定方向性的等价杂化轨道。根据电子云最大重叠原理，这些杂化轨道的极大值指向配位体，配位体就在这些方向上与中心离子相结合，因而配合物有一定的构型。表 5-1 列出了某些配合物中心离子（或原子）的杂化轨道和配合物分子空间构型。

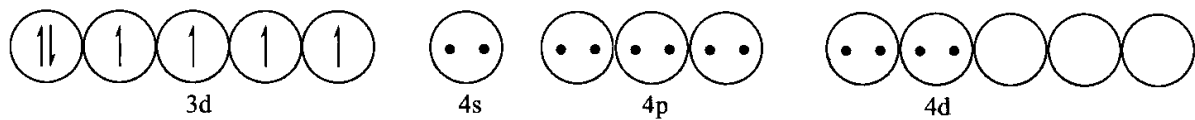
表 5-1 配合物的常见杂化轨道和空间构型

杂化轨道	配位数	空间构型	实例
sp	2	直线型	AgCl_2^-
sp ²	3	正三角形	AgCl_3^{2-}
sp ³	4	正四面体	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
dsp ²	4	正方形	PtCl_4^{2-}
d ² sp ³	6	正八面体	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
d ⁴ sp ³	8	正十二面体	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$

例如， Fe^{2+} 与 CN^- 在形成配合物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 时，用 2 个 d 轨道、1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道组合形成的 d^2sp^3 杂化轨道，来容纳 6 个 CN^- 提供的 6 对电子。 Fe 的原子序数为 26，因此 Fe^{2+} 有 24 个电子。 Fe^{2+} 的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ ，它的 3d 轨道中 6 个电子的排列以及 d^2sp^3 杂化轨道中容纳配位体提供的 6 对电子的示意图如下：



当 Fe^{2+} 与 H_2O 形成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 配合物时，6 个 3d 电子是按照洪特规则排列的，因此水分子提供的 6 对电子是容纳在 sp^3d^2 的 6 个杂化轨道中，如下：



这一理论解释了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 具有反磁性和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 具有顺磁性的现象。如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 这样的配合物称为内轨型配合物，又称为低自旋配合物；而如 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 这样的配合物称为外轨型配合物，又称为高自旋配合物。

价键理论在解释配合物的配位数、几何构型、磁学性质和定性的说明一些配合物的稳定性方面都得到广泛的应用。但价键理论不能解释 d 能级的分裂，在解释形成配键时，对 3d 和 4d 轨道的利用有任意性，不能解释配合物的电子光谱，不能解释和预测磁性的细节，对广泛存在着的不正规形状的配合物不能说明，因此价键理论只是一个近似的定性理论。

晶体场理论认为配合物的中心离子与配位体之间的化学键是静电的相互作用，即离子与离子或离子与偶极分子之间的相互作用。中心离子的 5 个 d 轨道在没有外界影响时能量是相等的，即处于简并状态。但当配位体（带负电荷的阴离子或极性分子）接近中心离子时，由于静电场的作用，使原来能级相同的 5 个简并 d 轨道的能级发生分裂情况，如图 5-1 所示。

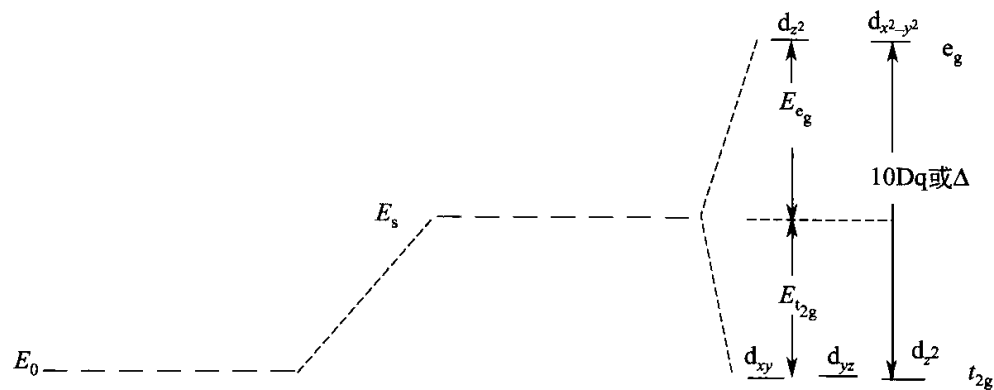


图 5-1 八面体配位体 d 轨道能级分裂示意图

当五个 d 轨道 (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2}) 在八面体场中分裂成 e_g 和 t_{2g} 两组轨道时, 它们之间的能量差以 $10Dq$ 或 Δ 符号表示。量子力学的一个原理指出, 在外场作用下, d 轨道在分裂过程中应保持总能量不变。因此这些轨道能量的上升或下降应选取这样的零点作标准, 即假定和配位体总电荷相同的一个球形场作用于 d 轨道上, 由于电荷分布是均匀的球形对称性, 这时五个 d 轨道受到的电场作用是完全均等的, 故仍保持能量简并不发生分裂, 这时候它的能量 E_0 即被选为零点。应该注意到它与处在自由离子状态时的五个 d 轨道不受任何外场作用时的能量 E_0 是不相同的。因此有以下关系:

$$\begin{aligned} E_{e_g} - E_{t_{2g}} &= 10Dq \\ 2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} &= 0 \end{aligned}$$

以上联立可解得:

$$E_{e_g} = +6Dq, E_{t_{2g}} = -4Dq$$

金属离子在周围配位体的电场作用下, 发生 d 轨道能级分裂, 在 d 壳层未充满电子的情况下, 这种能级分裂的结果将使配合物带来额外的稳定化能, 即体系 d 电子进入分裂的轨道比处于未分裂轨道时的总能量降低了, 这样获得的能量称为晶体场稳定化能 (crystal field stabilization energy, CFSE), 这种由于配位体的电场作用于中心离子上而产生的晶体场稳定化能, 造成了中心离子与周围配位体的附加成键效应。

由于电子可以在分裂后的能级间跃过 (d-d 跃迁), 因此许多过渡金属配合物可吸收可见光而具有颜色, 于是, d 轨道的能级分裂大小也可由配合物的吸收光谱的实验数据求得。

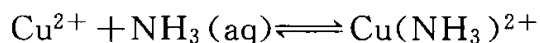
晶体场理论能比较满意地解释价键理论所不能解释的一些问题, 如配合物的吸收光谱, 配合物的磁性, 以及配合物的稳定性等, 但晶体场理论纯粹从静电效应考虑问题仍有其一定的局限性。

配位场理论吸取分子轨道理论的优点, 以原子轨道的线性组合建立分子轨道并适当考虑中心离子与配位体的共价结合, 同时基本上仍采用晶体场理论的计算方法, 是目前较完善和很有发展前途的理论。

角重叠模型 (angular overlap model, AOM) 是半定量的分子轨道理论方法。分子轨道理论必须对组成的分子轨道的能量进行繁重而冗长的计算, 而角重叠模型将分子轨道能量参数化, 可大大简化处理方法。

5.1.3 配合物的稳定性 (Complex stability)

配合物的稳定性可由平衡常数表示。对于:



在忽略离子强度影响时, 有

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

这里的平衡常数 K 称为形成常数 (formation constant) 或稳定常数 (stability constant)。稳定常数越大表示形成的配合物越稳定。

上述反应的逆反应的平衡常数为

$$K' = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}$$

这里 K' 称为离解常数 (dissociation constant) 或不稳定常数 (instability constant)。

因此有 $K = 1/K'$ ，即 $K_{\text{稳}} = 1/K_{\text{不稳}}$ 。

取对数后有

$$\lg K_{\text{稳}} = \text{p}K_{\text{不稳}}$$

在实际应用中，常以 $\lg K_{\text{稳}}$ 或 $\text{p}K_{\text{不稳}}$ 的大小比较配合物的稳定性， $\lg K_{\text{稳}}$ 或 $\text{p}K_{\text{不稳}}$ 越大，表示配合物越稳定。

决定配合物在水溶液中的稳定性的主要因素是组成配合物的中心离子和配位体，其次是一些外界因素。

中心离子能否形成稳定配合物与中心离子的外层电子构型有关，以具有电子未充满 d 轨道的过渡元素形成配合物的能力最强。周期表中各元素形成配合物的稳定性的大致情况如图 5-2 所示。

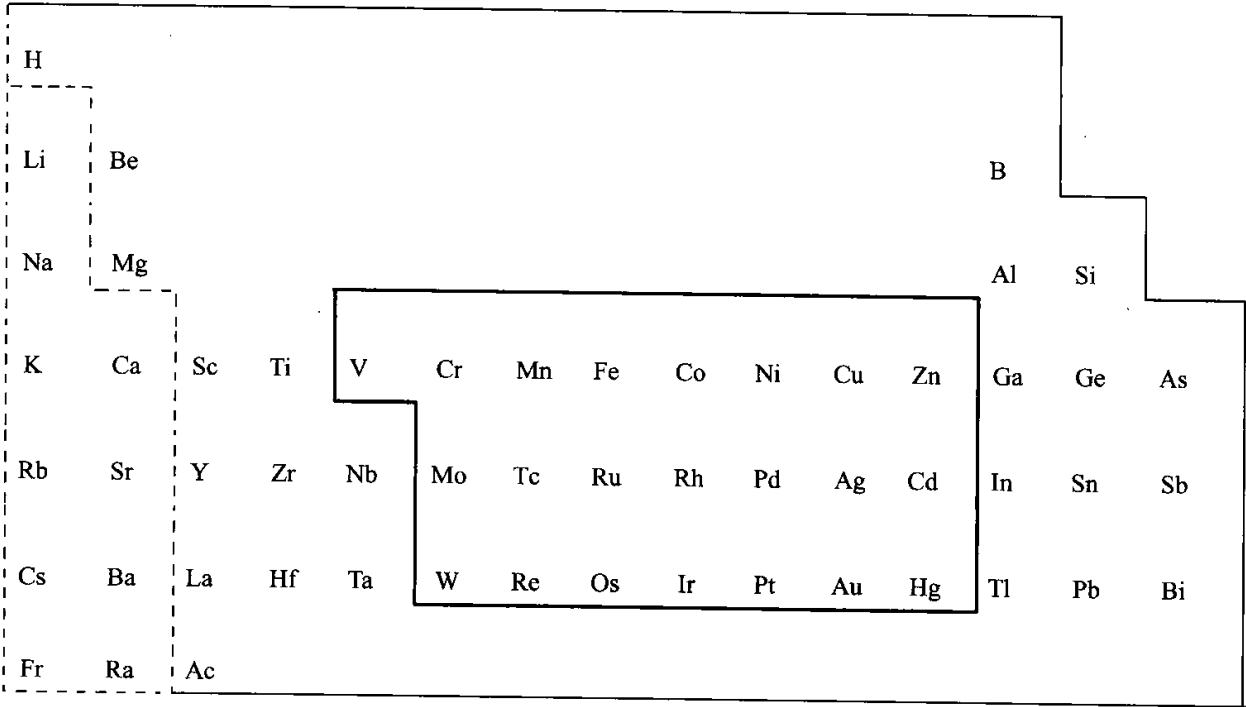


图 5-2 周期表中形成不同稳定性的配合物的三类元素

- 形成配合物能力强的元素；
- 形成配合物能力弱的元素；
- 形成配合物的能力介于中间的元素

配位体在形成稳定配合物的能力方面也是不同的。磷酸盐、羟基和碳酸盐等倾向于形成稳定配合物，而高氯酸盐和硝酸盐形成配合物的倾向极小，因此 ClO_4^- 和 NO_3^- 常用作控制离子强度不变的试剂，例如在用氟离子选择电极法测定水中氟化物时，常用到以 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠配制成的总离子强度缓冲溶液。

多齿配位体与金属离子形成螯合物时，螯合物的稳定性比组成和结构相近似的非螯合物更高。螯合物的特殊稳定性和环形结构的形成有关。一般将这种由于螯合成环而使配合物具有特殊稳定性的作用称为“螯合效应” (chelate effect)。一般来说，具有五元环和六元环的螯合物最稳定，它们比较小或较大的螯合物都稳定。当螯合物分子中含有多个环时称为稠环，环越多，螯合物越稳定。

有人在酸碱电子理论的基础上，提出了软硬酸碱的概念，并根据大量实验事实总结出软硬酸碱规则，用来判别配合物的稳定性。Lewis 酸碱电子理论认为，凡是接受电子对的物质为酸 (Lewis 酸)，凡是提供电子对的物质为碱 (Lewis 碱)，因此在配合物中，接受配位体提供电子对的物质为酸，配位体则为碱。软硬酸碱中的“软”与“硬”，是用来描述对外层电子抓得松还是紧。凡对外层电子抓得松的酸或碱称软酸或软碱；凡对外层电子抓得紧的酸或碱称硬酸或硬碱。介于软酸与硬酸之间的酸称交界酸；介于软碱与硬碱之间的碱称交界碱。软硬酸碱规则有以下三条：

- ① 硬酸与硬碱，或软酸与软碱形成的配合物最稳定；
- ② 硬酸与软碱，或软酸与硬碱，虽能形成配合物，但形成的配合物稳定性很差；
- ③ 交界酸不管与软碱或硬碱，交界碱不管与软酸或硬酸，均能生成配合物，但稳定性无显著差别。

在水化学中常见的硬酸有： K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Al^{3+} ， Si^{4+} ， Cr^{3+} ， Mn^{2+} ， Fe^{3+} ， Co^{3+} ， As^{3+} 等；交界酸有： Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} ， Sn^{2+} ， Pb^{2+} 等；软酸有： Ag^+ ， Cd^{2+} ， Pt^{4+} ， Pt^{2+} ， Au^+ ， Hg^+ ， Hg^{2+} 等。

在水化学中常见的硬碱有： H_2O ， OH^- ， CH_3COO^- ， PO_4^{3-} ， SO_4^{2-} ， CO_3^{2-} ， RO^- ， NH_3 ， RNH_2 ， F^- 等；交界碱有： $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ， $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ， NO_2^- ， SO_3^{2-} ， Cl^- ， Br^- 等；软碱有： I^- ， S^{2-} ， RS^- ， RSH ， SCN^- ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ， R_3P ， R_3As ， CN^- 等。

软硬酸碱规则在做相对比较时，对解释和预测配合物稳定性较为成功，但还只是一个定性的经验总结。

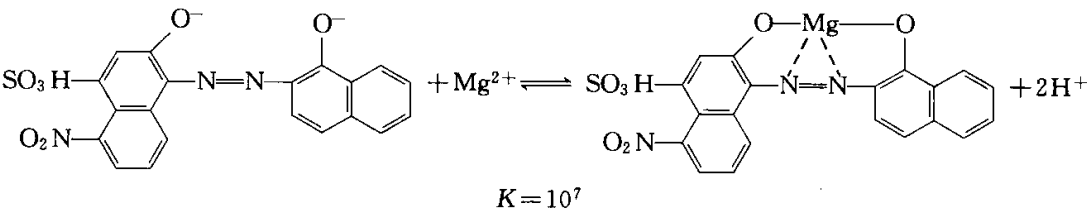
如果水中有多个金属离子或（和）多个配位体时，相互之间有竞争，不同金属离子对同一配位体有竞争，不同配位体对同一金属离子也存在竞争，竞争的结

果是首先形成稳定常数最大的配合物。

例如，在用络合滴定法测定水的硬度时，以铬黑 T (Eriochrome Black T, 简称 EBT) 作指示剂，以 EDTA 为滴定剂。EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的配合反应及稳定常数如下：



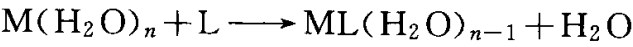
在滴定前，指示剂 EBT (本身蓝色) 与 Mg^{2+} 形成红色配合物，EBT 与 Mg^{2+} 的配合反应及稳定常数如下：



滴入 EDTA 后，EDTA 首先与 Ca^{2+} 形成稳定配合物 $(\text{EDTA-Ca})^{2-}$ ，当 Ca^{2+} 作用完后，然后从 (EBT-Mg) 中将 Mg^{2+} 竞争出来，形成 $(\text{EDTA-Mg})^{2-}$ ，当 Mg^{2+} 完全从 (EBT-Mg) 中竞争出来后，EBT 即恢复其蓝色的本来面目，因此自红色刚转变成蓝色时为滴定终点。

5.1.4 反应速率 (Reaction rate)

在配合物反应中，取代反应是极为普遍的反应。在水溶液中，配位体 L 取代金属与水形成的配合物 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ 中的配位体水的反应为：



对于天然水中的典型浓度 ($10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 来说，下述金属离子与配位体的结合仅需几秒钟到几分钟即可完成。

金属离子	配位体
Ni^{2+}	CH_3COO^-
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	F^-
$\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	EDTA
$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	NH_3

但有的取代反应的反应速率较慢，如 SO_4^{2-} 从 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中取代水的反应需要几天到几年才能完成。

通常，把能进行快速取代反应的配合物称为活性 (labile) 配合物，把那些取代反应速率很慢的配合物称为惰性 (inert) 配合物。

例如， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 在酸性介质中被 H_2O 取代的反应就进行得很慢，在室温下经过几天还无明显变化，因此 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 是惰性配合物。但随时间延长， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 几乎完全变成了 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 与 NH_3 ，其平衡常数达 10^{25} 。从动力学性质来看， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 是惰性的，但从热力学性质来看， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 又是

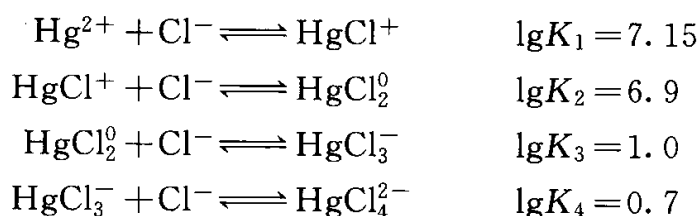
非常不稳定的。

因此，活性与惰性是动力学性质，稳定与不稳定是热力学性质，两者不可混淆。虽然有时稳定的配合物表现出惰性，不稳定的配合物表现出活性，但未必都是如此。

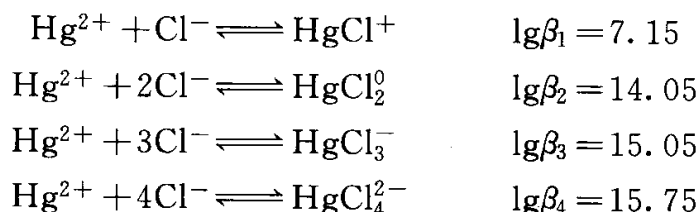
5.2 平衡计算 (Equilibrium calculation)

当中心离子与配位体形成多配位数配合物时，配合物的稳定（形成）常数有两种写法，一种称为分级形成常数（stepwise formation constant），以 K 表示，另一种称为累积形成常数（overall formation constant），以 β 表示。

例如， Hg^{2+} 与 Cl^- 的配合反应，有



或



下面以 COD 测定中加入 HgSO_4 防止 Cl^- 的干扰为例作为计算练习。

例 5-1 某水样含 Cl^- 浓度为 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在 20mL 水样中加入 0.4g H_2SO_4 和其他试剂 40mL，求平衡时 Hg^{2+} 与 Cl^- 的各种配合物的浓度以及游离 Cl^- 的浓度。忽略离子强度影响，温度为 25°C 。

解：有未知数 $[\text{Hg}^{2+}]$ 、 $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{HgCl}^+]$ 、 $[\text{HgCl}_2^0]$ 、 $[\text{HgCl}_3^-]$ 和 $[\text{HgCl}_4^{2-}]$ 共 6 个， Hg^{2+} 与 OH^- 形成配合物的可能性不大，因为在 COD 测定中加入相当量的浓硫酸，pH 值极低。

需列出 6 个方程式：

$$\begin{aligned}\textcircled{1} \quad c_{\text{T},\text{Hg}} &= \frac{0.4\text{g}}{297\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{(20+40) \times 10^{-3}\text{L}} \\ &= 2.24 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2^0] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}] \\ \textcircled{2} \quad c_{\text{T},\text{Cl}} &= \frac{1\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \times (20 \times 10^{-3})\text{L}}{35.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (20+40) \times 10^{-3}\text{L}} \\ &= 9.39 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

$$=[\text{Cl}^-]+[\text{HgCl}^+]+2[\text{HgCl}_2^0]+3[\text{HgCl}_3^-]+4[\text{HgCl}_4^{2-}]$$

$$\textcircled{3} \beta_1 = 10^{7.15} = \frac{[\text{HgCl}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$

$$\textcircled{4} \beta_2 = 10^{14.05} = \frac{[\text{HgCl}_2^0]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}$$

$$\textcircled{5} \beta_3 = 10^{15.05} = \frac{[\text{HgCl}_3^-]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^3}$$

$$\textcircled{6} \beta_4 = 10^{15.75} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$$

解上述联立方程，可求出各物种浓度，从逐级形成常数看，形成 $[\text{HgCl}^+]$ 和 $[\text{HgCl}_2^0]$ 趋势远比形成 $[\text{HgCl}_3^-]$ 和 $[\text{HgCl}_4^{2-}]$ 的大，溶液中， Hg^{2+} 和 Cl^- 形成的配合物主要为 $[\text{HgCl}^+]$ 和 $[\text{HgCl}_2^0]$ ，其他可忽略不计，这样便使问题大为简化，解得

$$[\text{HgCl}^+] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HgCl}_2^0] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

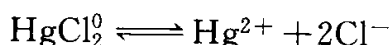
$$[\text{HgCl}_3^-] = 4.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HgCl}_4^{2-}] = 6.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

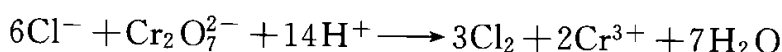
$$[\text{Cl}^-] = 3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

经验证，答案成立。从结果中可看出，游离 Cl^- 浓度已降得很低，此时 Cl^- 对 COD 测定的干扰可以消除。虽然在反应过程中，由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对 Cl^- 的氧化作用，可使 HgCl_2^0 进一步离解：



这一影响随着加热回流时间增加而增大，但该误差一般可忽略不计。

如果不在水样中加 HgSO_4 ，那么测到的 COD 值会由于 Cl^- 消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 而产生很大的误差。 Cl^- 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化还原反应如下：

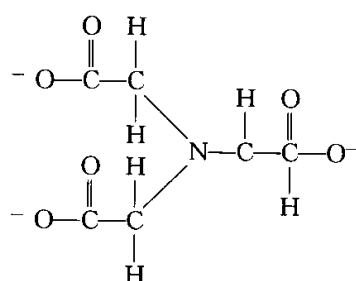


根据化学计量关系，1mol Cl^- 消耗 $\frac{1}{6}$ mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 相当于 $\frac{1}{4}$ mol O_2 ，因此在本例中由 Cl^- 产生的对 COD 的贡献为：

$$\frac{1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}{35.5\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}} \times 8\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 225\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

下面以 NTA (nitrilotriacetic acid) 为例，再来做一些计算，看看 NTA 作为洗涤剂中聚磷酸盐的取代品，随生活污水进入水体后，与水中重金属形成配合物的情况，以及使原来的氢氧化物沉积于底泥中的重金属溶出的情况。

NTA 在失去三个氢离子时有如下结构：



它与二价金属形成四面体结构的螯合物，如图 5-3 所示。

NTA 电离时有如下平衡，以 H_3T 表示 NTA：

$$H_3T \rightleftharpoons H^+ + H_2T^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2T^-]}{[H_3T]} = 2.18 \times 10^{-2}$$

(5-2)

$$pK_{a1} = 1.66$$

$$H_2T^- \rightleftharpoons H^+ + HT^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HT^{2-}]}{[H_2T^-]} = 1.22 \times 10^{-3}$$

(5-3)

$$pK_{a2} = 2.95$$

$$HT^{2-} \rightleftharpoons H^+ + T^{3-}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11}$$

(5-4)

$$pK_{a3} = 10.28$$

从以上平衡式中可看出，NTA 有四种存在形式： H_3T 、 H_2T^- 、 HT^{2-} 或 T^{3-} ，它们的浓度均与溶液的 pH 值有关，同三元酸的 $\alpha \sim pH$ 图一样，可以画出这四种物质随 pH 变化的分配图。

T^{3-} 占总 NTA 的分数可以用下式表达：

$$\alpha_{T^{3-}} = \frac{[T^{3-}]}{[H_3T] + [H_2T^-] + [HT^{2-}] + [T^{3-}]}$$

以 K_a 表达式代入可得到如下式子：

$$\alpha_{T^{3-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1} K_{a2}[H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}$$

令上式分母为 G ，则：

$$\alpha_{T^{3-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{G}$$

对于其他三种物质也可推得：

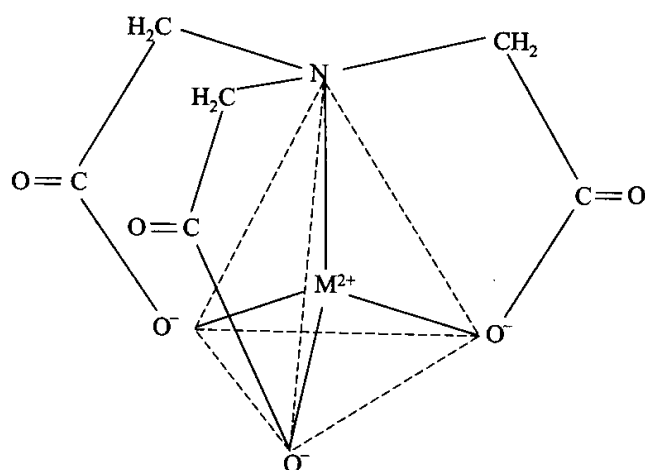


图 5-3 二价金属离子与 NTA 形成四面体构型的螯合物

$$\alpha_{HT^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} [H^+]}{G}$$

$$\alpha_{HT^-} = \frac{K_{a1} [H^+]^2}{G}$$

$$\alpha_{H_3T} = \frac{[H^+]^3}{G}$$

典型的不同 pH 值时的 α 各值见表 5-2。

表 5-2 选定 pH 值下 NTA 形态分数

pH	α_{H_3T}	$\alpha_{H_2T^-}$	$\alpha_{HT^{2-}}$	$\alpha_{T^{3-}}$
pH<1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
pH=pK _{a1}	0.49	0.49	0.02	0.00
pH=(pK _{a1} +pK _{a2})/2	0.16	0.68	0.16	0.00
pH=pK _{a2}	0.02	0.49	0.49	0.00
pH=(pK _{a2} +pK _{a3})/2	0.00	0.00	1.00	0.00
pH=pK _{a3}	0.00	0.00	0.50	0.50
pH>12.00	0.00	0.00	0.00	1.00

然后可画得各存在形式随 pH 变化的分数图，见图 5-4。

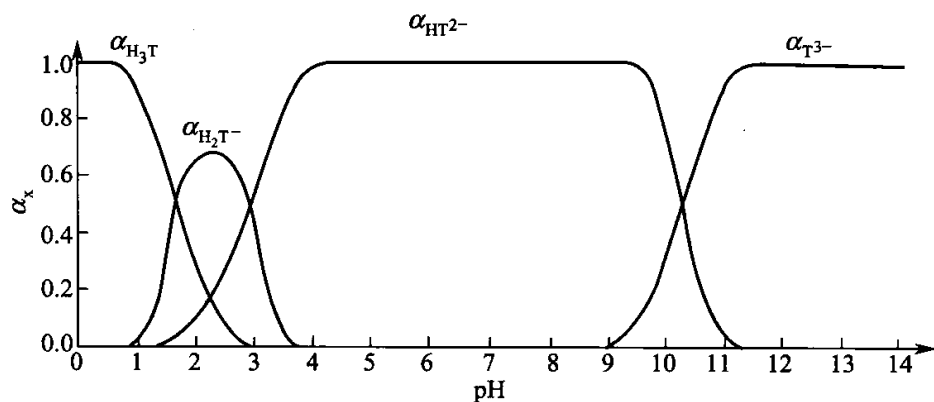


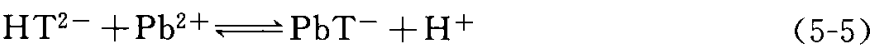
图 5-4 水中 NTA 形态分数 $\alpha_x \sim \text{pH}$ 图

从图中可看出， T^{3-} 只有在 pH 值很高时才占主导地位，对于天然水的 pH 值范围内 HT^{2-} 是占主导地位的。

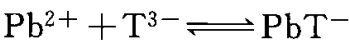
下面我们来看一下 NTA 与 Pb^{2+} 的络合反应在中性条件下的络合效果。

例 5-2 假定水的 $\text{pH}=7.00$ ，水中未配位的 NTA 浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，总 Pb 浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，问 $[Pb^{2+}]/[PbT^-]$ 为多少？

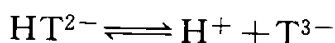
解： $\text{pH}=7.00$ 时，NTA 的主要存在形式为 HT^{2-} ，有如下平衡：



上式的平衡常数可由下面两式得到



$$K_f = \frac{[\text{PbT}^-]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{T}^{3-}]} = 2.45 \times 10^{11} \quad (5-6)$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{T}^{3-}]}{[\text{HT}^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11}$$

将两式相加得

$$\text{HT}^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{PbT}^- + \text{H}^+$$

$$K = \frac{[\text{PbT}^-][\text{H}^+]}{[\text{HT}^{2-}][\text{Pb}^{2+}]} = K_f K_{a3} = 2.45 \times 10^{11} \times 5.25 \times 10^{-11} = 12.9$$

由上式可得

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{PbT}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HT}^{2-}]K} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{1.00 \times 10^{-2} \times 12.9} = 7.75 \times 10^{-7}$$

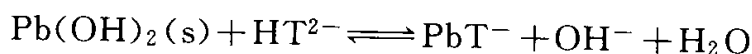
所以即使在 $\text{pH}=7.00$ 的情况下, T^{3-} 仅占 NTA 很小的比例, 但还是能很好地螯合 Pb。这时 Pb^{2+} 的浓度非常低。

$$[\text{Pb}^{2+}] = 7.75 \times 10^{-7} \times 1.00 \times 10^{-5} = 7.75 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

环境化学中一个重要的问题是: 当水生态系统引入强配位体后使沉积物中的有毒重金属溶解出来。这个问题可以通过实验进行研究, 也可以通过计算来预测。重金属的溶解度由很多因素决定, 包括重金属配合物的稳定性、配位体浓度、pH 值和不溶金属化合物性质。

例 5-3 水的 $\text{pH}=8.00$, 水中 NTA 浓度为 $25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [以三钠盐形式存在, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_3$, $M_{\text{NTA}}=257$], 问: 是否有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 溶解? 若有, 溶出多少?

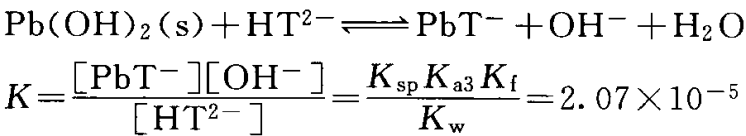
解: 当 $\text{pH}=8.00$, 由图 5-4 可知, NTA 基本上还是以 HT^{2-} 的形式存在, 因此 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶解反应如下:



K 值可由下面几式相加得到:

$$\begin{aligned} \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) &\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \\ K_{\text{sp}} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.61 \times 10^{-20} \\ \text{HT}^{2-} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{T}^{3-} \\ K_{a3} &= \frac{[\text{H}^+][\text{T}^{3-}]}{[\text{HT}^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11} \\ \text{Pb}^{2+} + \text{T}^{3-} &\rightleftharpoons \text{PbT}^- \\ K_f &= \frac{[\text{PbT}^-]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{T}^{3-}]} = 2.45 \times 10^{11} \\ \text{H}^+ + \text{OH}^- &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \\ \frac{1}{K_w} &= \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{1.00 \times 10^{-14}} \end{aligned} \quad (5-7)$$

将上面四式相加得：



NTA 总浓度为：

$$\frac{25 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{257 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在 pH=8.0 时，NTA 只以 HT²⁻ 或 PbT⁻ 形式存在，它们的浓度比为：

$$\frac{[\text{PbT}^-]}{[\text{HT}^{2-}]} = \frac{K}{[\text{OH}^-]} = \frac{2.07 \times 10^{-5}}{1.00 \times 10^{-6}} = 20.7$$

因此，[PbT⁻]≈9.7×10⁻⁵mol·L⁻¹，Pb 的相对原子质量为 207，因而约有 9.7×10⁻⁵×207=20 (mg·L⁻¹) Pb 溶出。由上式可看出 PbT⁻ 的浓度与 pH 值有关，当 pH 值升高，NTA 络合的 Pb 减少。

实际情况是较复杂的，氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐之间有竞争。金属离子之间也有竞争，如 Pb²⁺ 与 Ca²⁺ 之间的竞争，还有动力学的因素，因此这样的计算只能得到一般的指导性数据。

当研究海水中重金属的络合时，还要考虑 Cl⁻ 的配位作用。图 5-5 显示了海水中 Cd²⁺ 与 NTA 的配位情况，Cl⁻ 过量形成氯配合物，当 H⁺ 浓度高时 CdT⁻ 被打破，Ca²⁺ 与 Mg²⁺ 都与 Cd²⁺ 争 NTA 配位体。

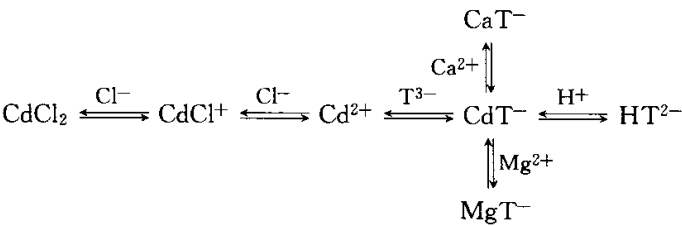
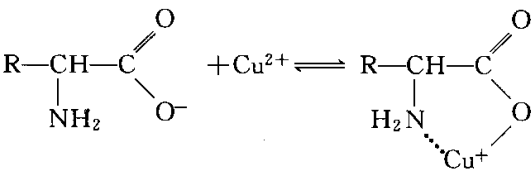


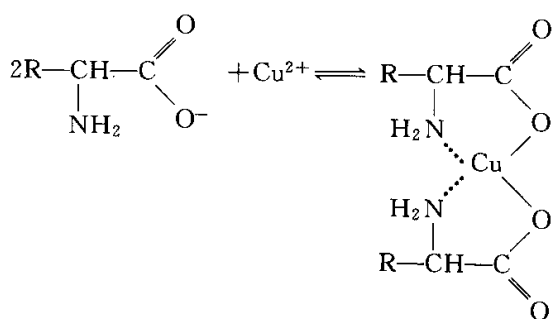
图 5-5 海水中镉与 NTA 的螯合图解

5.3 金属 (Metals)

5.3.1 铜在水与废水中的行为 (The behavior of copper in water and wastewater)

铜在天然水与废水中可与许多无机配位体和有机配位体形成配合物，例如 Cu²⁺ 可与氨基酸形成如下螯合物：





一些氨基酸，如亮氨酸、丙氨酸、缬氨酸、丝氨酸、谷氨酸、天冬氨酸和酪氨酸的 $\lg\beta_1$ 在 7~9 范围， $\lg\beta_2$ 在 14~16 范围。半胱氨酸含有一SH，它能与铜形成稳定配合物，其 $\lg\beta_1 = 19.5$ 。

表 5-3 列举了铜在自来水、污水和天然水中形成可溶性配合物的情况。

表 5-3 铜在自来水、污水和天然水中形成可溶性配合物的浓度分布

水样	铜加入量 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	HCO_3^- / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	硬度 (以 CaCO_3 计) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	以不同形态存在的铜浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$					
					Cu^{2+}	CuCO_3^0	氨基酸 配合物	惰性腐 殖质配 合物	乙醇萃 取物	氰配 合物 等
自来水	200	7.51	5.6	320	5.8	202	—	—	—	—
沉淀后 的污水	200	7.87	9	250	0.03	3.5	32	40	24	100
河水 1	800	7.62	5.1	400	11	435	126	48	—	200
河水 2	800	8.19	5.7	340	0.9	148	480	—	170	—

从表 5-3 中可看出，不管哪一种水，游离 Cu^{2+} 都不是主要的溶解物种，可见，绝大部分铜是以配合物形式存在的。当考虑到多相平衡时，除了 $\text{CuO}(\text{s})$ 外，由于颗粒物的吸附作用，一部分溶解态含铜物种会转化到颗粒相中去。M. J. Stiff 研究了英国一些被污染的河流后，发现总铜含量的 43%~88%（平均 69%）是存在于颗粒相中的。

在天然水中，存在着碳酸盐缓冲系统，从表 5-3 中也可看出 CuCO_3^0 占有重要的比重。图 5-6 是天然水中铜与 OH^- 和 CO_3^{2-} 等配位体形成的各种配合物处于多相平衡时的 $\text{pc}\sim\text{pH}$ 图。

从图中可看出，当 pH 值较高，浓度较高时，铜以固相 CuO 存在，包围它的是溶解铜物种的 c_T 浓度。当 $\text{pH} < 6.5$ 时，溶解铜的主要物种是 Cu^{2+} ，在 $\text{pH} = 6.5\sim 9.5$ 范围内，溶解铜的主要物种是 CuCO_3^0 ，这一 pH 值范围是大多数天然水中的范围，从表 5-3 中的数据也说明了这一点。当 $\text{pH} > 9.5$ 时溶解铜的主要物种是 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ，pH 值更高时为 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

一般认为游离 Cu^{2+} 对鱼有较高的毒性，当水的 pH 值在中性偏酸性时，由于较高的 Cu^{2+} 浓度会对鱼产生毒性，当 pH 值升高至 7 或 7 以上时， Cu^{2+} 浓度急剧下降。这时对鱼的毒性也会大为减轻。铜在硬水中的毒性要较在软水中小，

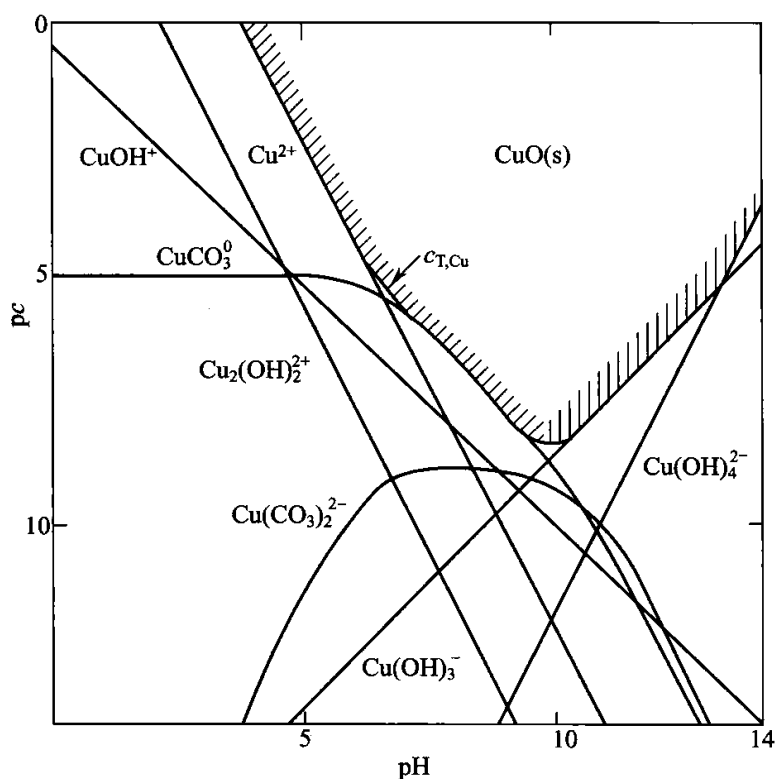


图 5-6 水中铜物种分布 $pc \sim pH$ 图, $c_{T,Cu} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

这是因为高硬度的水常伴随高碱度, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子在从岩石中溶解到水中时也伴随着 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 进入水中, 因此形成 CuCO_3^0 配合物比重增大, 相对游离 Cu^{2+} 的浓度减小, 故而硬水比软水有较低的毒性。这与一般观察到的重金属在硬水中对鱼的毒性要比软水中小得多, 是一致的。

5.3.2 金属的形态分析 (Species analysis of metals)

金属存在的形态直接影响到它们在自然界的迁移转化和对生物体的毒性, 因此对金属的形态分析的研究受到极大的重视并获得迅速发展。

早期的分析方法只能测定金属元素的总浓度, 随着分离技术和仪器分析方法的进步, 对金属的各种不同形态的分析方法也层出不穷。总的思路是充分调动各种提取/萃取技术、衍生化技术、色谱技术和仪器联用技术, 达到对不同形态进行定性定量分析的目的。

区分游离金属离子和金属配合物常可采用电化学方法, 如离子选择性电极法 (ion selective electrode, ISE) 或阳极溶出伏安法 (anodic stripping voltammetry, ASV) 等, 它们对游离的金属离子有特定的响应。

衍生化 (derivatization) 可使目标有机金属化合物转化为更有利于分离或检测的形式。常与色谱法结合, 有柱前衍生和柱后衍生。近年来又发展了柱上衍生法, 例如在有机锡化合物的形态分析中, 通过加卤化氢到载气中, 结果使丁基锡

在色谱柱上形成丁基锡卤化物，这样可以使有机锡卤化物在分析过程中的降解达到最小。与气相色谱 (gas chromatography, GC) 分离比较起来，高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 分离有其明显的优点。首先，在常温下可直接实现对样品中各形态的分离，从而避免了在气相色谱法中由于加热可能造成的损失。其次，化学衍生可在柱后进行，这样可以使待测物在原始状态下得到分离。再次，HPLC 适合于较大分子的有机金属化合物的分析，如腐殖质配合物和生物活性化合物。

仪器联用技术的发展不断克服着分析化学中的疑难问题，大大提高了鉴别能力和检测灵敏度，使测定痕量成分浓度低至 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 成为可能。

传统的 GC 或 HPLC 检测器在形态分析中用得不是很多，因为它们都是非元素特效性的，选择性差。在有机金属化合物形态分析中最有效且最灵敏的检测器是元素特效性检测器。在所有与色谱分离系统相连接的检测器中，原子光谱检测器是最灵敏、特效的检测器，它包括原子吸收 (atomic absorption spectroscopy, AAS)，原子发射 (atomic emission spectroscopy, AES) 及原子荧光 (atomic fluorescence spectroscopy, AFS) 检测器，这些检测器已成功地用于形态分析中，其中 AAS 法应用最普遍；AES 法的应用逐渐增加，并且已经开发出了商品化的 GC/AED (atomic emission detector) 成套仪器；AFS 法的应用近年来已有报道，但大多限于无机金属的形态分析。

在形态分析中常用到的仪器联用技术有 GC-AAS, GC-AES, HPLC-AAS, HPLC-AES。原子发射光谱又有各种形式，如 ICP/AES, MIP/AES, DCP/AES 等，ICP (inductively coupled plasma)，MIP (microwave induced plasma) 和 DCP (direct current plasma) 分别是不同的激发源。还有与质谱 (mass spectrometry, MS) 联用的技术如 HPLC-ICP/MS, ICP/MS 是分析金属元素的先进技术，因此 HPLC-ICP/MS 是很有前途的金属形态分析的工具。图 5-7 是有机锡形态分析流程示意图。

有机锡化合物广泛应用于防污涂料，最广泛使用的三丁基锡和三苯基锡对海洋生物有毒。火焰光度检测器 (flame photometric detector, FPD) 仍是气相色谱测定有机锡化合物较好的检测器。

据日本名古屋大学科学家的研究，他们利用排斥色谱-ICP/MS 对该大学校园中湖水进行分析，表明水中大部分痕量重金属是以金属与大分子有机物形成的螯合物存在于水中的。这种大分子有机物被认为是腐殖酸类物质。排斥色谱是液相色谱的一种，以分子筛型凝胶为固定相，对不同分子尺寸的组分进行分离。水样在进入色谱柱分离前先用超滤法浓缩 100~500 倍。进一步的研究表明，随着水中有机碳含量的变化，与 $M>30000$ 的大分子结合的金属峰和与 M 在 5000~10000 的大分子结合的金属峰的比例是变化的，当水的污染程度增加时，前者峰面积也增大。这说明在被污染的水中金属倾向于与相对分子质量大的大分子有机

物形成螯合物，这些螯合物容易形成胶体颗粒沉降于湖底。这些新发现对水质评价具有意义。

关于利用不同提取剂的分步提取法对底泥进行金属形态分析方面的内容在第7章中还要提及。

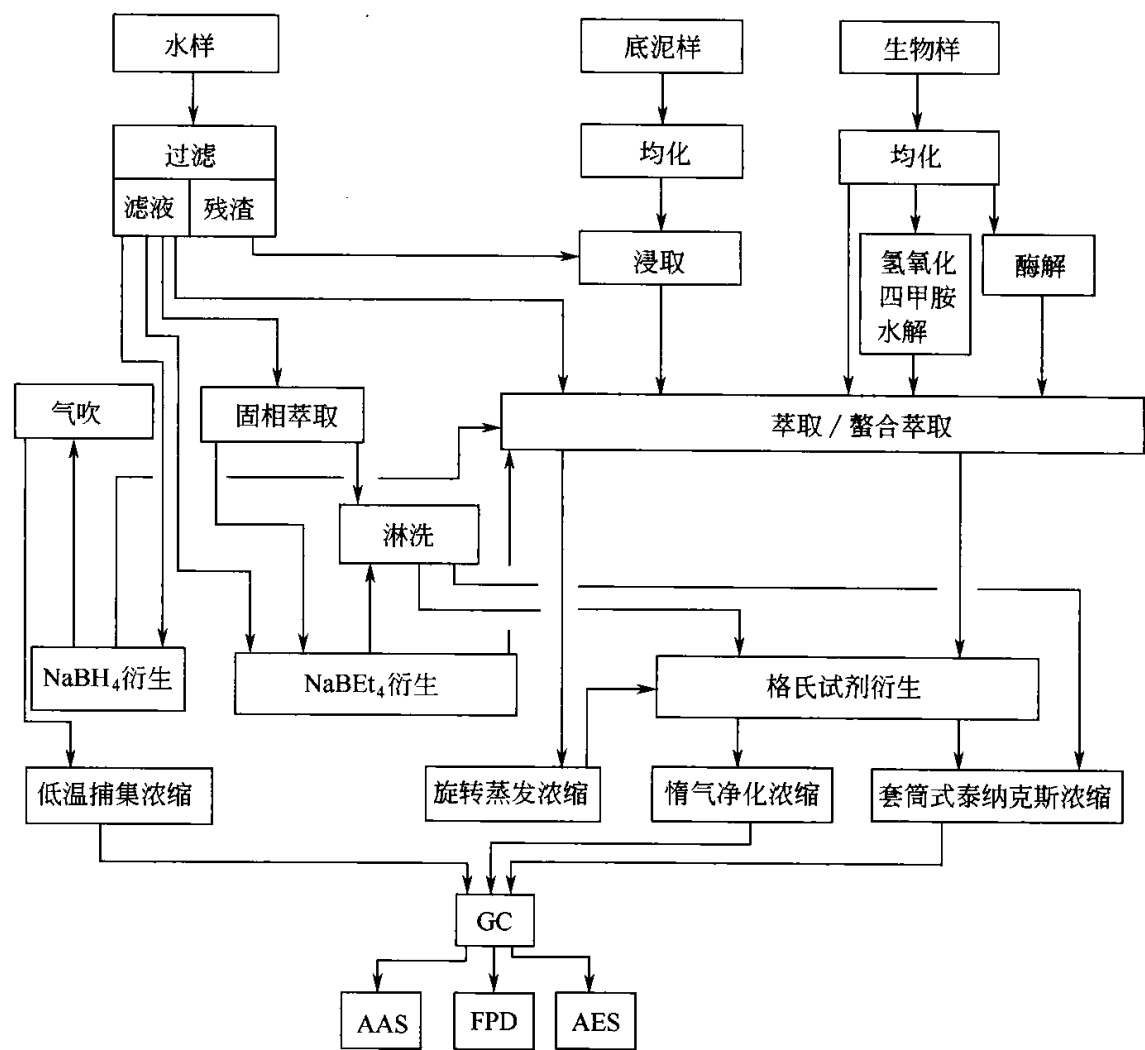
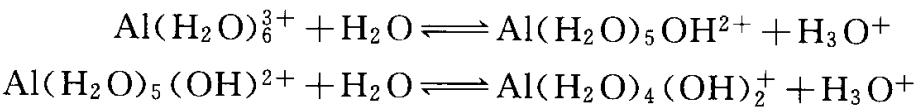


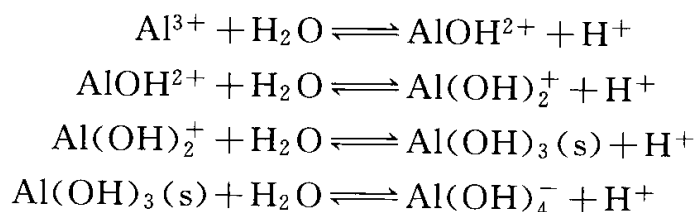
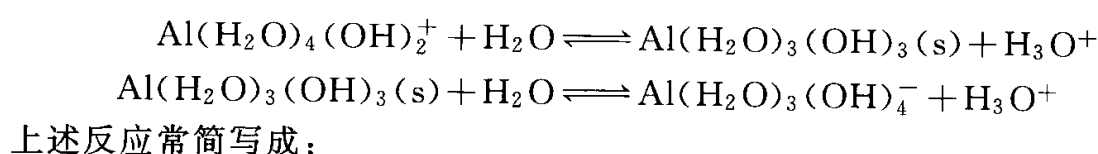
图 5-7 有机锡形态分析方法示意图

5.3.3 金属离子的水解——以 H_2O 和 OH^- 为配位体 (Hydrolysis of metal ions—— H_2O and OH^- as ligands)

金属离子与水配位体形成的配合物称为水合（或称水化）金属离子（hydrated metal ions），当水中的 OH^- 配位体与 H_2O 配位体发生交换反应时，常称为水解（hydrolysis）。金属离子的水解反应在天然水与水处理中具有重要意义。

例如，水合铝（Ⅲ）离子的分级水解反应可以用下面一系列反应式表示：





上述反应也可以写成：

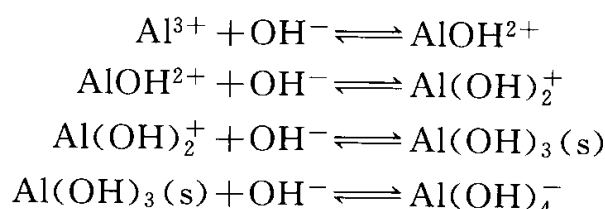


表 5-4 中列举了水化学中一些重要金属离子与羟基形成配合物的累积形成常数。三价金属离子和大部分二价金属离子在天然水中都能与 OH^- 形成配合物，碱土金属只有在较高 pH 值 ($\text{pH} > 9$) 时才会发生水解。显然，pH 值升高将促进金属离子的水解。

表 5-4 金属的羟基配合物的有关平衡常数

金属离子	$\lg\beta_1$ ①	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg K_{\text{sp}}$ ②
Fe^{3+}	11.84	21.26	—	33.0	—38
Al^{3+}	9	—	—	34.3	—33
Cu^{2+}	8.0	—	15.2	16.1	—19.3
Fe^{2+}	5.7	(9.1)③	10	9.6	—14.5
Mn^{2+}	3.4	(6.8)	7.8	—	—12.8
Zn^{2+}	4.15	(10.2)	(14.2)	(15.5)	—17.2
Cd^{2+}	4.16	8.4	(9.1)	(8.8)	—13.6

① β_i 是反应 $\text{M}^{n+} + i\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_i^{(n-i)+}$ 的累积平衡常数。

② K_{sp} 是反应 $\text{Mn}(\text{OH})_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{OH}^-$ 的平衡常数。

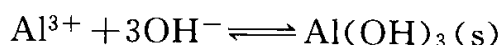
③ 括号表示估计值。

在用铝盐絮凝剂进行水处理过程中，由于铝离子的水解，消耗水中的碱度，因此为了不使絮凝剂效果降低，需要保持水中具有一定的碱度。

例 5-4 有原水 $\text{pH}=8$ ，总碱度为 $80\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （以 CaCO_3 计），在水处理中加入 $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铝絮凝剂 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}]$ ，问：为了保持水在絮凝过程中的碱度不变，需加入多少 NaOH ？可以认为铝盐水解的主要产物是 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 。这符合一般水处理的实际情况。

解：这实际是一个酸碱反应的题目。铝离子是酸，水解时消耗水中的 OH^- ， OH^- 是碱，这部分碱需要加入 NaOH 补偿，才能保持水的总碱度不变。

根据反应：



1mol Al^{3+} 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 时需消耗 3mol OH^{-} ，加入铝盐的浓度为 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$ 的相对分子质量为 594]：

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}{594\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}} \times 2 = 0.084\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

消耗的羟基离子浓度为：

$$[\text{OH}^{-}] = 3 \times 0.084 = 0.25 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

故需要加入 NaOH (NaOH 的相对分子质量为 40)

$$0.25\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 40\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

研究表明，铝离子在水中除了形成单核羟基配合物外，还能形成多核羟基配合物，如 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 和 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 等。参见第 7 章中的图 7-4。多核配合物在水处理中相对于单核配合物而言是更有效的絮凝剂。

图 5-8 是模拟水处理用铝矾作絮凝剂，铝矾加入量与浊度消除情况的关系曲线图。浊度是在加入药剂沉降 30min 后测定的。

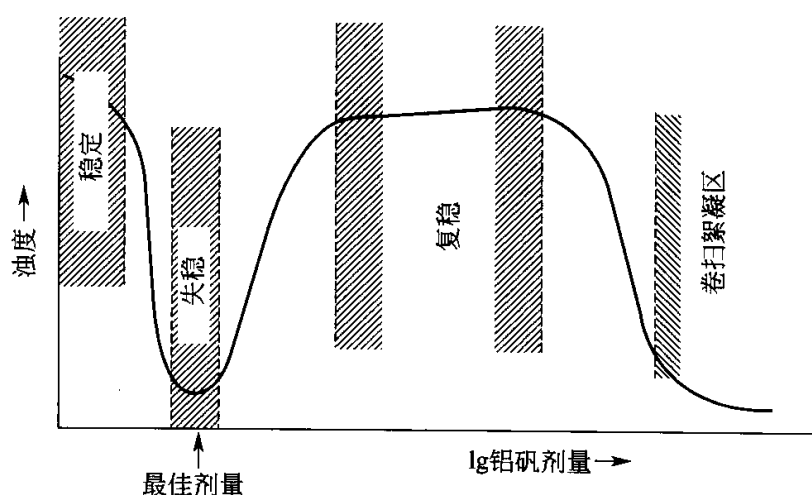


图 5-8 铝矾加入量与浊度的关系图

从图中可看到，当铝矾剂量很低时，因没有足够的羟基合铝（Ⅲ）配合物使颗粒物失稳，这时颗粒物处于稳定状态，水有较高的浊度。当铝矾剂量增加到一定量时，出现失稳，浊度降至最低。因为这时形成的多核羟基配合物起到了很好的絮凝效果。随着剂量进一步增加，又出现复稳，这是因为随着羟基合铝（Ⅲ）配合物浓度的增高，胶体颗粒物几乎完全被这些配合物所包围，形成了保护膜，反而增加了胶体的稳定性，使胶体不易凝聚析出。这种保护作用还反映在血液中的蛋白质保护了难溶盐不沉淀析出。当铝矾剂量继续加大至超过 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的溶度积时，形成絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 沉淀，同时将水中的胶体颗粒卷扫除去。在大部分水处理厂中，都是控制铝矾剂量在卷扫絮凝区进行的，虽然控制剂量在

第一失稳区是最理想的，可大大节省化学药剂，但实际操作起来是非常困难的。因此无机高分子絮凝剂的研制与开发已成为热门课题。

5.3.4 无机高分子絮凝剂 (Inorganic polymer flocculants)

无机高分子絮凝剂是在传统的铝盐、铁盐絮凝剂基础上发展起来的一类新型水处理药剂。无机高分子絮凝剂具有更好的絮凝效果，相对价格较低，因而受到广泛关注。

5.3.4.1 无机高分子絮凝剂的分类与制备方法 (Classes of inorganic polymer flocculants and their preparation)

(1) 聚铝类无机高分子絮凝剂

① 聚合氯化铝 (PAC) 利用电解法制备聚合氯化铝。以铝盐作电解液，铝板作阳极，控制适当的电压及电流强度，可生产出高效聚合氯化铝。

② 聚合硫酸铝 (PAS) 将一定量的硫酸铝，缓慢加入氢氧化钙溶液中，在 85℃ 下快速搅拌并控制一定的 pH，可制得聚合硫酸铝。在其中加入酒石酸-酒石酸钠，可提高其稳定性。

③ 聚合硫酸氯化铝 (PACS) PACS 为含有硫酸根配位体的聚合氯化铝，在 PAC 结构中引入 SO_4^{2-} 后，其絮凝效果优于 PAC 和 PAS，而且具有比 PAS 更高的稳定性。

④ 聚硫酸铝硅 (PASSi) 和聚氯化铝硅 (PACSi) 此类聚铝硅复合絮凝剂的制备方法是将水玻璃加酸活化聚合，然后将聚硅酸引入聚氯化铝或聚硫酸铝中，制成聚铝硅复合絮凝剂。

⑤ 聚合磷酸铝 (PAP) 在氯化铝溶液中加入适量磷酸钠进行碱化，可制得聚合磷酸铝。聚合磷酸铝比聚合氯化铝有更好的絮凝性能。

(2) 聚铁类高分子絮凝剂

① 聚合硫酸铁 (PFS) 聚合硫酸铁是一种高效新型水处理剂，广泛用于饮用水、工业废水、城市污水的处理。工业上采用催化氧化法制备聚合硫酸铁。

② 聚合氯化铁 (PFC) 在三氯化铁溶液中逐滴加入 NaOH 溶液，可制得聚合氯化铁。

③ 聚合磷酸硫酸铁 (PFPS) 在硫酸亚铁溶液中加入适量浓硫酸和 30% 的双氧水后，在 80℃ 反应 2h，然后定量加入磷酸钠，在 80℃ 继续反应 30min，即得深棕色液体产品，经 50℃ 烘干，得固体产品。

④ 聚合硫酸氯化铁 (PFCS) 利用盐酸硫酸混合溶液处理废钢渣，溶液以氧气作氧化剂、 HNO_3 作催化剂，用 H_2SO_4 控制碱化度 ($[\text{OH}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比值) 在 10.5%，待 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+} 后停止反应，静置冷却至室温，即可得成品。

(3) 复合型无机高分子絮凝剂

① 聚合氯化铝铁 (PAFC) 将煤矸石粉碎、焙烧、用盐酸浸取,在搅拌回流下加热一定时间,冷却、过滤、调 pH 值聚合,可得到红棕色的液体产品。PAFC 的除浊效果和絮体的沉降性能优于 PAC,其储存稳定性优于 PFS。在 PAFC 基础上又研制出了硅钙复合型聚合氯化铝铁 (SCPAFC),具有分子量大、反应速率快、絮体大、易于过滤等特点,对制革、印染等废水的色度、气味及重金属离子的去除效果很好。

② 聚合硫酸铝铁 (PAFS) PAFS 比 PAS 和 PFS 有更好的絮凝效果。

③ 聚合硫酸氯化铝铁 (PAFCS) 以铝土矿、活性铝酸钙、盐酸、硫酸等为原料可制得聚合硫酸氯化铝铁。PAFCS 兼具聚铁和聚铝的优良性能,并且有聚合度大、碱化度高的特点。絮凝速度快、所形成的矾花密度大、沉降速度快、易脱水。

(4) 聚硅酸金属盐类絮凝剂

① 聚硅酸铝 (PSA) 在聚硅酸溶液中加入一定量的硫酸铝,陈化 2h 得聚硅酸铝。聚硅酸溶液中加入适量铝离子后可将阴离子型的聚硅酸变为阳离子型,大大提高了其电荷中和能力,改善了絮凝效果。当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 1 时,絮凝效果最佳。

② 聚硅酸铁 (PSF) 在聚硅酸溶液中加入一定量的硫酸铁,经陈化 2h 后可制得聚硅酸铁。聚硅酸铁形成矾花迅速,絮体大,沉降快,处理前后 pH 值基本不变。

③ 聚合硅酸铝铁 (PSAF) 在聚硅酸溶液中定量加入硫酸铝和硫酸铁,可制得复合型絮凝剂聚合硅酸铝铁。PSAF 对浊度和腐殖酸的去除率分别为 95% 和 75%,远高于传统絮凝剂,而且用量较少,反应快。PSAF 的稳定性高于 PSA 和 PSF。

聚硅酸金属盐类絮凝剂的制备过程及所需条件较简便,但必须掌握一定的操作技巧,才能制得稳定时间较长而不胶凝的产品。

5.3.4.2 无机高分子絮凝剂的理论 (Theory of inorganic polymer flocculants)

虽然国际国内对无机高分子絮凝剂的生产和应用已具规模,但在理论研究方面却进展不大,对这类聚合物的功效为何会突出地高于传统絮凝剂,尚缺乏科学的论证和说明,这在一定程度上影响了无机高分子絮凝剂的进一步开发和应用。

无机高分子絮凝剂虽然种类很多,但其实质都是铝盐和铁盐水解过程的中间产物与不同阴离子的结合体。研究其溶液化学及形态分布,有助于无机高分子絮凝剂的深入开发与应用。

一般认为聚十三铝 ($\text{Al}_{12}\text{AlO}_4\text{OH}_{24}^{2+}$, Al_{13}) 是聚合铝中的最佳絮凝成分,其含量可反映制品的质量。对 Al_{13} 的生成机理研究表明:具有四面体结构的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 是 Al_{13} 的核环 (keggin) 结构的核心,而 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 据认为是在碱的加入点生成的。在加入的强碱与酸性铝溶液的界面上将有 pH 值的局部区域升

高，有可能产生 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 并随后生成 Al_{13} 。由此，在生产聚铝的过程中，采用慢速注入法，造成强碱微滴与铝液间有大量界面形成 pH 值局部区域突然升高，可产生更多的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，进而生成更多的有效成分 Al_{13} 。

普通铝盐使用时往往受到溶液 pH 值、颗粒物浓度、水流扰动状况的影响，而 PAC 由于通过预聚合，含有大量的 Al_{13} 聚合体，对水解反应有一定的惰性。PAC 投入水中后， Al_{13} 及其聚集体将在一定时间内保持其原有形态并立即吸附在颗粒物表面，由于分子量大而且电荷值较高，其黏结架桥作用和电中和脱稳能力都大大高于普通铝盐。

无机高分子絮凝剂的作用机理接近于有机高分子，但其本质上仍是多核羟基配合物的中间产物，相对于氢氧化物沉淀是羟基不饱和的，它们与颗粒物的吸附实际上是表面配合作用。表面羟基将会补充其未饱和位。吸附在颗粒物表面后，仍会从溶液中吸取羟基，继续其水解沉淀过程，直至饱和成为氢氧化物沉淀凝胶，与颗粒物生成絮团。因此无机高分子絮凝剂的絮凝机理实际上是表面配合及表面沉积过程。

5.4 腐殖质 (Humic substances)

腐殖质是一类天然有机物质，来自动植物的分解产物及其副产物。腐殖质广泛地存在于水体中，含量往往较高，如河水中平均在 $10\sim 50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间，有时高达 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，约占地表水中水溶性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 的 50%；且有很强的螯合能力，因而被认为是重金属离子最重要的天然螯合剂。

5.4.1 腐殖质成分、性质与结构 (Characteristics of humic substances)

腐殖质的组成非常复杂。目前根据它在溶剂中的溶解度和颜色，分成如图 5-9 所示的几种成分。其中主要成分之一是富里酸 (fulvic acid)，又称黄腐酸，这是腐殖质中能够溶于碱或酸的部分。另一主要成分是胡敏酸 (humic acid)，它是腐殖质中能够溶于碱不溶于酸的部分。胡敏酸在酒精等有机溶剂中的可溶部分叫棕腐酸，不溶部分叫黑腐酸。至于胡敏素，则是腐殖质中既不溶于碱也不溶于酸的部分。研究表明，它是与矿物质牢固结合的胡敏酸，或是变性了的胡敏酸，实际上还是属于胡敏酸这一成分。鉴于腐殖质在水溶液中的溶解度和颜色，使天然水和活性污泥水处理厂的出水常带浅棕黄色。

腐殖质的性质可以归纳为以下几点：①主要由碳、氢、氧、氮和少量硫、磷等元素组成；②相对分子质量范围从 300 至 10^6 ，其中富里酸相对分子质量较低；③深棕色或黑色是腐殖质高相对分子质量部分的特征，浅棕色或黄色则是其低相对分子质量的特征；④酸性大多来自所含有的羟基和酚基的解离；⑤对金属

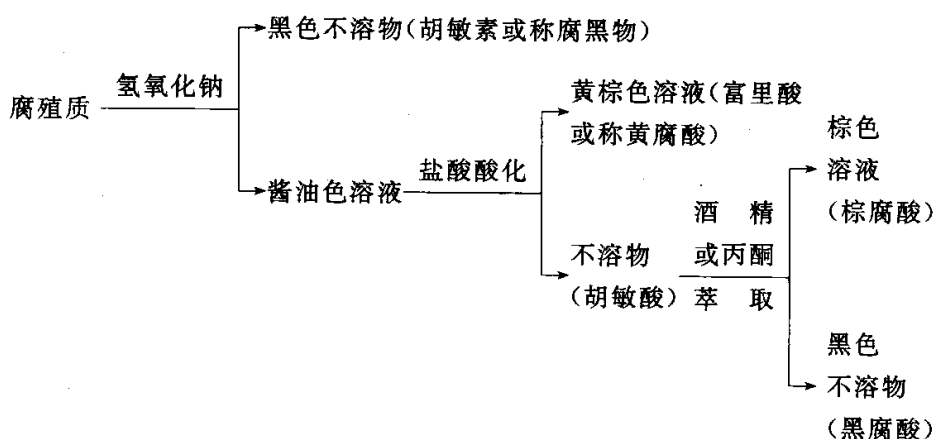
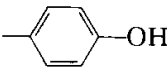
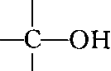


图 5-9 腐殖质成分的划分

离子的螯合能力强；⑥在氧化剂作用下可被氧化分解，利用这一性质，能够排除腐殖质对研究对象的干扰；⑦结构中心部分的碳骨架牢固，能抵制环境中化学和微生物的作用；⑧通过氢键等理化作用，形成巨大的聚集体，呈现多孔疏松的海绵结构，有很大的表面积，如经 BET（由 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人提出的多分子吸附层理论）法测定一种腐殖酸的表面积高达 $340\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ；⑨来源不同，性质相似而不相同。

表 5-5 对胡敏酸与富里酸的相对分子质量、各元素所占比重、溶解性质及其与金属形成配合物功能基团等性质作大致比较。

表 5-5 胡敏酸与富里酸的性质比较

性 质		胡敏酸	富里酸
元素组成(以质量分数计)/%	C	50~60	40~50
	H	4~6	4~6
	O	30~35	44~50
	N	2~4	<1~3
	S	1~2	0~2
在 pH=1 的强酸中的溶解性		不溶	溶解
相对分子质量		$10^3 \sim 10^6$	$180 \sim 10^4$
官能团中氧的分配/%	羧基(carboxyl)—COOH	14~45	58~65
	酚基(phenol) 	10~38	9~19
	羟基(hydroxyl) 	13~15	11~16
	羰基(carbonyl) 	4~23	4~11
	甲氧基(methoxyl)—O—CH ₃	1~5	1~2

从表中可看出，富里酸有较高的氧含量，其中以羧基中的居多。因此富里酸较胡敏酸具有更强的螯合能力。

腐殖质的结构十分复杂，即使是相对低分子量的富里酸的结构也没有被确定下来。然而，根据腐殖质性质和其他方面的研究，说明腐殖质是以多元酚和醌作为芳香核心的多聚物。其中芳香核心上有羧基、酚基、羰基、糖、肽等，核心之间通过多种桥键（如—O—、—CH₂—、=CH—、—NH—、—S—S—）连接起来。在上面见解的基础上，有人提出腐殖质的分子结构模型，但也有人对此持相反看法，认为腐殖质的结构有别于其他天然高分子化合物，不存在完整固定的分子结构，而是芳香核心随机聚集的化学结构。

一种假设的代表富里酸主干成分的结构式如图 5-10 所示。

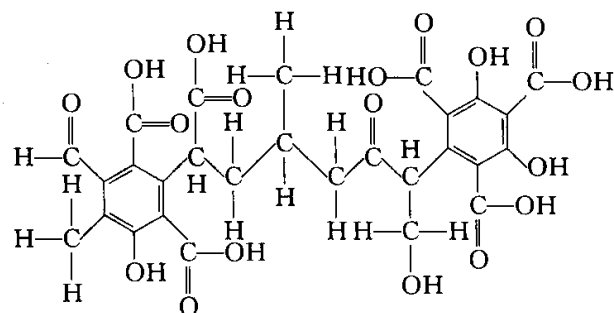


图 5-10 一种假设的代表富里酸主干成分的结构式

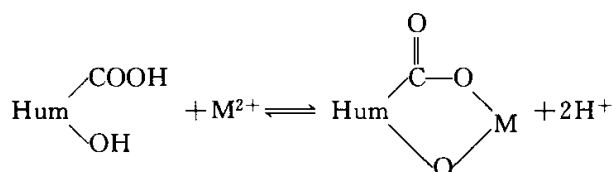
这一结构式代表了组成富里酸的典型化合物，该化合物的相对分子质量为 666，分子式为 C₂₀H₁₅(COOH)₆(OH)₅(CO)₂。

由于氢键的作用，可使富里酸成为庞大的分子。富里酸犹如一张敞开的网，能通过物理和化学作用把与之结合的金属及其他有机物如肽、碳水化合物等都网罗进来。

由于水的作用，使一部分极性较大、分子量较小的腐殖质溶解于水中，沉积物中腐殖质的疏水性往往要大于土壤中的腐殖质。红外光谱（infrared, IR）和 C¹³-核磁共振（nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR）可以用来鉴定各种功能团，分析腐殖质的直链和芳香特征。

5.4.2 腐殖质与金属离子的螯合（Chelation between humic substances and metals）

实验证明，除碱金属离子尚无定论以外，其余金属离子都能同腐殖质螯合。腐殖质担负螯合的配位基团，主要是芳香核心侧链上的活性羧基和酚基，以及羰基、氨基等。腐殖质与金属离子的螯合反应可用下式示意：



腐殖质的螯合能力随金属离子而改变，表现出较强的选择性。湖泊腐殖质的螯合能力按 Hg²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺ 顺序递降。腐殖质的螯合能力与其来源有关，并与同一来源的不同成分有关。一般，相对分子质量小的成分对金属离子螯合能力强，反之，螯合能力弱。如富里酸螯合能力大于

棕腐酸，而后者又大于黑腐酸。从上面腐殖质与金属离子的螯合的代表反应式可以看出，腐殖质的螯合能力还同体系 pH 值有关。体系 pH 值降低，螯合能力减弱。另外，水的盐度和钙、镁、氯等常见离子的含量，对腐殖质的螯合作用也有影响。一些研究表明，湖水中大多数汞（Ⅱ）是与腐殖质螯合存在；但在海水中由于盐度增加，离子强度较大，钙、镁离子含量较高，对腐殖质争夺可观，氯离子含量较高成为腐殖质配位螯合的有力竞争者，而使得海水中腐殖质与汞（Ⅱ）的螯合作用显著减弱。不少人认为，海水中汞的基本存在形态是汞（Ⅱ）氯配合物。

虽然写不出金属与富里酸确切的配合反应，但可通过实验求得金属-富里酸配合物的稳定常数，富里酸可从水中的腐殖质分离得到。分离方法在下面的内容中会详细谈到。表 5-6 是一些金属-富里酸配合物的形成常数。

表 5-6 一些金属-富里酸配合物的形成常数
(离子强度为 0.1mol·L⁻¹)

金属离子	测量时的 pH	lgK	金属离子	测量时的 pH	lgK
Fe ³⁺	1.7	6.1	Pb ²⁺	3.0	2.6
Al ³⁺	2.35	3.7	Zn ²⁺	3.0	2.4
Cu ²⁺	3.0	3.3	Mn ²⁺	3.0	2.1
Ni ²⁺	3.0	3.1	Mg ²⁺	3.0	1.9
Co ²⁺	3.0	2.9			

来源：M Schnitzer, E H Hansen. Soil Science, 1970, 109: 333.

一般，在腐殖质分子中胡敏酸-金属离子螯合物的可溶性较小，富里酸的较大。这类螯合物的可溶性还与溶液 pH 值有密切关系。通常，胡敏酸金属离子螯合物在酸性时可溶性最小，而富里酸在接近中性时可溶性最小。所以，天然水中腐殖质与金属离子形成螯合物后，根据水的 pH 值和螯合的腐殖质成分情况，可能增强或减弱重金属的水迁移能力。若水中重金属离子能与腐殖质形成可溶稳定螯合物时，则可阻止重金属转化为其他难溶物而沉降。水中腐殖质大多以胶体或悬浮颗粒状态存在，这对金属在水中的富集过程起着重要作用。水体腐殖质除明显影响金属形态、迁移转化、富集等环境行为外，还对金属的生物效应产生影响。例如，在腐殖质存在下，因为形成 Fe(Ⅲ)-腐殖质配合物，使总溶解性铁增加，可使水体中被水生生物可利用的 Fe(Ⅲ) 增加，从而促进生物生产量的增加。

此外，在有机物含量高的土壤和沉积物（如泥炭和煤）中，铁、铜和铀的浓度较高，认为也是由于金属与腐殖质类有机物结合的缘故。

腐殖质也能与水中许多有机物质（如农药）通过范德华力、静电作用、氢键或者金属离子桥键、配体交换等作用而结合起来。例如，在 pH 值接近中性（pH=6~8）的条件下，2,4-D 可通过某些过渡金属或更加常见的金属离子（如 Ca²⁺）的桥键作用与腐殖质结合起来，从而影响农药的环境行为和生物有效性。在自然条件，腐殖质和黏土矿物一般都带负电荷，两者往往通过 Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺ 等离子而相互结合，使得它们与其他金属或者有机物的相互作用更加复杂。

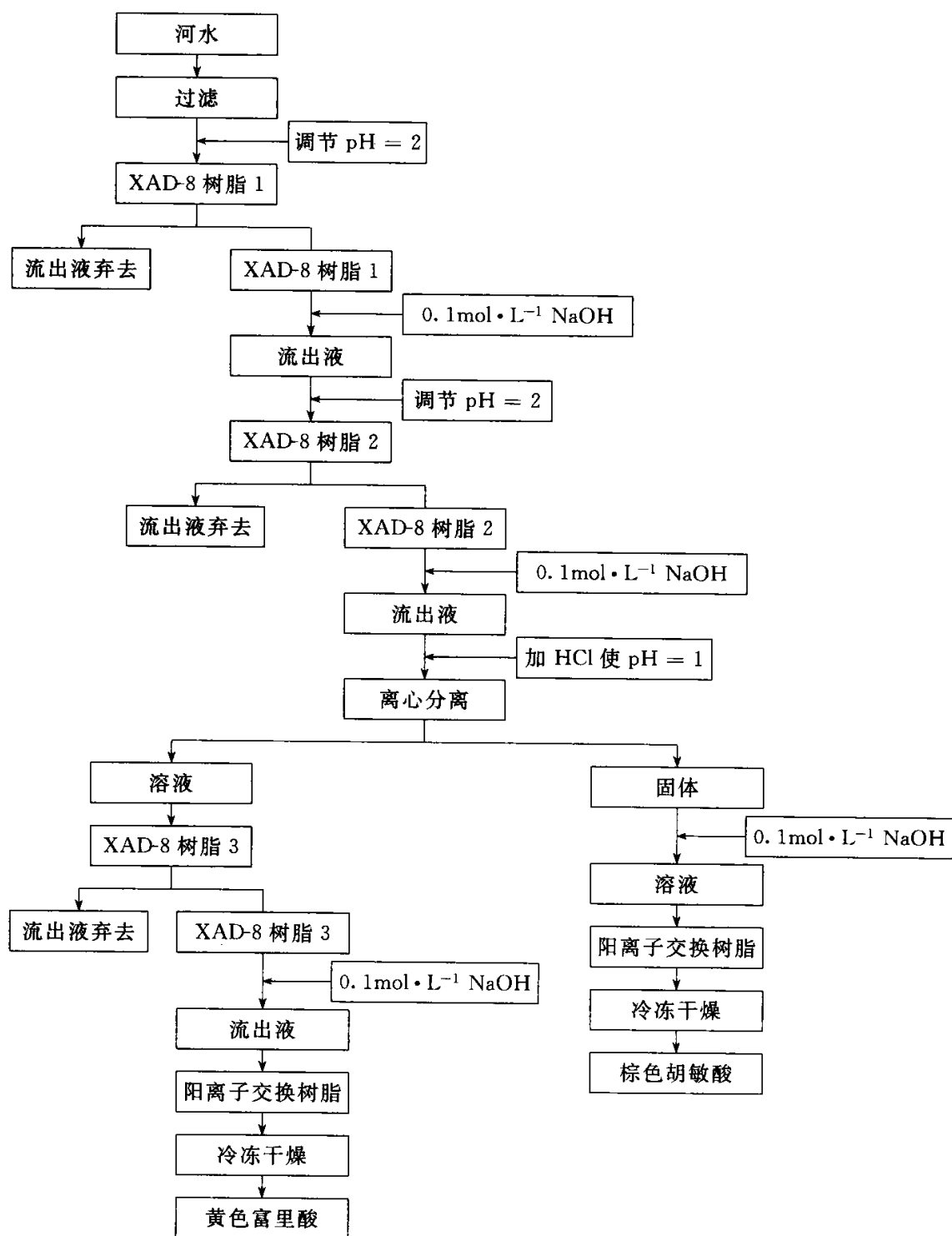


图 5-11 从天然水中分离富里酸和胡敏酸流程图

5.4.3 富里酸与胡敏酸的分离技术 (Isolation of fulvic acid and humic acid)

为了研究腐殖质作为配位体的行为，常需将富里酸和胡敏酸分别从腐殖质中分离出来。这样的分离工作对许多其他方面的研究也是很有用的。例如：在用 Cl_2 作为氧化剂的水处理过程中，由于 Cl_2 与腐殖质的分解产物的作用，会形成

CHCl_3 , CHCl_3 是有致癌倾向的物质。那么在用 O_3 作为氧化剂的水处理中, O_3 是否也会与腐殖质的分解产物形成对人体有害的副产物呢? 譬如说, 有机过氧化物? 在研究水处理过程中形成的副产物及其机理时, 用富里酸作为研究材料, 可以得到较清晰的结果。

作者在 E. M. Thurman 和 R. L. Malcolm 工作 (Preparation isolation of aquatic humic substances, Environmental Science and Technology, 1980) 的基础上, 采用以下步骤从美国洛杉矶市饮水水源的水中分离出富里酸和胡敏酸。

160L 水 → 过滤器 (滤膜采用 Millipore 公司的 142mm10 号玻璃纤维) → 调节 pH 值至 2 (用约 128mL 浓 HCl) → 通过 XAD-8 树脂柱 (树脂的体积约 1000mL, 流速为 $45\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) → 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 洗脱 (用去 1800mL, 流速控制在 $8 \sim 10\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) → 调节流出液 pH 值至 2 → 再通过另一 XAD-8 树脂柱 (60mL 树脂) → 用 108mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 洗脱 (流出液呈深棕色) → 在洗脱液中加入 2mL 浓盐酸, 这时溶液的颜色变为黄色 (富里酸), 胡敏酸沉淀析出 → 沉降 24h 后离心分离 ($1000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 30min) → 分离液体 (富里酸) 和固体 (胡敏酸)。

液体 (110mL) → 通过 20mL XAD-8 树脂柱 → 用 36mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 洗脱 → 通过 5mL AG MP50 阳离子交换树脂 (使富里酸的钠盐转化为富里酸) → 5mL 高纯水淋洗树脂 → 冷冻干燥, 称重得 66mg 富里酸 (黄色)。

固体 → 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶解 → 通过 5mL AG MP50 阳离子交换树脂 → 5mL 高纯水淋洗树脂 → 冷冻干燥, 称重得 12mg 胡敏酸 (棕色)。

洛杉矶饮水水源来自北部内华达山流下来的雪水, 用引水渠引入, 因此本身非常干净。为了尽可能不把杂质带入, 也会有一部分富里酸和胡敏酸在分离过程中损失掉。

图 5-11 是这一过程的简明图解。

习 题

1. 命名下列配合物: PtCl_4^{2-} , $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$, CaHCO_3^+ , $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ 。

2. 写出下列术语的基本内容及其意义:

- (1) 无机高分子絮凝剂;
- (2) 腐殖质;
- (3) 多核配合物

3. 写出重铬酸钾测定 COD 时克服氯离子的干扰的化学反应方程式。

4. 当含铁、铬和氰化物的电镀废水污染某天然水体后, 为了计算该水体中所有可能存在的化学物种的浓度, 试列出一系列有关方程式。

5. 天然水中常见的配位体有哪些? 它们对重金属的迁移转化有何影响?

6. 某河水中 Cl^- 的浓度为 $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ 的浓度为 $10^{-8}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (近于饮水

中可接受的 Hg 的浓度), 求水中 Hg^{2+} 、 HgCl^+ 、 HgCl_2^- 、 HgCl_3^{2-} 的浓度各是多少?

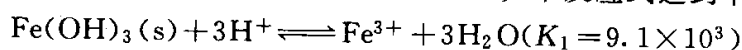
7. 以下各物质的分析浓度 (总浓度 T) 是某一煤飘尘处理厂对水样的实测结果。

阳离子	浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	阴离子	浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{Ca}_{(\text{T})}^{2+}$	3.14×10^{-3}	$\text{SO}_{4(\text{T})}^{2-}$	3.33×10^{-3}
$\text{K}_{(\text{T})}^+$	2.81×10^{-4}	$\text{Cl}_{(\text{T})}^-$	1.92×10^{-4}
$\text{Mg}_{(\text{T})}^{2+}$	4.32×10^{-4}	$\text{NO}_{3(\text{T})}^-$	1.61×10^{-5}
$\text{Na}_{(\text{T})}^+$	2.15×10^{-4}	pH	(8.0)

求水中离子对配合物 MgSO_4^0 和 CaSO_4^0 的浓度。

8. 为测定某溶液的硬度, 100mL 水样中先加入少量的铬黑 T, 再加入 11.2mL $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液后, 水样的颜色由红变蓝。求该溶液的硬度 (以 CaCO_3 的 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)。

9. $\text{pH}=7.0$ 的地面水中, Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ 以如下反应式达到平衡:



Fe^{3+} 的水合物又进一步水解, 并依次生成羟基配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 和 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$, 各分步反应平衡常数分别为 8.9×10^{-4} 、 5.5×10^{-4} 和 1.6×10^{-3} 。试计算该天然水体中含铁组分浓度。

10. 经对 $\text{pH}=11.0$ 水溶液分析测定结果, 含 $[\text{Cu}(\text{II})] = 7.9 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 含乙二胺四乙酸 $[\text{EDTA}] = 5.4 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 已知 Cu^{2+} -EDTA 配合物稳定常数 $K_1 = 6.3 \times 10^{18}$, 求该水溶液中自由离子态铜和络合态铜的浓度各为多少?

11. 在 $\text{pH}=7.0$ 的水溶液中, 含有 $1.00 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{II})$ 和 $1.00 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的非络合形态氮三乙酸 (NTA), 已知 Pb^{2+} -NTA 配合物的稳定常数为 $K_f = 2.45 \times 10^{11}$, NTA 的逐级酸离解常数为 $K_1 = 2.18 \times 10^{-2}$, $K_2 = 1.12 \times 10^{-3}$, $K_3 = 5.25 \times 10^{-11}$, 求该水溶液中自由离子态铅的浓度为多少?

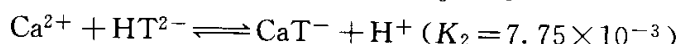
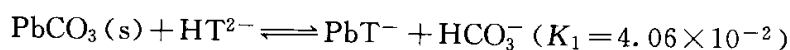
12. 求在含 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{II})$ 的溶液中, $\text{Cd}(\text{II})$ 各种化学形态的平衡浓度。已知配合物逐级稳定常数 $K_1 = 21$ 、 $K_2 = 7.9$ 、 $K_3 = 1.23$ 、 $K_4 = 0.35$ 。

13. 在含汞总浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液中, 其 $\text{pH}=3.0$, 求汞的各羟基配合物在溶液中所占的分数, 已知逐级稳定常数 $K_1 = 2.0 \times 10^{10}$, $K_2 = 2.5 \times 10^{11}$ 。

14. 分别计算 $\text{pH}=1.0$ 及 $[\text{OH}^-] = 2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水溶液中 $\frac{\text{Zn}^{2+}}{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}$ 的比值。已知 $\beta = 4.0 \times 10^{17}$ 。

15. 在含 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的天然水样中, 加入一定量氮三乙酸 (NTA), 试求达到平衡后呈金属络合态 NTA 的浓度与 NTA 总浓度之比。假定平衡时溶液 $\text{pH}=8.00$, 又已知 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.61 \times 10^{-20}$ 。

16. 水温 25°C 、 $\text{pH}=7.0$ 的某天然水样, 其中自由 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 离子浓度均为 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 且有悬浮颗粒 PbCO_3 存在。当有限量 NTA 排入水体时, NTA 可螯合 Ca^{2+} , 同时可使 PbCO_3 部分溶解而生成 NTA- Pb^{2+} 螯合离子, 求两种离子竞争螯合达到平衡时两种螯合离子的浓度比。已知其中发生反应:



17. 某溶液含有 $\text{Ca}^{2+} 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Mg}^{2+} 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知 $(\text{Ca}-\text{EDTA})^{2-}$ 和 $(\text{Mg}-\text{EDTA})^{2-}$ 的形成常数分别为 $10^{10.6}$ 和 $10^{8.7}$ ，试计算：

(1) 加入 $\text{EDTA}^{4-} 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水样后， $(\text{Mg}-\text{EDTA})^{2-}$ 的浓度；

(2) 加入 $\text{EDTA}^{4-} 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水样后， $(\text{Mg}-\text{EDTA})^{2-}$ 的浓度。

试问： Mg^{2+} 的存在是否会对用 EDTA 滴定法测定 Ca^{2+} 有明显的干扰作用？

18. 某天然水含有相等浓度的 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ ，以及 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的富里酸。试排列这些金属与富里酸络合程度的次序，并说明理由。

19. 有一分析水中的重金属配合剂总量的方法，以碳酸钠调至溶液 $\text{pH}=10$ ，刚沉淀的碱式碳酸铜被络合而使铜溶解为根据。查阅一些典型金属的配合物生成常数，说明铜为何被选作“示踪金属”。该法在有铁(III)存在下分析 EDTA 是否有效？讨论使用该法时某些可能的干扰物质。

20. 一废水经废物处置并注入石灰石岩层时含 NTA 二钠盐 (Na_2T) $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过该岩层若干距离而达到平衡后，由采样井取水样。试问此时 NTA 与 CaCO_3 之间的反应是什么？其平衡常数是多少？ CaT^- 、 HCO_3^- 及 HT^{2-} 的平衡浓度是多少？

21. 与单齿配体相比，螯合剂一般形成更强的配合物，试举例说明。

22. 已知 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积为 3×10^{-20} ，说明为什么 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可以溶于含 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 二钠盐、 pH 值为 11 的介质中。

第 6 章 氧化还原化学

(Oxidation and Reduction Chemistry)

氧化还原反应在天然水和水处理中起着重要作用。天然水被有机物污染后与水中的溶解氧发生氧化还原反应，使水中溶解氧减少，可使鱼致死。一个分层湖泊，上、下层由于氧化还原气氛的不同，物质的形态会有很大的不同，上层多为氧化态，如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Fe(III) 、 Mn(IV) 等，下层多为还原态，如 HS^- 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等，在底泥中，由于处于厌氧条件下，还原性很强，可把 C 还原至 -4 价，形成 CH_4 。水中三氮盐的转化，重金属形态的转化都与氧化还原反应有直接的关系。水处理中常用到化学氧化剂，如 Cl_2 、 ClO_2 、 MnO_4^- 、 H_2O_2 、 O_3 等。水处理的效果，除了与氧化剂的强弱有关外，氧化速率也是至关重要的。微生物在许多重要的氧化还原反应中起着催化作用。微生物参与的氧化还原作用是生物处理，诸如活性污泥、生物滤池、厌氧消化等废水处理方法的基础。微生物参与的氧化还原反应还对水中营养物质、污染物质转化具有重要意义。此外，金属的腐蚀以及水质分析等也都与氧化还原化学有关。

本章中，在熟悉氧化还原化学基础理论知识后，将重点介绍 $\text{pe} \sim \text{pH}$ 图、氮化学、铁化学、金属的腐蚀、氯化学和高级氧化方法等内容。

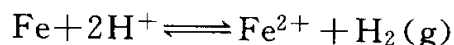
6.1 氧化还原化学基础

(The basis of oxidation and reduction chemistry)

氧化还原化学的本质涉及电子转移，因此氧化还原化学又称为电化学。氧化是失去电子的过程，还原则是得到电子的过程。还原剂 (reductant) 在反应中被氧化要失去电子，而氧化剂 (oxidant) 在反应中被还原要得到电子。还原剂是电子的给予体 (donor)，氧化剂是电子的受体 (acceptor)。这与酸碱化学有类似之处，酸碱化学中，酸是质子的给予体，碱是质子的受体。

6.1.1 氧化还原反应的化学计量关系 (Redox stoichiometry)

可以把一个氧化还原反应分解为两个半反应。例如

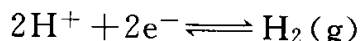


可把它分解为

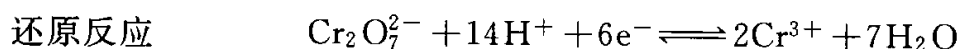
氧化反应



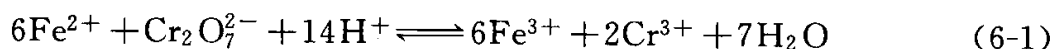
还原反应



这有助于对一个氧化还原反应本质的理解，也有助于写出一个平衡的氧化还原反应方程式。例如，在用铬法测定水中 COD(COD_{Cr}) 时，以 Fe²⁺ 回滴过量 Cr₂O₇²⁻ 的反应，就可以通过以下方法写出：

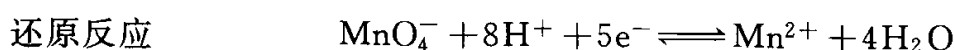


为了保持电子得失的平衡，将氧化反应式乘以 6，再与还原反应式相加即得：

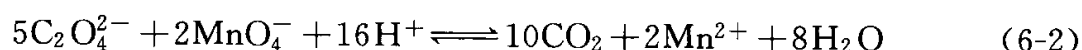


这个反应式从表面的化学计量关系到实质的电子得失关系都已处于平衡，在计算中必须用这样的平衡方程式。

又如，在用锰法测定 COD(COD_{Mn}) 时，以草酸钠回滴过量高锰酸钾的反应也可根据如下两个半反应写出：



因此总反应为：



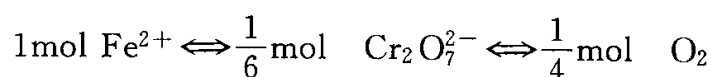
COD 是指用化学氧化剂氧化有机污染物，以消耗氧化剂相当于氧的量表示的指标。在计算时要搞清化学计量关系。

例 6-1 在测定某水样的 COD_{Cr} 时，50mL 水样中加入 25mL 0.25mol·L⁻¹ ($\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 的重铬酸钾溶液和其他试剂，加热回流 2h 后，以硫酸亚铁铵溶液滴定，消耗 19.06mL。以 50mL 蒸馏水为空白，经过同样的测定步骤，消耗滴定液 20.70mL。已知硫酸亚铁铵溶液的浓度经标定后为 0.311mol·L⁻¹ [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]。求该水样的 COD_{Cr} 值。

解：

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{O}_2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(20.70 - 19.06) \times 0.311 \times 8 \times 1000}{50} = 82 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

其中的化学计算关系如下 (符号 $\rightleftharpoons$ 表示相当)：



因为它们都涉及 1 个电子的得失 (氧被还原的反应为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)，因此 $(20.70 - 19.06)\text{mL} \times 0.311\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.510\text{mmol}$ 为滴定消耗的 Fe²⁺ 量之差，相当于水样有机物氧化消耗的 K₂Cr₂O₇ 量为

$$0.510\text{mmol} \times \frac{1}{6} \times 294\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 25.0\text{mg}$$

也相当于有机物被 O₂ 氧化消耗的 O₂ 量为

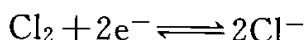
$$0.510\text{mmol} \times \frac{1}{4} \times 32\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 4.08\text{mg}$$

在 50mL 水样中消耗 4.08mg O₂，故 COD_{Cr} 值为

$$\frac{4.08\text{mg}}{50\text{mL}} \times 1000\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} = 82\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

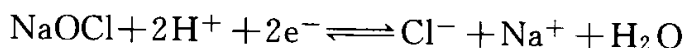
在水处理中常用氯化化合物作为氧化剂杀菌消毒，含氯化化合物的杀菌强度常用“百分有效氯”（percent available chlorine）表示。

对于 Cl₂，被还原时有如下半反应



根据上式，每消耗 1mol 电子需 Cl₂ 35.5g。

对于 NaOCl，被还原时有如下半反应：



每消耗 1mol 电子需 NaOCl

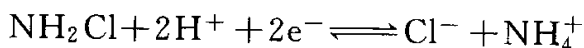
$$\frac{1}{2}(23+16+35.5)=37.25 \text{ (g)}$$

因此，37.25g NaOCl 与 35.5g Cl₂ 的氧化能力相当，于是 NaOCl 的百分有效氯为

$$\frac{35.5}{37.25} \times 100\% = 95\%$$

意思是与 Cl₂ 同样质量的 NaOCl，它的氧化能力只有 Cl₂ 的 95%。

再看一氯胺，有如下半反应



消耗 1mol 电子需 NH₂Cl

$$\frac{1}{2}(14+2+35.5)=25.75 \text{ (g)}$$

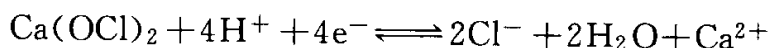
因此 NH₂Cl 的百分有效氯为

$$\frac{35.5}{25.75} \times 100\% = 138\%$$

说明同样质量的 NH₂Cl 的氧化能力较 Cl₂ 强。

例 6-2 含 70% Ca(OCl)₂ 的漂白粉的百分有效氯为多少？

解：次氯酸钙被还原时有如下半反应



含 70% Ca(OCl)₂ 的漂白粉的百分有效氯为

$$\frac{35.5}{\frac{1}{4}(40+32+71)/70\%} = 69.5\%$$

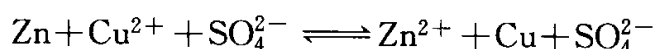
6.1.2 氧化还原平衡 (Redox equilibrium)

6.1.2.1 电极电位 (Electrode potential)

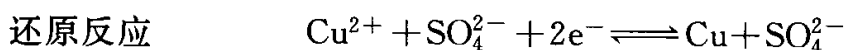
如果把一个氧化还原反应，如 Zn 与 CuSO₄ 的置换反应的两个半反应分别置

于两个室中进行，为了保持离子的流动，中间用盐桥相接，如图 6-1 所示。

Zn 与 CuSO_4 溶液的反应为



两个半反应分别为



Zn 棒与 Cu 棒在这里是两个电极，Zn 棒为阳极，Cu 棒为阴极。氧化反应总是发生在阳极上，而还原反应则发生在阴极上。Zn 棒有溶解成 Zn^{2+} 并释放电子的倾向，而溶液中的 Cu^{2+} 有得到电子变为 Cu 在 Cu 棒上析出的倾向。如果用导线将两极相连，中间接上一个高阻抗的伏特计，可显示在两极间存在电位差。这也就是化学原电池的工作原理，它把化学能转化成了电能。有

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} \quad (6-3)$$

式中 E_{cell} ——原电池电动势；

E_{ox} ——氧化半反应电极电位；

E_{red} ——还原半反应电极电位。

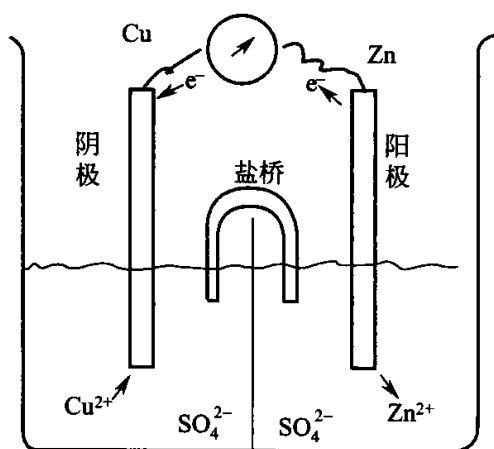


图 6-1 电极电位示意图 (1)

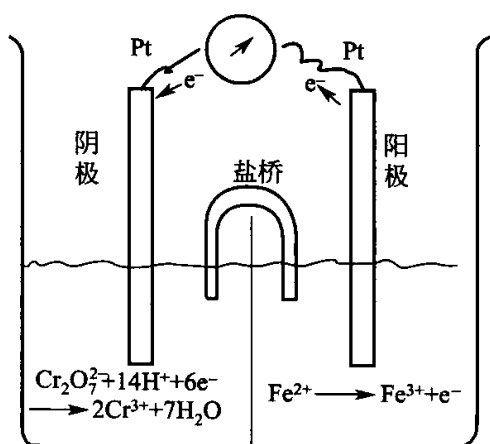
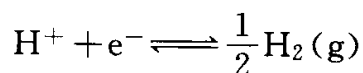


图 6-2 电极电位示意图 (2)

许多氧化还原反应都是在溶液中发生的，如 Fe^{2+} 滴定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的反应，电子的转移直接发生在溶液中的物种之间。如果设想把两个半反应分开，中间用盐桥相连，当在两室中各插入一根铂电极，然后以导线相连时也会有电流通过。如图 6-2 所示。因此每一个氧化还原半反应都存在电极电位。

电极电位可通过与已知电极电位的半反应构成电池来测定。规定



在 H^+ 活度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $p_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ ， 25°C 时的电极电位为零，即 $E^\ominus = 0$ ，

$E^\ominus$ 称为标准电极电位 (standard electrode potential)，是指在 25°C 、有关物种活度都为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的电极电位。

例如 $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ 的标准电极电位可通过图 6-3 的装置测定。

当控制条件在 25°C ， $p_{H_2} = 1\text{atm}$ ， H^+ 和 I^- 的活度均为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，测得的电动势即为 $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ 的标准电极电位。因为

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{ox}}^\ominus + E_{\text{red}}^\ominus$$

$E_{\text{ox}}^\ominus$ 规定为零，则 $E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{red}}^\ominus$

表 6-1 列出了水化学中常见的氧化还原半反应的标准电极电位，根据国际纯化学与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）的约定，表中 $E^\ominus$ 是指写成还原半反应形式时的标准电极电位。

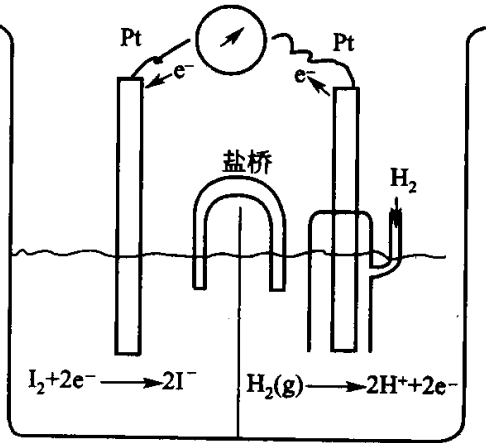


图 6-3 标准电极电位测定示意图

表 6-1 标准电极电位 (25°C)

反 应	$E^\ominus / \text{V}$	$\text{pe}^\ominus \left(\frac{1}{n} \lg K \right)$
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07	+35.0
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+2.0	+33.8
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.68	+28.4
$\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$	+1.65	+27.9
$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	+27.0
$2\text{HOBr} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.59	+26.9
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	+25.5
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s})$	+1.5	+25.3
$2\text{HOI} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.45	+24.5
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.39	+23.5
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36	+23.0
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	+22.5
$\text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.27	+21.5
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.24	+21.0
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	+20.8
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	+20.8
$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	+1.15	+19.44
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.09	+18.4
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.06	+17.9
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.91	+15.4
$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.89	+15.0
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.88	+14.9
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.84	+14.2
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.8	+13.5
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77	+13.0

续表

反 应	$E^\ominus / V$	$p\epsilon^\ominus \left(\frac{1}{n} \lg K \right)$
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.62	+10.48
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-$	+0.59	+10.0
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.54	+9.12
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S(s) + 4H_2O$	+0.35	+6.0
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons H_2S(g) + 4H_2O$	+0.34	+5.75
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34	+5.7
$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	+0.28	+4.68
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.27	+4.56
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightleftharpoons HS^- + 4H_2O$	+0.24	+4.13
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.22	+3.72
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.18	+3.0
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0.17	+2.9
$CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2O$	+0.17	+2.87
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0.16	+2.7
$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$	0	0
$6CO_2(g) + 24H^+ + 24e^- \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖}) + 6H_2O$	-0.01	-0.20
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	-0.04	-0.68
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.13	-2.2
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.14	-2.37
$CO_2(g) + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOO^- (\text{甲酸盐})$	-0.31	-5.23
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41	-6.9
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.40	-6.8
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.44	-7.4
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76	-12.8
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1.68	-28.4
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.37	-40.0
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.72	-46.0

注意：有的书上把原电池的电动势写成阴极（正极）电位（ E_c ）与阳（负极）电位（ E_a ）之差，即

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

和

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_c^\ominus - E_a^\ominus$$

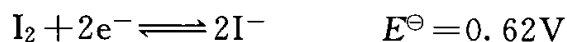
其中 E_c 和 E_a ，或 $E_c^\ominus$ 和 $E_a^\ominus$ 均是还原半反应形式的电极电位。实际上与本书的写法是一致的。本书写为

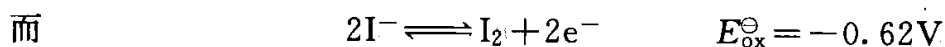
$$E = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}$$

和

$$E^\ominus = E_{\text{ox}}^\ominus + E_{\text{red}}^\ominus$$

其中 E_{ox} 或 $E_{\text{ox}}^\ominus$ 是氧化半反应形式的电极电位，它与还原半反应形式的电极电位相差一个负号。例如





电池的电动势与自由能有关，有如下关系式：

$$\Delta G = -nFE \quad (6-4)$$

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (6-5)$$

式中 ΔG ——自由能的变化；

n ——参与反应的电子数；

F ——法拉第常数 (the Faraday 或 Faraday's constant)；

E ——电动势或电极电位；

$\Delta G^\ominus$ ——标准生成自由能的变化；

$E^\ominus$ ——标准电动势或标准电极电位。

上述公式是由体系的自由能由于做电功 ($W_{\text{电}}$) 而减少推导而来，即

$$\Delta G = -W_{\text{电}} = -E \times nF = -nFE$$

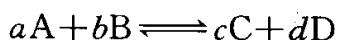
因此原则上也可以从 $\Delta G^\ominus$ 的数据计算得到 $E^\ominus$ 值。

6.1.2.2 能斯特方程 (Nernst equation)

在第3章学习的化学热力学知识中我们对自由能的变化与溶液中反应物及产物活度的关系式 (即化学反应等温式) 已经比较熟悉了：

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q \quad (3-5)$$

对于反应



$$Q = \frac{\{\text{C}\}^c \{\text{D}\}^d}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b}$$

对式(3-5) 两边除以 $-nF$ 得

$$\frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta G^\ominus}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \ln Q$$

根据式(6-4) 和式(6-5)，代入上式后得

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6-6)$$

式(6-6) 便是有名的能斯特方程。

将 $T=298\text{K}$, $R=8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $F=96500\text{C}$, 代入上式并把自然对数换算成常用对数，则式(6-6) 可简化成

$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{n} \lg Q \quad (6-7)$$

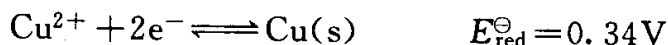
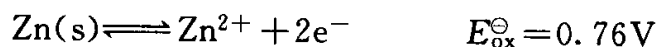
当反应达到平衡时， $\Delta G=0$ ，故 $E=0$ ，这时 Q 即平衡常数 K ，有

$$E^\ominus = -\frac{0.059}{n} \lg K \quad (6-8)$$

因此可根据 25°C 时电池电动势求算平衡常数 K 。

例 6-3 求 25°C 时反应 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$ 的平衡常数。

解：该反应可写成下面两个半反应，并根据表 6-1 数据查得相应的 $E^\ominus$



总反应的电动势（或称氧化还原电位）

$$E^{\ominus} = E_{\text{ox}}^{\ominus} + E_{\text{red}}^{\ominus} = 1.10\text{V}$$

根据公式(6-8)

$$E^{\ominus} = -\frac{0.059}{2} \lg K$$

解得

$$K = 10^{37.2}$$

利用 Nernst 方程可以从溶液中参与氧化还原反应的反应物和产物的活度，计算体系的氧化还原电位，也可通过测定氧化还原电位求算溶液中有关物种的活度。pH 计和离子活度计就是根据这一原理制成的分析仪器。

例 6-4 用 Winkler 法测定水中溶解氧 (DO) 时，在水样中先加入 Mn^{2+} ，水中的溶解氧与之反应生成 $\text{MnO}_2(\text{s})$ ，然后加入 I^- ， I^- 与 MnO_2 发生氧化还原反应析出 I_2 ，最后通过 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ （硫代硫酸盐）滴定 I_2 求得 DO。

已知 $c_{\text{T,Mn}} = 1.43 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

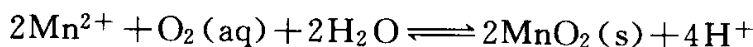
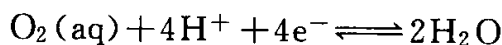
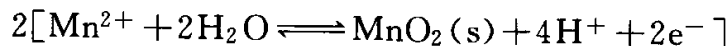
$$c_{\text{T,I}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{DO} = 8 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{H}^+] = 1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

求 $E(25^\circ\text{C})$ ，忽略离子强度的影响。

解：

Mn^{2+} 与 DO 的反应为



已知： $\text{DO} = 8 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{8 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}{32 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

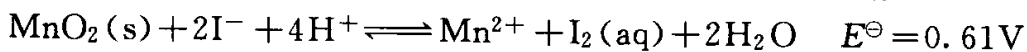
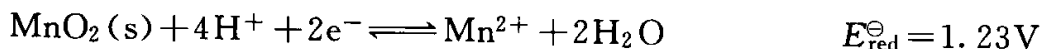
根据上述反应，生成的 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 应有

$$2 \times 2.5 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

这时溶液中的 Mn^{2+} 的浓度为

$$[\text{Mn}^{2+}] = c_{\text{T,Mn}} - 5.0 \times 10^{-4} = 1.43 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-4} = 1.38 \times 10^{-2} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$\text{MnO}_2(\text{s})$ 与 I^- 的反应为



I^- 与 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnO}_2(\text{s})$ 反应生成

$$[\text{I}_2(\text{aq})] = 5.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故 $[I^-] = c_{T,I} - 2[I_2(aq)] = 6.0 \times 10^{-3} - 2 \times 5.0 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

这时溶液中 $MnO_2(s)$ 又回到 Mn^{2+} , 故 $[Mn^{2+}] = c_{T,Mn}$

根据 Nernst 方程

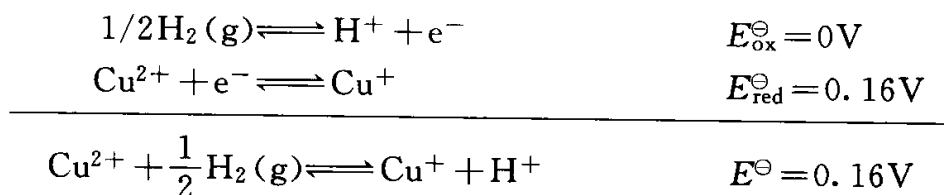
$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{2} \lg Q$$

$$Q = \frac{[Mn^{2+}][I_2(aq)]}{[I^-]^2[H^+]^4} = \frac{1.43 \times 10^{-2} \times 5.0 \times 10^{-4}}{(5.0 \times 10^{-3})^2 \times 1^4} = 0.286$$

代入 Nernst 方程

$$E = 0.61 - \frac{0.059}{2} \lg 0.286 = 0.63 \text{ (V)}$$

Nernst 方程也运用于半反应电极电位与溶液中有关物种活度间的相互换算。因为可把每个半反应与氢电极组成电池, 如



有

$$E = 0.16 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{Cu^+\} \{H^+\}}{\{Cu^{2+}\} (p_{H_2})^{1/2}}$$

因 $\{H^+\}$ 和 p_{H_2} 均为 1, 故

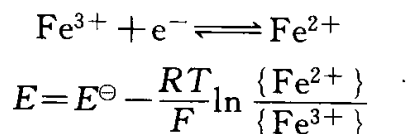
$$E = 0.16 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{Cu^+\}}{\{Cu^{2+}\}}$$

因此, 对于半反应 $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ 可直接写 Nernst 关系式:

$$E_h = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{Cu^+\}}{\{Cu^{2+}\}}$$

这个电动势 E 与半反应的反应物及生成物的活度有关, 而与电子浓度无关。 E_h 表示以标准氢电极反应为参比组成的电池电动势。一般常把 h 省略, 直接写为 E 。

从 Nernst 方程可看出, E 对于同一个半反应, 不管写为几个电子的得失, 其值均不变 (即与化学计量系数无关)。如



如把反应写为

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{Fe^{2+}\}^2}{\{Fe^{3+}\}^2} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{Fe^{2+}\}}{\{Fe^{3+}\}}$$

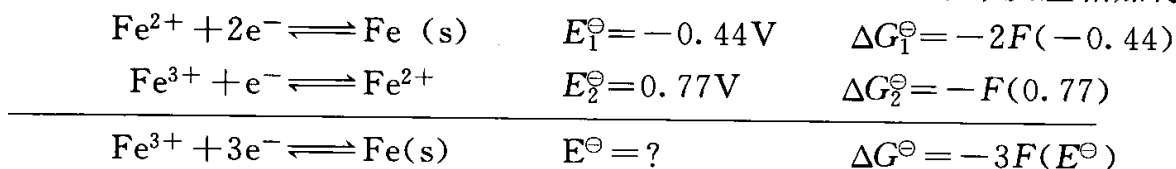
E 值是一样的。 $E^\ominus$ 是当多物种处于化学平衡时的 E , 因此也与电子数的多少

无关。

值得小心的是，当把两个半反应相加时，不可直接将 $E^\ominus$ 相加，而要分别换算成 $\Delta G^\ominus$ 才可相加。

例如 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$ 求 $E^\ominus$ 。

这个半反应的 $E^\ominus$ 在表 6-1 中没有，但它可以由以下两个半反应相加得到



$\Delta G^\ominus$ 具有加和性，则

$$\Delta G^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = F(0.88 - 0.77) = 0.11F = -3FE^\ominus$$

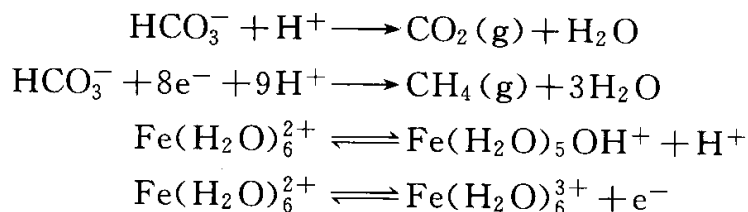
$$E^\ominus = \frac{0.11F}{-3F} = -0.037 \text{ (V)}$$

6.1.2.3 电子活度的负对数 $p\varepsilon$ ($p\varepsilon$, the negative logarithm of electron activity)

在酸碱反应中，我们以氢离子活度衡量酸碱性。水中的氢离子活度高，称为酸性，如酸性矿排水；水中的氢离子活度低，称为碱性，如碱性土壤渗漏水。

同样，我们可以用电子活度来衡量氧化还原性。水中的电子活度高，称为还原性，如厌氧消化的废水；水中的电子活度低，称为氧化性，如以高浓度氯处理的水。

试比较下面的酸碱反应和氧化还原反应：



其相似之处是显而易见的。

与定义 $\text{pH} = -\lg \{\text{H}^+\}$ 一样， $p\varepsilon$ 的定义为：

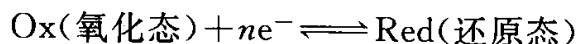
$$p\varepsilon = -\lg \{\text{e}^-\} \quad (6-9)$$

式中， $\{\text{e}^-\}$ 为水溶液中的电子活度。

从上式可知， $p\varepsilon$ 越小，电子活度越高，体系提供电子的倾向就越强；反之， $p\varepsilon$ 越大，电子活度越低，体系接受电子的倾向就越强。当 $p\varepsilon$ 增大时，体系氧化态相对浓度升高；当 $p\varepsilon$ 减小时，体系还原态浓度升高。

注意， $p\varepsilon$ 是电子活度的负对数，而不是电极电位的负对数，即 $p\varepsilon \neq -\lg E$ ，切莫混淆。那么， $p\varepsilon$ 与 E 有何关系呢？

对于一个氧化还原半反应



若忽略离子强度的影响, 有

$$K = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}][e^-]^n}$$

$$[e^-]^n = \frac{1}{K} \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

取对数

$$n \lg [e^-] = \lg \frac{1}{K} + \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$-n \lg [e^-] = \lg K + \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$p\epsilon = \frac{1}{n} \lg K + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

令

$$p\epsilon^\ominus = \frac{1}{n} \lg K$$

$$p\epsilon = p\epsilon^\ominus + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6-10)$$

我们知道, Nernst 方程可写为:

$$E = E^\ominus + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6-11)$$

将式(6-11) 两边除以 $2.303RT/F$ 并与式(6-10) 相比较, 可得

$$p\epsilon = \frac{E}{2.303RT/F} \quad (6-12)$$

$$p\epsilon^\ominus = \frac{E^\ominus}{2.303RT/F} \quad (6-13)$$

在 25°C 时, 有

$$p\epsilon = \frac{E}{0.0591} = 16.9E \quad (6-14)$$

$$p\epsilon^\ominus = \frac{E^\ominus}{0.0591} = 16.9E^\ominus \quad (6-15)$$

天然水中重要的氧化还原反应的 $p\epsilon^\ominus$ 值也列于表 6-1。

$p\epsilon^\ominus$ 和 $E^\ominus$ 都能表示氧化还原性的强弱, 只是 $p\epsilon^\ominus$ 把数据拉开了, 更方便比较; 而且 $p\epsilon$ 有特定的意义, 即 $p\epsilon = -\lg \{e^-\}$; 再者用 $p\epsilon$ 表达与半反应中有关物种浓度关系方程更简明。

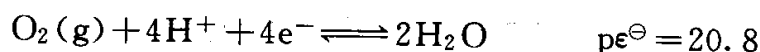
例 6-5 一位研究生在取水样时缺乏经验, 现场测定水样的温度为 25°C , $\text{pH}=7.8$, 放在小卡车上的水样瓶被太阳晒着带回实验室, 这时 pH 值已升至 10.2 , 瓶中水样上方的 p_{O_2} 增至 0.40atm , 温度还是 25°C 。问这是什么原因造成的? 水样的 $p\epsilon$ 在现场和实验室改变了多少?

解: 由于水样中藻类的光合作用, 消耗水中的 CO_2 和 HCO_3^- , 使水中

CO_3^{2-} 比例增高, 因而使 pH 值升高。光合作用产生 O_2 使 DO 增加因而水面上方的氧的分压也要升高。

在天然水中, 也常有 pH 偏碱性的情况出现, 尽管水并没有受到酸碱污染。这是由于剧烈的光合作用, 使水中 CO_2 迅速减少, 而空气中的 CO_2 来不及补充进来, 使 pH 值升高, 当藻类迅速生长时, pH 值可升至 10 甚至更高。

根据题意, 控制水中 $p\epsilon$ 值的有关物种是 O_2 , 题目给出的已知条件是 p_{O_2} , 查表 6-1 有如下半反应



水样在现场 $p_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$, $\text{pH} = 7.8$, $n = 4$ 代入下式

$$p\epsilon = p\epsilon^\ominus + \frac{1}{n} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \{\text{H}^+\}^4}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2}$$

$$p\epsilon = 20.8 + \frac{1}{4} \lg 0.21 \times (10^{-7.8})^4 = 12.83$$

水样在实验室 $p_{\text{O}_2} = 0.40\text{atm}$, $\text{pH} = 10.2$, 故

$$p\epsilon = 20.8 + \frac{1}{4} \lg 0.40 \times (10^{-10.2})^4 = 10.5$$

$$\Delta p\epsilon = 10.5 - 12.83 = -2.33$$

虽然经过光合作用, p_{O_2} 增高, 但 $p\epsilon$ 值反而下降了, 这是因为 pH 与 $p\epsilon$ 值也有关系的缘故。

在写 $p\epsilon$ 式时有两种写法

$$p\epsilon = p\epsilon^\ominus + \frac{1}{n} \lg \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}}$$

或

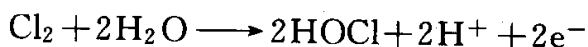
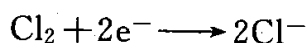
$$p\epsilon = p\epsilon^\ominus - \frac{1}{n} \lg \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}}$$

式中, $\{\text{Ox}\}$ 表示还原半反应氧化剂一边 (左边) 各物种活度幂的乘积; $\{\text{Red}\}$ 表示还原半反应还原剂一边 (右边) 各物种活度幂的乘积。气体的活度用分压表示, 固体和水的活度为 1。

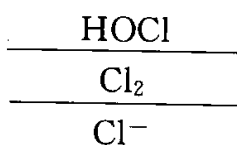
6.1.2.4 电子平衡式与平衡计算 (The electron balance and equilibrium calculation)

在酸碱化学中有质子平衡式, 即质子条件式, 在氧化还原化学中, 电子的得失也必须保持平衡, 因此在计算中有电子平衡式 (the electron balance) 可以利用。

例如, 当 Cl_2 加入水中, 有如下半反应发生



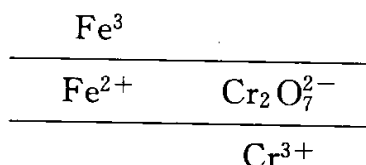
把 Cl_2 作为电子参比水平 (electron reference level, ERL), 有



Cl_2 加入水中后, 生成 Cl^- 和 HOCl , 每个 HOCl 生成时产生 1 个电子, 每个 Cl^- 生成时得到 1 个电子, 故电子平衡式为

$$[\text{HOCl}] = [\text{Cl}^-]$$

又如, Fe^{2+} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的反应



每个 Fe^{3+} 生成时产生 1 个电子, 而每个 Cr^{3+} 生成时需要得到 3 个电子, 故电子平衡式为

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

电子参比水平的物种是初始反应时的氧化剂或 (和) 还原剂。

例 6-6 在 100mL 含有 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸的 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 20mL 含有 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液。求反应达到平衡后溶液中各氧化还原物种的浓度。25℃, 忽略离子强度的影响。

解: 问题有 $[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ 、 $[\text{Cr}^{3+}]$ 和半反应 $p\epsilon$ 5 个未知数, 需要列出 5 个方程式:

$$\textcircled{1} \quad c_{\text{T,Cr}} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}] = \frac{2 \times 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.1\text{L}}{(0.1+0.02)\text{L}} = 0.0167\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{2} \quad c_{\text{T,Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = \frac{0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02\text{L}}{(0.1+0.02)\text{L}} = 0.0167\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{3} \quad \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad p\epsilon^\ominus = 13.0$$

$$p\epsilon = 13.0 + \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

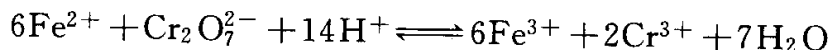
$$\textcircled{4} \quad \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad p\epsilon^\ominus = 22.5$$

$$p\epsilon = 22.5 + \frac{1}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\textcircled{5} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

解上述联立方程可求得各未知数。

从总反应



可看出, 1mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 将与 6mol Fe^{2+} 反应, 因此本题中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是过量的, 可

认为 Fe^{2+} 完全被氧化成 Fe^{3+} ，则

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.0167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{由⑤} \quad [\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3}[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{3} \times 0.0167 = 0.00557 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{由①} \quad [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (c_{\text{T,Cr}} - [\text{Cr}^{3+}]) / 2 = (0.0167 - \frac{1}{3} \times 0.0167) / 2 = 0.00557 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$[\text{H}^+] = 2 \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (作用掉的 H^+ 相当于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度来说可忽略不计)

将有关数据代入④

$$p\epsilon = 22.5 + \frac{1}{6} \lg \frac{0.00557 \times 2^{14}}{(0.00557)^2} = 23.6$$

$$E = \frac{p\epsilon}{16.9} = \frac{23.6}{16.9} = 1.40 \text{ (V)}$$

当反应达平衡时两个半反应的电极电位是相等的，即 $p\epsilon$ 也是相等的，这时总反应的电动势为 0，因此，将 $p\epsilon = 22.8$ 和 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.0167$ 代入③，可求得反应平衡时 Fe^{2+} 的浓度：

$$23.6 = 13.0 + \lg \frac{0.0167}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

解得

$$[\text{Fe}^{2+}] = 4.2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6.1.2.5 表观电位 (Formal potentials)

表观电位是特定条件下的 $E^\ominus$ 或 $p\epsilon^\ominus$ ，记作 $^{\text{F}}E^\ominus$ 或 $^{\text{F}}p\epsilon^\ominus$ 。表观电位包括了对一定条件下的活度系数、酸碱反应、配合反应、离子间作用以及液接电位等各种校正因素。表观电位往往比标准电位具有更接近于实际的效果。

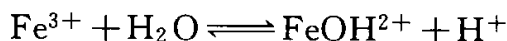
例如，在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中， $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ 的 $^{\text{F}}E^\ominus = 0.68 \text{ V}$ 或 $^{\text{F}}p\epsilon^\ominus = 11.5$ 半反应的 Nernst 方程为

$$E = 0.68 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{T,Fe(III)}}}{c_{\text{T,Fe(II)}}}$$

$p\epsilon$ 式为

$$p\epsilon = 11.5 + \lg \frac{c_{\text{T,Fe(III)}}}{c_{\text{T,Fe(II)}}}$$

在这种情况下，已考虑到了活度系数的影响，酸碱反应如



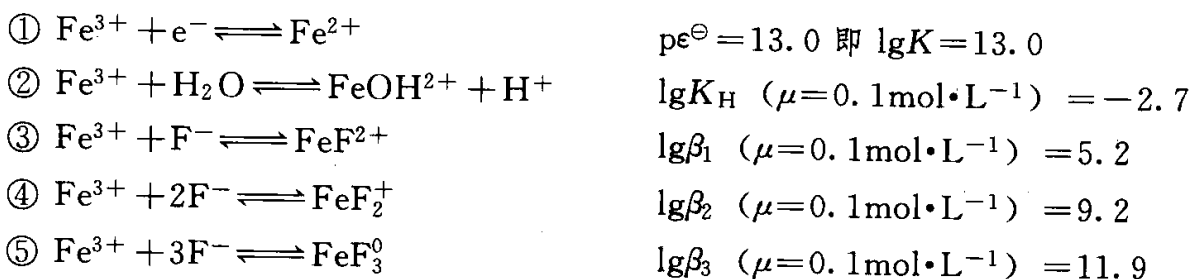
的影响，配位反应如形成硫酸根合铁(III)的影响等因素，因此在公式中直接用 c_{T} 浓度替代自由离子的活度。

下面看看在 F^- 存在下 $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ 体系的表观电位。

例 6-7 计算 $[\text{F}^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot$

L⁻¹ 的溶液中, Fe(Ⅲ)-Fe(Ⅱ) 对的表现电位。

解: 有下列反应和常数可以利用:



首先考虑活度系数校正。

由图 3-5 查得, 当 $\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0.2$ $\gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0.4$

$$\begin{aligned} {}^c K &= \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]\{\text{e}^-\}} = \frac{\{\text{Fe}^{2+}\}/\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}\{\text{e}^-\}} = \frac{\{\text{Fe}^{2+}\}}{\{\text{Fe}^{3+}\}\{\text{e}^-\}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} = K \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= 10^{13} \times \frac{0.2}{0.4} = 10^{12.7} \end{aligned}$$

$$\text{pe}^\ominus = 12.7$$

然后, 在活度系数校正的基础上, 对水解反应和配位反应的影响进行校正。在给定条件下, FeOH^{2+} 是唯一重要的水解产物, Fe^{2+} 并不和 F^- 及 OH^- 形成配合物, 有

$$c_{\text{T, Fe(Ⅲ)}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{FeF}_2^+] + [\text{FeF}_3]$$

由②

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$[\text{FeOH}^{2+}] = \frac{K_{\text{H}}[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]}$$

由③

$$\beta_1 = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}$$

$$[\text{FeF}^{2+}] = \beta_1 [\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]$$

由④

$$\beta_2 = \frac{[\text{FeF}_2^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^2}$$

$$[\text{FeF}_2^+] = \beta_2 [\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^2$$

由⑤

$$\beta_3 = \frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^3}$$

$$[\text{FeF}_3] = \beta_3 [\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^3$$

$$\begin{aligned}
\text{故} \quad c_{T, \text{Fe(III)}} &= [\text{Fe}^{3+}] \left(1 + \frac{K_H}{[\text{H}^+]} + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3 \right) \\
&= 9.5 \times 10^5 [\text{Fe}^{3+}] \\
c_{T, \text{Fe(II)}} &= [\text{Fe}^{2+}] \\
K' &= \frac{c_{T, \text{Fe(II)}}}{c_{T, \text{Fe(III)}} \{e^-\}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{9.5 \times 10^5 [\text{Fe}^{3+}] \{e^-\}} = \frac{K}{9.5 \times 10^5} = \frac{10^{12.7}}{9.5 \times 10^5} = 10^{6.7} \\
\text{得} \quad p^{\text{F}}e^{\ominus} &= \lg K' = 6.7 \\
{}^{\text{F}}E^{\ominus} &= 0.40 \text{ V}
\end{aligned}$$

因此, 如果忽略不计液接电位, 在 $[\text{F}^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ 对的表观电位 ${}^{\text{F}}E^{\ominus} = 0.40 \text{ V}$, 它与标准电位 $E^{\ominus} = 0.77 \text{ V}$ 有较大差异。一般来说, 配位作用会使氧化还原电位降低。

6.2 氧化还原平衡的图解表示

(Graphical representation of redox equilibrium)

6.2.1 $pc \sim p\epsilon$ 图 ($pc \sim p\epsilon$ diagrams)

在酸碱平衡中, 常用 $pc \sim pH$ 图来表达水中各物种浓度随 pH 值变化的变化情况。同样在氧化还原平衡中也可用 $pc \sim p\epsilon$ 图来表达水中各氧化还原物种的浓度与 $p\epsilon$ 的关系。

例如, 水溶液的 $pH = 2$, $c_{T, \text{Fe}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C , 假如该水溶液的氧化还原电位主要由 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间的半反应所控制, 该体系的 $pc \sim p\epsilon$ 图可由以下步骤画出, 见图 6-4。

由表 6-1 查得



忽略离子强度影响, 有

$$\begin{aligned}
p\epsilon &= p\epsilon^{\ominus} + \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\
p\epsilon &= 13 + \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}
\end{aligned}$$

忽略配位作用等的影响, 有

$$c_{T, \text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故

$$pc_{T, \text{Fe}} = 4 \quad (\text{图中线} \textcircled{1})$$

$p\epsilon$ 式经变换后得

$$p\epsilon - p\epsilon^{\ominus} = \lg [\text{Fe}^{3+}] - \lg [\text{Fe}^{2+}]$$

当 $p\epsilon \gg p\epsilon^{\ominus}$ 时, 则 $\lg [\text{Fe}^{3+}] \gg \lg [\text{Fe}^{2+}]$ 。

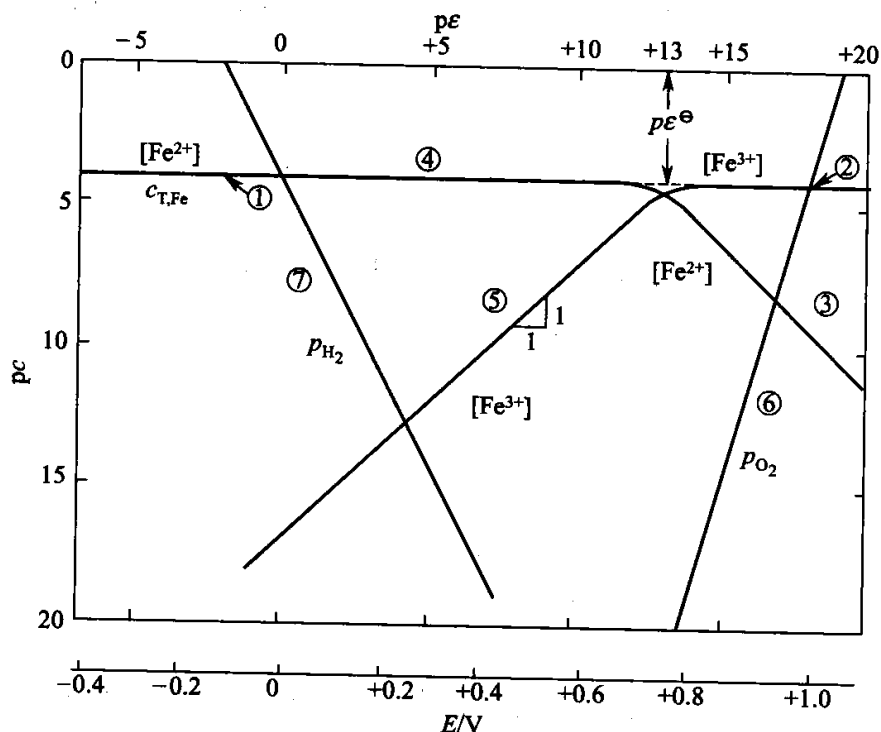


图 6-4 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 体系的 $p\epsilon \sim p\epsilon$ 图
 $\text{pH}=2$, $c_{\text{T,Fe}}=10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C

故
 即
 且

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = -4$$

$$p[\text{Fe}^{3+}] = 4 \text{ (图中线②)}$$

$$p\epsilon - 13 = -4 - \lg[\text{Fe}^{2+}]$$

$$-\lg[\text{Fe}^{2+}] = -9 + p\epsilon$$

即

$$p[\text{Fe}^{2+}] = -9 + p\epsilon \text{ (图中线③)}$$

当 $p\epsilon \ll p\epsilon^\ominus$ 时, 则 $\lg[\text{Fe}^{3+}] \ll \lg[\text{Fe}^{2+}]$ 。

故

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -4$$

即

$$p[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ (图中线④)}$$

且

$$p\epsilon - 13 = \lg[\text{Fe}^{3+}] + 4$$

$$-\lg[\text{Fe}^{3+}] = 17 - p\epsilon$$

即

$$p[\text{Fe}^{3+}] = 17 - p\epsilon \text{ (图中线⑤)}$$

当 $p\epsilon = p\epsilon^\ominus$ 时, $\lg[\text{Fe}^{3+}] = \lg[\text{Fe}^{2+}]$ 。

$-\lg[\text{Fe}^{3+}] = -\lg[\text{Fe}^{2+}] = -\lg(1/2 \times 10^{-4}) = 4.3$ (图中 $[\text{Fe}^{3+}]$ 线与 $[\text{Fe}^{2+}]$ 线的交点)

线⑥和线⑦是水的稳定限制线, 当 $p\epsilon$ 高于线⑥时, H_2O 倾向于被氧化, 产生 O_2 ; 当 $p\epsilon$ 低于线⑦时, H_2O 倾向于被还原, 产生 H_2 。

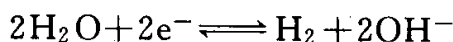
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 对的半反应为



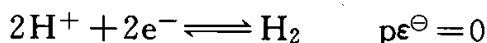
$$\begin{aligned} p\epsilon &= p\epsilon^\ominus + \frac{1}{4} \lg(p_{O_2} [H^+]^4) = 20.8 + \frac{1}{4} \lg p_{O_2} + \frac{1}{4} \lg(10^{-2})^4 \\ &= 18.8 + \frac{1}{4} \lg p_{O_2} \end{aligned}$$

得 $-\lg p_{O_2} = 75.2 - 4p\epsilon$ (图中线⑥)

H_2O/H_2 对的半反应为



或写为



$$\begin{aligned} p\epsilon &= p\epsilon^\ominus + \frac{1}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \\ &= 0 + \lg(10^{-2}) - \frac{1}{2} \lg p_{H_2} \\ &= -4 - 2p\epsilon \quad (\text{图中线⑦}) \end{aligned}$$

作为图 6-4 的应用, 看一个例题。

例 6-8 根据图 6-4 回答以下问题。

(1) 25°C , $\text{pH} = 2$, $p_{O_2} = 0.21\text{atm}$ 的充氧水中占优势的物种是 Fe^{3+} 还是 Fe^{2+} ?

(2) $c_{T, \text{Fe}} = 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在上述条件下 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的浓度各为多少?

(3) 当 $\text{pH}=2$ 改变到 $\text{pH}=6$ 时, $p\epsilon$ 有何变化?

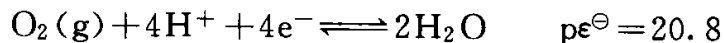
(4) $\text{pH}=2$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$ 时的氧分压为多少?

(忽略形成固体或羟基铁配合物)

解: (1) 当 $p_{O_2} = 0.21\text{atm}$, $-\lg p_{O_2} = 0.68$, 从图中查得 $p\epsilon = 19$, 此时 Fe^{3+} 为优势物种。

(2) 当 $p\epsilon = 19$ 时, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 当 $\text{pH}=6$ 时, 根据



$$\begin{aligned} p\epsilon &= 20.8 + \frac{1}{4} \lg p_{O_2} [H^+]^4 \\ &= 20.8 + \frac{1}{4} \lg(0.21) + \lg(10^{-6}) \\ &= 14.6 \end{aligned}$$

这时 Fe^{3+} 还是优势物种。但从动力学的角度, 在以后的铁化学一节中可以知道, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 在 $\text{pH}=2$ 时氧化速度很慢, 而在 $\text{pH}=6$ 时则很快被氧化。

(4) 当 $[\text{Fe}^{2+}] = 10^6 [\text{Fe}^{3+}]$, 即 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-10}$ 时, 这时 $p\epsilon = 7$, p_{O_2} 非常之低, 在图外, 根据计算

$$p_{O_2} = 10^{-47} \text{atm}$$

6.2.2 $p\epsilon \sim pH$ 图 ($p\epsilon \sim pH$ diagrams)

$p\epsilon \sim pH$ 图能反映某一 $p\epsilon$ 、 pH 区域的优势物种，因此是一种优势区域图 (predominance area diagram)。在画这种图时，主要是寻找物种之间的边界线，在边界线上相邻两种物种的浓度相等。 $p\epsilon \sim pH$ 图除了考虑氧化还原平衡，还涉及酸碱、沉淀和配位平衡。

下面以 Cl_2 溶解于水中的各物种优势区域的 $p\epsilon \sim pH$ 图为例，对 $p\epsilon \sim pH$ 图的画法和应用加以讨论。见图 6-5。

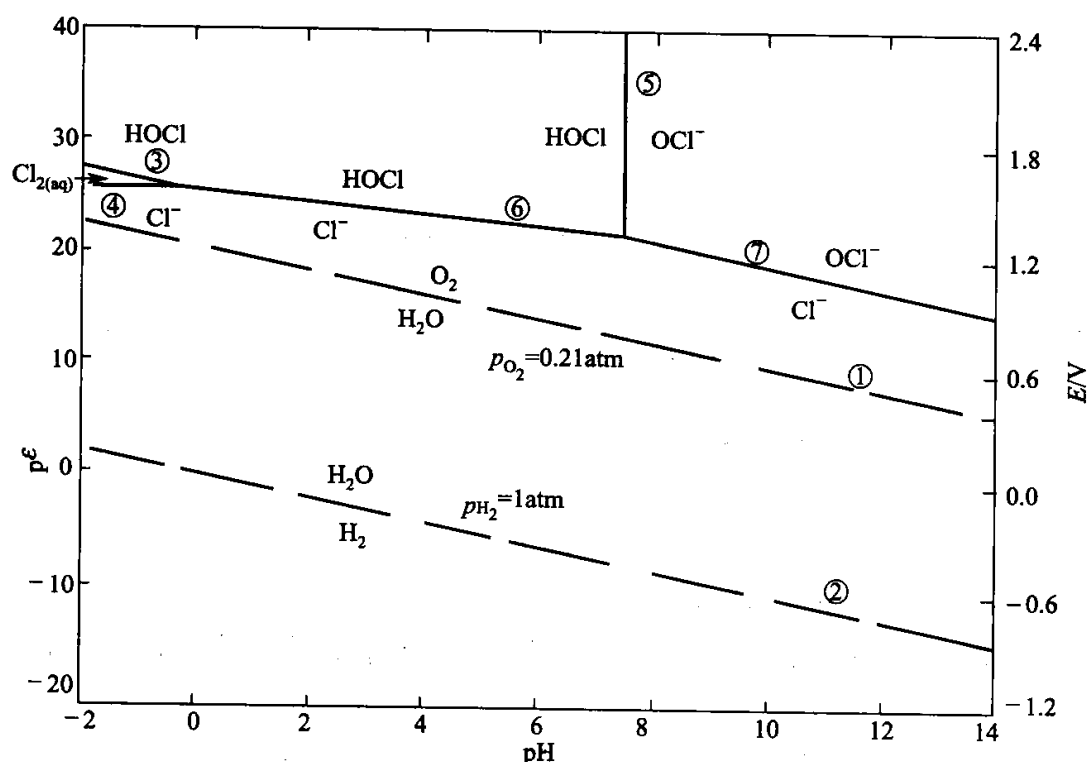


图 6-5 Cl_2 溶入水中后含 Cl 物种的 $p\epsilon \sim pH$ 优势区域图
25°C, $c_{T,Cl} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

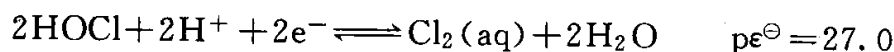
Cl_2 溶解水后可能有如下物种：

$Cl_2(aq)$, $HOCl$, OCl^- 和 Cl^-

假定 $c_{T,Cl} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C, 在此稀释溶液中，离子强度影响可忽略。

首先找 $Cl_2(aq)$ - $HOCl$ 间的边界线。

从表 6-1 查得



有

$$p\epsilon = p\epsilon^\ominus + \frac{1}{2} \lg \frac{[HOCl]^2 [H^+]^2}{[Cl_2(aq)]}$$

边界条件为

$$[HOCl] = [Cl_2(aq)]$$

$$c_{T,Cl} = 2[Cl_2(aq)] + [HOCl] + [OCl^-] + [Cl^-]$$

在 $\text{Cl}_2(\text{aq})\text{-HOCl}$ 边界线上, 优势物种为 $[\text{Cl}_2(\text{aq})]$ 和 $[\text{HOCl}]$, 其他可忽略。

则 $c_{\text{T,Cl}} = 2[\text{Cl}_2(\text{aq})] + [\text{HOCl}] = 10^{-4}$

即 $c_{\text{T,Cl}} = 3[\text{Cl}_2(\text{aq})] = 3[\text{HOCl}] = 10^{-4}$

$$[\text{Cl}_2(\text{aq})] = [\text{HOCl}] = \frac{1}{3} \times 10^{-4}$$

代入 $p\epsilon$ 式

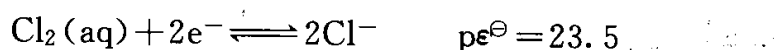
$$p\epsilon = 27.0 + \frac{1}{2} \lg \left(\frac{1}{3} \times 10^{-4} \right) + \lg [\text{H}^+]$$

得

$$p\epsilon = 24.8 - \text{pH} \quad (\text{图 6-5 中线③})$$

再找 $\text{Cl}_2(\text{aq})\text{-Cl}^-$ 的边界线。

从表 6-1 中查到



有

$$p\epsilon = 23.5 + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Cl}_2(\text{aq})]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

同样

$$[\text{Cl}_2(\text{aq})] = [\text{Cl}^-] = \frac{1}{3} \times 10^{-4}$$

则

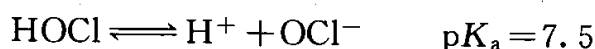
$$p\epsilon = 23.5 \times \frac{1}{2} \lg \frac{1}{\frac{1}{3} \times 10^{-4}}$$

得

$$p\epsilon = 25.7 \quad (\text{图 6-5 中线④})$$

再找 HOCl-OCI^- 的边界线。

HOCl 和 OCI^- 之间没有发生电子转移, 而只有质子的转移, 因此, 存在酸碱平衡



$$\frac{[\text{H}^+][\text{OCI}^-]}{[\text{HOCl}]} = K_a$$

边界条件为

$$[\text{HOCl}] = [\text{OCI}^-]$$

则

$$[\text{H}^+] = K_a$$

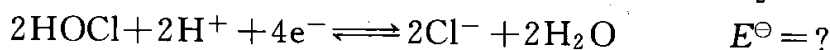
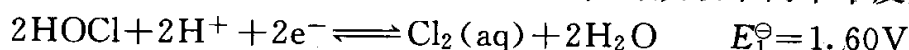
$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

得

$$\text{pH} = 7.5 \quad (\text{图 6-5 中线⑤})$$

再找 HOCl-Cl^- 的边界线。

在表 6-1 中找不到 HOCl/Cl^- 对的半反应, 但可从以下两个半反应相加得到



$E^\ominus$ 不能简单相加, 但 $\Delta G^\ominus$ 可相加

$$\Delta G^\ominus = -2FE_1^\ominus - 2FE_2^\ominus = -2F(E_1^\ominus + E_2^\ominus)$$

$$-4FE^{\ominus} = -2F(E_1^{\ominus} + E_2^{\ominus}) = -2F(1.60 + 1.39)$$

$$E^{\ominus} = 1.50V$$

$$p\epsilon^{\ominus} = 16.9E^{\ominus} = 25.4$$

有

$$p\epsilon = p\epsilon^{\ominus} + \frac{1}{4} \lg \frac{[\text{HOCl}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]^2}$$

边界条件为

$$[\text{HOCl}] = [\text{Cl}^-]$$

则

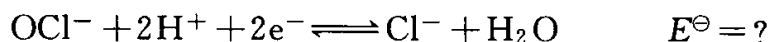
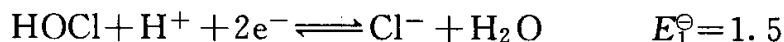
$$p\epsilon = 25.4 + \frac{1}{2} \lg [\text{H}^+]$$

得

$$p\epsilon = 25.4 - \frac{1}{2} \text{pH} \quad (\text{图 6-5 中线 } \textcircled{6})$$

最后找 $\text{OCl}^- - \text{Cl}^-$ 的边界线 [从图中可看出, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 已不可能与 OCl^- 有共同边界线]。

$\text{OCl}^- / \text{Cl}^-$ 对的半反应可由以下两式相减得到



$$\Delta G^{\ominus} = \Delta G_1^{\ominus} - \Delta G_2^{\ominus}$$

$$\Delta G_1^{\ominus} = -nFE_1^{\ominus} = -2F \times 1.50 = -2 \times \frac{96500}{4.18} \times 10^{-3} \times 1.50 = -69.2 (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G_2^{\ominus} = -RT \ln K_a$$

$$= -1.987 \times 10^{-3} \times 298 \times 2.303 \lg 10^{-7.5}$$

$$= 10.2 (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G^{\ominus} = -69.2 - 10.2 = -79.4 (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$$

$$E^{\ominus} = \frac{-79.4}{-2 \times \frac{96500}{4.18} \times 10^{-3}} = 1.72 (V)$$

$$p\epsilon^{\ominus} = 16.9E^{\ominus} = 29.1$$

代入 $p\epsilon$ 式

$$p\epsilon = 29.1 + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{OCl}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]}$$

边界条件为

$$[\text{OCl}^-] = [\text{Cl}^-]$$

则

$$p\epsilon = 29.1 + \frac{1}{2} \lg [\text{H}^+]$$

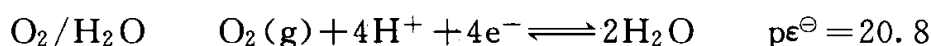
得

$$p\epsilon = 29.1 - \frac{1}{2} \text{pH} \quad (\text{图 6-5 中线 } \textcircled{7})$$

至此, 全部边界线已画出, 再补上两条显示水的稳定区域的限制线就成为一

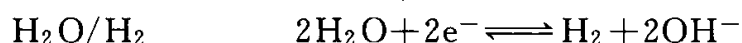
张完整的 Cl_2 溶入水中后含 Cl 物种的 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 图。

水的限制线可分别由 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 的半反应求得



$$p\epsilon = 20.8 + \frac{1}{4} \lg p_{\text{O}_2} + \frac{1}{4} \lg [\text{H}^+]$$

当 $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ 时, $p\epsilon = 20.6 - \text{pH}$ (图 6-5 中虚线①)



此式可写为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad p\epsilon^\ominus = 0$

$$p\epsilon = 0 + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

假定 $p_{\text{H}_2} = 1$

$$p\epsilon = -\text{pH} \quad (\text{图 6-5 中虚线②})$$

从图 6-5 中可以看出:

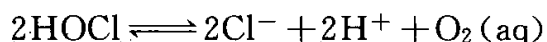
① 在水的稳定区域中 Cl^- 是稳定的物种。

② $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 只有在 pH 值很低时才占优势。

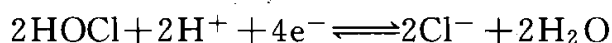
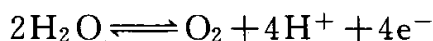
③ 在 pH 值较高时, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 变成了 HOCl 和 Cl^- , 这是由于下面的歧化反应所致



④ Cl_2 , HOCl 和 OCl^- 都是比 O_2 更强的氧化剂。在紫外光催化下有如下反应发生



该反应可由以下两个半反应组成



可以认为 HOCl 将水氧化为 O_2 , 而自身还原为 Cl^- 。这也说明 HOCl 是比 O_2 更强的氧化剂。因此在游泳池中, 在日光下含氯杀菌剂的浓度会由于这一原因而下降。

6.2.3 有固体存在时的 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 图 (The $p\epsilon \sim \text{pH}$ diagram incorporating solids)

当水中存在多相平衡时, 要把沉淀平衡的因素考虑进去。在确定固液边界线时, c_T 浓度完全由溶液一边的物种贡献。下面以铁为例, 对有固体存在时的 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 图加以讨论。在水中我们感兴趣的铁物种有

固体: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$;

溶液组分: Fe^{3+} 、 FeOH^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 Fe^{2+} 、 FeOH^+ 。

表 6-2 列出了所有这些物种间有关的反应、 25°C 时的 $\lg K$ 和平衡表达式。有意义的边界线在编号上有一个小 a (表 6-2), 这些线可以在图 6-6 中找到相应的位置。

表 6-2 水中二价铁和三价铁各物种间的有关反应, 25℃ 的 lgK 和平衡表达式

边 界	反 应	lgK	平衡表达式	边界线编号
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	+4.62	$\text{pH} + \text{pe} = 4.62$	1 ^a
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-15.1	$\text{pH} = 6.5 - \frac{1}{2} \lg [\text{Fe}^{2+}]$	2
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{FeOH}^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+ \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+4.6	$\text{pH} = 4.6 - \lg [\text{FeOH}^+]$	3 ^a
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- + \text{e}^-$	-28.2	$\text{pe} = 0.2 + 2\text{pH} + \lg [\text{Fe}^{3+}]$	4
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{FeOH}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+ \longrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	-2.2	$\text{pe} = 2.2 + \text{pH} - \lg [\text{FeOH}^{2+}]$	5
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{e}^-$	-6.9	$\text{pe} = 6.9 + \lg [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$	6
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-37.2	$\text{pH} = 1.6 - \frac{1}{3} \lg [\text{Fe}^{3+}]$	7
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{FeOH}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{FeOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.4	$\text{pH} = 1.2 - \frac{1}{2} \lg [\text{FeOH}^{2+}]$	8
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	-2.3	$\text{pH} = 2.3 - \lg [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$	9 ^a
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+17.9	$\text{pe} = 17.9 - 3\text{pH} - \lg [\text{Fe}^{2+}]$	10 ^a
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{FeOH}^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{FeOH}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+9.25	$\text{pe} = 9.25 - 2\text{pH} - \lg [\text{FeOH}^+]$	11 ^a
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+13.0	$\text{pe} = 13.0 - \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$	12 ^a
$\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.4	$\text{pH} = 2.4 + \lg \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$	13 ^a
$\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^+$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	+4.4	$\text{pe} = 4.4 + \text{pH} - \lg \frac{[\text{FeOH}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}$	14
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-7.1	$\text{pH} = 3.6 + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}$	15
$\text{Fe}^{2+}/\text{FeOH}^+$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-8.6	$\text{pH} = 8.6 + \lg \frac{[\text{FeOH}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	16 ^a
$\text{Fe}^{2+}/\text{FeOH}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-15.5	$\text{pe} = 15.5 - \text{pH} + \lg \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	17 ^a
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-20.2	$\text{pe} = 20.2 - 2\text{pH} + \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	18
$\text{FeOH}^+/\text{FeOH}^{2+}$	$\text{FeOH}^+ \longrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{e}^-$	-6.9	$\text{pe} = 6.9 - \lg \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{FeOH}^+]}$	19
$\text{FeOH}^+/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-11.6	$\text{pe} = 11.6 - \text{pH} + \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{FeOH}^+]}$	20
$\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \longrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+4.7	$\text{pe} = 4.7 - \lg \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}$	21 ^a

① a 表示只有这些边界线是有意义的, 它们可以出现在图 6-6 中。

图 6-6 是当 $c_{T,Fe}=10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 $p\varepsilon\sim\text{pH}$ 图，当 c_T 变化时，图形的基本框架是一致的，只是边界线的位置略有差异，在下面铁化学一节中会看到这种差异。图中未显示 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 的优势区域，它是紧挨着②线的很小一个区域，无法在图中显示出来。

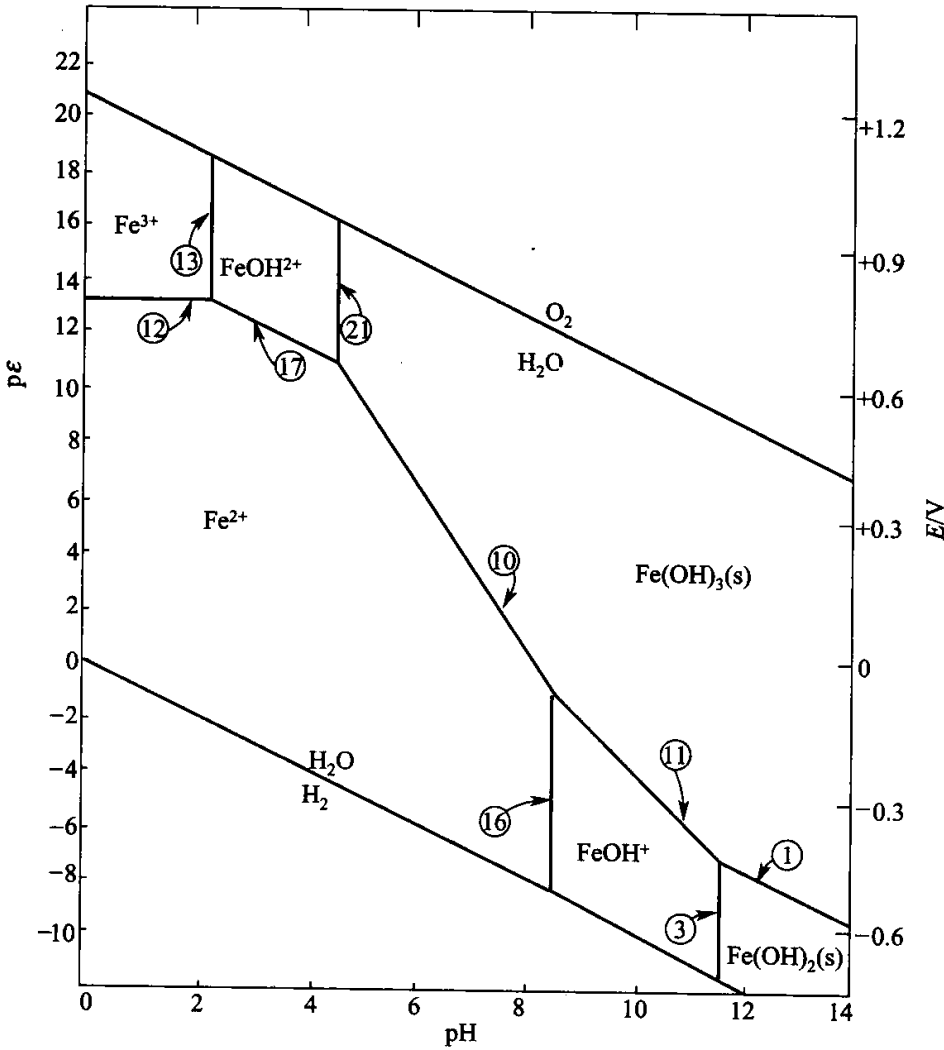


图 6-6 水中二价铁和三价铁各物种的 $p\varepsilon\sim\text{pH}$ 优势区域图
 25°C ， $c_{T,Fe}=10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

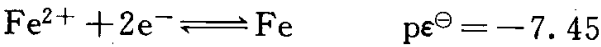
从图 6-6 中可看出，在 pH 、 $p\varepsilon$ 两者都较低时， Fe^{2+} 是主要稳定存在形态，但实际范围还要窄，因为还要形成 FeS 或 FeCO_3 沉淀。在 pH 值很低和 $p\varepsilon$ 很高时， Fe^{3+} 和 FeOH^{2+} 是主要的。在氧化性气氛中， pH 值较高时 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 是主要的。在还原性气氛和碱性条件下， FeOH^+ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ 是主要的。

天然水体的 pH 值一般为 $5\sim 9$ ，因此主要存在形态是 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 和 Fe^{2+} 。水中有溶解氧时，一般 $p\varepsilon$ 较高，主要是 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ，因此这样的水中有较多悬浮铁化合物，溶解性的铁化合物只能是配合物。

在厌氧条件下的水， $p\varepsilon$ 较低，可能有相当量的 Fe^{2+} ，当这样的水暴露于空

气下时， $p\epsilon$ 升高，并产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，这就解释了许多日常生活中的现象，如用泵抽地下水，在泵附近有红棕色斑痕，在井壁上和厕所里也会发现这样的红棕色斑痕。

在讨论图 6-6 时，有一样东西还没有考虑进去，那就是铁本身。与铁相关的有如下平衡：



$$p\epsilon = p\epsilon^\ominus + \frac{1}{2} \lg[\text{Fe}^{2+}]$$

$$= -7.45 + \frac{1}{2} \lg 1.00 \times 10^{-7}$$

$$= -10.95$$

这个 $p\epsilon$ 值在通常的 pH 值条件下已处于水的还原界限的下面，因此铁在水中从热力学角度讲是不稳定的，这也是为什么铁接触水要生锈的原因之一。

$p\epsilon \sim \text{pH}$ 图的应用非常广泛，如在稀土元素的生产中当控制一定的 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 条件，可得到某一形态的稀土化合物，如 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ，从而与其他稀土元素分离。又如在含砷废水处理中，如果将三价砷 (AsO_3^{3-}) 还原成 AsH_3 气体排放到空气中， AsH_3 是剧毒气体，将引起大气污染和对工人健康造成威胁，如果能控制 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 在一定条件下，使 AsO_3^{3-} 还原到单质砷沉淀出来，这样既避免了产生剧毒气体，又达到了资源回收的目的。

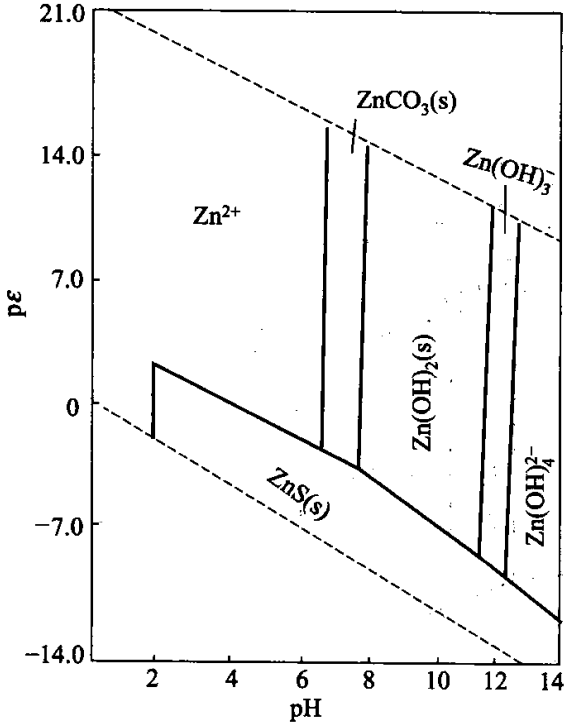


图 6-7 锌体系的 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 图

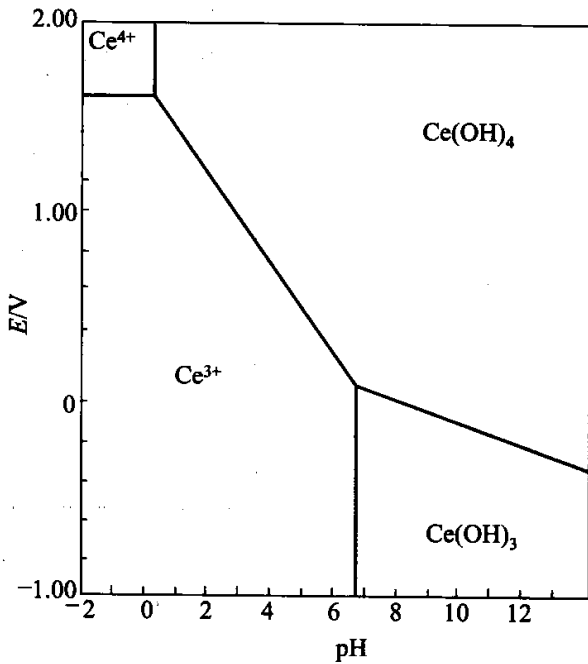


图 6-8 铈体系的 $E \sim \text{pH}$ 图

图 6-7~图 6-16 是收集到的一些有关的 $p\epsilon \sim pH$ 图或 $E \sim pH$ 图。对有些图作者作了适当修改。

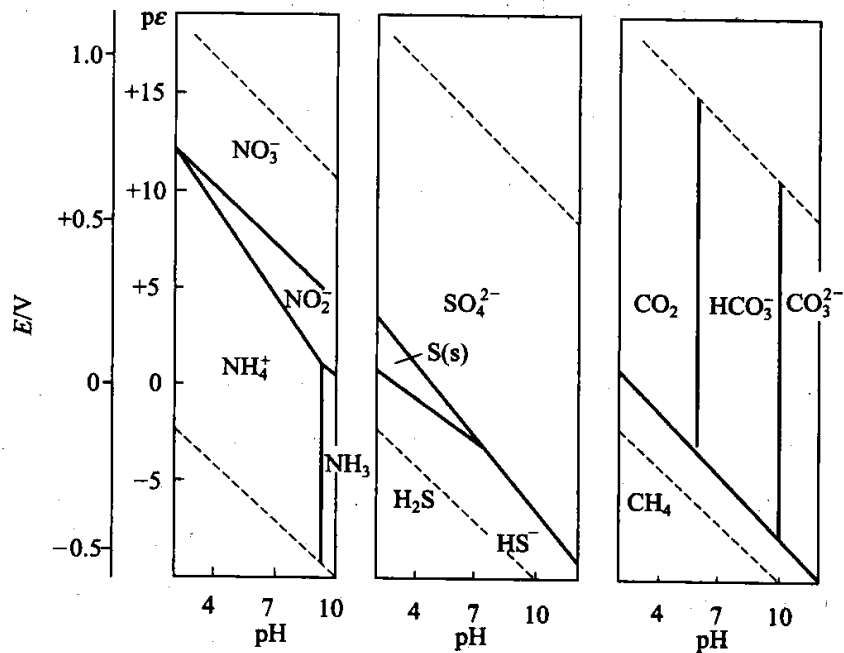


图 6-9 氮、硫、碳体系重要物种的 $p\epsilon \sim pH$ 图

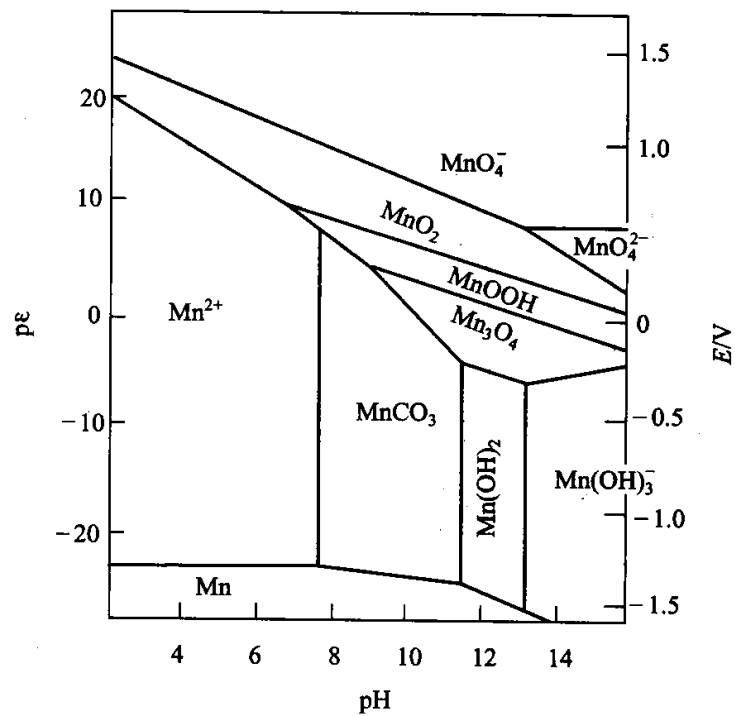


图 6-10 锰体系的 $p\epsilon \sim pH$ 图

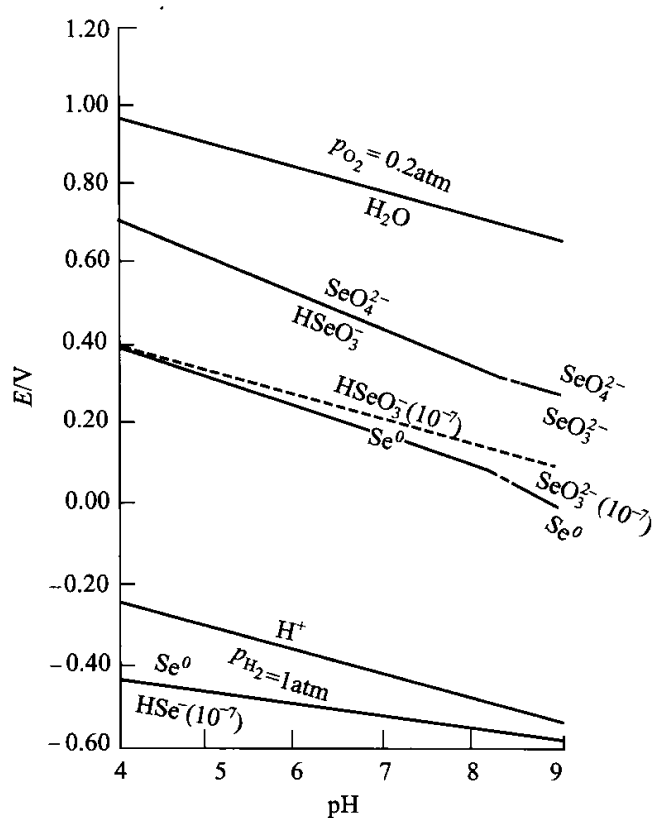


图 6-11 硒体系的 $E \sim \text{pH}$ 图
(虚线表示氧化性土壤和还原性土壤的分界线)

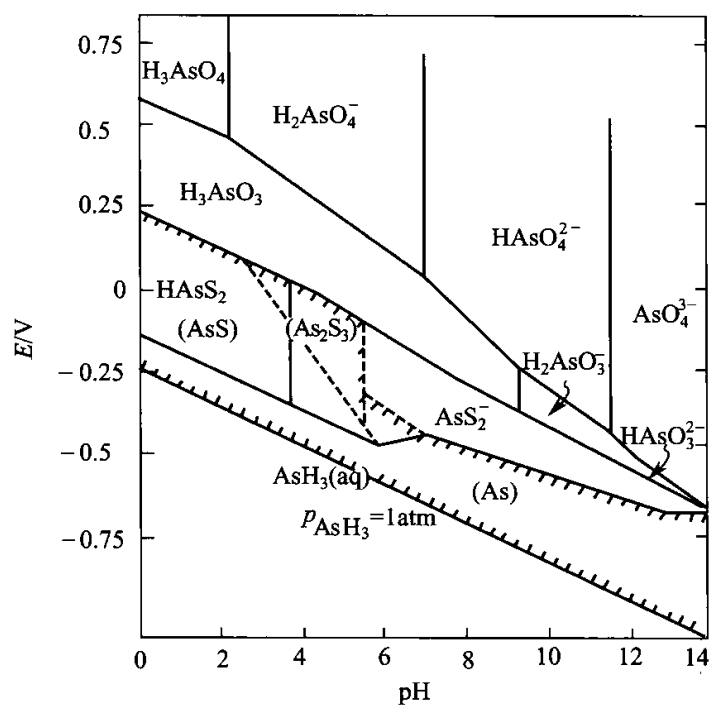


图 6-12 砷体系的 $E \sim \text{pH}$ 图
($c_{\text{T,As}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{T,S}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 括号内为固体物种,
在有短线标志的框内, 固体的溶解度小于 $10^{-5.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

原文如此

值在 4~9 之间。各种天然水在 $p\epsilon \sim pH$ 图上的大致位置如图 6-17 所示。

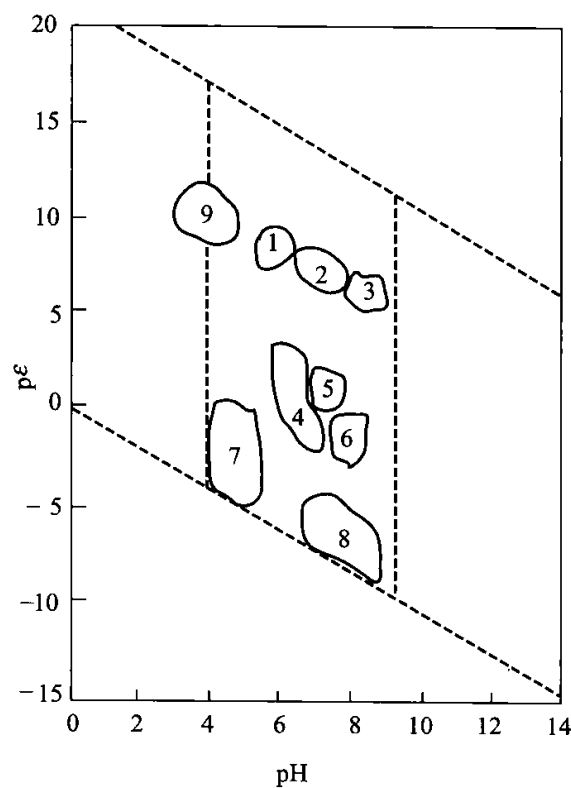


图 6-17 各种天然水在 $p\epsilon \sim pH$ 图中的大致位置

1—雨水；2—河水、湖水；3—海洋水；4—地下水；
5—深层湖水；6—深层海洋水；7—土壤水；8—富有机质盐水；9—酸雨

6.3 电化学腐蚀(Electrochemical corrosion)

金属的腐蚀是危害最大的氧化还原现象之一，每年由于腐蚀引起的损失不计其数，腐蚀使设备、管道、建筑、文物遭到破坏，使金属进入水体，这种情形由于空气和水的污染而更加加剧。

金属的腐蚀是一个氧化还原过程，可以用电化学的原理作解释。作者在家中观察到的一个现象是一个典型的例子。一般家用电器如冰箱、洗衣机等都要求将机壳接地。当将洗衣机的机壳用铜线与自来水管相连接后，有一天突然发现水管上有一小点开始生锈，以后逐渐扩大，直至有水渗出。这是由于水管、铜线、机壳和地面形成了腐蚀电池，在潮湿的环境中形成回路，使腐蚀得以发生。当把铜线拉掉后，水管上那个小洞又自动被堵住了，再也没有水渗出来了。这是因为拉掉铜线后切断了腐蚀电池的回路，使其不能工作，加上铁管内水中有一定含量的 Fe^{2+} ，当水在渗出处接触空气，氧化还原电位升高使 Fe^{2+} 迅速被氧化为 $Fe(III)$ ，形成溶解度很小的 $Fe(OH)_3(s)$ ，逐渐将小洞堵塞。

6.3.1 腐蚀电池(Corrosion cell)

腐蚀的发生需要形成电化学电池,包括阳极、阴极、外电路和内电路。外电路可以是阳极和阴极的连接,内电路可以是与阳极和阴极接触的电解质溶液。

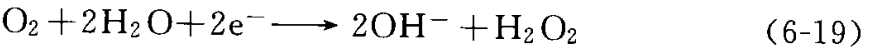
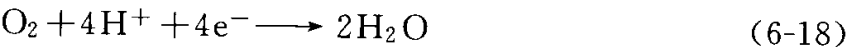
当金属表面形成电化学电池时,腐蚀便会发生。受腐蚀的金属表面是阳极,发生氧化反应,如以 M 表示金属,则有如下阳极反应:



最常见的阴极反应是氢离子的还原反应:



氧也可以参与阴极反应:



氧可以通过参与阴极反应使腐蚀加快,也可生成保护膜减缓腐蚀。

当镀锌管与铜管相连,管内有水通过时便形成了腐蚀电池。在同一块金属上也可形成腐蚀电池,由于金属表面成分、结构、表面缺陷及环境的差异均可导致金属表面具有不同的电位。

铁的腐蚀电池如图 6-18 所示。

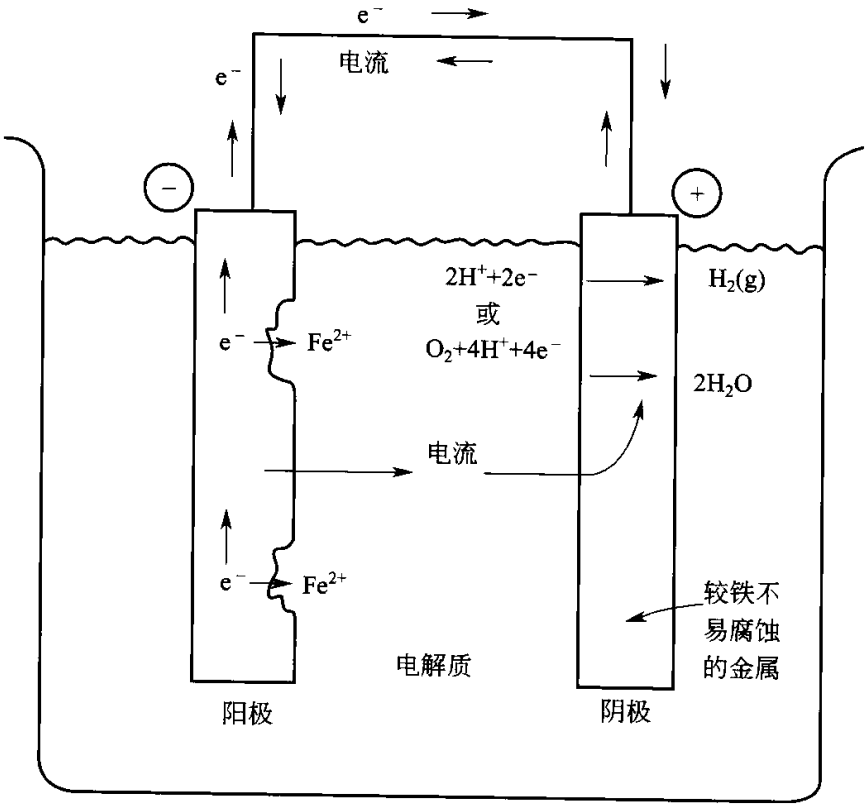


图 6-18 铁的腐蚀电池示意图

由于阴极反应要消耗 H^{+} , 使溶液中 OH^{-} 浓度升高, OH^{-} 通过电解质向阳

原文如此

6.3.3 腐蚀的控制 (Corrosion control)

既然腐蚀是由于形成了电化学电池才发生的，因此，只要阻止电化学电池的形成，便能控制腐蚀的发生。可以借助于消除阳极和阴极，消除或降低金属部位间的电位差，或者借助于断开内电路或外电路来对腐蚀进行控制。

6.3.3.1 材料的选择 (Selection of materials)

尽量选用金属材料，或者是用电位序低的材料。但是，在某些条件下，一些在电位序中高的金属腐蚀产物，例如金属氧化物，可对金属起保护作用，使金属“钝化”。一个很好的例子是铝。在铝的表面总是存在着它的氧化物。铝锅在使用后是不光亮的，呈浅灰色，这是因为积累了保护性的氧化膜。在膜下的腐蚀是很慢的。某些离子，如 Cl^- 可以穿透铝的氧化膜，并促使金属腐蚀。 Cl^- 明显地有助于释放出铝离子，这很可能是由于形成可溶性的氯合铝配合物，并同时有助于为保持腐蚀所必需的电流通过的缘故。为此，在与咸水相接触的情况下，铝不是一种好的选择。美国旧金山城双峰 (Twin Peaks) 区的西侧不用铝的灯杆，就是由于靠近太平洋，大气中的氯化物含量高的关系。

其他的金属也能被“钝化”。例如，含 12% 铬的不锈钢在充氧的环境中能使钢表面形成氧化膜而钝化，电解质中的铬酸盐可促使在铁的表面上形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，使铁免遭腐蚀。

6.3.3.2 涂盖层 (Coatings)

在金属表面覆盖涂料如油漆、电镀保护层如镀铬、沉淀物如碳酸钙以及水泥或沥青材料等都能起到抗腐蚀的作用。可通过使阳极或（和）阴极与外界隔离，达到抗腐蚀的目的。

油漆防腐一般包括先彻底清洗金属的表面，以除去所有的腐蚀产物，然后，刷一道含有诸如铬酸锌或铅酸钙等缓蚀剂的底漆，再接着加一层厚的内涂层，目的是减少向金属表面的渗水（消除内电路-电解质），最后，涂第三层抗大气的装饰漆。

在金属结构物上覆盖保护层时，特别是在阳极区和阴极区的埋地管线中，常首先把阴极区保护起来。其基本原理是，如果在阴极的涂盖层上有一个小孔，腐蚀将从一个大的阳极到一个小的阴极以很慢的速率进行。在大阳极产生的电子必须在一个很小的面积上给予氧化剂（例如氧）。但如果同样的小孔是发生在阳极的涂盖层上，则将成为一个小面积的阳极和一个巨大面积的阴极的局面。在小阳极上产生的电子可以被迅速地释放。因为所有电流都从小面积上产生，电流密度大，因此在阳极区的管上就会迅速地被腐蚀。

覆盖一薄层 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ [或含铁盐的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$] 来保护管道金属的内表面是市政供水处理的基本目标之一，这就要求在输配水之前，水的 Langelier 指数要稍微大于零（参见 7.3.3）。但要注意，紧挨金属表面的 pH 值可能与本体溶

液的 pH 值不同。因此，由于紧邻表面局部条件的不同，有沉淀趋向的水，即 Langelier 指数为正的水，可能并不一定真的会在金属表面出现沉淀。如果 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 结垢过多或者不均匀，也会导致腐蚀问题。因为当水中碱度和钙的浓度较低时，结垢有可能被管中的流水冲刷下来，留出裸露的金属区，那里就会发生腐蚀。

6.3.3.3 绝缘 (Insulation)

有时需要把两种金属相连接，例如把镀锌的供水管接在热水器上，而热水器伸出的热水管是铜的。在这种情况下，只要在镀锌管和铜管之间插入一个绝缘的管接头即可阻止腐蚀电池的形成，绝缘的管接头能有效地将外电路切断。

6.3.3.4 化学药剂处理 (Chemical treatment)

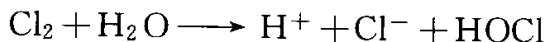
利用各种化学药剂对水进行调节和处理是控制腐蚀的常用手段。缓蚀剂 (corrosion inhibitor) 通常通过在金属表面的阳极或阴极的部位形成某种不透水层，这种不透水层阻止在电极上的反应，从而减慢或抑制腐蚀反应。例如，各种碱金属的氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、铬酸盐和亚硝酸盐都促使在金属上形成稳定的表面氧化物，或使金属表面氧化膜上的损坏得以修复。如果作阳极缓蚀剂的化学药剂使用的数量太少，就有可能促使局部的急剧腐蚀，因为可能在阳极上遗留下未加保护的区域，那里，电流密度会很大。当缓蚀剂用的是铬酸盐和聚磷酸盐时，特别要注意这种情况。

硫酸锌可以用作阴极的缓蚀剂。溶液中的 Zn^{2+} 将与由阴极反应产生的 OH^- 作用，或者与碳酸盐作用，而形成微溶的锌沉淀物，这种锌沉淀物可将阴极覆盖住。

在一些腐蚀反应中，溶解氧的存在是很重要的，例如充氧差腐蚀和 O_2 与 H^+ 反应生成 H_2O 的阴极反应。从电解质溶液中消除溶解氧便可以防止这些问题的发生。对于热水和冷却水的循环系统以及锅炉用水来说，除去水中的氧气是常用的工业水处理法。典型的方法是用二氧化硫 (SO_2) 或亚硫酸氢钠 (NaHSO_3)，以钴作催化剂。也可以用蒸气脱气 (steam degasification) 方法。

城市供水系统的管道设备对于硬度和碱度低的水容易引起腐蚀。pH 值的降低会加快腐蚀的进行。美国西雅图水处理厂在 1970 年由于同时采取了三项措施，使进水 $\text{pH}=7.6$ 降到出水 $\text{pH}=6.8\sim 7.2$ ，而使腐蚀加剧。这三项措施是：

① 增加 Cl_2 杀菌



② 停止使用去除游离氯的 NH_3 以保持水中的游离氯；

③ 加氟，用的是 H_2SiF_6 。后来他们采取了加入 $1.7\text{mg CaO}\cdot\text{L}^{-1}$ 的方法使腐蚀大为减轻。

6.3.3.5 阴极保护 (Cathodic protection)

阴极保护是将需要保护的金属构件转化为阴极。因为金属的腐蚀总是发生在

原文如此

续表

反 应 式	$\Delta G^\ominus / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg K$
氧化铁		
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$	-9.36	6.86
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$	-9.2	6.74
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HFeO}_2^-$	54.0	-39.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$	85.9	-63.0
碳酸铁		
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	-13.9	10.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	-12.5	9.2
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-14.2	10.4
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-19.9	14.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-46.0	33.7
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-88.3	64.7
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-16.5	12.1
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-33.9	24.8
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-62.1	45.5
硫化铁		
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-262.1	192.2
$2\text{FeS}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} + 7.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	-583.8	427.9
$\text{FeS}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	34.7	-25.5
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}(\text{s}) + \text{S}^{2-}$	34.5	-25.3
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{H}^+ + 3\text{S}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeS}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-118.1	86.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 2\text{S}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-81.9	60.1
$3\text{FeS}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{H}^+ + 6\text{S}^{2-}$	221.6	-162.4
$\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{S}^{2-}$	69.2	-50.7
$2\text{FeS}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 4\text{S}^{2-}$	150.9	-110.7
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	7.46	-5.47
$\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}(\text{s}) + \text{HS}^-$	17.0	-12.5
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}$	-116.8	85.7
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}$	-135.0	98.9
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^0(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s})$	-18.0	13.2
$\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 3.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$	-102.7	75.3
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 1.5\text{S}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeS}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-85.3	62.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-60.1	44.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{S}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeS}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-155.9	114.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{S}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-107.2	146.2
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeS}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-36.95	27.1
$3\text{FeS}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	59.3	-43.5
$2\text{FeS}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	42.8	-31.4
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}^+ + 30\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}_2(\text{s}) + 19\text{H}_2\text{O}$	-266.6	195.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{SO}_4^{2-} + 56\text{H}^+ + 44\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeS}_2(\text{s}) + 28\text{H}_2\text{O}$	-395.1	289.7
$4\text{HSO}_4^- + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 34\text{H}^+ + 30\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}_2(\text{s}) + 19\text{H}_2\text{O}$	-256.2	187.9
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}$	4.92	-3.6

续表

反 应 式	$\Delta G^\ominus / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg K$
硫化铁		
$2\text{HSO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}$	-111.6	81.9
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}$	-116.8	85.7
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+}$	24.0	-17.6
$\text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{SO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$	-116.4	85.3
$\text{HFeO}_2^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 19\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}$	-160.3	117.5
硅酸铁		
$2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-21.1	15.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeSiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	25.3	-18.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeSiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	13.6	-9.99

地下水中常见的铁是亚铁离子 (Fe^{2+})，与铝及其他金属离子一样，亚铁离子有一个八面体的水合层，带有 6 个水分子。当 pH 值大于 9.5 时，铁的存在以一羟基配合物 FeOH^+ 为主，而且 pH 值低于该值时该配合物也有意义。pH 值大于 11.0 时，水中存在一定浓度的阴离子 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 或 HFeO_2^- ，但天然水环境中 pH 值通常不会高于这一值。当水中硫酸盐浓度为几百毫克·升⁻¹时，离子对 $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的存在是重要的。许多有机分子形成亚铁配合物，其中有些配合物比自由的亚铁离子还难氧化。含有铁的有机化合物在诸如植物的光合作用以及动物血液的血红蛋白的作用中具有重要意义。

铁离子存在于酸性溶液中，以 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 形式存在，羟基配合物的形态和浓度取决于 pH 值的大小。当 pH 值大于 4.8，和氢氧化铁平衡的这类物质的总浓度低于 $10\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当总溶解性铁超过 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，铁的多核配合物 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ 等] 就变得重要了。然而，天然水中几乎不存在这么高浓度的铁。

铁的唯一的一个阴离子形态是 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 对铁的溶解度影响不明显，除非 pH 值达到 10 以上。

在溶液中铁离子能和许多阴离子配位体形成配合物。其中氯化物、氟化物、硫酸盐、磷酸盐的配合物在天然水中都很重要。某些水体中铁的有机配合物的含量也很高。配合物中既可能存在亚铁离子，也可能存在铁离子。有机配合物多与腐殖质类物质有关，胶体的聚沉作用使铁进入沉积物，这一现象在河口尤其突出，使入海铁量被截留。

氢氧化铁表面有巨大的吸附能力，这个特性会影响水中与之有关的微量成分的浓度。在有些情况下，会发生氧化还原共沉淀过程，从而控制了其他金属离子的溶解度。

6.4.2 地下水中的铁 (Iron in groundwaters)

地下水中铁可以在不同的 $p\epsilon \sim \text{pH}$ 区域与 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 FeCO_3

原文如此

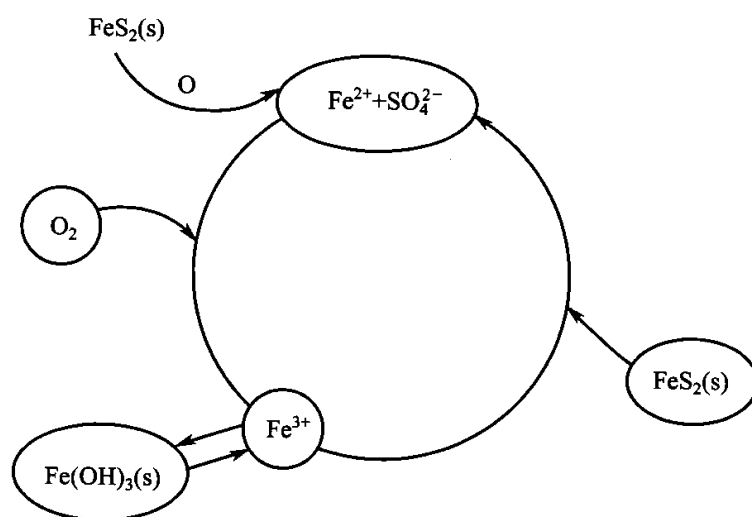
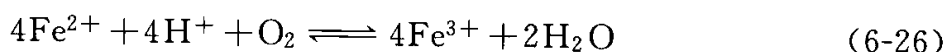
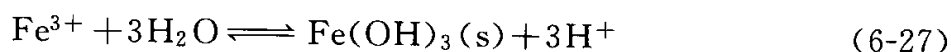


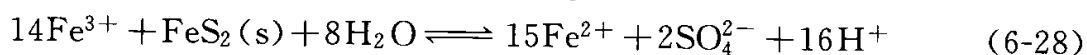
图 6-23 黄铁矿氧化形成酸性矿排水的机理示意图



Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ，污水呈红棕色：



同时 Fe^{3+} 又能与 $\text{FeS}_2(\text{s})$ 反应生成 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} ：



如此形成循环，并在此过程中产生大量的 H^+ 。

根据动力学研究，当 $\text{pH} < 5.5$ ，亚铁的氧化速率非常缓慢，有如下表达式

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_1 [\text{Fe}^{2+}] p_{\text{O}_2}$$

$$k_1 = 1 \times 10^{-25} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

当 p_{O_2} 为定值时写为

$$-\frac{d\ln[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k'_1$$

当 $\text{pH} > 5.5$ ，有如下速率方程

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_2 [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2}$$

$$k_2 = 8 \times 10^{13} \text{ L}^2 \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$$

当 p_{O_2} 为定值时可写为

$$-\frac{d\ln[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k'_2 [\text{OH}^-]^2$$

两边取对数

$$\begin{aligned} \lg \frac{-d\ln[\text{Fe}^{2+}]}{dt} &= \lg k'_2 - 2\text{pOH} \\ &= \lg k'_2 - 2(14 - \text{pH}) \\ &= \lg k''_2 + 2\text{pH} \end{aligned}$$

这一表达式与实验情况较吻合。当 $\text{pH} < 5.5$ ，亚铁的氧化可以忽略不计，其半衰期为许多年。可以认为，在这一个 pH 值范围内， Fe^{2+} 在充氧水中是稳定的。但是，这一结论与酸性矿排水中的实际情形不符，酸性矿排水中 Fe^{2+} 能迅速被氧化为 Fe^{3+} 。

已经证明，微生物如硫氧化硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*)，氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 和氧化亚铁亚铁杆菌 (*Ferrobacillus ferrooxidans*) 均能催化亚铁的氧化。灭菌试验表明，未经灭菌的水较灭菌水的氧化速率要高 10^6 倍。因此生物催化作用在酸性矿排水的形成过程中起关键作用。

酸性矿排水的特点是 pH 值大多在 $2 \sim 4$ 之间，硫酸根离子浓度高，常达每升数百至数千毫克，重金属离子浓度高，硬度高，TDS 高，且水带红棕色，被称为“红龙之害”。酸性矿排水水质参见表 6-5。

表 6-5 美国西弗吉尼亚某酸性矿排水的水样分析结果

水质指标	浓度范围	水质指标	浓度范围
pH 值	2.4~2.3	$\text{SO}_4^{2-} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	340~1650
矿物酸度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	204~980	硬度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	190~740
$\text{Fe} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	35~260		

美国排放的酸性矿废水相当于 270 万吨酸/年，污染河流 12000km，据对美国酸敏感地区的淡水大型调查，有 3% 的湖泊和 26% 的河流被酸性矿排水酸化。我国江西德兴铜矿是多金属硫化物的大型露天矿山，产生的大量酸性矿废水直排乐安江，由于乐安江 HCO_3^- 浓度较低，缓冲能力差，使江水遭到严重污染，重金属含量超标，渔业产量急剧下降，对农业生产也带来了极大的危害。

对酸性矿排水的治理一般采用化学中和、抑菌等方法，但不能根治，因此应在开矿的同时综合考虑对酸性矿排水的防治工作以及开矿后的土地复垦。

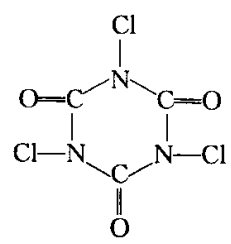
6.5 氯化学 (Chlorine chemistry)

氯作为氧化剂和杀菌剂广泛应用于水与废水处理。在饮水处理中用作杀菌剂，在含氰、硫化物、氨等工业废水和生活污水处理中作为氧化剂，在工业用水设施如冷却塔中用来控制生物污垢，在活性污泥处理中用来杀灭丝状微生物以防止污泥膨胀。氯亦广泛用于游泳池的消毒。然而，氯也会与水中的腐殖质等物质反应，生成的副产物可能威胁人的健康，正日益受到人们的关注。

6.5.1 概述 (Introduction)

氯在水中可以各种形式存在，包括 Cl_2 、 HOCl 、 OCl^- 、 NH_2Cl 、 NHCl_2 等。常用于水处理的是钢瓶液氯，处理时控制压力，向水中注入氯气 (Cl_2)。也常用次氯酸钠 (NaOCl) 和次氯酸钙 [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$]，次氯酸钙俗称漂白粉。此

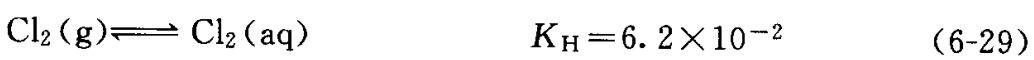
外，有机含氯化合物，如氯化三聚氰酸（chlorinated cyanuric acid）也可用作游泳池消毒剂，因为它在阳光下稳定，在水中可水解产生游离氯。



氯气泄漏对人群造成伤害的事件时有所闻，因此在氯气钢瓶的运输、保管和使用过程中要多加小心。

在室温和大气压力下， Cl_2 是浅绿色气体，在室温下可被压缩成黄绿色液体。 Cl_2 与水可形成水合物，在 9.4°C (49°F) 以下形成 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，称为“氯冰 (chlorine ice)”。

氯气在水中的溶解平衡如下



溶解于水中的氯可进一步与水反应

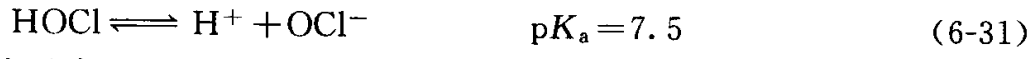
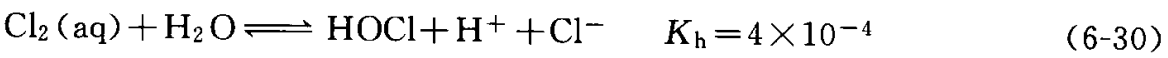


图 6-24 是表示当 Cl^- 浓度一定时， Cl_2 、 HOCl 和 OCl^- 所占分数分别随 pH 值变化的 $\alpha \sim \text{pH}$ 图。

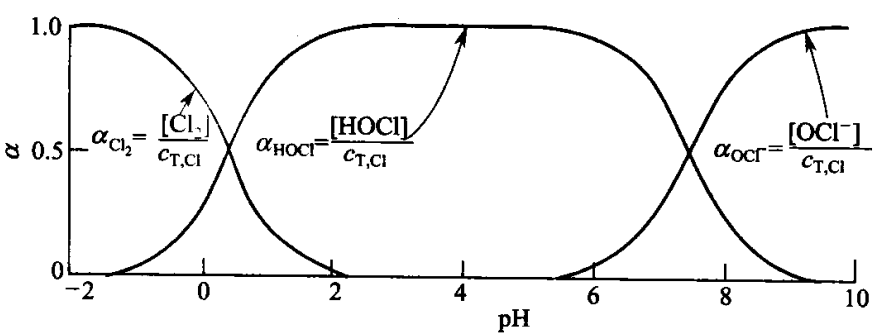


图 6-24 Cl_2 、 HOCl 和 OCl^- 的 $\alpha \sim \text{pH}$ 图
 $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C

从图中可看出，在水的通常 pH 条件下， HOCl 和 OCl^- 是主要物种，当 $\text{pH} < 7.5$ ， HOCl 是占优势物种，当 $\text{pH} > 7.5$ ， OCl^- 是占优势物种，这一点对实际应用有重要意义。一般认为 HOCl 的杀菌能力要比 OCl^- 强得多。如对于大肠埃希氏菌 (*E. coli*)， HOCl 的杀菌能力较 OCl^- 强 80~100 倍。因此控制 pH 是提高氯的杀菌能力的重要因素。

6.5.2 折点氯化 (Breakpoint chlorination)

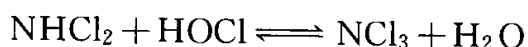
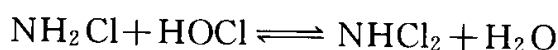
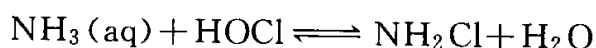
使用不同含氯杀菌剂时，会对水质产生不同的影响。当使用 Cl_2 时水的碱度

会降低，当使用 NaOCl 时水的碱度会升高，而当使用 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 时，碱度和硬度都会升高，并可能产生 CaCO_3 沉淀引起结垢问题，因此游泳池中不宜用 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 作为消毒剂。

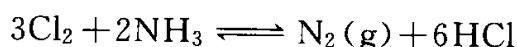
在水处理中，常需要在水中保持一定的余氯量，因此

需氯量(chlorine demand)=加氯量(chlorine dose)－余氯量(chlorine residual)
需氯量是与水中各种组分反应所消耗的部分，包括在阳光照射下的分解反应，与各种无机物和有机物的反应。

氯与氨之间的反应生成一系列氯胺化合物，如一氯胺 (NH_2Cl)，二氯胺 (NHCl_2) 和三氯胺 (NCl_3)：



当加氯剂量与氨的摩尔比为 3 : 2 时，发生生成 N_2 的反应：



这一加氯剂量处称为“折点 (breakpoint)”，见图 6-25。当加氯剂量超过折点后，水中出现自由的残余氯 (free chlorine residual)，自由残余氯指 Cl_2 、 HOCl 和 OCl^- 。把加氯量超过折点的氯化称为“折点氯化”，折点氯化可确保氯对水的消毒作用，并确保去除水中有气味的物质。

图 6-25 是折点氯化的示意图，图中反映了加氯量与余氯量之间的关系。

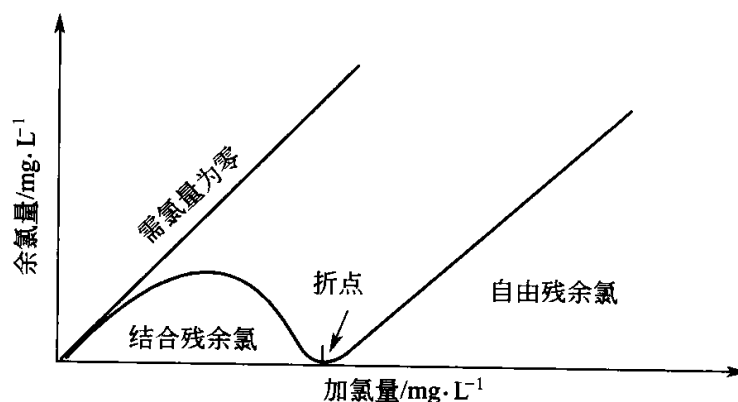


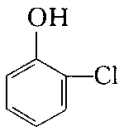
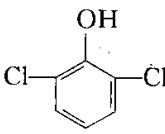
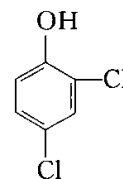
图 6-25 余氯量与加氯量的关系图

氯胺系列化合物称为“结合残余氯 (combined chlorine residual)”，见图中凸峰，当加氯剂量与氨的摩尔比为 1 : 1 时，结合残余氯达最大，到达折点时结合残余氯量下降至接近零。结合残余氯相比于自由残余氯虽然是较弱的杀菌剂，但容易在供水系统中保持。

6.5.3 氯与有机物反应形成的有害副产物 (The hazardous by-products of chlorine reactions with organic substances)

6.5.3.1 氯酚 (Chlorinated phenols)

氯很容易与酚类化合物发生取代反应生成各种氯酚，有些氯酚有强烈的气味。图 6-26 显示了苯酚被 HOCl 氯化后生成的各种氯酚及其嗅阈浓度 (odor threshold concentration)。这里的嗅阈浓度指刚能闻到气味时的某氯酚在水中的

浓度。从图中可看到，、 和  的气味最强烈。氯酸产物的种类及其浓度与反应时间、pH 值、加氯量、酚浓度和温度有关。

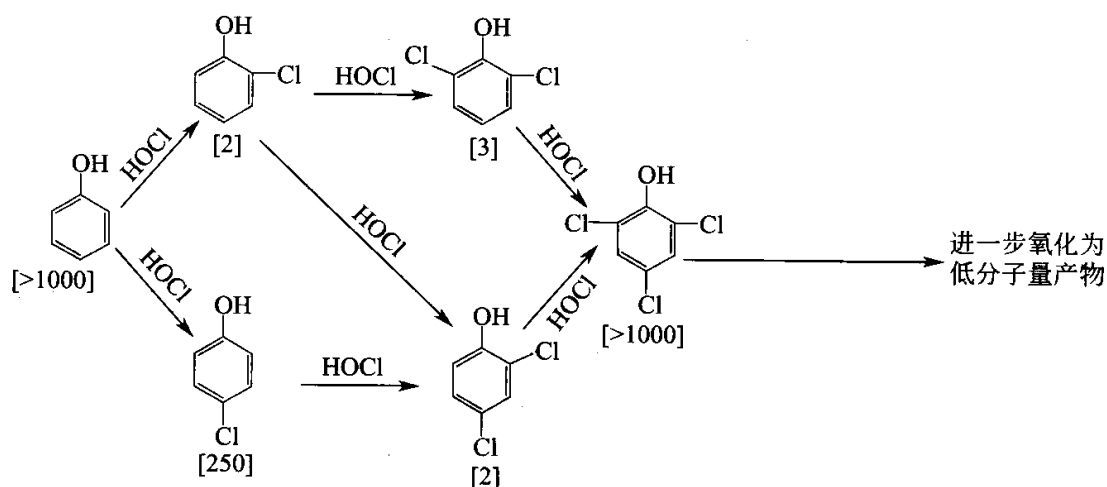
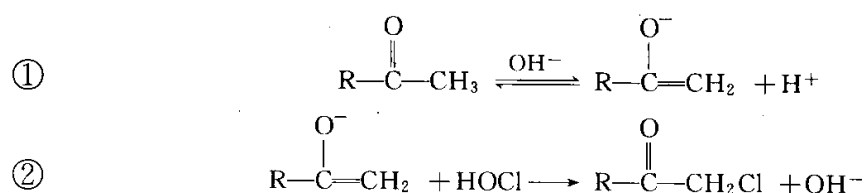


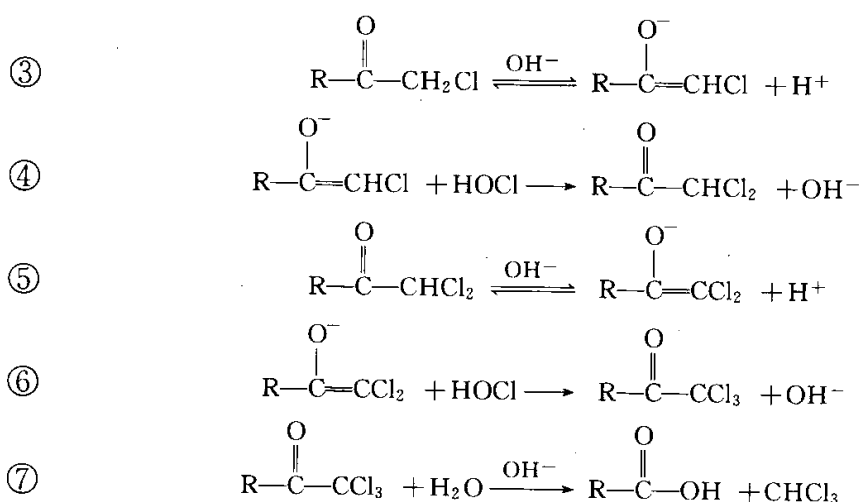
图 6-26 苯酚的氯化反应
(方括号内的数字为嗅阈浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

6.5.3.2 三卤甲烷 (Trihalomethanes)

三卤甲烷简称 THMs，是一类挥发性有机物，通式为 CHX_3 ，其中 X 为卤素，通常指 Cl、Br、I。氯仿 (CHCl_3) (chloroform) 具有致癌倾向，故引起人们的特别关注。1973 年荷兰和美国科学家同时发现自来水中含有氯仿，因而在以后的水处理中越来越多地以 O_3 代替 Cl_2 。但用 O_3 成本较高，尚不能普遍采用。直接饮用以 Cl_2 消毒的自来水和洗热水澡时间过长都是对身体不利的。

自来水中的氯仿被认为主要是来自氯与腐殖质的分解产物，如酰基化合物反应而形成的，可能的形成机理如下。





在一些处理过的水中除了发现 CHCl_3 外，还发现其他三卤甲烷，如 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 、 CHBr_3 和 CHCl_2I 等，这是因为 HOCl 可使水中存在的 Br^- 或 I^- 转化为 HOBr 或 HOI ，它们与有机化化合物的作用同 HOCl 类似。

6.6 氮化学 (Nitrogen chemistry)

6.6.1 氮循环 (The nitrogen cycle)

地球上的氮循环大致可以用图 6-27 表示。

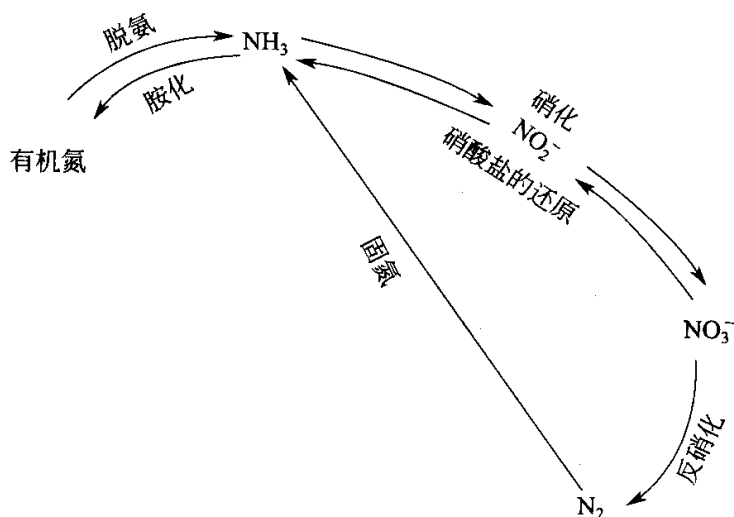


图 6-27 氮循环

硝化作用、反硝化作用、硝酸盐的还原作用和固氮作用均涉及微生物催化的氧化还原反应。只有脱氨作用和胺化作用不是氧化还原反应。

康德梦等在研究中国环境中氮循环的动态模式时，把氮循环细分成四个部分，共收集了 36 个单元过程，见图 6-28~图 6-31。

在最近的几十年中，人类活动严重影响地球的生物化学循环。当人们都关注

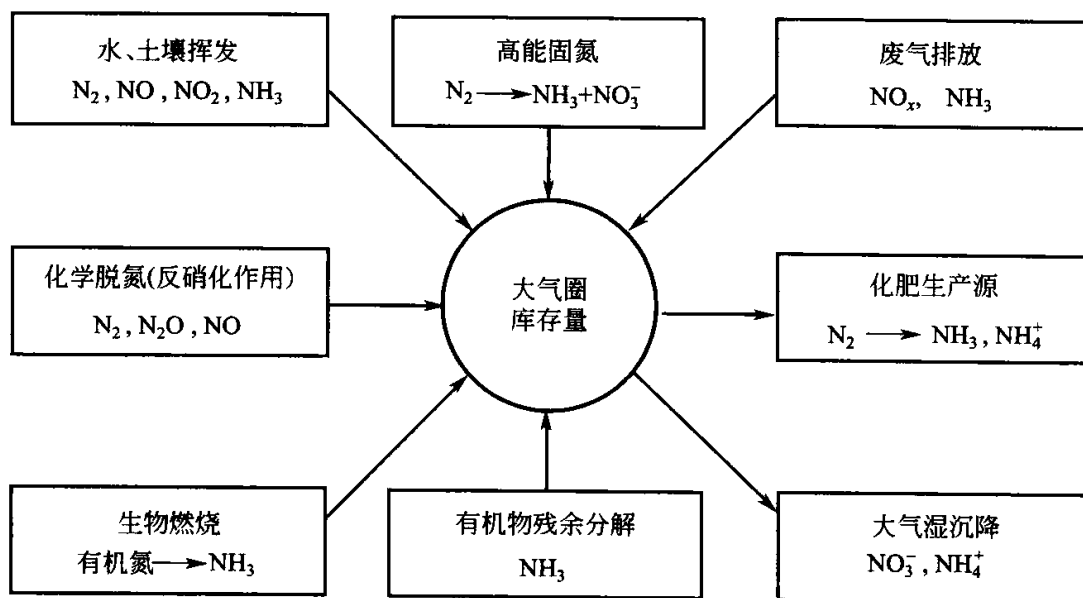


图 6-28 大气圈氮的输入与输出途径

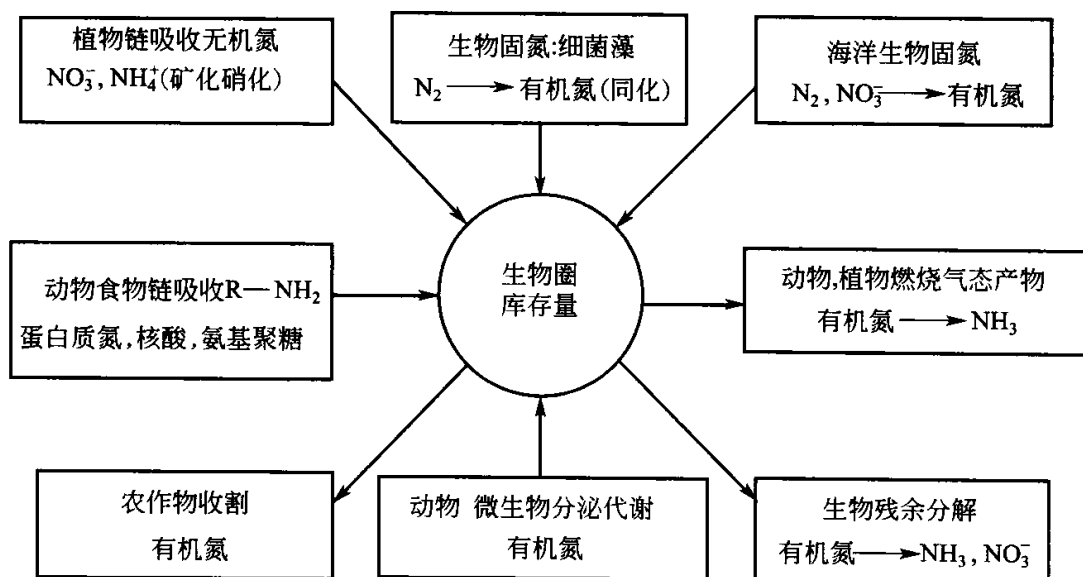


图 6-29 生物圈氮的输入与输出途径

人类活动对碳循环的影响时，氮循环的变化日趋严重。不断增长的氮通量主要以三种方式进入生物圈：工业化肥、燃烧过程、人口和家畜数量的增长。氮是初级生产的关键元素，世界范围的农业生产、森林和海水中的浮游生物都受到无机氮（硝酸盐或氨）有效性的制约。在自然氮固定较低的地区，初级生产链几乎全靠外部供给。现代化肥工业的成功在于它能固定大气中的 N_2 并将其转化为可被初级生产者利用的形式。

陆地和水生态系统的另一氮的主要来源是化石燃料的燃烧，一些有机氮能通

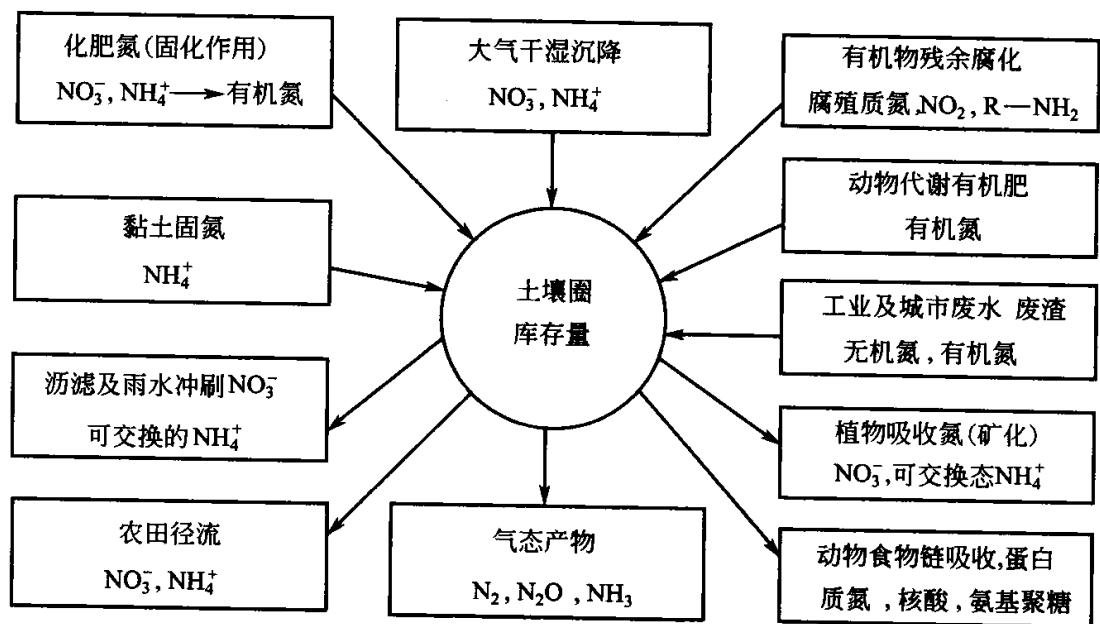


图 6-30 土壤圈氮的输入与输出途径

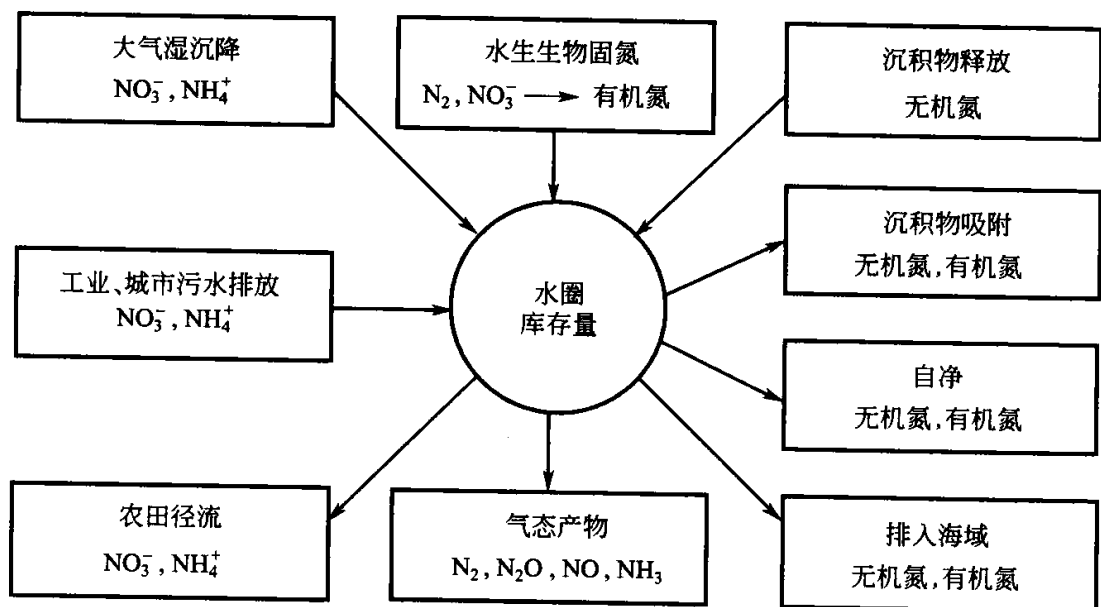


图 6-31 水圈氮的输入与输出途径

过有机物的燃烧以气态释放出来，但主要还是空气中的氮气转化成其他气体成分，这些气体成分以多种方式影响环境。通过燃烧过程产生的氮氧化物如 NO 和 NO_2 （统称 NO_x ）急剧增加，并导致其沉降增加。现在的 NO_x 排放可以与化肥的利用相提并论。相应的，由于农业活动，包括家畜排放，大气以 NH_4^+ 和 NH_3 形式输出的氮也在增加。

这些大规模的转化过程意味着惰性的 N_2 向生物化学活性更强的物质转化。与人类活动对碳循环的影响有明显差别的是，人为作用对氮循环的影响从数量来

看也已处于主要地位。过去很长一段时间内，认为人为固氮远少于细菌固氮，这种情况已经彻底改变，燃烧和工业化肥固氮现在和自然生物固氮基本持平。

6.6.2 水中含氮物种的氧化还原转化 (Redox transformation of nitrogen species in water)

水中含氮的主要物种有 N_2 、 NO_3^- 和 NH_4^+ ，在一定条件下可产生中间产物 NO_2^- ， NO_2^- 由于其毒性而受到关注。

根据亨利定律可计算 25°C ， $p_{N_2}=0.78\text{atm}$ 时水中溶解的量

$$\begin{aligned} [N_2(\text{aq})] &= K_H p_{N_2} = 6.48 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 0.78 \text{atm} \\ &= 5.05 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 14.1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

根据表 6-1 中所列的反应和 $p\epsilon^\ominus$ 值，当 $\text{pH}=8$ ， $p_{N_2}=0.78\text{atm}$ 和 $c_{\text{T,N}}=10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，可画出如图 6-32 所示的水中含氮物种的 $p\epsilon \sim p\epsilon$ 图。其中

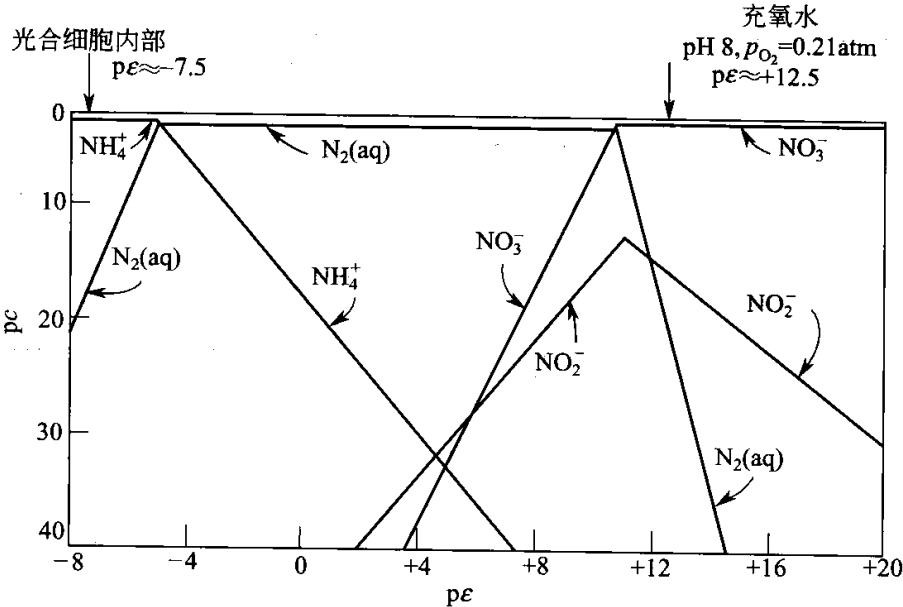
$$c_{\text{T,N}}=10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}=2[N_2(\text{aq})]+[NH_4^+]+[NO_2^-]+[NO_3^-]$$


图 6-32 水中含氮物种的 $p\epsilon \sim p\epsilon$ 图
($c_{\text{T,N}}=10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $p_{N_2}=0.78\text{atm}$ ， $\text{pH}=8$)

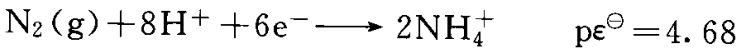
从图中可看出水中主要的无机含氮物种为 NH_4^+ 、 N_2 和 NO_3^- ，在氧化性气氛即充氧水中以 NO_3^- 存在。但根据该图，当达到热力学平衡时， $N_2(\text{aq})$ 均要转化为 NO_3^- ，照此推理，空气中的 N_2 也都要转化为 NO_3^- ，这与事实不符。实际上水中 NO_3^- 浓度是很低的，这是因为 N_2 的分子结构为：



被三键相连接的两个氮原子很难拆开， N_2 要被氧化为 NO_3^- ，必须首先破坏牢固

的三键，因此反应速率极其缓慢。

只有在固氮生物内部的还原气氛下才可促使下述反应进行



当 $\text{pH}=8$ 时，此反应在 $p\epsilon$ 约低于 -6 时才能自发进行，这种局部高度还原的环境存在于固氮蓝绿藻的光合细胞内部（见图 6-32 左上角）。固氮蓝绿藻 [如微囊藻 (*Microcystis*)、鱼腥藻 (*Anabaena*)、束丝藻 (*Aphanizomenon*)] 在光合作用时可产生这样的环境。这种局部高度还原的环境还存在于某些豆科植物 (*leguminous plants*) 的根瘤中与根瘤菌 (*Rhizobium*) 共生的环境中。

反硝化（由 NO_3^- 转化为 N_2 ）是一个在许多细菌催化下都可很快进行的反应。但细菌不能催化其逆反应。

鉴于 N_2 转化为 NO_3^- 和 NH_4^+ 的反应速率很慢，常在氮物种的 $p\epsilon \sim p\epsilon$ 图中将 N_2 忽略，这相当于是一个与大气隔绝的水封闭体系。这时的 $p\epsilon \sim p\epsilon$ 图如图 6-33 所示。

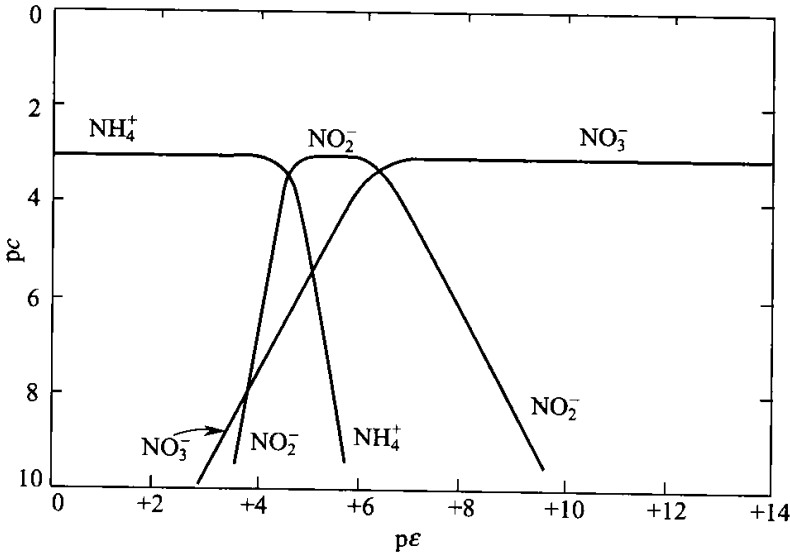


图 6-33 水中三氮盐的 $p\epsilon \sim p\epsilon$ 图
($\text{pH}=8$, $c_{\text{T,N}}=10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 忽略 N_2)

从图中可看出， NO_2^- 仅在 $p\epsilon=4.5 \sim 6.2$ 很窄的范围内出现，它很容易转化为 NO_3^- 或 NH_4^+ ，这与实际情况相符。

表层水的 $p\epsilon$ 大多超过 8，水中无机含氮物种以 NO_3^- 为主。水中硝酸盐的含量过高具有毒性，特别会引起儿童血液中变性血红蛋白的增加，而且具有潜在的危害性，表现在当人和动物体液由于溶氧不足 $p\epsilon$ 明显下降时，会将所含有的硝酸盐还原成亚硝酸盐或进一步形成亚硝胺，亚硝酸盐能毒害血液和引起肾脏障碍，亚硝胺是致癌物质。硝酸盐的这一潜在危害性，对于食物多次发酵体液 $p\epsilon$ 较低的反刍动物就更加突出。目前，我国规定 NO_3^- 氮的地面水的标准为 $10 \sim$

25mg·L⁻¹，饮用水标准为 20mg·L⁻¹。

6.6.3 氮的微生物转化 (Microbial transformation of nitrogen)

在上一节中着重从化学的角度讨论了氮化合物在水中的转化，在本节中则着重从微生物的角度加以讨论。在氮化合物的转化过程中，微生物起着重要作用。微生物在催化氧化还原反应的同时从反应中获取能量。氮的微生物转化是自然界中一个很活跃的动态变化过程，这些生化过程包括：

- 固氮——分子氮被固定为有机氮；
 - 硝化——氨被氧化为硝酸盐；
 - 硝酸盐的还原——硝酸盐被还原为氧化价态较低的氮化合物；
 - 反硝化——硝酸盐或亚硝酸盐被还原为 N₂。
- 以上变化过程如图 6-34 所示，并参见图 6-27。

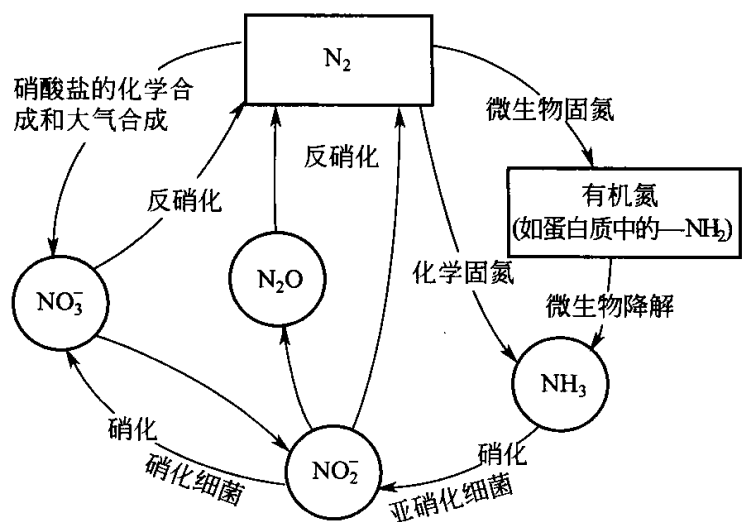


图 6-34 氮的转化过程

6.6.3.1 固氮作用 (Nitrogen fixation)

生物固氮是环境中重要的生化过程。水环境中只有很少一些微生物具有固氮能力，光合细菌、固氮菌 (*Azotobacter*) 和一些梭菌 (*Clostridium*) 具有这种能力。在藻类中蓝绿藻有这种能力。然而，在大多数天然淡水中，水中微生物的固氮部分相比于有机物质的降解，农田肥料流失和从其他外源得到的氮来说是相当低的，最重要的固氮细菌是根瘤菌，它与豆科植物如三叶草 (*Clover*) 或紫花苜蓿 (*Alfalfa*) 有共生关系，在豆科植物的根瘤上可发现根瘤菌，根瘤是细菌“刺激 (irritating)”正在生长的豆科植物根须而产生的具有特殊结构的附着在豆科植物根上的东西，见图 6-35。

根瘤直接与植物的循环系统相连，使根瘤菌能直接从植物中获得由光合作用产生的能量，这样，植物提供了打开 N₂ 三键的能量，使 N₂ 转化为一种还原形

式，可被植物吸收。当豆科植物死亡和腐烂时，放出 NH_4^+ 并被微生物转化为 NO_3^- ， NO_3^- 可被其他植物吸收。在此过程中有些 NH_4^+ 和 NO_3^- 可能进入天然水系统。

有些非豆科被子植物 (*Nonlegume angiosperms*) 通过在根瘤中放线菌 (*Actinomycetes*) 的作用进行固氮。能固氮的灌木和树木遍布田野、森林和湿地，它们的固氮率与豆科植物相当。

自由生活在草中的细菌也可以有固氮作用，如产脂螺菌 (*Spirillum lipoferum*)。在热带被这样的细菌所固氮的总量每年每公顷达 100kg。

化学模拟生物固氮的研究工作一直在积极地进行着，随着仿生科学的发展，正不断取得进展。试图提高天然固氮效率的研究也很多，如利用重组 DNA 方法试图将细菌固氮的能力直接转移给植物细胞。

再如利用植物育种和生物技术提高植物与细菌间的共生关系的范围和有效性等。

随着固氮能力的提高，特别是工业化肥的增加，人们担心会打破全球的氮平衡，从而引起水体硝酸盐污染以及通过细菌的作用将 NO_3^- 还原为 N_2O ，而 N_2O 对臭氧层的破坏也负有责任。

6.6.3.2 硝化 (Nitrification)

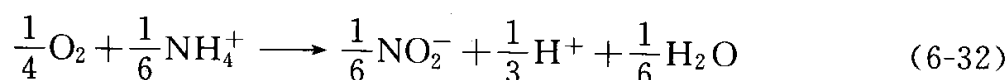
硝化过程是 N^{3-} 在细菌作用下氧化成 N^{5+} 的过程。硝化过程在自然界很重要。好氧水中的 NO_3^- 为 N^{5+} ，在大部分生物体中氮化合物以 N^{3-} 存在，如氨基酸中的一 NH_2 。植物主要吸收 NO_3^- 中的氮。当施用铵盐氮肥或氨水后，由于硝化作用转化为 NO_3^- ，可使植物更好地吸收。

在自然界有两组细菌催化着硝化过程，它们是亚硝化细菌 (*Nitrosomonas*) 和硝化细菌 (*Nitrobacter*)。亚硝化细菌使氨转化为亚硝酸盐，硝化细菌使亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐。它们都是高度专一的专性好氧菌 (*Obligate aerobes*)，也就是它们只有当 O_2 存在时才起作用。这些细菌又是无机营养型的细菌 (*Chemo lithotrophic*)，意思是说，它们能利用可以被氧化的无机物作为电子供体 (electron donors)，在氧化反应中产生代谢过程所需要的能量。

从氨氮到亚硝酸盐氮涉及 1mol 电子转移的好氧转化，反应如下：

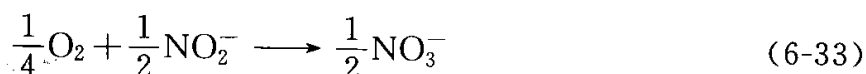


图 6-35 大豆植物的根瘤



在 pH=7 时, $\Delta G = -10.8 \text{ kcal} \cdot (\text{mol 电子})^{-1}$ 。

从亚硝酸盐氮到硝酸盐氮涉及 1mol 电子转移的好氧转化, 反应如下:



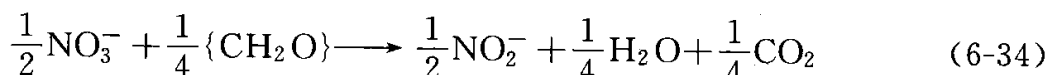
$$\Delta G = -9.0 \text{ kcal} \cdot (\text{mol 电子})^{-1}$$

两个反应都产生相当多的自由能, 都在 $10 \text{ kcal} \cdot (\text{mol 电子})^{-1}$ 左右。

6.6.3.3 硝酸盐的还原 (Nitrate reduction)

硝酸盐的还原是在细菌作用下, NO_3^- 还原为较低氧化态的化合物。当 O_2 缺乏时, NO_3^- 可被有些细菌作为替代的电子受体 (electron receptor)。最完全的可能的还原反应为 NO_3^- 接受 8 个电子, NO_3^- 被还原为 NH_4^+ (从 +5 到 -3)。N 是蛋白质的一个基本成分, 任何生物体从 NO_3^- 中利用 N 合成蛋白质都必须首先还原 NO_3^- 至 -3 的形态 (NH_4^+ 或 NH_3)。然而, 结合 N 形成蛋白质不是硝酸盐在微生物作用下进行还原反应的主要应用, 这一过程更恰当的称谓是硝酸盐同化 (nitrate assimilation)。

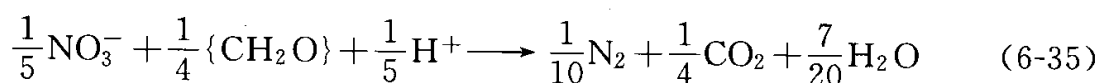
一般来说, NO_3^- 作为电子受体的产物是 NO_2^- 。



此反应每摩尔电子产生的自由能只有以 O_2 作为电子受体的 2/3, 但是当 O_2 缺乏时, NO_3^- 是很好的电子受体。这一功能的一个限制因素是在大多数水体中 NO_3^- 的浓度较低。此外, NO_2^- 有毒性, 有抑制许多细菌增长至一定的数量的倾向, 当污水塘缺氧时有时可利用硝酸钠紧急帮助维持正常的细菌增长。

6.6.3.4 反硝化 (Denitrification)

硝酸盐还原的一个重要的特殊情况是还原产物为含氮气体的反硝化过程。由 NO_3^- 还原为 N_2 的反应可表达如下:



在 pH=7 时, 每摩尔电子的自由能变化为 -2.84 kcal 。在某些种类细菌的催化作用下也可使 NO_3^- 或 NO_2^- 还原为 N_2O 和 NO 进入大气。

反硝化是自然界中的重要过程。反硝化在去除 N 的水处理中也有重要应用。由于 N_2 无毒, 不会抑制细菌生长, 又因为 NO_3^- 是非常有效的电子受体, 因此反硝化可使细菌在厌氧条件下增长。

在厌氧条件下电子受体除了 NO_3^- 还可以是其他物质。表 6-6 列出了水中分别在好氧和厌氧条件下的电子受体的反应及 $p\epsilon^\ominus$, $p\epsilon^\ominus$ 与反应产生的能量有关。

表 6-6 在好氧和厌氧条件下的电子受体反应

条件	电子受体反应	pe [⊖]	反应名称
好氧	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	20.8	好氧呼吸
厌氧	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \longrightarrow N_2(g) + 6H_2O$	21.0	反硝化
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	14.9	硝酸盐还原
	$HCHO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_3OH$	3.99	发酵(fermentation)
	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \longrightarrow HS^- + 4H_2O$	4.13	硫酸盐还原
	$CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow CH_4(g) + 2H_2O$	2.87	甲烷发酵

有不少微生物既可利用氧气作为电子受体，也可利用硝酸盐作为电子受体，这些微生物称为兼性好氧菌 (*Facultative aerobes*)。只有当溶解氧浓度很低时，它们才利用硝酸盐。理由很简单，因为它们在以 O_2 作为电子受体时获得的能量比以 NO_3^- 作为电子受体获得的能量高。

利用 NO_3^- 产生 N_2 的反应（反硝化）比 NO_3^- 通过 NO_2^- 到 NH_4^+ 的还原反应更容易发生，因为微生物从反硝化反应中可获得更多可利用的能量。在活性污泥水处理厂中常发生这样的情况，在曝气池中由于硝化作用产生大量的硝酸盐，而活性污泥在二沉池中沉淀形成污泥层，活性污泥中的细菌利用 O_2 作为电子受体进行呼吸，经过一段时间所有的溶解氧都被耗尽后，活性污泥中的某些具有硝酸盐还原酶 (nitrate reductase) 的微生物会转为利用 NO_3^- 作为电子受体，这时反硝化（而不是硝酸盐还原至 NH_4^+ 的反应）便会发生，伴随着产生 $N_2(g)$ ，这样便在活性污泥层中产生许多小气泡，夹带活性污泥颗粒一起上升至二沉池表面，引起令人头痛的“污泥上浮 (sludge rising)”现象，污泥上浮也叫“泥毯上浮 (blanket rising)”。在活性污泥水处理厂同时发生着硝化和反硝化过程。

另外这样的例子如某些土壤中的 NH_4^+ 可能通过 NO_3^- 转化为 $N_2(g)$ ，这是由于土壤水中存在局部的有氧环境 and 无氧环境，先后发生硝化过程和反硝化过程。

在分层湖泊中，上层水中发生硝化过程，下层水和在沉积物的孔隙水中发生反硝化过程，这对保护渔场有积极作用。美国南 Tahoe 湖城污水处理厂的三级出水排入内华达山脉中的一个水库渔场，排入水库的水中含 NH_4^+-N 15~20mg·L⁻¹，这一浓度水平对鱼是有毒性的，但实际上该水库的渔业情况良好，这是因为在表层水中 NH_4^+ 被氧化为 NO_3^- ，而在下层 NO_3^- 又被还原为 $N_2(g)$ ，使 NH_4^+-N 的浓度降低。

还有一个有趣的例子与 NO_3^- 的反硝化作用有关。当生活污水经沉淀处理后用活性炭吸附作进一步处理。活性炭柱吸附的有机物使微生物生长，由于微生物的作用将 SO_4^{2-} 还原为 HS^- ，使活性炭柱发臭。为了消除这个问题，采用对活性炭柱进行反冲洗、向进水中充 O_2 或充 Cl_2 等方法均没有收到明显的效果。而

只要在进水中加入一点 NaNO_3 ，这个问题就解决了。这是因为微生物更喜欢将 NO_3^- 还原为 N_2 的反应（反硝化），从那里可以获得比将 SO_4^{2-} 还原为 HS^- 的反应更多的能量，参见表 6-6。表 6-7 是解决活性炭吸附柱臭气问题的具体数据，非常有说服力。这一方法也在其他许多场合中得到应用。例如在晾晒活性污泥时，如出现发臭时可通过喷洒 NO_3^- 来减轻臭气。

表 6-7 控制活性炭吸附柱硫化物的方法及效果

控 制 方 法	活性炭柱出水中平均总硫化物浓度(以 S 计) /mg·L ⁻¹
①表面冲洗与反冲洗(A)	2.9
②表面冲洗与反冲洗+增加柱进水 DO 至 2~6mg·L ⁻¹ (B)	1.9
③B+柱进水含 Cl_2 40mg·L ⁻¹	1.1
④A+柱进水含 NO_3^- -N 5.3mg·L ⁻¹	0.02
⑤A+柱进水含 NO_3^- -N 5.4mg·L ⁻¹	0

6.7 高级氧化过程 (Advanced oxidation processes, AOPs)

6.7.1 概述 (Introduction)

随着工业化水平的不断发展，水源污染已成为世界上密切关注的问题。各国围绕如何有效地利用有限的水资源，并将已受污染的水进行净化再利用进行广泛而深入的研究。有机物对水体的污染一直是环保工作者们极为关心的污染问题。一般的工业废水都可以通过组合传统工艺而得到适当处理，然而对于难降解的毒性有机废水如焦化、染料、农药、工业废水，由于技术和经济之类的原因还没有形成完整而有效的治理对策。许多环保工作者已将对此类难降解废水处理方法的研究作为了主要研究目标。如何在短时间内彻底降解有毒有机物是一个共同的目标。近年来，探索得到的高级氧化过程（通常也称为高级氧化技术），即利用物理手段、催化氧化技术或者各种手段的联合使用，产生高活性、低选择性的自由基进攻大分子有机物，达到去除废水中难降解有毒物的高级氧化技术得到了较快的发展。

高级氧化技术内容广泛，各方法之间互相穿插交错。但根据产生自由基的方式和反应条件的不同，可将之分为化学氧化法、湿式空气氧化法、超临界水氧化法、光化学氧化法、声化学氧化法及结合催化剂产生的催化氧化法。

化学氧化法 (chemical oxidation) 是以化学物质的强氧化性为主，结合其他手段进一步提高氧化性，并且达到降低氧化选择性的一种氧化手段。目前，这方面的研究主要集中在臭氧、过氧化氢等氧化性物质的研究。

湿式空气氧化法 (waterish air oxidation) (简称湿式氧化法) 是在高温

(125~320℃)、高压 (0.5~20MPa) 条件下通入空气, 使废水中的有机污染物直接氧化。结合催化剂进行湿式氧化产生的湿式催化氧化也受到了广泛的重视和研究。按催化剂在体系中存在的形式, 可将湿式催化氧化法分为均相湿式催化氧化法和多相湿式催化氧化法。

超临界水氧化法 (supercritical water oxidation) 实质上是湿式氧化的强化与改进, 与湿式氧化法一样, 超临界水氧化法也以水为液相主体, 以空气中的氧为氧化剂, 但它是利用水在超临界状态 ($T_c > 374^\circ\text{C}$, $p_c > 22.05\text{MPa}$) 下其性质发生较大的变化, 从而使气体、有机物完全溶解于水中, 气液相界面消失, 形成均相氧化体系, 提高了反应速率。超临界水氧化技术具有反应迅速, 氧化程度彻底的优点而备受欢迎。许多研究人员正着力于将催化剂引进超临界水氧化技术的研究以降低反应条件的要求和提高反应速率。

光化学氧化法 (photo-chemical oxidation) 是在可见光或紫外光作用下或结合活性物质存在下进行的反应过程。光化学氧化法由于其反应条件温和 (常温常压)、氧化能力强而发展迅速。光氧化可分为直接光氧化和加入活性物质的间接光氧化。间接光氧化又可细分为光敏化氧化、光激发氧化和光催化氧化。目前, 对光催化氧化的研究居多。其中 TiO_2/UV 与 O_3/UV 是研究较多也是最有前途的两种光化学氧化技术。

声化学氧化法 (sonochemical oxidation) 是利用超声空化 (ultrasonic cavitation) 效应所带来的高温高压 (温度大于 5000K), 使几乎任何污染物在此条件下完全氧化降解。

超声空化降解有机物的机理是当有一定功率的超声波辐射水溶液时, 水中的微小泡核 (附着在固体杂质、微尘或容器表面上及细缝中的微气泡或气泡, 或因结构不均匀造成的液体内部抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体等) 在超声负压和正压的作用下急速膨胀和压缩、破裂和崩溃。由于该过程仅发生在 ns 至 μs 之间, 气泡内的气体受压后急剧升温, 高温使气泡内的气体和液体交界面的介质裂解产生自由基, 从而造成超声空化效应。超声空化效应使污染物在高温下裂解为 O、OH、 HO_2 自由基, 水中有机物被这些自由基氧化发生降解而形成稳定产物。

声化学处理废水效率很高, 但其发生装置复杂, 废水处理成本较高。本章将重点介绍臭氧的高级氧化技术。

6.7.2 臭氧高级氧化技术 (Ozonation technology)

6.7.2.1 臭氧性质与臭氧氧化的特点 (Properties of ozone and ozonation)

臭氧是一种带刺激性特殊气味的不稳定气体, 具有极强的氧化能力, 在水中的氧化还原电位 (2.07V), 仅次于氟 (2.67V) 而居于第二。臭氧由于其自身的特性, 在水处理中起到了众多的作用: 杀菌消毒, 除臭, 除味, 除色, 分解洗

洗涤剂、农药等有机物及分解氰化物、亚硝酸等有毒无机物。臭氧氧化的特点是在低浓度下瞬时完成氧化反应，臭氧本身在氧化过程中被还原为氧或进而与 H^+ 生成水。随着臭氧高级氧化方法的发展，臭氧氧化的选择性降低、反应速率加快，在水处理中具有广阔的应用前景。

6.7.2.2 臭氧高级氧化法的分类 (Classes of ozonation methods)

臭氧在水处理中受到普遍的关注是在发现氯消毒可能产生的三卤甲烷 (THMs) 对人体具有潜在的致命危害以后，臭氧的氧化能力比氯强，能杀菌又能迅速而广泛地氧化分解水中的大部分有机物。但同时该方法还存在着一些问题：一是臭氧的利用率不高，加上臭氧的发生成本高，导致臭氧处理的费用较高；二是臭氧与有机物的反应具有较强的选择性。实验表明在低剂量和短时间内臭氧不可能完全矿化有机物为二氧化碳和水，分解生成的中间产物会阻止臭氧的进一步氧化。因此，提高臭氧的利用率和氧化能力是研究的热点，臭氧的高级氧化法也就应运而生。

从提高臭氧利用率和氧化能力的不同角度出发可将臭氧的高级氧化法分为以下两类。

一是基于臭氧的高级氧化为主的过程，即将臭氧催化转化为氧化性更强而反应选择性低的羟基自由基，具体的手段包括臭氧的超声化、紫外辐射、与过氧化氢的联合作用等。

二是采用固体颗粒如二氧化钛、活性炭、金属氧化物为催化剂的高级氧化方法，该方法不需要外加氧化剂或能源。

对臭氧高级氧化研究较多的具体方法有以下几种：臭氧/过氧化氢、臭氧/紫外线、臭氧/双氧水/紫外线、臭氧/ TiO_2 、臭氧/活性炭、臭氧/ $Mn(II)$ 等。

6.7.2.3 臭氧氧化的机理 (The mechanism of ozonation)

Hoigné 等人对臭氧氧化的机理作了比较广泛的研究。他们认为，臭氧化反应存在两条途径，即臭氧与溶解物的直接反应，或臭氧分解产生羟基自由基而引发的链反应。臭氧的直接氧化反应速率低，选择性高。臭氧的自由基氧化反应速率快，选择性低，见图 6-36。

继 Hoigné 之后，Glaze 等人对臭氧的氧化作了深入的研究后提出了自由基反应的机理。见图 6-37 和图 6-38。

对臭氧高级氧化的机理研究引起了科学工作者们的极大关注，尤其对有机污染物的去除效果和降解机理作了深入的研究。例如：欧洲和北美对地表水中的农药残留量进行了一系列的检测，发现农药莠去津 (Atrazine) 因具有较高的迁移率和难降解性而使其残留浓度往往高达 $\mu g \cdot L^{-1}$ 级，Sylvie Nélieu 等利用 O_3/H_2O_2 高级氧化技术对农药莠去津进行降解处理，利用 GC-EIMS 和 LC-MS 对降解过程中的中间产物进行了测定，并对降解过程中的影响因素进行了深入的研究，推得了莠去津的降解途径。Juan L. Acero 也对莠去津的降解过程进行了深

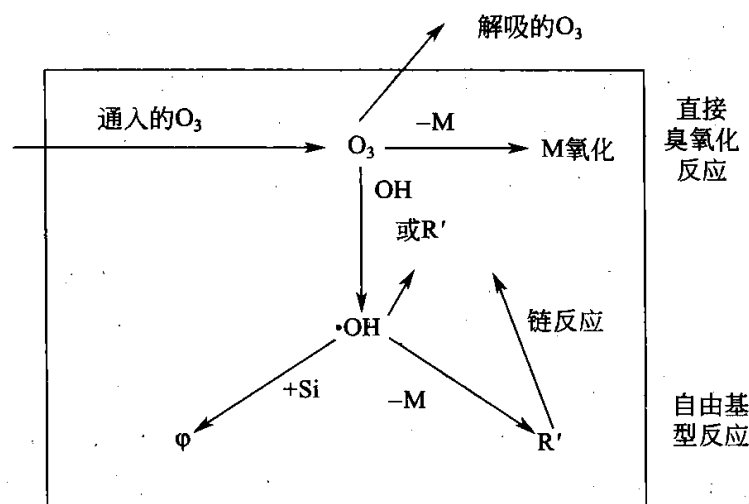


图 6-36 臭氧氧化机理示意图

M—溶解物；M 氧化—溶解物的氧化产物；Si—自由基净化剂；
 ϕ —对臭氧分解无催化作用的产物；R'—对臭氧分解起催化作用的产物

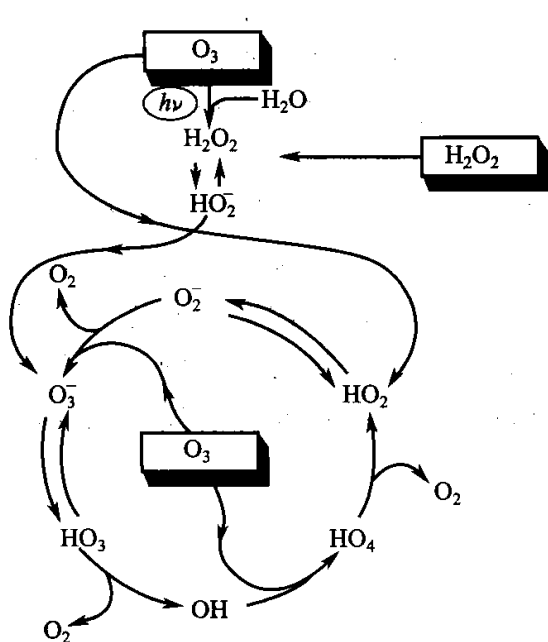


图 6-37 用 UV 或 H_2O_2 激发条件下
 O_3 在水中分解的链循环机理

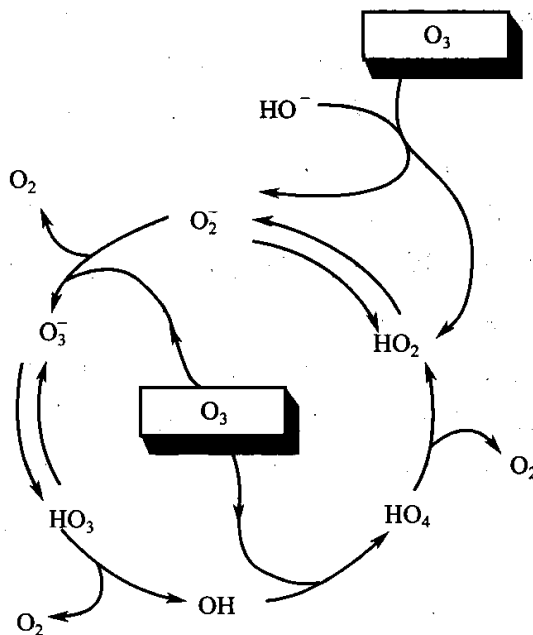


图 6-38 碱性条件下 O_3 在水中
 分解的链循环机理

人的研究，利用 HPLC 测定了降解产物，并对降解过程中 O_3 直接氧化和羟基自由基氧化的反应动力学分别进行了研究比较。通过对降解机理和中间产物的研究能使我们更有效地将臭氧高级氧化技术应用于水处理。

6.7.2.4 臭氧高级氧化方法在水处理中的应用 (Ozonation applications in water treatment)

臭氧自 1903 年以来一直用于饮水处理，初期的臭氧在水处理中应用的主要

目的是用来杀菌消毒，后来，将臭氧的强氧化性用于水处理来去除水中的无机物和有机物，包括铁、锰、氰化物及氨的氧化，用于含酚废水、含石油及石油制品废水，废水中合成表面活性物质的分解破坏，含有硝基化合物、致癌物质及其他污染物质废水的处理等。但早期的臭氧化法基本上以单纯的臭氧直接氧化为主。直到后来，人们才将臭氧与其他手段联用而产生了臭氧的高级氧化方法。例如：日本从 20 世纪 70 年代后期开始研究 O_3/H_2O_2 法处理高浓度有机废水，美国也在 20 世纪 80 年代将 O_3/H_2O_2 法用于处理城市污水中的挥发性有机物 (VOCs)， O_3/UV 氧化法始于 20 世纪 70 年代，主要进行在废水处理中的研究，以解决有毒害且无法生物降解物质的处理问题，自 80 年代以来，研究范围扩大到饮用水的深度处理。 O_3/UV 氧化法已成功地应用于处理工业废水中的铁氰酸盐，有机酸，氨基酸，醇类，农药，含氮、硫或磷有机化合物以及氯代有机物等污染物。

臭氧与其他手段联用而产生的高级氧化方法与一般的氧化方法相比具有去除效果好，适用范围广的优势，与 TiO_2/UV 和其他一些催化氧化方法相比，臭氧高级氧化方法（尤其是 O_3/H_2O_2 、 O_3/UV 及 $O_3/H_2O_2/UV$ 等）免去了其他氧化过程中的后处理和复杂的催化剂回收利用程序。因而，随着臭氧发生装置的不断改进，成本的不断降低，臭氧高级氧化方法在水处理中将会有更多的应用。

今后对臭氧高级氧化的研究也将围绕与其他水处理工艺如生化处理、物理辐射等联合作用进行展开，结合实际情况对臭氧氧化过程中中间产物的成分分析、动力学方程和机理推导仍将是今后研究的重点。当然，从实际应用的经济成本角度出发，采用臭氧氧化的成本较高是一个值得考虑的问题，因此，改进臭氧发生装置提高臭氧产率、优化臭氧氧化反应装置提高反应速率和污染物的去除率、选择低成本催化剂或使臭氧光氧化在光的可见区域进行吸收以充分利用自然光降低成本等，均是今后很长一段时期内研究的重点。

习 题

1. 氧化还原反应由两个半反应构成。若反应中发生一个电子转移，问两个半反应间的标准电位值差应有多大才能使全反应在标准状态下趋于完全（当 $K > 10^4$ 时可认为反应趋于完全）？

2. 已知半反应 $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ， $E_1^\ominus = 0.771V$

$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ ， $E_2^\ominus = 0.440V$

求半反应 $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$ 的标准电极电位 $E_3^\ominus$ 值。

3. 有半反应 $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$ 。求其标准电极电位 $E^\ominus$ 值及 $pE^\ominus$ 值。

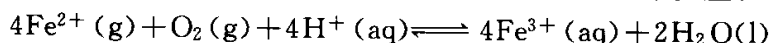
4. 从 $pH=7.4$ 的水样中测得 $Cr(III)=0.5nmol \cdot L^{-1}$ ， $Cr(VI)=0.3nmol \cdot L^{-1}$ ，求处于平衡状态时的 pE 和 $pE^\ominus$ 值。已知铬两种形态间转换反应的平衡常数 $K=10^{66.1}$ 。

5. 25℃和 pH=6.0 的水溶液中含铁浓度 $c_T = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该溶液与正常大气达成平衡, 试计算其中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度 (忽略其他可溶状态铁的存在, 且不计离子强度影响)。

6. 氧气按下式还原为水: $\frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon^\ominus = 1.229 \text{ V}$)。求 $p\epsilon$ 、pH 和 p_{O_2} 三者之间的关系。

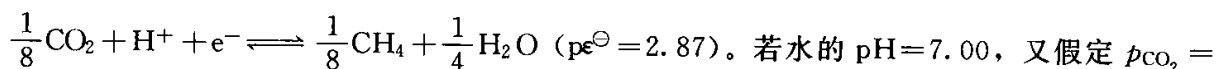
7. 已知半反应 $\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$, 其 $p\epsilon^\ominus = 14.90$, 计算 pH=7.0 的水中, 当 $[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-]$ 时处于平衡的体系中的氧分压。

8. 在 pH 值保持恒值为 7.0 的 25℃水溶液中发生如下氧化还原反应:



反应中 p_{O_2} 恒定为 $0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$, 初始 $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 求以上反应完成 95% 时, 以铂指示电极和含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 的 Ag-AgCl 参比电极组成原电池的电动势指示读数。

9. 在厌氧菌作用下, 按下列反应在水中产生甲烷:



若水的 pH=7.00, 又假定 $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CH}_4}$, 求水面上氧气分压是多少?

10. 将天然水体简化地看做 Fe^{2+} - Fe^{3+} 水溶液并假定: (1) 水溶液中只含有 OH^- 配位体; (2) 体系中的铁只有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 四种存在形态; (3) 铁的总浓度 $c_T = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试作出该体系的 $p\epsilon$ -pE 图, 并简要叙说该图的意义。

11. 画出 25℃时, CaCO_3 和 MgCO_3 的 $p\epsilon$ - $p\text{CO}_3^{2-}$ 图。利用此图来确定与 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 相平衡时的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 。问在含有 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ 的溶液中的要使 Mg^{2+} 以碳酸盐的形式开始沉淀, CO_3^{2-} 的浓度必须是多少?

12. 画出 25℃时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 $p\epsilon$ ~ $p\text{OH}^-$ 图。问要使含有 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ 溶液中的 Mg^{2+} 沉淀, 必须将 pH 提高到什么水平? 要使平衡时的 $[\text{Mg}^{2+}]$ 减小到 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又必须使 pH 提高至什么水平? 如果 $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问 Ca^{2+} 刚开始沉淀时的 pH 值是多少?

13. 画出一张说明 25℃时与固体 FeS 相平衡的溶液中, Fe^{2+} 浓度和 pH 关系的 $p\epsilon$ -pH 图。作简化的假设如下: 在各 pH 时, 总硫化浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ {即在各 pH 时, $c_{\text{T,S(II)}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 10^{-3}$ }, 而且不存在明显浓度的 Fe(II) 配合物。

14. 写出下列情况的化学反应方程式:

- (1) 黄铁矿形成酸性矿排水的循环;
- (2) 铁在腐蚀时的阳极反应与阴极反应;
- (3) 折点氯化过程。

15. 写出下列术语的基本内容及其意义:

- (1) pH 与 $p\epsilon$;
- (2) 硝化和反硝化作用;
- (3) 水的氯化处理;
- (4) 三卤甲烷。

16. 试述 $p\epsilon$ ~pH 图、 $p\epsilon$ ~pH 图的特点、用途和作图依据。

17. 当水通过某铁管供水线运输时, 水产生红色。

(1) 试写出可能引起的红水的“腐蚀电池”的电极反应和有关的化学反应;

(2) 提出 3 条合理的措施以使这个问题得到消除或减轻。

18. 解释以下现象:

(1) 沉淀池污泥上浮;

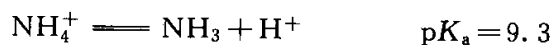
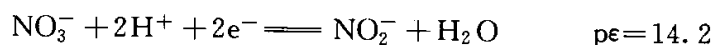
(2) 有位学生说,他有这样的经验:有的井水打上来在太阳下晒一会儿,水即发红并浑浊,这是为什么?

(3) 为什么腐蚀常发生在金属的结合部?

(4) 含氯氧化剂的广泛应用可能对环境带来哪些负面影响?

19. 试画出水体中锰的主要存在形态 Mn^{2+} , $\text{MnO}_2(\text{s})$ 和 MnO_4^- 的 $\text{pe} \sim \text{pH}$ 优势区域图,假定 $c_{\text{T,Mn}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

20. 水中主要的含氮化合物有 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 和 NH_3 , 试画出这些物种的 $\text{pe} \sim \text{pH}$ 优势区域图。已知:



21. 试画出水体中铁的主要存在形态 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 FeOH^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FeCO_3 的 $\text{pe} \sim \text{pH}$ 优势区域图。

假定 $c_{\text{T,Fe}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{T,CO}_3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

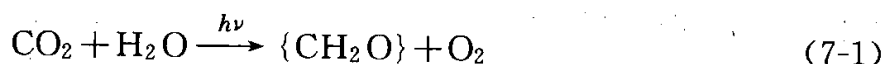
已知 $\text{FeCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{pK}_{\text{so}} = 10.7$

22. 根据图 6-6, 解释为什么有时在井壁、抽水泵附近和厕所冲水处有黄褐色锈迹出现。

23. 有一位养殖美国牛蛙的个体户, 用地下水作为养殖水源, 发现水呈红色, 而且牛蛙的皮肤也变成了红色, 试分析其可能的原因是什么 (或哪些)?

第 7 章 相间作用 (Phase Interactions)

在天然水和废水中完全的均相反应是很少的，实际上水中大部分重要的化学和生化现象都涉及相间的相互作用，有的还涉及三相间的相互作用，例如，藻类的光合作用产生固体生物物质：



式中， $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ 表示简单的生物物质。

在水化学中重要的相间相互作用如表 7-1 所示。

表 7-1 水化学中重要的相间作用

相间作用	界面	实 例
气体的溶解	气-液	溶解氧, 曝气, CO_2 平衡
气体的挥发	气-液	挥发性有机污染物, 厌氧条件下产生的 H_2S , CH_4 等的挥发
固体的溶解	固-液	岩石风化, 底泥中重金属的溶出, 酸雨、酸性矿排水对环境的影响
固体的沉淀	固-液	沉积物的形成, 用絮凝剂进行水处理
固体表面的吸附作用	固-液	水中悬浮颗粒对污染物的吸附, 黏土颗粒对水中磷酸盐的吸附, 用活性炭、沸石等进行水处理
胶体颗粒的聚集作用	固-液	河口地区有较多沉积物
有机物的憎水作用	液-液	油、农药等形成不溶膜浮在水面上
膜的渗透作用	固-液 液-液	生物体的生命活动, 用膜进行水处理

7.1 表面张力与表面自由能 (Surface tension and surface free energy)

表面张力是垂直地通过液体表面任一单位长度并沿着与液面相切的方向的收缩表面的力，通常用 γ 来代表，以 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (毫牛顿·米⁻¹) 为单位。液体表面的基本特性是倾向于收缩，就是尽可能取最小的表面积。一切容积相等的形体中以球形的表面积最小，因此少量水银和露珠会趋向球形、肥皂膜会自动收缩成滴。描述液体这一基本性质的物理量是：①表面张力系数，简称表面张力；②比表面过剩自由能，简称表面自由能。

纯液体在一定压力、温度下有一定的表面张力值 (对于一定的气相组分)。一般来说，液体表面张力随压力变化不大，随温度上升而下降，例如 20℃ 时 1 大气压力下水的表面张力是 $72.88\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，25℃ 时是 $72.14\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，30℃ 时

是 $71.40\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。表面张力随液体性质不同可有很大差别。例如 20°C 时有机液体苯的表面张力是 $28.88\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，而液体金属汞的表面张力则是 $486.5\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

表面自由能是在恒温恒压条件下使体系增加单位表面积外界必须对体系做的功。因为液体有表面张力 γ ，它是在单位长度上收缩表面的力，欲使表面扩大必须克服此力。为此所做的最小功值应为

$$\gamma \cdot dl \cdot ds = \gamma \cdot da$$

式中， dl 和 ds 分别为增加面积的长度和宽度； da 代表面积的增值；增加单位面积的最小功就等于 γ ，单位是 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。由此可见，表面自由能与表面张力量纲相同，采用相应单位时，数值也相同，是从不同角度描述液体表面性质的一对物理量。表面张力是从力的平衡来考虑，表面自由能则从能量变化来考虑。

表面张力和表面自由能是分子间作用力的一种表现。它的存在依赖于两个事实：①分子在一定距离内有相互作用力；②气相物质密度总是远小于液相。处于液体内部的分子，由于分子间的作用只在比较短的距离内起作用，四周分子对它的作用力是等同的，合力为零，于是分子在液体内部运动时无需做功。处在表面的分子则不同。由于气相分子密度远小于液相，液体内部分子对它的引力将大于外部气相分子对它的引力。结果，表面层分子承受指向内部的合力作用，此力力图把分子拉向内部，这就是液体表面趋于收缩的根源。分子间作用力大小不同必然导致表面张力强弱不等。决定表面张力的作用力可以分为两类：①化学力，有离子键（如熔盐中）、金属键（如水银及其他液体金属或合金中）、氢键（如水及其他多羟基液体中）；②物理力，有色散力（存在于一切分子间）、取向力（存在于极性分子间）、诱导力（存在于极性分子间和极性分子与非极性分子间）。一般来说，化学力比物理力要强，故液体金属的表面张力较高，总在 $100\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以上；生成氢键的液体比不形成氢键的液体表面张力高。物理作用力与物质分子的大小、结构密切相关。

表面张力和表面自由能在解释水的性质、各种毛细现象、润湿作用、表面活性剂的功能、膜水处理等界面作用中具有重要作用。

7.2 气体在水中的溶解与挥发 (Dissolution and volatilization of gases in water)

溶解在水中的气体对水生生物有重要意义。鱼类需要氧气，排出二氧化碳；而藻类在进行光合作用时则相反。溶解在水中的氮气，当其在鱼的血液中形成气泡时，可能引起鱼类死亡。一个严重的例子是，1978年6月美国密苏里州的渥塞治河 (Osage River) 的 40 英里 (1 英里 = 1.609km) 沿岸死去了约 40 万尾鱼，其原因是当水从新建的杜鲁门坝冲入 15m 深的河库中时，由于强大的水压使水中的氮气过饱和，从而杀死了下游的鱼类。这个例子也说明了在设计大型工

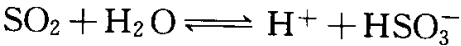
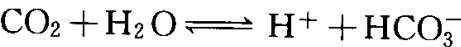
程时要应用环境水化学知识，以防止出现严重的生态问题。

在 1991 年 1 月 22 日的纽约时报登载了一篇“警惕喀麦隆湖中的气体”的文章，提到在非洲喀麦隆的 Nyos 湖，由于湖中积聚大量火山 CO₂ 气体，据该文估计湖中积累的 CO₂ 气体高达 3 亿立方米。比较公认的原因是在灾难发生前几天一直下雨，冰冷的雨水导致表层水密度增加而下沉，深层的水上升。水中 CO₂ 的最大溶解度 (mmol·L⁻¹) 与深度 (h , 单位 m) 有如下关系： $[CO_2(aq)] = 40 + 2.9h$ ，当深层的水上升到一定程度后，溶解的 CO₂ 就会大量释放出来。

气体在水中的溶解与挥发对水处理 also 具有重要意义。日本福冈大濠公园内有一湖泊，水清见底，这要归功于沿湖泊周围建造的流水渠。湖中水不断被泵打到高处，水依靠重力沿渠顺流向下，最终再流入湖内。水在流动过程中，空气中的氧气充分溶入，污染物自然容易被氧化分解。随着水环境问题的日益突出，国内各大城市对水环境保护日益重视，已经开始采用曝气等原理增加溶解氧以及利用湿地等生态措施建设主题公园，取得了较好的社会宣传和环境教育意义，如位于成都府南河畔的活水公园和位于杭州西郊的西溪国家湿地公园。

7.2.1 亨利定律 (Henry's law)

气体在水中与大气之间的平衡可以用亨利定律来表示，即水中某气体的溶解度与同水接触的该气体的平衡分压成正比。注意，由亨利定律计算得到的气体溶解度，并不包括由于化学反应而进入水体的气体。例如：



在这种情况下，水中实际获取的气体会大大高于由亨利定律所得到的。

亨利定律的表达式为：

$[G(aq)] = K p_G$ (7-2)

式中 $[G(aq)]$ ——某气体在水中的溶解度；

K ——对于一定温度和一定气压是常数，称亨利定律常数 (Henry's law constant)；

p_G ——气体的分压。

表 7-2 列出了 25℃ 时一些气体在水中的亨利定律常数。

表 7-2 25℃ 时在水中的亨利定律常数

气 体	$K/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	气 体	$K/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$
O ₂	1.28×10^{-3}	N ₂	6.48×10^{-4}
CO ₂	3.38×10^{-2}	CH ₄	1.34×10^{-3}
H ₂	7.90×10^{-4}	NO	2.0×10^{-3}
CCl ₄	3.7×10^{-2}	Hg	8.6×10^{-2}
SO ₂	1.8	NH ₃	57

气体的溶解度受温度影响，温度升高，溶解度下降。温度与溶解度的关系可由 Clausius-Clapeyron 方程表示：

$$\lg \frac{c_2}{c_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7-3)$$

式中， c_1 和 c_2 分别表示在热力学温度 T_1 和 T_2 时气体在水中的浓度； ΔH 为溶解热，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； R 为气体常数，即 $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

利用亨利定律原理，我们还可以在水中通入空气，将水中挥发性污染物质从水中驱赶出来，以达到水处理的目的；或把被驱赶出来的挥发性污染物用吸附剂收集起来，通过加热释放并与气相色谱仪相连，以达到定量分析的目的，这种分析挥发性有机物（VOCs）的方法称为吹扫捕集法（purge and trap）。

7.2.2 气体在水中的溶解速率 (Dissolution rate of gases in water)

当某气体气相分压力超过液相的分压力时，就会发生该气体由气相向液相的转移，即发生净溶解；反之，当某气体的气相分压力小于液相的分压力时，就会发生该气体由液相向气相的转移，即发生净逸出。气体溶解或逸出的速率与多种因素有关。

7.2.2.1 影响气体溶解速率的因素 (Factors affecting dissolution rate of gases)

(1) 气体不饱和程度 水中溶解气体含量与饱和含量相差越远，由气相溶于液相的速度就越快。如果用 c 表示气体在水中的含量， c_s 表示在该温度下对应于气相分压的气体溶解度（饱和含量），用单位时间内气体含量的增加来表示气体溶解速率，则有

$$\frac{dc}{dt} \propto (c_s - c) \quad (7-4)$$

(2) 水的单位体积表面积 因为我们用单位时间内气体含量的增加来表示溶解速率，在同样的不饱和程度下，显然是比表面积大的，浓度增加快，即 dc/dt 与单位体积表面积 (A/V) 成正比

$$\frac{dc}{dt} \propto \frac{A}{V} \quad (7-5)$$

将式(7-4)与式(7-5)合并，并写成等式为

$$\frac{dc}{dt} = K_g \frac{A}{V} (c_s - c) \quad (7-6)$$

式中， K_g 称气体迁移系数，与气体的性质、温度及扰动状况有关，单位为 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在这些条件固定时 K_g 就是常数。

(3) 扰动状况 增加液相内部扰动作用，把已溶有较多气体的靠近界面的水移向深部，把深部溶解气体较少的水移向界面，可加快溶解速度。增加气相内部的扰动作用，也能加快溶解速度。气、液两相内部扰动（不增加比表面时）在式(7-6)中的体现是 K_g 值增大。增加比表面积和 K_g 值，可以加快逼近饱和值。

7.2.2.2 气体溶解速率中的双膜理论 (Two-film theory of dissolution rate of gases)

气体溶解中的“双膜理论”认为：在气、液界面两侧，分别存在相对稳定的气膜和液膜；即使气相、液相呈湍流状态，这两层膜内仍保持层流状态（层流是指流体质点的运动迹线互相平行、有条不紊的流动，湍流是指流体质点的运动迹线极其紊乱，流向随时改变的一种流动）。无论如何扰动气体或液体，都不能将这两层膜消除，只能改变膜的厚度。气体主体内的分子溶入液体主体中的过程有4个步骤（见图 7-1）：

- ① 靠湍流从气体主体内部到达气膜；
- ② 靠扩散穿过气膜到达气-液界面，并溶于液膜；
- ③ 靠扩散穿过液膜；
- ④ 靠湍流离开液膜进入液相内部。

当气体分子在气相主体与液相主体中迁移时，靠的是湍流，运动速度快，混合均匀，可以认为在气相主体与液相主体中都不存在浓度梯度。而在气膜和液膜内只存在层流，气体分子只能靠扩散通过，易溶气体主要受气膜扩散限制，难溶气体主要受液膜扩散限制。

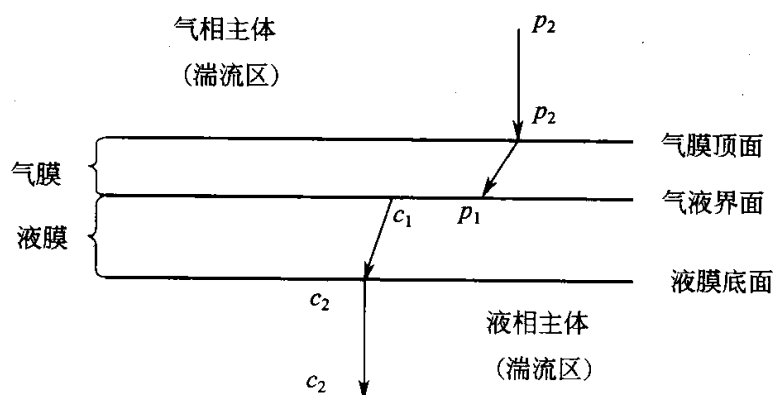


图 7-1 双膜理论的示意图

p 表示气体的分压； c 表示气体在水中的浓度

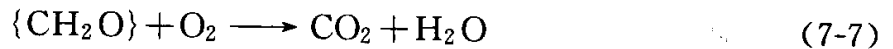
7.2.3 溶解氧 (Dissolved oxygen)

如果水中没有一定浓度的溶解氧，许多水生生物不能生存，当水中有机物降解时消耗溶解氧，许多鱼类死亡的原因并不是直接由于毒物，而是由于在污染物降解时溶解氧的减少而引起的。水质较好的情况下，溶解氧的浓度可达 $8.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上，而严重污染发臭水体的溶解氧往往在 $2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。

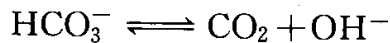
氧在干空气中的含量为 20.95%，天然水中的溶解氧主要来自空气中氧的溶解。藻类的光合作用也产生氧，但这并不是有效的来源，因为到了晚上藻类自身新陈代谢要消耗氧，当藻类死亡后，有机质的分解也要消耗氧。

水中溶解氧浓度取决于水温、空气氧的分压和水中含盐量等。根据亨利定律

计算得 25℃、1 大气压时溶解氧浓度为 $8.32\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如果以 CH_2O 代表简单生物有机质，它在水中的降解耗氧过程可以用下式表示：



根据上式计算可知，每升水只要有 7.8mg 有机质，便可消耗光 $8.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶解氧。当温度更高时，只需更少的有机质便可消耗光水中的溶解氧，因为那时溶解氧浓度也更低。当耗氧过程在水中进行时，如果没有有效的复氧机制，溶解氧会很快趋近于零。不像 CO_2 可以通过化学反应从水中的 HCO_3^- 那里得到补充：



氧的补充，除了光合作用外，只有来自于空气。复氧可通过增加水的流动，向水中鼓空气等加快进行。复氧速率与水的流动情况、空气气泡大小、温度等因素有关。要注意区别平衡时的溶解氧浓度与不平衡时的溶解氧浓度，前者是平衡时具有的饱和溶解氧浓度，后者不等于前者，它受到氧的溶解速率的限制。如果单纯靠分子扩散，复氧速率是很慢的。有人试验，在 20℃、1atm 时，在没有任何扰动的静止状况下，要使 30cm 深处的水中溶解氧从 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，需要 12 天。

温度对溶解氧的影响十分明显，随着温度升高，溶解氧从 0℃ 的 $14.74\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 35℃ 的 $7.03\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。常有这种情况：水温升高时，溶解氧下降，同时水温升高时，水生生物的呼吸速率加快，需氧量增加。

溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 可以作为水环境质量评价的一个较为简单的判断指标，在实际工作中该指标具有测试简单和检测速度快等优点。水环境影响评价标准中单项水质参数评价方法一般采用标准指数法。DO 的标准指数为：

$$S_{\text{DO},j} = \frac{|\text{DO}_f - \text{DO}_j|}{\text{DO}_f - \text{DO}_s}, \text{DO}_j \geq \text{DO}_s$$

$$S_{\text{DO},j} = 10 - 9 \frac{\text{DO}_j}{\text{DO}_s}, \text{DO}_j < \text{DO}_s$$

式中 $S_{\text{DO},j}$ ——DO 的标准指数；

DO_f ——某水温和气压条件下的饱和溶解氧浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在 4~33℃ 范围内，0.1MPa 的空气在水中的氧饱和溶解度可用 $468/(31.6+T)$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 近似计算，其中 T 为水体温度，℃；

DO_j ——溶解氧实测浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

DO_s ——溶解氧标准浓度限值， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

标准指数 >1 ，表明该水质参数超过了规定的水质标准，已经不能满足使用要求。该指数数值越高，相应水体的质量就越差。

一般来说，地下水的溶解氧较少，但也发现有些地区的地下水含 $8\sim 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶解氧，其原因可能是由于铁-钛氧化态矿的缘故造就了氧化性的地下水。

7.3 固体的沉淀与溶解 (Precipitation and dissolution of solids)

固体的沉淀与溶解在天然水化学和水污染控制化学中具有重要意义。例如，天然水中各种离子从矿物中溶出，废水处理中使污染物形成沉淀除去。在解决这些问题时，除了考虑沉淀与溶解平衡外，还要考虑反应速率，形成配合物的影响等因素。在本节中还要把碳酸钙的沉淀与溶解以及磷酸盐化学特别提出来讨论。

7.3.1 沉淀与溶解动力学 (Precipitation and dissolution kinetics)

与人从出生、长大到老一样，沉淀的形成要经过成核、晶体长大、成熟和老化等步骤。

成核作用 (nucleation) 指沉淀作用可在细微颗粒上发生，这些细微颗粒便称为核或晶种。如果不引入晶种，溶液可能需要饱和几十倍 (溶液中相关离子浓度的乘积为溶度积常数的几十倍) 才会发生沉淀。如核是沉淀成分的分子或离子对簇 (cluster)，称为均相成核作用 (homogeneous nucleation)；如核是外来颗粒，则称为非均相成核作用 (heterogeneous nucleation)。由于水中含有各种各样细微颗粒；因此大多数的成核作用为非均相成核作用。从不规则的溶液离子到形成有规则的固体微粒，需要消耗能量，因此需要过饱和。在相似表面上形成晶体所需要的自由能较少，因此当外来颗粒表面结构与沉淀本身相似时，容易形成沉淀。

晶体长大 (crystal growth) 指溶液中的相关离子在核上不断淀积长大的过程，这一过程的快慢决定了水处理的效率。晶体长大速率可由下式表示：

$$\frac{dc}{dt} = -kS (c - c^*)^n \quad (7-8)$$

式中 $\frac{dc}{dt}$ ——晶体长大速率；

k ——速率常数；

S ——固体表面积；

c ——溶液中相关离子的实际浓度；

c^* ——溶液中相关离子的饱和浓度；

n ——常数，如溶液中离子淀积到晶体表面的过程以扩散速率为决定因素时， $n=1$ 。

从上述公式中可看出，当固体表面积越大，实际浓度越高时，晶体长大速率越快。

成熟 (ripening) 和老化 (aging) 常常是同时进行的。

成熟指固体从小颗粒变成大颗粒的过程。由于小颗粒比大颗粒有较高的表面能，与小颗粒相平衡的溶液 (c_1) 要比与大颗粒相平衡的溶液浓度高 (c_2)， c_1 对于大颗粒来说是过饱和的，因此，大颗粒不断长大， c_2 对于小颗粒来说是未饱

和的，因此，小颗粒不断溶解。

老化指晶体结构随着时间发生变化的过程。开始形成的固体可能并不是最稳定的固体，经过一段时间后变为稳定状态的晶体，使溶液浓度进一步降低，因为稳定状态的晶体一般具有更低的溶解度。

溶解过程主要受溶解的物种离开固体的扩散速率所控制，因此溶解速率可由下式表示：

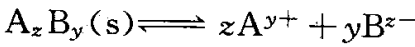
$$\frac{dc}{dt} = kS(c - c^*) \tag{7-9}$$

公式中的符号意义与晶体长大速率公式同。

7.3.2 沉淀与溶解的平衡计算 (Equilibrium calculation of precipitation and dissolution)

7.3.2.1 溶度积 (Solubility product)

对于一般的沉淀与溶解反应可用下式表示：



有

$$K_{sp} = \{A^{y+}\}^z \{B^{z-}\}^y \tag{7-10}$$

这里的 K_{sp} 称为溶度积常数 (solubility product constant)。

以浓度表达的溶度积常数 $^cK_{sp}$ 与 K_{sp} 有如下关系：

$$^cK_{sp} = [A^{y+}]^z [B^{z-}]^y = \frac{K_{sp}}{(\gamma_{A^{y+}})^z (\gamma_{B^{z-}})^y}$$

式中， $\gamma_{A^{y+}}$ 、 $\gamma_{B^{z-}}$ 分别为 A 离子和 B 离子的活度系数。

水化学中常用的溶度积常数见表 7-3。

表 7-3 溶度积常数 (25℃)

固 体	pK _{sp}	固 体	pK _{sp}
Fe(OH) ₃ (无定形)	38	BaSO ₄	10
FePO ₄	17.9	Cu(OH) ₂	19.3
Fe ₃ (PO ₄) ₂	33	PbCl ₂	4.8
Fe(OH) ₂	14.5	Pb(OH) ₂	14.3
FeS	17.3	PbSO ₄	7.8
Fe ₂ S ₃	88	PbS	27.0
Al(OH) ₃ (无定形)	33	MgNH ₄ PO ₄	12.6
AlPO ₄	21.0	MgCO ₃	5.0
CaCO ₃ (方解石)	8.34	Mg(OH) ₂	10.7
CaCO ₃ (霏文石)	8.22	Mn(OH) ₂	12.8
CaMg(CO ₃) ₂ (白云石)	16.7	AgCl	10.0
CaF ₂	10.3	Ag ₂ CrO ₄	11.6
Ca(OH) ₂	5.3	Ag ₂ SO ₄	4.8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	26.0	Zn(OH) ₂	17.2
CaSO ₄	4.59	ZnS	21.5
SiO ₂ (无定形)	2.7	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	55.9

不是 25°C 时的溶度积常数可通过 Van't Hoff 公式计算得到。值得指出的是，温度既能影响平衡状态，又能影响反应速率。一般温度升高，溶解度增大，但也有一些例外，例如在水化学中常见的 CaCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaSO_4 和 FePO_4 等的溶解度是随温度升高而降低的。

7.3.2.2 条件溶度积 (Conditional solubility product)

在很多实际情况中，分析测到的是各种存在形式的总浓度，而不单是游离离子的浓度，以总浓度表达的溶度积称为条件溶度积，对于固体形式为 MA 的条件溶度积的表达式如下：

$$P_s = c_{T,M} c_{T,A} \quad (7-11)$$

式中 P_s ——条件溶度积；

$c_{T,M}$ ——含 M 所有物种的总浓度；

$c_{T,A}$ ——含 A 所有物种的总浓度。

由于

$$[\text{M}^+] = \alpha_M c_{T,M}$$

$$[\text{A}^-] = \alpha_A c_{T,A}$$

α_M 为 M^+ 占 $c_{T,M}$ 的比例系数； α_A 为 A^- 占 $c_{T,A}$ 的比例系数。

故 $K_{sp} = [\text{M}^+][\text{A}^-] = (\alpha_M c_{T,M})(\alpha_A c_{T,A}) = \alpha_M \alpha_A P_s$

即

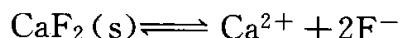
$$P_s = \frac{K_{sp}}{\alpha_M \alpha_A}$$

α_M 和 α_A 随 pH 值等条件变化而变化，因此条件溶度积即在一定条件下的溶度积，在实际应用中有它的方便之处。

7.3.2.3 溶解度的计算 (Solubility calculation)

例 7-1 求 CaF_2 在 25°C 水中的溶解度，忽略离子强度的影响。

解：



1mol 的 CaF_2 在溶解后生成 1mol 的 Ca^{2+} 和 2mol 的 F^- ，故 CaF_2 的溶解度

$$S = [\text{Ca}^{2+}] \quad \text{或} \quad S = \frac{[\text{F}^-]}{2}$$

由溶度积公式

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

即

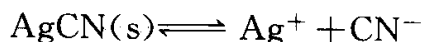
$$K_{sp} = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 10^{-10.3}$$

得

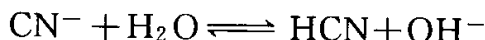
$$S = 2.32 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 18.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 7-2 求 AgCN 在 25°C 水中的溶解度。忽略离子强度的影响，并假定 HCN 的挥发以及 Ag^+ 形成配合物的影响可忽略不计。

解：



CN⁻要进一步水解



未知数有 S, [Ag⁺], [CN⁻], [HCN], [H⁺] 和 [OH⁻], 需写出 6 个方程式:

$$\textcircled{1} K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 10^{-13.8}$$

$$\textcircled{2} K_{\text{b}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = 10^{-4.7}$$

$$\textcircled{3} S = [\text{Ag}^+] = c_{\text{T,Ag}}$$

$$\textcircled{4} S = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = c_{\text{T,CN}}$$

$$\textcircled{5} K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

加上电荷平衡式

$$\textcircled{6} [\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$$

由④

$$[\text{CN}^-] = \alpha_1 c_{\text{T,CN}} = \alpha_1 S$$

代入①

$$K_{\text{sp}} = S \cdot \alpha_1 S = \alpha_1 S^2$$

故

$$S = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_1} \right)^{1/2}$$

代入⑥

$$[\text{H}^+] + S = \alpha_1 S + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

即

$$[\text{H}^+] + \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_1} \right)^{1/2} - \alpha_1 \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_1} \right)^{1/2} - \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} = 0$$

只要求得满足上式的 pH 值, 便可解得其他未知数。从上式看, 因 $\alpha_1 < 1$, 故

$$\left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_1} \right)^{1/2} > \alpha_1 \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_1} \right)^{1/2}$$

因此要求

$$\frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} > [\text{H}^+]$$

初步得出 $\text{pH} > 7$ 。

让我们耐心地试探。当 $\text{pH} = 7$ 时, 从 α 值表中查得 $\alpha_1 = 0.0099$, 连同 $K_{\text{sp}} = 10^{-13.8}$ 代入上式, 令上式左边为 L , 得 $L = 1.27 \times 10^{-6}$; 再试 $\text{pH} = 8$, $\alpha_1 = 0.0477$, 求得 $L = -4.41 \times 10^{-7}$, 因此 pH 值必定介于 7~8 之间, 其值可大致从图 7-2(a) 中求得。

从图中可得知, 当 $L = 0$ 时, $\text{pH} = 7.8$ 。

如需要更精确的值可进一步试:

当 $\text{pH} = 7.7$ 时, $\alpha_1 = 0.0245$, 计算得 $L = 3.03 \times 10^{-7}$;

当 $\text{pH} = 7.8$ 时, $\alpha_1 = 0.0306$, 计算得 $L = 0.82 \times 10^{-7}$;

当 $\text{pH} = 7.9$ 时, $\alpha_1 = 0.0391$, 计算得 $L = -1.7 \times 10^{-7}$ 。

再作图 7-2(b)。从图中可得, 当 $L = 0$ 时, $\text{pH} = 7.83$ 。从而由

$$S = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_1} \right)^{1/2}$$

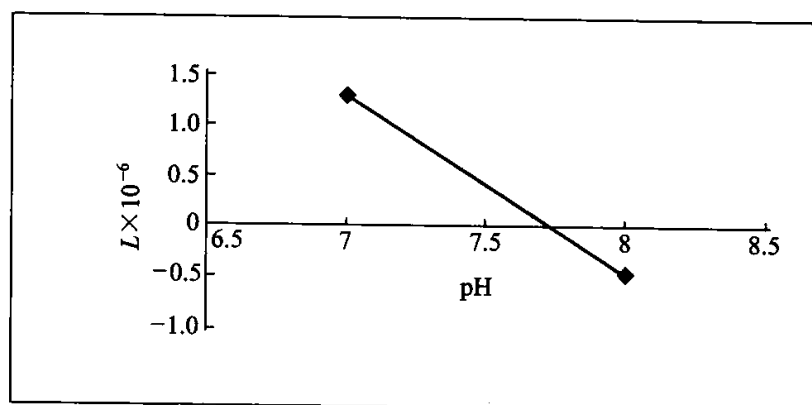
解得

$$S = 6.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

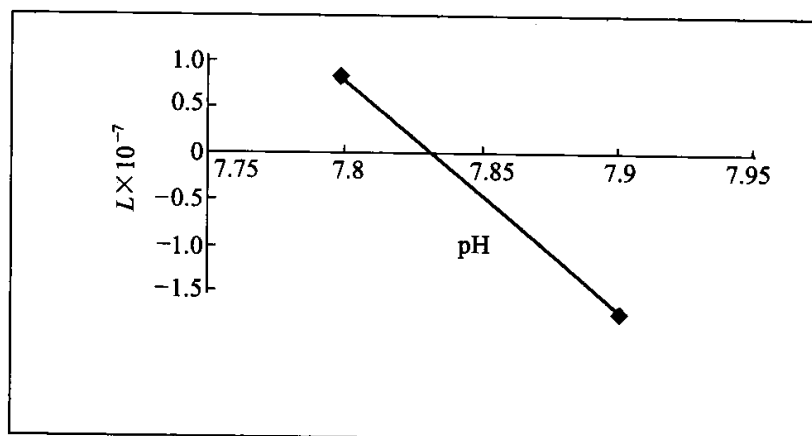
如果不考虑 CN^- 的水解

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] = (K_{\text{sp}})^{1/2} = 10^{-6.9} = 1.3 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

因此由于 CN^- 的水解，使 AgCN 的溶解度增加到不考虑水解的 5 倍。



(a)



(b)

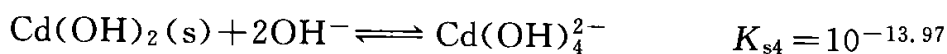
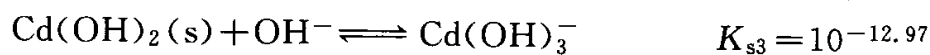
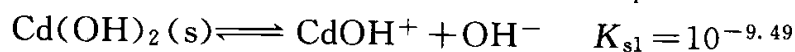
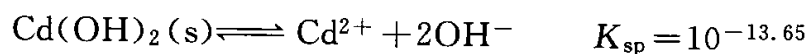
图 7-2 求 L

7.3.2.4 配合作用对溶解度的影响 (The effect of complexation on solubility)

由于配合作用的影响常使固体的溶解度增加。

例 7-3 如考虑 Cd^{2+} 与羟基配位体形成配合物的影响，求当 $\text{pH}=9$ 时， $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的溶解度。假定 25°C ，不考虑离子强度的影响。

解：在手册上查得



当 $\text{pH}=9$ 时

$$\begin{aligned}
S = c_{T,Cd} &= [Cd^{2+}] + [CdOH^+] + [Cd(OH)_2^0] + [Cd(OH)_3^-] + [Cd(OH)_4^{2-}] \\
&= 10^{-3.65} + 10^{-4.49} + 10^{-9.42} + 10^{-17.97} + 10^{-23.97} \\
&= 2.56 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})
\end{aligned}$$

而不考虑羟基配合物的影响

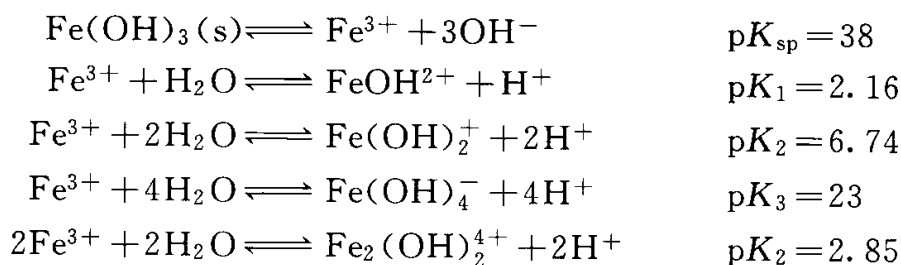
$$S = [Cd^{2+}] = 10^{-3.65} = 2.24 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

因此考虑羟基配合物的影响, $Cd(OH)_2$ 的溶解度增加了

$$\frac{(2.56 - 2.24) \times 10^{-4}}{2.24 \times 10^{-4}} \times 100\% = 14\%$$

如果水中 Cl^- 浓度较高, 还应考虑形成 $CdCl^+$, $CdCl_2^0$, $CdCl_3^-$ 和 $CdCl_4^{2-}$ 等配合物的影响。海水中 $[Cl^-]$ 高达 $20g \cdot L^{-1}$ ($0.56mol \cdot L^{-1}$), 这时, $Cd(OH)_2$ 的溶解度可增加 100 多倍。

图 7-3 是 $Fe(OH)_3$ 在水中溶解形成的羟基配合物 $FeOH^{2+}$ 、 $Fe(OH)_2^+$ 、 $Fe(OH)_4^-$ 、 $Fe_2(OH)_2^{4+}$ 等物种以及游离 Fe^{3+} 的 $pc \sim pH$ 图。该图各直线可根据以下平衡画出:



经运算, 可得各溶解物种浓度的负对数随 pH 的变化曲线方程如下:

- ① $p[FeOH^{2+}] = -1.84 + 2pH$
- ② $p[Fe(OH)_2^+] = 2.74 + pH$
- ③ $p[Fe(OH)_4^-] = 19 - pH$
- ④ $p[Fe_2(OH)_2^{4+}] = -5.2 + 4pH$
- ⑤ $p[Fe^{3+}] = -4 + 3pH$

由于各线所表示的浓度是与 $Fe(OH)_3(s)$ 相平衡时的浓度, 因此在各线上方的部分是各物种过饱和的浓度区域, 据此可勾勒出 $Fe(OH)_3$ 的沉淀区域, 如图 7-3 中阴影线所示。

从图中可以看出, 在通常 pH 值条件下的优势溶解物种是 $Fe(OH)_2^+$; 当 $pH > 9$ 时, $Fe(OH)_4^-$ 占优势; Fe^{3+} 只有当 $pH < 2$ 时才占优势。还可看出, 在通常 pH 值条件下溶解的含三价铁物种的浓度很低 ($< 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$), 反过来说明了在通常 pH 值条件下最主要的含三价铁物种是 $Fe(OH)_3(s)$ 。

图 7-4 是 $Al(OH)_3(s)$ 及其溶解物种处于平衡时的 $pc \sim pH$ 图。图 7-4(a) 是新鲜沉淀的 $Al(OH)_3$ 情况。

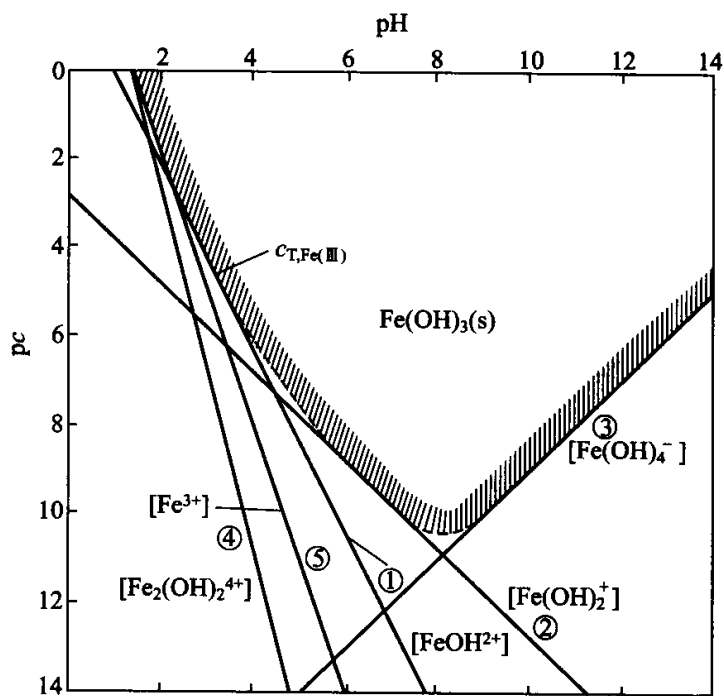


图 7-3 Fe^{3+} 、羟基合铁(Ⅲ)配合物在与新鲜沉淀的 $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ 处于多相平衡时的 $pc \sim pH$ 图 (25℃)

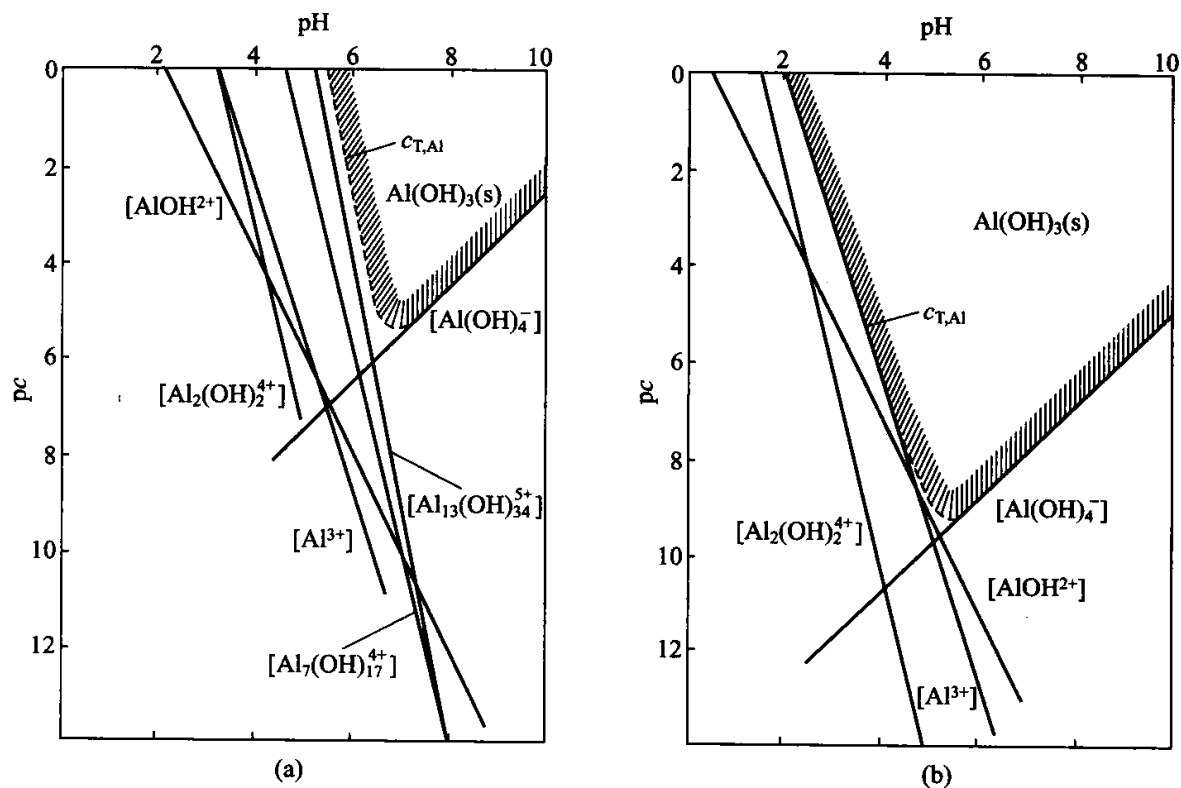


图 7-4 $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ 与三价铝的羟基配合物处于平衡时的 $pc \sim pH$ 图 (25℃)
(a) 新鲜沉淀的 Al(OH)_3 ; (b) 老化的 Al(OH)_3 , 即水铝氧

从图中可看出,新鲜沉淀的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 具有较大的形成多核配合物的倾向,老化后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的晶体结构发生变化,成为溶解度更小的水铝氧 (gibbsite),而这时大部分多核配合物已消失,说明多核配合物多为中间产物。从图 (a) 中还可看出,当 pH 值在 6.5 左右时新鲜沉淀的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有最小的溶解度,也就是说,在水处理中控制 pH 值在该范围内,投加一定量的铝盐,可得到最多的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀量。当然,在制备羟基铝 (铁) 絮凝剂时也需要较为严格地控制碱和盐等物质的量。

7.3.3 碳酸钙的溶解度与水质稳定性 (Calcium carbonate solubility and water stability)

研究碳酸钙的沉淀与溶解对于解释自然现象、水处理和给排水的水质控制等具有意义。

7.3.3.1 碳酸钙的溶解度 (Calcium carbonate solubility)

纯碳酸钙有两种不同的晶体形式。一种为三角晶形的方解石 (calcite), $K_{\text{sp}} = 10^{-8.34}$ (25°C); 另一种为斜方晶形的霏文石 (aragonite), $K_{\text{sp}} = 10^{-8.22}$ (25°C)。 Mg^{2+} 含量较高时,会形成溶解度较大的所谓碳酸钙镁固体 (magnesium calcium carbonate),在厌氧污泥消化池上清液中或 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$ 之比为 0.9 的海水中会出现这种情况。

下面分三种情况分别讨论碳酸钙在水中的溶解度。

(1) 封闭体系 例如,沉积物中的 CaCO_3 溶解到分层湖泊的底层水中。

例 7-4 求封闭体系中 CaCO_3 在 25°C 蒸馏水中的溶解度 (S) 以及 pH 值、碱度 (Alk) 和硬度 (H)。忽略离子强度和配位作用的影响。

解: 写出电荷平衡式

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

将各项以相应的关系代入

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \alpha_1 c_{\text{T},\text{CO}_3} + 2\alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3}$$

即

$$2S + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \alpha_1 S + 2\alpha_2 S$$

由于

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \\ &= S \cdot \alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3} \\ &= \alpha_2 S^2 \end{aligned}$$

$$S = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} \right)^{1/2}$$

上式变为

$$2 \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} \right)^{1/2} + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \alpha_1 \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} \right)^{1/2} + 2\alpha_2 \left(\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} \right)^{1/2}$$

利用试探法，解得

$$\text{pH}=9.95$$

$$S=[\text{Ca}^{2+}]=1.27 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Alk}=[\text{HCO}_3^-]+2[\text{CO}_3^{2-}]+[\text{OH}^-]=2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$H=[\text{Ca}^{2+}]=1.27 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 开放体系 例如，当地下水流过微生物活动频繁的土壤后，水中含有较高的 CO_2 浓度，可使 CaCO_3 溶解，当这样的水以泉水流出地面后， CaCO_3 又可沉淀析出，形成石灰华 (travertine)。

例 7-5 求开放体系 ($p_{\text{CO}_2}=10^{-3.5} \text{ atm}$) 中 CaCO_3 在 25°C 蒸馏水的溶解度以及 pH 值、Alk 和 H 。

解：与上例不同的是 $c_{\text{T},\text{CO}_3} \neq S$ ，因为

$$c_{\text{T},\text{CO}_3}=[\text{H}_2\text{CO}_3^*]+[\text{HCO}_3^-]+[\text{CO}_3^{2-}]$$

而 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 在开放体系中受大气中 p_{CO_2} 的控制，根据亨利定律有

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]=K_{\text{H}}p_{\text{CO}_2}=10^{-1.5}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \times 10^{-3.5} \text{ atm}=10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]=\alpha_0 c_{\text{T},\text{CO}_3}$$

则

$$c_{\text{T},\text{CO}_3}=10^{-5}/\alpha_0$$

$$S=[\text{Ca}^{2+}]=\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CO}_3^{2-}]}=\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3}}=\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2 (10^{-5}/\alpha_0)}=\frac{\alpha_0 K_{\text{sp}}}{10^{-5} \alpha_2}$$

将 S 代入电荷平衡式解得

$$\text{pH}=8.3$$

$$S=5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Alk}=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$H=5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

比较封闭体系和开放体系两种不同的情况，可以看出，由于开放体系暴露于空气中，受大气的 p_{CO_2} 影响，使 pH 值降低， CaCO_3 溶解度增大使碱度和硬度也相应增高。土壤水中 p_{CO_2} 可达 10^{-2} atm ，pH 值可下降至 7.3， CaCO_3 的溶解度更大，相应的碱度和硬度也更高。

(3) 开放体系加入强酸或强碱 例如，在地下水回灌时，当污水流过土壤时，由于硝化作用，当氨氮被氧化时产生 H^+ ，促使土壤中有更多的 CaCO_3 溶解出来。

例 7-6 在例 7-5 中加入 H_2SO_4 ，使溶液中 H_2SO_4 浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求 CaCO_3 的溶解度以及 pH 值、Alk 和 H 。

解：这时电荷平衡式变为

$$2[\text{Ca}^{2+}]+[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]+[\text{HCO}_3^-]+2[\text{CO}_3^{2-}]+2[\text{SO}_4^{2-}]$$

将 $S = \frac{\alpha_0 K_{sp}}{10^{-5} \alpha_2}$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ 代入上式后可解得

$$\text{pH} = 8.0$$

$$S = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Alk} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$H = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

可以用类似的方法计算水处理中加入化学药剂后水中 pH 值, 碱度、硬度以及 CaCO_3 的饱和程度等问题。

7.3.3.2 Langelier 指数 (Langelier index)

Langelier 指数又称饱和指数 (saturation index), 可用来判别水是否处于与 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 平衡状态。它的定义为

$$\text{L. I.} = \text{pH}_a - \text{pH}_s \quad (7-12)$$

式中 pH_a ——水的实际 pH 值;

pH_s ——假设水处于与 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 平衡时的 pH 值

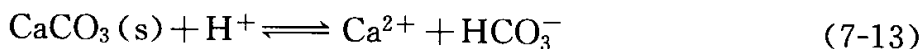
利用 L. I. 的判别原则如下:

当 $\text{L. I.} < 0$, 表示水处于未饱和的状态, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 倾向于溶解;

当 $\text{L. I.} = 0$, 表示水处于与 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 平衡的状态;

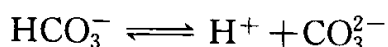
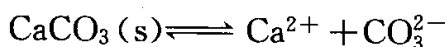
当 $\text{L. I.} > 0$, 表示水处于过饱和的状态, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 倾向于沉淀。

如果知道 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度, 便可求得 pH 值, 水中 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的溶解与沉淀平衡可由如下方程式表达:



$$K = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{HCO}_3^-\}}{\{\text{H}^+\}}$$

式(7-12) 可由以下两式相减得到:



故

$$K = \frac{K_{sp}}{K_{a,2}} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{HCO}_3^-\}}{\{\text{H}^+\}}$$

即

$$\{\text{H}^+\} = \frac{K_{a,2}}{K_{sp}} \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{HCO}_3^-\}$$

两边取负对数得

$$\text{pH}_s = \text{p}K_{a,2} - \text{p}K_{sp} + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-] - \lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} - \lg \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (7-14)$$

式(7-14) 即为 pH_s 的计算公式。

例 7-7 一种经软化/再碳酸化 (softening/recarbonation) 处理的水, 已知 $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.7$, 温度 $T = 10^\circ\text{C}$, 离子强度 $\mu = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问水是否处于与 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 平衡?

解：根据 Van't Hoff 公式，求得 10°C 时， $\text{p}K_{\text{sp}}=8.15$ ， $\text{p}K_{\text{a},2}=10.49$ ；由图 3-5 查得，当 $\mu=5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}=0.75$ ， $\gamma_{\text{HCO}_3^-}=0.93$ 。

将有关数据代入公式(7-14)得

$$\text{pH}_s=10.49-8.15+3+2.7+0.04+0.01=8.09$$

于是

$$\text{L. I.}=\text{pH}_a-\text{pH}_s=8.7-8.09=0.61>0$$

因此该水处于过饱和状态，倾向于有 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 沉淀析出。

解这样的题也可通过计算 ΔG 值加以判断，但用 L. I. 要简便不少。实际上两者是一致的，因为

$$\Delta G=RT\ln \frac{Q}{K}$$

$$Q=\frac{\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{HCO}_3^-\}}{\{\text{H}^+\}_a}$$

$$K=\frac{\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{HCO}_3^-\}}{\{\text{H}^+\}_s}$$

$$\frac{Q}{K}=\frac{\{\text{H}^+\}_s}{\{\text{H}^+\}_a}$$

$$\lg \frac{Q}{K}=\lg \{\text{H}^+\}_s-\lg \{\text{H}^+\}_a=\text{pH}_a-\text{pH}_s$$

因此当 $\text{pH}_a-\text{pH}_s=\text{L. I.}<0$ ，反应式(7-13)应能自发向右进行，就是说 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 倾向于溶解，水处于未饱和状态。反之，当 $\text{L. I.}>0$ ，即 $\Delta G>0$ ，正反应不能自发进行，而逆反应能自发进行，故 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 倾向于沉淀，水处于过饱和状态。

在给排水工程中，要考虑 CaCO_3 的饱和情况，过饱和易造成管道堵塞，不饱和则会使覆盖于管壁的 CaCO_3 保护层溶解，造成管道腐蚀，一般来说应控制 L. I. 稍正，有时根据具体情况，也使 L. I. 为零或稍负。L. I. 并不能给出有多少 CaCO_3 倾向于沉淀或溶解，而沉淀势可以。

7.3.3.3 沉淀势 (Precipitation potential)

在例 7-7 中， $\text{L. I.}>0$ ，表示过饱和， CaCO_3 倾向于沉淀出来，那么，到平衡时有多少 CaCO_3 沉淀出来，这一沉淀量便称为沉淀势。

计算沉淀势可以利用下面两个原则：

- ① 在沉淀或溶解前后总酸度 (TAc) 保持不变；
- ② 在沉淀或溶解前后总碱度 (TAlk) $-2[\text{Ca}^{2+}]$ = 常数。

因为

$$\text{TAc}=2[\text{H}_2\text{CO}_3^*]+[\text{HOC}_3^-]+[\text{H}^+]-[\text{OH}^-]$$

碳酸根 CO_3^{2-} 对总酸度没有贡献，故而在沉淀或溶解过程中虽然 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 增加或减少，但总酸度保持不变。

又因为

$$\text{TAlk} = [\text{HOC}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

在沉淀或溶解过程中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 将与 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 同步增加或减少，因为总碱度是以一价离子的浓度为单位，故而 TAlk 与 $2[\text{Ca}^{2+}]$ 之差保持不变。

例 7-8 求例 7-7 中的沉淀势。忽略离子强度的影响，并假定为封闭体系。

解：已知 $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{HOC}_3^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 8.7$ 。10℃ 时， $K_{a,1} = 10^{-6.46}$ ， $K_{a,2} = 10^{-10.49}$ ， $K_{sp} = 10^{-8.15}$ ， $K_w = 10^{-14.5}$ 。

根据上述数据可计算得

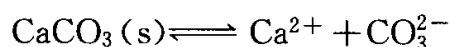
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3.2 \times 10^{-5}, [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

沉淀前有

$$\text{TAc} = 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HOC}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{TAlk} - 2[\text{Ca}^{2+}] &= 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HOC}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - 2[\text{Ca}^{2+}] \\ &= 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

沉淀后（平衡时）



$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3}}$$

$$\begin{aligned} \text{TAlk} - 2[\text{Ca}^{2+}] &= 2(\alpha_2 + \alpha_1) c_{\text{T},\text{CO}_3} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] - \frac{2K_{sp}}{\alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3}} \\ &= 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{TAc} = (2\alpha_0 + \alpha_1) c_{\text{T},\text{CO}_3} + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2)$$

解上述联立方程组，得平衡时 Ca^{2+} 浓度为

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{平}} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2 c_{\text{T},\text{CO}_3}} = 9.48 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故沉淀势为：

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{原}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{平}} &= (1 \times 10^{-3} - 9.48 \times 10^{-4}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.52 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.52 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{CaCO}_3 \text{ 相对分子质量}) \\ &= 5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

在解上述方程组时，可先由②得：

$$c_{\text{T},\text{CO}_3} = \frac{2.02 \times 10^{-3} - [\text{H}^+] + K_w/[\text{H}^+]}{2\alpha_0 + \alpha_1}$$

将它代入①，然后利用试探法，先后求出 pH， α_1 和 c_{T,CO_3} ，最终求得平衡时的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 。

如果沉淀势过大易发生管道堵塞，有人建议水质调整后的沉淀势以 4~

$10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为好,这时可使管道内壁形成一薄层 CaCO_3 沉淀,从而防止管道被腐蚀。图 7-5 是供水管道被 CaCO_3 堵塞的情景。

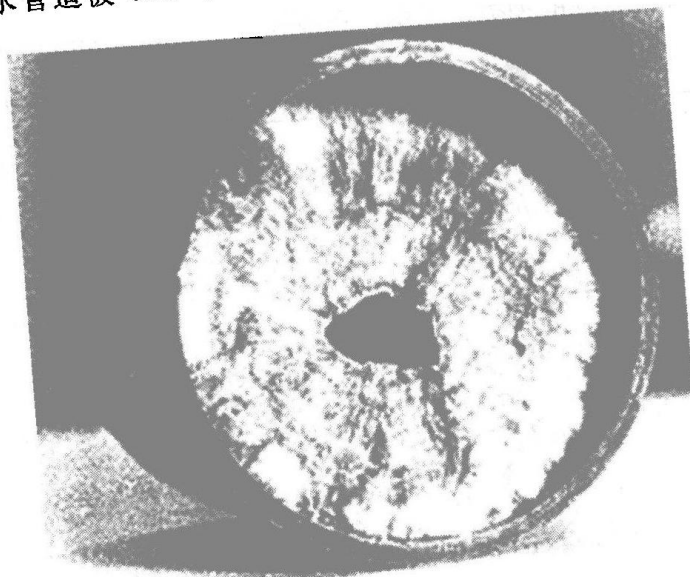


图 7-5 供水管道被 CaCO_3 堵塞的情景

注:引自: V L Snoeyink, D Jenkins. Water Chemistry. 1980.

杭州凤起路立交桥也发生过由于 CaCO_3 堵塞渗透软管而使水从路面渗出不止的问题。该立交桥横跨沪杭铁路和贴沙河,分上、下两层,上层为机动车公路,下层为非机动车和人行通道,见图 7-6。由于贴沙河水面高于桥下层低处路面,因此需要防止水从路面渗出。设计采用在路面下铺设渗透软管进行组织排水,使水在渗入路面前被截流,进入渗透软管的水流入竖井,用泵控制竖井水位,抽走的水进入雨水管道。

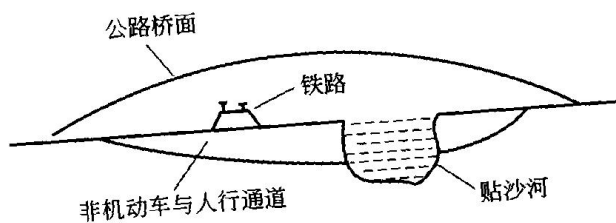


图 7-6 凤起路桥截面图

该桥建成于 1998 年 12 月,1999 年 1 月便开始出现路面渗水,断断续续修了 1 年没有得到根本解决,最后把原来的渗透软管挖出,换上新的设计方案,至 2000 年 8 月才从根本上解决了渗水问题。从挖出的渗透软管看,管内充满了大量白色碳酸钙固体(经分析确认为 CaCO_3),原来 CaCO_3 在管内沉淀析出堵塞了管孔。贴沙河作为杭州市的饮用水备用水源,水质较好,硬度也不高,分析形成 CaCO_3 沉淀的原因,可能是来自石粉、粉砂等建筑材料,在特定条件的作用下经过溶解和沉淀作用,导致了这一路面渗水问题。

7.3.4 磷酸盐化学 (Phosphate chemistry)

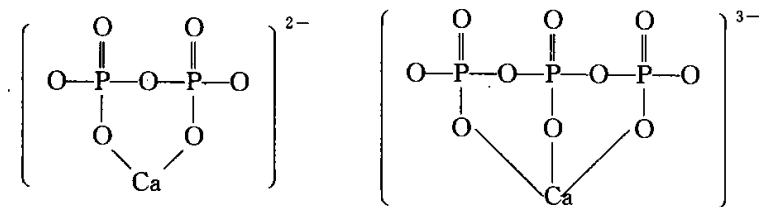
把磷酸盐化学专门提出来讨论,不但因为水中的磷酸盐涉及多相平衡,而且磷

酸盐作为水生生物和微生物的营养物质，对于天然水中的生命活动、水体富营养化以及水处理等方面具有重要的实际意义，聚磷酸盐还被广泛用做水的软化剂。表 7-4 列出了水中重要含磷化合物的种类、结构、重要代表物种和有关酸平衡常数。

表 7-4 水中重要含磷化合物种类、结构、代表物种和有关酸平衡常数

类 别	典型结构	重要物种	酸平衡常数(25℃)
正磷酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \mid \\ \text{O}^- \end{array}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}$ 配合物	$\text{p}K_{\text{a},1}=2.1$ $\text{p}K_{\text{a},2}=7.2$ $\text{p}K_{\text{a},3}=12.3$
聚磷酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \mid \qquad \mid \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$ 焦磷酸盐	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-, \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}, \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 配合物	$\text{p}K_{\text{a},1}=1.52$ $\text{p}K_{\text{a},2}=2.4$ $\text{p}K_{\text{a},3}=6.6$ $\text{p}K_{\text{a},4}=9.3$
	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \mid \qquad \mid \qquad \mid \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$ 三聚磷酸盐	$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}, \text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}, \text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}, \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}, \text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ 配合物	$\text{p}K_{\text{a},3}=2.3$ $\text{p}K_{\text{a},4}=6.5$ $\text{p}K_{\text{a},5}=9.2$
偏磷酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O}^- \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{P} \quad \diagdown \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}^- \quad \text{O} \quad \text{O}^- \quad \text{O} \end{array}$ 三偏磷酸盐	$\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}, \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{p}K_{\text{a},3}=2.1$
有机磷化合物	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \mid \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \mid \\ \text{O} \\ \mid \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 葡萄糖磷酸盐	磷脂,糖磷酸盐,核苷酸,磷酸酰胺,有机磷农药等	

聚磷酸盐可与钙、镁离子形成螯合物，起到软化水的作用：



三偏磷酸盐由于它的环状结构，其配合钙、镁离子的效果不如三聚磷酸盐好。三聚磷酸钠曾大量用做洗涤剂的助剂，可增强洗涤效果，但由于生活污水造

成对水体富营养化的威胁，现在在全世界都已提倡使用无磷洗涤剂，三聚磷酸钠遂多以 NTA 或沸石取代了。

7.3.4.1 磷酸钙沉淀

表 7-5 列出了各种难溶磷酸盐的溶度积常数和配位磷酸盐的配位平衡常数。

表 7-5 水中代表性磷酸盐的溶度积常数和配位平衡常数 (25℃)

物 种		反 应	pK_{sp}
多相 平衡	磷酸氢钙	$CaHPO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	+6.66
	磷酸二氢钙	$Ca(H_2PO_4)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HPO_4^{-}$	+1.14
	羟基磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^{-}$	+55.9
	β -磷酸三钙	$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	+24.0
	磷酸铁	$FePO_4(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + PO_4^{3-}$	+21.9
	磷酸铝	$AlPO_4(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + PO_4^{3-}$	+21.0
物 种		反 应	pK
配位 平衡	以正磷酸盐为配位体	$NaHPO_4^{-} \rightleftharpoons Na^{+} + HPO_4^{2-}$	+0.6
		$MgHPO_4^0 \rightleftharpoons Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	+2.5
		$CaHPO_4^0 \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	+2.2
		$MnHPO_4^0 \rightleftharpoons Mn^{2+} + HPO_4^{2-}$	+2.6
		$FeHPO_4^{+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + HPO_4^{2-}$	+9.75
		$CaH_2PO_4^{+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + H^{+}$	-5.6
	以焦磷酸盐为配位体	$CaP_2O_7^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + P_2O_7^{4-}$	+5.6
		$CaHP_2O_7^{-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + HP_2O_7^{3-}$	+2.0
		$Fe(HP_2O_7)_2^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2HP_2O_7^{3-}$	+22
	以三聚磷酸盐为配位体	$CaP_3O_{10}^{3-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + P_3O_{10}^{5-}$	+8.1

从表中可看到，羟基磷灰石的溶度积常数仅为 $10^{-55.9}$ ，如以化学平衡计算，一般天然水中的磷的含量微乎其微，也不会存在水体富营养化的问题了。但事实并非如此，说明羟基磷灰石并不控制正磷酸盐浓度。根据沉淀动力学，过饱和溶液经沉淀诱导期 (induction period) (引入外来品种，可大大缩短诱导期)，成核，先形成无定形沉淀，通过相变再形成热力学稳定的晶体，是一个缓慢的过程。研究认为，可能是比羟基磷灰石溶解度大的先期形成的稳定相 β -磷酸三钙控制着水中的磷酸盐浓度。

另一个控制水中磷酸盐浓度的因素是晶体增长速率 (前面已提及)：

$$\frac{dc}{dt} = -kS(c - c^*)^n$$

晶体增长速率越快，水中磷酸盐浓度降得越低。

晶体增长速率与固体表面积 S 和水中磷酸盐浓度 c 有关， S 越大， c 越大，则晶体增长速率越快，利用这一点，在通过磷酸钙沉淀去除水中磷酸盐的水处理工艺中，寻求反应器构型的最佳设计，可大大提高水处理的除磷效率。

图 7-7 显示四种不同构型的反应器的除磷效率的比较。从图中可看出，有固体回流的管式反应器的除磷效果最好，水力停留时间仅需 3h，磷酸盐的去除率即可达 90% 左右，图中虚线表示实际应用的范围。有固体回流的反应器较无固体回流的反应器的效果好，是因为回流中的固体提供了更大的表面积。管状推流式反应器较桶状完全搅拌均匀混合式反应器的效果好，是因为前者创造了局部区域的高浓度，有经验公式：

$$\frac{dc}{dt} = - \left(\frac{4.1}{c_{T,CO_3}} \right) c^{2.7}$$

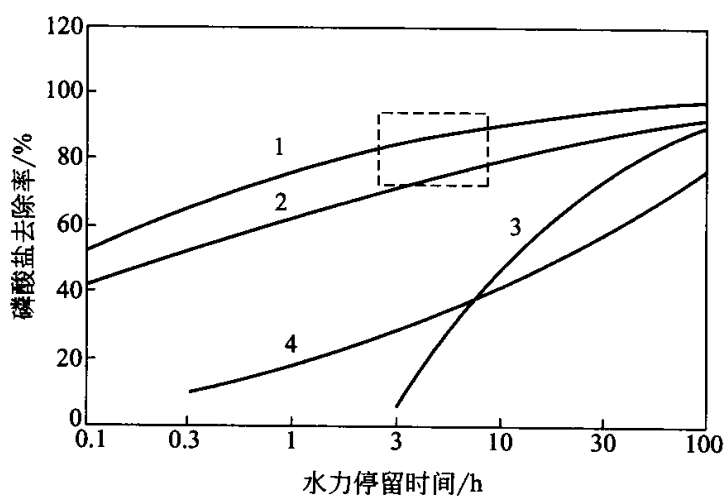


图 7-7 四种不同构型反应器的除磷酸盐效率的比较
 1—有固体回流的管式反应器；2—有固体回流的完全混合式反应器；
 3—无固体回流的管式反应器；4—无固体回流的完全混合式反应器

表明磷酸盐浓度的降低速率与浓度的 2.7 次方成正比。
 从这一例子也使我们看到理论知识应用得当将产生巨大的经济效益。

7.3.4.2 磷酸铵镁沉淀 (Magnesium ammonium phosphate precipitation)

磷酸铵镁又称鸟粪石 (struvite)，在水中有以下平衡：



当 pH 改变时，将同时影响 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的浓度，当 pH 值升高时， $[NH_4^+]$ 减小，而 $[PO_4^{3-}]$ 增大，因此产生了在何 pH 值时有最小的溶解度的问题。在此要用到条件溶度积了，条件溶度积随 pH 条件的改变而改变，只要找到某 pH 时有最小的条件溶度积，这时磷酸铵镁有最小的溶解度，磷酸铵镁的条件溶度积为

$$P_s = c_{T,Mg} c_{T,NH_3} c_{T,PO_4}$$

由于 $[Mg^{2+}] = \alpha_{Mg^{2+}} c_{T,Mg}$ ， $[NH_4^+] = \alpha_{NH_4^+} c_{T,NH_3}$ ， $[PO_4^{3-}] = \alpha_{PO_4^{3-}} c_{T,PO_4}$

故
$$P_s = \frac{[Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]}{\alpha_{Mg^{2+}} \alpha_{NH_4^+} \alpha_{PO_4^{3-}}} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Mg^{2+}} \alpha_{NH_4^+} \alpha_{PO_4^{3-}}}$$

以 pH 值为变量，以相应 α 值计算得到的 P_s 为应变量作图得如图 7-8 所示的曲线，从图中可知，当 pH 值约为 10.7 时有最小的 P_s 值。

在厌氧污泥消化池中会产生磷酸铵镁沉淀，它在消化液上清液输送管道中沉淀出来，特别是在弯管处或抽水泵的吸水管中沉淀出来，因为那里是减压区，水中 CO_2 逸出使 pH 值升高，因此有较多的磷酸铵镁沉淀出来，严重时会堵塞管道，如图 7-9 所示。该照片取自美国洛杉矶一家水处理厂，该厂为了解决管道和筛网被磷酸铵镁堵塞的问题，采取了利用二级处理后的出水进行稀释的办法，见图 7-10，出水与消化污泥的稀释比为 3 : 1。

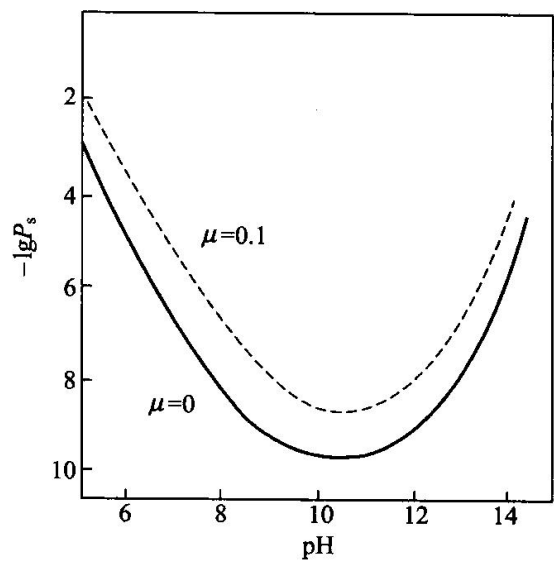


图 7-8 磷酸铵镁在不同 pH 值下的条件溶度积 P_s

从表 7-6 中可看到，生污泥被消化后， $c_{T,Mg}$ 没有变化，而 c_{T,NH_3} 和 c_{T,PO_4} 都在增高，特别是氨氮增高约 20 倍。消化污泥中大大

$$c_{T,Mg} c_{T,NH_3} c_{T,PO_4} = 5 \times 10^{-3} \times 10^{-1} \times 7 \times 10^{-2} = 3.5 \times 10^{-5}$$

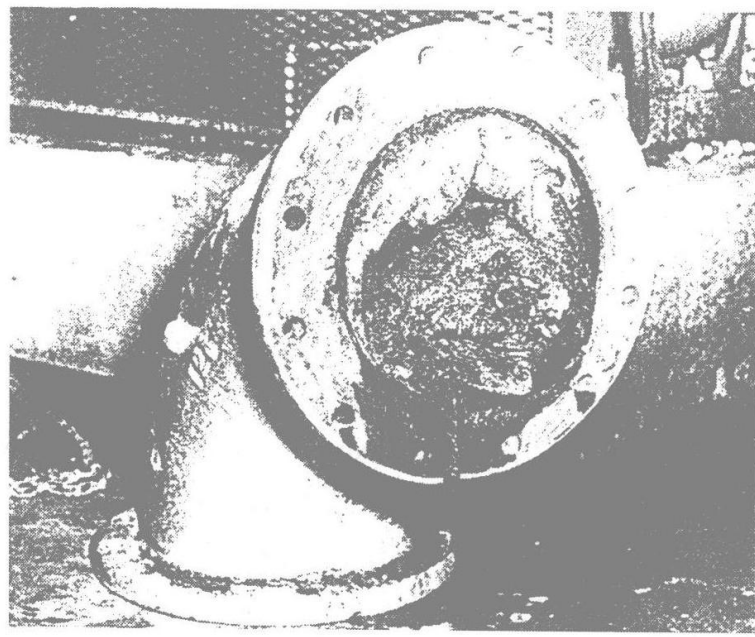


图 7-9 消化池管道被磷酸铵镁堵塞的情形

注：引自：V L Snoeyink, D Jenkins. Water Chemistry. 1980.

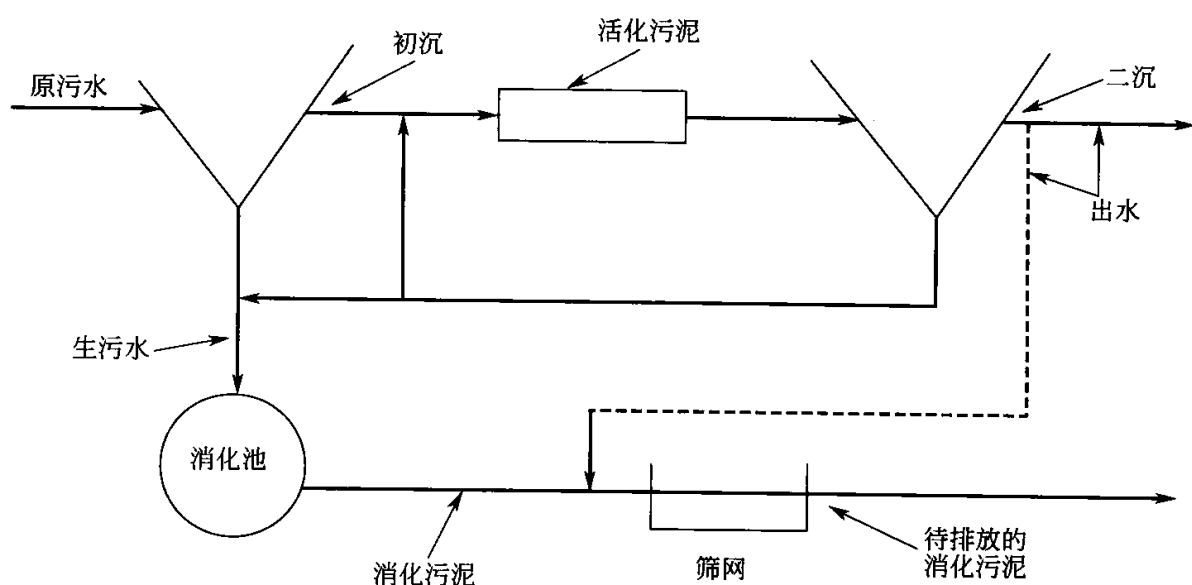


图 7-10 稀释法防止磷酸铵镁堵塞的流程图

超过 $\text{pH}=7.5$ 时的 P_s 值 (约 10^{-7})，因此产生了沉淀堵塞的问题，经稀释后的消化污泥中

$$c_{\text{T,Mg}} c_{\text{T,NH}_3} c_{\text{T,PO}_4} = 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-2} = 5 \times 10^{-7}$$

虽然仍略高于 $\text{pH}=7.5$ 时的 P_s ，但如果考虑离子强度的影响，实际已处于未饱和状态。

表 7-6 污泥在不同工段时的 $c_{\text{T,Mg}}$ 、 $c_{\text{T,NH}_3}$ 和 $c_{\text{T,PO}_4}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

种 类	生活污水	消化污泥	稀释后的消化污泥
$c_{\text{T,Mg}}$	5×10^{-3}	5×10^{-3}	约 1×10^{-3}
$c_{\text{T,NH}_3}$	5×10^{-3}	1×10^{-1}	约 2.5×10^{-2}
$c_{\text{T,PO}_4}$	4×10^{-2}	7×10^{-2}	约 2×10^{-2}
pH	5.5	7.5	7.5

在没有条件采用稀释法的沉淀污泥水处理厂，可试用采取保持消化池上清液中 CO_2 不逸出从而避免 pH 值升高的方法。如果也有困难或不解决问题的话，可采取投加抑制晶体形成的材料，如聚丙烯酰胺晶体抑制剂 (polyacrylamide crystal inhibitor)，但用这种方法解决结垢问题 (scaling problem) 不如降低离子积至溶度积以下安全，只有在不得已时才用。在解决结垢问题时热力学比动力学更可靠。

磷酸铵镁沉淀也作为化学沉淀法应用于去除废水中氨氮的处理。向含 NH_4^+ 废水中投加 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} ，使之和 NH_4^+ 生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶，通过重力沉淀，使磷酸铵镁从废水中分离。该法具有沉淀快速，常温反应，产物可作为长效复合肥料等优点。

纯净的磷酸铵镁是白色圆柱形晶体，其肥效超过大多数磷氮复合肥料，它所

含的镁是叶绿素的必需成分。研究发现，磷酸铵镁无吸湿性，在空气中很快干燥，沉淀过程中很少吸收有毒物质，基本不吸收重金属和有机物。

目前常用的处理氨氮废水方法有吹脱法和硝化-反硝化法等。但吹脱法容易在吹脱装置和进水管中产生碳酸钙结垢，造成堵塞。硝化-反硝化法是较为经济有效的方法，但该法的主要缺点是处理过程中对温度和工业废水中某些组分的干扰非常敏感，需要的反应器体积也比较大，而且反硝化把有价值的 NH_4^+ 转化成 N_2 逸入空气，造成浪费。磷酸铵镁化学沉淀法可以避免这些弊病，但由于成本稍高，还没有得到广泛的应用。

根据赵庆良和李湘中的研究报告，他们对香港新界两卫生填埋场垃圾渗滤液用磷酸铵镁化学沉淀法处理试验，取得良好的效果。当垃圾渗滤液中加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 并使 $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ 的比例为 1 : 1 : 1 时，在 $\text{pH}=8.5\sim 9.0$ 条件下，可使原垃圾渗滤液中氨氮由 $5618\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $65\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，去除效率高达 98% 以上。生成的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀可作为堆肥、花园土壤或干污泥的添加剂，或用做结构制品的阻燃剂。

7.4 固体表面吸持 (Sorption of solids)

水中存在不溶的悬浮颗粒 (particulates)，其总浓度称为总悬浮固体 (total suspended solids, TSS)，加上总溶解固体，称为总固体 (total solids, TS)。天然水中悬浮物的主要成分有：无机物（主要为矿物的风化产物，如高岭石、蒙脱石等）、有机物（包括大分子）和微生物。浓度通常在 $10\sim 20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间，而黄河水中的 TSS 可高达几千毫克 $\cdot \text{升}^{-1}$ 。水体中颗粒物与溶液之间存在大量的微观界面，它们的相互作用和各种反应就发生在界面上。水体颗粒物不仅是污染物流动迁移的载体，而且也是污染物发生各种化学反应及形态转化的宿主。由于颗粒物广阔的表面和大量的活性基团，能把水溶液中微量、痕量物质结合到颗粒物表面上，其中包括各种环境微污染物，如有毒化学品，也包括各种生命元素和营养物质。颗粒物成为这些微量物质的载体，在天然水体中随水流迁移输送较远距离后沉淀下来，或在水处理设施中通过絮凝、过滤等过程一起被分离除去。与此同时，微量物质在界面上可以发生各种化学反应，并且还可能得到催化促进，达到溶液中自由状态下难以发生的转化效应。

吸持 (sorption) 现象包括吸附 (adsorption)、分配 (partition) 或吸收作用 (absorption) 以及离子交换。吸持过程对许多自然过程和自然系统都起着很重要的作用，不仅影响化学物质在环境中的迁移，而且在有机污染物光解、水解、挥发以及生物降解等环境归趋过程中也是一个重要因素。

7.4.1 吸附作用 (Adsorption)

水中固体的许多特点和功效都与固体的表面吸附有关。固体表面具有多余的

表面能，这是由于表面的原子、离子和分子受周围的作用力不平衡所致。当表面积减小时表面能降低，通常这种表面积减小的过程是通过颗粒物的聚集或对溶质的吸附来完成的。对于不同的固体物质和不同的吸附对象可能有各种不同的吸附机制，但总的来说可分为物理吸附和化学吸附两大类。物理吸附是由固体表面与吸附物之间的分子间作用力引起的，化学吸附是由固体表面与吸附物之间的化学键、离子交换、氢键等作用引起的。实际上常常是这两类吸附同时发生，不易区别。

7.4.1.1 吸附量与吸附等温线 (Adsorption amount and adsorption isotherms)

表示吸附剂的吸附能力可用吸附量表示。吸附量的定义为：在一定条件下吸附达到平衡后，单位质量吸附剂所吸附的吸附物的量。数学公式如下：

$$G = \frac{X}{m} \quad (7-15)$$

式中 G ——吸附量；
 X ——总吸附量；
 m ——吸附剂质量。

吸附量可通过测定吸附物平衡浓度求得。在一定浓度下，将已知质量的固体吸附剂与已知体积和吸附物浓度的溶液混合在一起，搅拌至溶液浓度不再改变时为止。用化学或物理方法测定溶液浓度的变化后，可按下式求得吸附量：

$$G = \frac{V(c_0 - c_{eq})}{m} \quad (7-16)$$

式中 G ——吸附量；
 c_0 ——吸附物初始浓度；
 c_{eq} ——吸附物平衡浓度；
 V ——溶液体积；
 m ——吸附剂质量。

吸附量与吸附剂（固体微粒）的组成、性质、比表面、浓度有关，也与吸附物组成、形态、浓度有关，还与水体温度、pH、pε、含盐量以及共存的无机与有机物的情况有关。

吸附等温线是指：一定温度条件下，吸附量与吸附物平衡浓度的关系曲线，相应的数学方程式称为吸附等温式。在稀溶液中最常见的有以下两种类型。

弗罗因德利希吸附等温式 (Freundlich Equation)：

$$G = K c_{eq}^n \quad (7-17)$$

式中 G ——吸附量；
 c_{eq} ——吸附物平衡浓度；
 K 、 n ——均为常数， n 介于 0 与 1 之间。

对上式两边取对数，得

$$\lg G = \lg K + n \lg c_{eq} \quad (7-18)$$

以 $\lg G$ 对 $\lg c_{eq}$ 作图可得一直线。 $\lg K$ 为截距。 K 值为当 $c_{eq} = 1$ 时的吸附量，可大致表示吸附能力的强弱。 n 为斜率，表示吸附量随浓度增加的强度。

朗格缪尔吸附等温式 (Langmuir Equation):

$$G = \frac{G^\circ b c_{eq}}{1 + b c_{eq}} \quad (7-19)$$

式中 G ——吸附量；

G° ——饱和吸附量；

b ——常数， $1/b$ 为吸附量达到 $G^\circ/2$ 时溶液的平衡浓度；

c_{eq} ——吸附物平衡浓度。

将上式两边取倒数，得

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G^\circ} + \frac{1}{G^\circ b c_{eq}} \quad (7-20)$$

以 $1/G$ 对 $1/c_{eq}$ 作图可得一直线，从直线的截距可求得饱和吸附量 G° 。两种吸附等温线如图 7-11 所示。

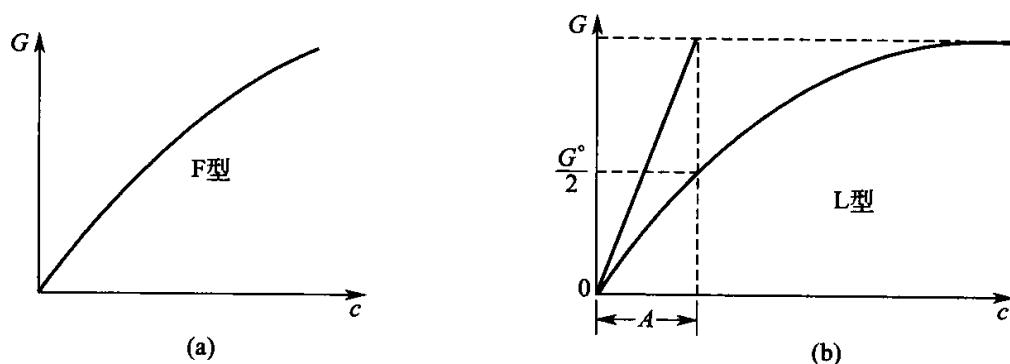


图 7-11 吸附等温线

(a) 费罗因德利希吸附等温线；(b) 朗格缪尔吸附等温线

7.4.1.2 吸附速率与吸附活化能 (Adsorption velocity and activated energy)

吸附速率和吸附活化能是与动力学有关的物理化学参数。吸附速率可以通过实验，测定 $c_0 - c_t$ 对时间的关系后求得。其中 c_0 为吸附物起始浓度， c_t 为 t 时的瞬间吸附物浓度， $c_0 - c_t$ 为经过 t 时刻转到吸附剂上的吸附物浓度。例如，实验测得此关系如图 7-12 所示。则从图上原点作各条曲线的切线，其斜率就是在相同的 c_0 下各对应温度的吸附速率。

吸附活化能可用下法求得，反应速率常数随温度变化的关系（阿伦尼乌斯公式）为：

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \quad (7-21)$$

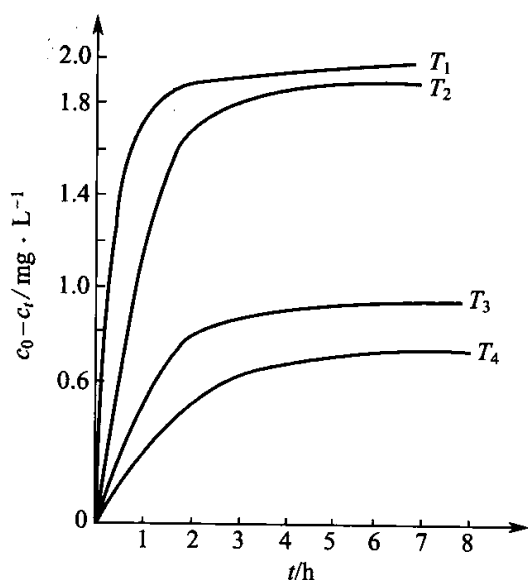


图 7-12 不同温度下某重金属离子 $c_0 - c_t$ 与时间的关系

式中 k ——反应速率常数；

E_a ——反应活化能；

T ——热力学温度；

R ——气体常数， $8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

$\lg A$ ——积分常数。

考虑到吸附过程初期的速度 v 往往可用下式表示：

$$v = kc \quad (c \text{ 为吸附物瞬时浓度})$$

该式对数形式为：

$$\lg v = \lg k + \lg c$$

将上式代入式(7-21)，得到

$$\lg v = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg Ac \quad (7-22)$$

因此，在相同吸附物浓度 c 下，求得不同温度的吸附速率后，根据式(7-22)，

从 $\lg v \sim 1/T$ 直线的斜率可算得吸附活化能。

从式(7-22)看出，在其他条件相同下活化能越大的吸附过程其速率也就越小；在不高的温度范围，吸附速率随温度升高增加比较明显，而在高的温度范围，吸附速率随温度升高增加相比较就不明显。

由于天然水的状况是在瞬息变化着的，而解吸速率又往往显著地慢于吸附速率。所以水中微粒的吸附过程从根本上讲，是不处在热力学平衡状态，因而决定吸附效率的主要因素大多不是吸附平衡时的吸附量，而是吸附速率。后者与吸附活化能有密切关系，因此了解吸附过程的速率与活化能是十分必要的。

7.4.1.3 吸附行为举例 (Examples of adsorption behavior)

下面我们通过 MnO_2 胶体对金属的吸附的具体例子展开进一步讨论。一些水合金属氧化物，如 Mn(IV) 和 Fe(III) 的氧化物，能有效地吸附水中各种物质。胶体 MnO_2 的吸附作用是一个很好的例子。天然水中 MnO_2 可以来自 Mn(II) 的氧化和 Mn(VII) 的还原。 Mn(II) 来自于还原气氛中底泥 Mn 的氧化物的还原， Mn(VI) 常为了改善水中的嗅觉和味觉而以高锰酸盐加入水中。新沉淀的 MnO_2 有很大的表面积，约每克几百平方米。水合 MnO_2 可以失去质子使表面带负电，也可以得到质子使表面带正电，见图 7-13。

无水 MnO_2 [见图 7-13(a)] 中，每个 Mn 原子与两个氧原子以胶体形式悬浮在水中，它与水分子结合形成水合 MnO_2 [图 7-13(b)]，从结合的水分子中失掉氢离子产生了带负电荷的胶体粒子 [图 7-13(c)]，水合 MnO_2 表面上氧原子得到 H^+ 而产生了带正电荷的胶体粒子 [图 7-13(d)]。对金属氧化物来说，前者(失去 H^+ 的过程)是主要的。

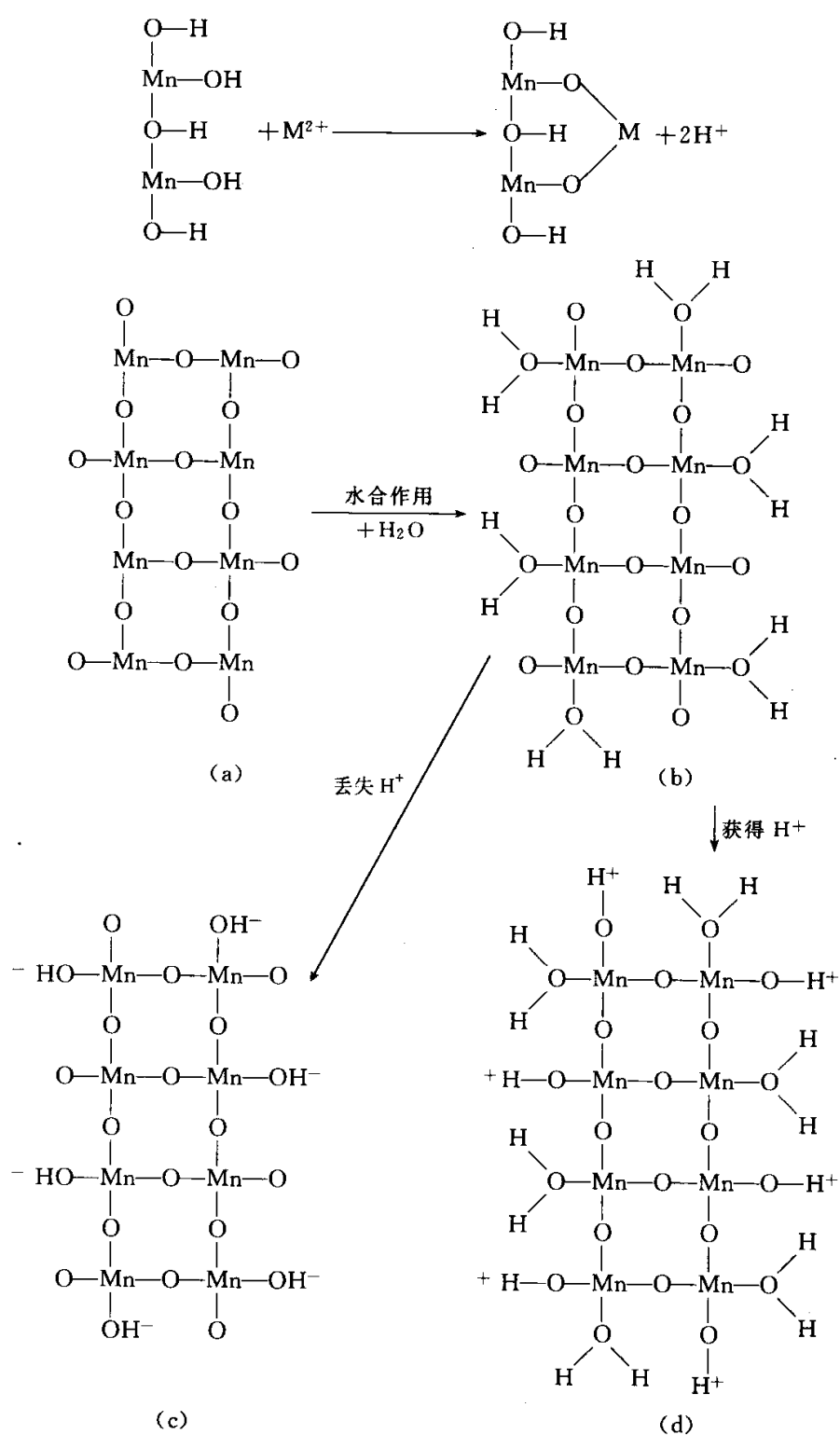
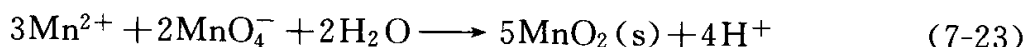


图 7-13 胶体粒子获得表面电荷的主要途径

当表面正电荷数与负电荷数相等即净电荷为零时，称为零电点 (zero point of charge, ZPC)。水合 MnO_2 的零电点 pH 值在 2.8~4.5，由于大部分天然水的 pH 值超过 4.5，因此水合 MnO_2 的胶体通常是带负电的。水合 MnO_2 吸附金属离子除了异性相吸的原因外，还可能发生如下类型的反应：

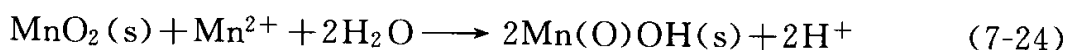
有人研究了新鲜生成的 MnO_2 胶体溶液对 Ag^+ 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Nd^{3+} 等离子的吸附作用。用如下反应制备 MnO_2



使成为 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnO}_2$ 胶体溶液，吸附过程延续 30min，用 EDTA 滴定滤液中金属离子含量。结果表明，吸附量与吸附物平衡浓度的关系相当好地符合朗格缪尔公式，即

$$G = \frac{G^\circ b c_{\text{eq}}}{1 + b c_{\text{eq}}} \quad \text{或} \quad \frac{1}{G} = \frac{1}{G^\circ} + \frac{1}{G^\circ b c_{\text{eq}}}$$

吸附容量可由饱和吸附量 G° 表示，对于二价金属 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ， G° 相当接近，为 $0.100 \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Mg^{2+}) 至 $0.180 \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ba^{2+})。但对于 Mn^{2+} 的 G° 要高得多，为 $0.284 \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这可能是由于下面的反应所致



人们对除草剂 2,4-D 被黏土颗粒物吸附的行为做了很多研究，其吸附行为符合 Freundlich 吸附等温式：

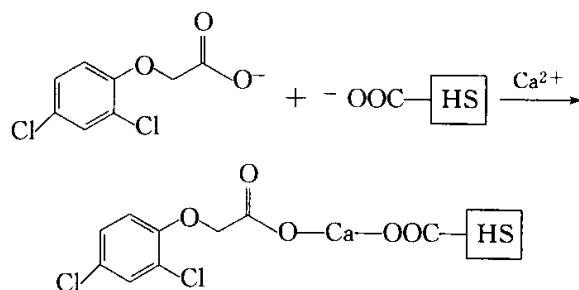
$$G = K c_{\text{eq}}^n$$

或

$$\lg G = \lg K + n \lg c_{\text{eq}}$$

棕色土在 5°C 时 $n=0.76$ ， $\lg K=0.815$ ； 25°C 时 $n=0.83$ ， $\lg K=0.716$ 。

2,4-D 与腐殖质 (humic substances, HS) 可通过离子桥键 (如 Ca^{2+}) 而相互作用。



7.4.1.4 活性炭处理污水 (Activated carbon used in wastewater treatment)

2005 年 11 月 13 日，中石油吉化双苯厂的爆炸事故导致了松花江水的苯和硝基苯污染。由于粉末状活性炭对水中硝基苯有较好去除效果，一千多吨的活性炭从全国运送至哈尔滨水处理厂，并向污染的江水直接投活性炭。

活性炭因具有较大表面积而有较强的吸附能力，1g 活性炭有 $400 \sim 2000 \text{m}^2$ 的表面积。常用的活性炭根据粒径可分为两种：颗粒状活性炭 (granular activated carbon, GAC) 和粉末状活性炭 (powdered activated carbon, PAC)。活性炭在饮用水处理方面应用广泛，作为吸附剂可以有效去除水中的许多有机物，尤其对疏水性化合物有较高的吸附能力，如消毒副产物三卤甲烷、多环芳烃和一些

农药等的去除效果都比较好。同时它对一些极性的物质也有一定的效果，但不能有效去除溶解度高的或无机盐类物质，如硝酸根离子。影响吸附的因素有活性炭的粒径、表面积、孔隙结构、环境 pH 值和温度以及吸附质本身的理化性质。

7.4.2 分配作用 (Partition)

在 20 世纪 70 年代 Chiou 等学者提出了疏水性有机污染物的分配理论，该理论认为有机化合物通过溶解作用分配到土壤（或沉积物）的有机质中。达到平衡后，有机物在土壤水中的浓度与土壤对该有机物的吸收量呈线性关系，即吸附等温线为线性。无论是实验室模拟或野外实测，以鳃呼吸的水生生物对 POPs 的吸收和富集都可以用分配理论来解释。

分配系数 (distribution coefficient, K_d) 表示污染物在水-固两相体系达平衡状态时，污染物在固相和水相中的浓度比值。可用下式表示

$$K_d = c_s / c_e$$

式中， c_s 和 c_e 分别为分配平衡时固相和水相中的污染物浓度。

分配系数反映了污染物在水相和颗粒物之间的迁移能力及其潜在生态危害，是描述污染物环境行为的重要物理化学特征参数。

有机碳分配系数 (organic carbon partition coefficient, K_{oc}) 通过用有机质含量 (organic carbon, OC) 对 K_d 进行归一化， $K_{oc} = K_d \times 100 / OC\%$ 。

辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 表示了化合物在有机相（正辛醇）和水相之间的分配倾向， K_{ow} 越低表示亲水性越强。 K_{ow} 常用来研究疏水性有机物的分配作用和生物富集。

疏水性有机物 (hydrophobic organic contaminants, HOCs) 是一类具有较大的 K_{ow} ，水溶性弱，脂溶性强的化合物。如多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)，多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 等。因为脂剪性强，HOCs 在生物脂类中易于富集，生物富集因子较高。研究表明沉积物颗粒大小、有机碳含量及其微观结构等都会影响 HOCs 的界面行为。有机碳含量高时分配机制起主要作用，反之，颗粒物的微观结构有较大影响。有机质的类型也影响 HOCs 的富集行为，例如，含煤屑和焦炭的粒级组分对高氯 PCBs 富集能力较强，而含无定形有机质的粒级组分对低氯 PCBs 富集能力较强。炭黑含量也是控制分配过程的主要因素之一。

7.4.3 生物富集 (Bio-accumulation)

生物富集 (bio-accumulation) 指生物在其整个代谢活动期间通过吸收、吸附、吞食等各种过程，从周围环境中蓄积某些元素或难分解化合物，以致随着生长发育，浓缩系数不断增大的现象。

生物放大 (bio-magnification) 指在生态系统中，由于高营养级生物以低营养级生物为食物，某元素或难分解化合物在生物机体中浓度随营养级的提高而逐

步增大的现象。

生物浓缩 (bio-concentration) 指生物机体或处于同一营养级上的许多生物种群, 从周围环境 (水、土壤、大气) 蓄积某种元素或难分解化合物, 使生物体内该物质的浓度超过环境中浓度的现象。

生物富集系数 K_{BAF} (bio-accumulation factor, BAF) 指某元素或难分解化合物在生物体内的浓度与该物质在环境介质中的浓度之比。在水体中, 又称为浓缩系数 K_{BCF} (bio-concentration factor, BCF)。这是因为疏水性化合物的生物积累主要是通过分配作用而进入水生生物体内的脂肪中, 与其在食物链中的营养层没有必然的联系。

生物浓缩系数可以是位到万位级, 甚至更高。一般, 降解性小、脂溶性高、水溶性低的物质, 生物浓缩系数高; 反之, 则低。如虹鳟鱼对 2,2'-四氯联苯和 4,4'-四氯联苯的浓缩系数为 12400, 而对四氯化碳的浓缩系数是 17.7。在生物特征方面的影响因素有生物种类、大小、性别、器官、生物发育阶段等。环境因素包括温度、盐度、水硬度、pH、氧含量和光照状况等。如翻车鱼对多氯联苯的浓缩系数在水温 5℃ 时为 6.0×10^3 , 而在 15℃ 时为 5.0×10^4 。一般, 重金属元素和许多氯化碳氢化合物, 稠环、杂环等有机化合物具有很高的生物浓缩系数。

从动力学角度来看, 水生生物对水中难降解物质的富集速率, 是生物对其吸收速率、消除速率及由生物机体质量增长引起的物质稀释速率的代数和。假定吸收、消除和稀释均符合一级反应动力学, 吸收速率 (R_a)、消除速率 (R_e) 及稀释速率 (R_g) 的表达式为

$$R_a = k_a c_w$$

$$R_e = -k_e c_f$$

$$R_g = -k_g c_f$$

式中, k_a 、 k_e 、 k_g 分别为水生生物吸收、消除、生长的速率常数, h^{-1} ; c_w 、 c_f 分别为水及生物体内的瞬时浓度。

水生生物富集速率微分方程为

$$\frac{dc_f}{dt} = k_a c_w - k_e c_f - k_g c_f$$

通常, 水体足够大, 水中的物质浓度 (c_w) 可视为恒定。又设 $t=0$ 时, $c_f(0)=0$ 。水生生物富集速率方程为

$$c_f = \frac{k_a c_w}{k_e + k_g} [1 - \exp(-k_e - k_g)t]$$

如果富集过程中生物质量增长不明显, 则 k_g 可忽略不计

$$c_f = \frac{k_a c_w}{k_e} [1 - \exp(-k_e)t]$$

从上式可看出,水生生物浓缩系数 (c_f/c_w) 随时间延续而增大,先期增大比后期迅速,当 $t \rightarrow \infty$ 时,生物浓缩系数为

$$BCF = \frac{c_f}{c_w} = \frac{k_a}{k_e + k_g}$$

$$BCF = \frac{c_f}{c_w} = \frac{k_a}{k_e}$$

说明在一定条件下生物浓缩系数有一定的阈值。此时,水生生物富集达到动态平衡。生物浓缩系数常指生物达到平衡时的 BCF 值,并可由实验得到。在控制条件实验中,可用平衡方法测定水生生物体内及水中的物质浓度,也可用动力学方法测定 k_a 、 k_e 、 k_g ,然后用上式计算得 BCF 值。

水生生物对水中物质的富集是一个复杂的过程。对于有较高脂溶性和较低水溶性的以被动扩散通过生物膜的难降解有机物质,这一过程的机理可解释为该类物质在水和生物脂肪组织两相间的分配作用。污染物正辛醇-水分配系数的对数 ($\lg K_{ow}$) 与其在水生生物体中浓缩系数的对数 ($\lg BCF$) 之间有良好的线性关系。其通式为

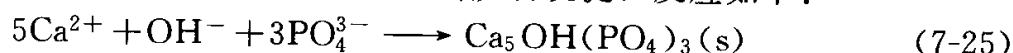
$$\lg BCF = a \lg K_{ow} + b$$

回归系数 a 、 b 与有机物质和水生生物的种类及水体条件有关。根据已建成的回归方程,代入 K_{ow} ,便可估算相应有机物的 BCF 值。

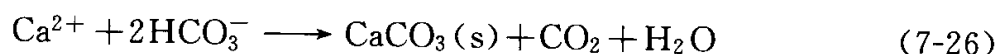
7.5 沉积物 (Sediments)

7.5.1 沉积物的形成 (Formation of sediments)

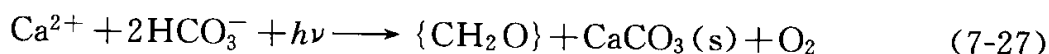
沉积物包括泥沙、有机物质、矿物质等,是经过一系列物理、化学和生物过程沉积于水底的。例如水对沿岸土壤的侵蚀和冲刷,使泥沙等物质沉积于水底,又如当富含磷酸盐的废水进入硬水时产生羟磷灰石沉淀,反应如下:



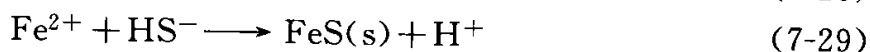
瑞士苏黎世湖的底泥中出现黑白相间的分层结构 (见图 7-14),可以解释如下:夏天由于强烈的光合作用,消耗较多 CO_2 ,使下述反应向右进行,产生白色的 CaCO_3 沉淀:



或写成:



另一方面,在底层水的还原气氛中,在细菌的作用下,有如下反应发生:



这一过程频繁地发生在冬天,因此出现了黑色 FeS 层与白色 CaCO_3 层相间的结构。

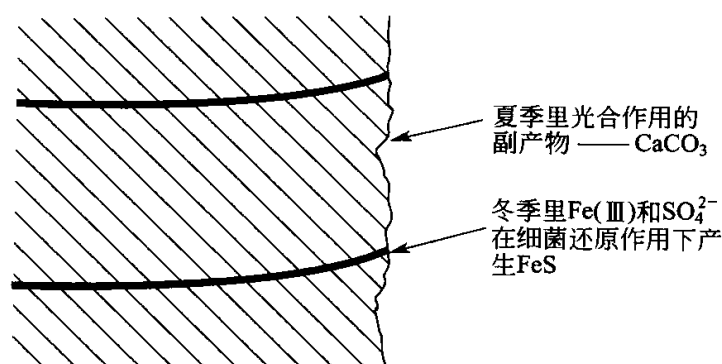


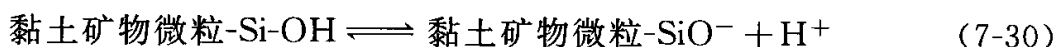
图 7-14 湖泊沉积物中 CaCO_3 和 FeS 交替排列的分层结构
(这是由苏黎世湖观察到的)

注：引自 S E Manahan, Environmental Chemistry, 2000.

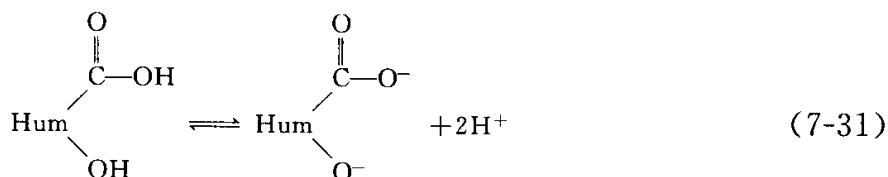
7.5.2 胶体微粒的聚沉 (Aggregation of colloidal particles)

天然水中大部分胶体微粒都带有负电荷，只有少数胶体微粒，如铁、铝水合氧化物等在水 pH 值偏酸性下带正电荷，而在水 pH 值偏碱性下带负电荷。

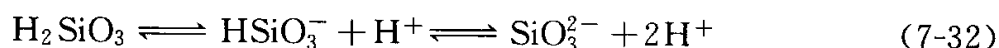
黏土矿物微粒的一部分负电荷，可以认为是由其表面上羟基离解以及硅氧基水解形成的硅羟基离解引起的。即：



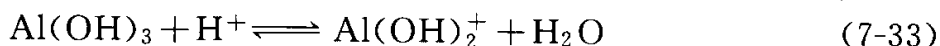
腐殖质微粒的负电荷，主要由下述过程引起的：



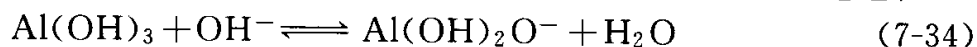
水合氧化硅微粒的负电荷由它表面上分子酸式离解产生，即：



至于水合氧化铁、水合氧化铝微粒，在水偏酸性条件下表面上进行下述过程：



离解出 OH^- ，自身便带上正电荷，而在水偏碱性条件下表面上进行下述过程：



离解出 H^+ ，自身就带上负电荷。

下面以黏土矿物为例，说明有关无机胶体微粒的聚沉问题。

黏土矿物微粒带有负电荷，被吸附的溶液中正离子，由于热运动，将扩散地分布在微粒界面的周围，如图 7-15 所示，图中界面 MN 是黏土矿物微粒表面的一部分，符号“+”表示被吸附的正离子反离子。实际上，微粒界面周围的溶液中有正离子也有负离子，只因微粒负电场作用，正离子过剩罢了。显然，与界面 MN 距离越远的液面，由于微粒电场力不断减弱，正离子过剩趋势也越小，直至为零。这样，由界面 MN 和同它距离为 d 正离子过剩刚刚为零的液面 CD，构成

了微粒扩散双电层。实验证明，与微粒界面紧靠的 MN 至 AB 液层，将随微粒一起运动，称为不流动液层，其厚度为 δ ，约与离子大小相近，包含着—部分过剩正离子。而离界面稍远的 AB 至 CD 液层，不跟微粒一起运动，称为流动液层，其厚度为 $d-\delta$ ，包含着其余的过剩正离子。曲线 NC 表示相对界面不同距离的液面电位，液面 CD 呈电中性，设其电位为零，并作为衡量其他液面电位的基准。界面 MN 电位为 ϵ ，称为胶体微粒总电位。不流动液层与流动液层交界液面 AB 的电位为 ζ ，称为胶体微粒的 ζ 电位（Zeta 电位）或电动电位。不流动液层中总有一部分与微粒电性相反的离子，所以， ζ 电位绝对值小于 ϵ 电位绝对值。由于同种胶体微粒具有同号 ζ 电位。因此，当它们彼此接近时能在静电力作用下分开，而成为无机胶体微粒可在长时间内不会凝聚的主要原因。

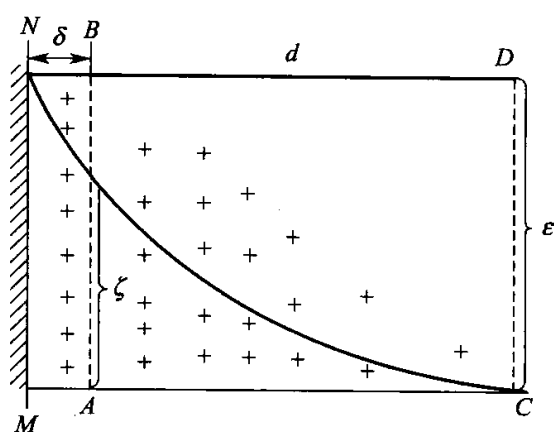


图 7-15 黏土矿物微粒双电层及其反离子扩散分布示意图

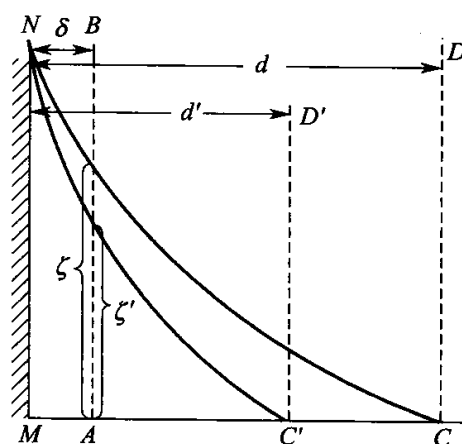


图 7-16 电解质对电位的影响

然而，胶体微粒 ζ 电位会随不流动液层过剩离子浓度而变化。如果黏土矿物微粒溶液加入电解质，其中正离子会被微粒吸附，进入不流动液层而使 ζ 电位绝对值降低，同时，不流动液层正离子过剩状况加剧，流动液层过剩正离子数目也就减少，引起流动液层变薄（图 7-16）。如果 ζ 电位降到不足以排斥胶体微粒相互碰撞时的分子间作用力，则微粒会聚集变大，而在重力作用下沉降。胶体微粒开始明显凝聚的 ζ 电位，称为临界电位。假如加入的电解质离子能被微粒大量吸附到不流动层内，那么有可能使 ζ 电位减为零甚至改变符号（图 7-17、图 7-18）。图 7-17 中 ζ 电位为零的情况，表明胶体微粒及其不流动液层的整体呈现电中性，而处于等电状态。对于图 7-18 中 ζ 电位变号的情况，如果其变号绝对值较大，又可阻止胶体微粒的凝聚。总之， ζ 电位大约在 $\pm 0.07V$ 时，胶体微粒在溶液中相当稳定，引入电解质到足够的浓度， ζ 电位变化到临界电位，大约是 $\pm 0.03V$ 时，胶体微粒就会开始明显凝聚，而且电解质中影响 ζ 电位的离子价数越高，所起的凝聚作用越强。

应当指出，影响天然水中无机胶体微粒凝聚的因素是复杂的，除电解质外，

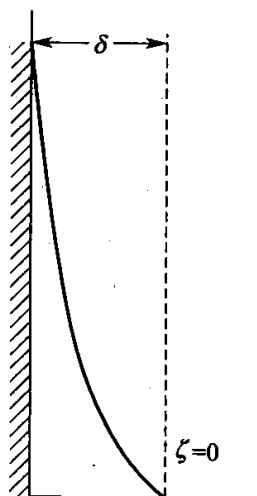


图 7-17 ζ 电位为零

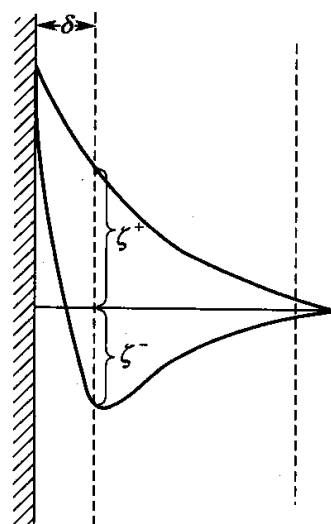


图 7-18 ζ 电位符号的改变

还有胶体微粒浓度，水的温度、pH 值及其流动状况，带相反电性的胶体微粒的相互作用，光的作用等因素。

胶体微粒受电解质的影响使双电层变薄的理论称为双电层压缩 (double layer compression) 理论。根据这一理论，可以解释为何在河流与海洋交界的河口地区有大量的泥沙沉积。

高分子电解质不管是天然的还是合成的都是很好的胶体絮凝剂，表 7-7 列出一些典型的合成高分子絮凝剂。高分子絮凝剂分子量大，一般具有可以电离的活性基团，涉及化学键合作用，因而凝聚颗粒大、效果好。

表 7-7 典型的合成高分子絮凝剂

阴离子聚合电解质	阳离子聚合电解质
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3^- \end{array} \right]_n$ 聚苯乙烯磺酸盐 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right]_n$ 聚丙烯酸盐	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{H} \end{array} \right]_n$ 聚乙烯吡啶
阳离子聚合电解质	非离子聚合物
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{N}^+- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ 聚乙烯亚胺	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ 聚乙烯醇 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$ 聚丙烯酰胺

微生物细胞的絮凝作用在废水生物处理中是很重要的。在生物处理中微生物通过生命活动分解含碳有机物为 CO_2 ，同时也有相当一部分含碳有机物是通过微生物细胞的絮凝作用而去除的。有证据表明，由细菌形成的高分子物质，包括高分子电解质，诱导了细菌的絮凝过程。

7.5.3 微生物絮凝剂 (Microbial flocculants)

20 世纪 70 年代，日本学者在研究酞酸酯生物降解过程中发现了具有絮凝作用的微生物培养液，从此人们开始了对生物絮凝剂的研究。微生物絮凝剂 (microbial flocculant, MBF) 是由微生物产生并分泌到胞外的代谢产物，可使水体中的悬浮颗粒、胶粒及菌体细胞发生凝聚、沉淀，其主要化学成分为多糖、蛋白质等物质，具有高效、无毒、易于生物降解等独特的优点，可应用于化工废水、城市污水、印染废水、无机物悬浮废水的处理以及活性污泥膨胀的防治。MBF 能否被广泛应用取决于其絮凝效果和生产成本。

7.5.3.1 微生物絮凝剂在污水处理中的应用 (Application of microbial flocculants in wastewater treatment)

微生物絮凝剂菌种主要来自于土壤和污水处理厂，目前大多数研究是针对单一菌群的，并存在菌株筛选困难、培养成本高等问题。宫小燕等从土壤中筛到一株絮凝剂产生菌，该菌产生的絮凝剂对高岭土悬浊液的絮凝活性较高且稳定，对水中无机悬浮物和有机染料具有较高的去除率，尤其是能够有效地去除肌苷发酵液和肌苷生产废水中的菌体及悬浮物。Deng 等从土壤样品中分离的细菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 所产生的絮凝剂，在高岭土悬液中添加 $0.1\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 的量就可达 99.6% 的絮凝率。它的主要成分是多聚糖，通过红外分析发现具有羧基和羟基。其他有关研究表明，微生物絮凝剂与化学絮凝剂配合使用可以获得更好的净化效果，而且可大大降低絮凝剂的总投加量。此外，通过构建复合菌群，可以比单一菌群产生更好的絮凝活性，对废水有更好的处理效果。

7.5.3.2 微生物絮凝剂的絮凝机理 (Theory of microbial flocculants)

目前普遍认同的絮凝机理有：“桥联”学说、“电荷中和”和“化学反应”理论。

(1) “桥联”学说 微生物絮凝剂相对分子质量大，并多有长链线型结构，可以借助离子键、氢键和范德华力有效地吸附多个悬浮胶体颗粒，在颗粒间产生“架桥”作用，使胶粒聚沉。

(2) “电荷中和”理论 微生物絮凝剂多含极性基团和未饱和基团，可与水中带负电荷的胶粒发生作用，中和其表面上的部分电荷，使得胶粒之间、胶粒与絮凝剂之间易发生碰撞，通过分子间作用力而絮凝沉淀。

(3) “化学反应”理论 微生物絮凝剂的生物大分子中某些活性基团，与被

絮凝物质相应的基团发生化学作用，生成较大分子而沉淀下来。

7.5.3.3 影响絮凝效果的因素 (Factors effecting on flocculating activity)

絮凝效果容易受到有毒物质或非絮凝微生物的干扰。因此，在被处理的污水中必须无妨碍菌体生长的因素。王国惠等从活性污泥中筛选到 1 株絮凝活性很高的菌株 MY-88，最适 pH 值为 6.5 ~ 7.0，最适温度为 25 ~ 35℃，最适碳源为葡萄糖。在摇床速度为 180 r·min⁻¹ 时，其絮凝率达 100%。对微生物絮凝剂絮凝效果的影响因素有：体系的温度、pH 和金属离子，以及微生物絮凝剂的性质（分子结构、形状、相对分子质量、带电基团）及其加入量等。

(1) pH 不同絮凝剂对同一被絮凝物有不同的最适 pH 值，同一絮凝剂对不同被絮凝物也存在不同的最适 pH 值。生物絮凝剂在一定 pH 范围内表现出良好的絮凝活性，这是由于在此 pH 范围内，胶体颗粒表面电荷有所降低，使得颗粒之间的相互斥力减弱，从而有利于絮凝剂与颗粒之间的桥联作用，促进架桥形成和颗粒物的沉淀。所以通过调节 pH 值来改变絮凝剂大分子和胶体颗粒的表面电荷、带电状态、中和电荷能力，从而改善絮凝剂的实际使用效果。

(2) 温度 因为生物絮凝剂化学本质的不同，所以温度对絮凝效果的影响也存在很大的差异。以蛋白质或肽链为主的絮凝剂一般都是热不稳定的，高温导致这些高分子物质变性，从而使絮凝活性下降，甚至丧失絮凝活性。但那些以糖类为主的絮凝剂则是热稳定的，其絮凝活性不随温度改变而变化。

(3) 金属离子 生物絮凝剂的絮凝过程与传统絮凝剂相似，金属离子能通过中和稳定残余的带负电荷的官能团，同时在悬浮颗粒之间发生桥联作用，形成易沉降的大颗粒。

7.5.4 絮凝动力学 (Flocculation kinetics)

要实现絮凝，颗粒物之间必须发生碰撞。絮凝速率与颗粒物的碰撞频率成正比

$$\nu = CP \quad (7-35)$$

式中 ν ——絮凝速率；

C ——有效碰撞系数；

P ——碰撞频率。

根据碰撞过程的不同，有下面三种情况：

① 异向絮凝 由颗粒物的热运动即布朗运动而引起。

② 同向絮凝 由水流运动过程产生的速度梯度引起，在剪切力的作用下使颗粒物产生不同速度而发生碰撞。

③ 差速沉降絮凝 由重力作用引起，由于颗粒物的密度、粒径、形状等不同使颗粒物的沉降速度不同而发生碰撞。

当颗粒物的粒径小于 1 μ m 时，以异向絮凝为主，当颗粒物粒径增大时，同

向絮凝和差速沉降絮凝的重要性将急剧增长。见图 7-19。天然水的絮凝过程与污染物的迁移密切相关。天然水的絮凝过程常以同向絮凝为主，同向絮凝公式为

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{\pi} \alpha G \varphi N$$

式中 N ——总颗粒数；
 α ——有效碰撞系数；
 φ ——颗粒物体积分数；
 G ——速度梯度。

表 7-8 为各种水体的絮凝条件参数，在人工强化的水处理条件下可以创造更有利的絮凝条件，它们在 α - G - φ 三维图上的大致位置见图 7-20。

从表 7-8 可看出，河流具有较好的絮凝条件，深海其次，湖泊最不容易产生絮凝。河口地区由于海潮回流，含盐量较高和颗粒物浓度较高， α 、 G 、 φ 值都较高，在天然水体中，具有最佳的絮凝条件。在水处理中，由于投加药剂、增加扰动可大大提高 α 值和 G 值，而污水具有较高的颗粒物浓度，因而具有显著的絮凝效果。

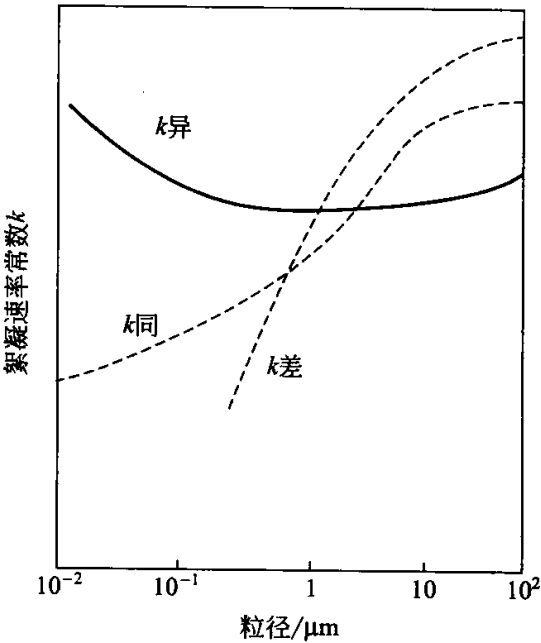


图 7-19 颗粒物粒径与不同絮凝公式的絮凝速率常数的关系示意图

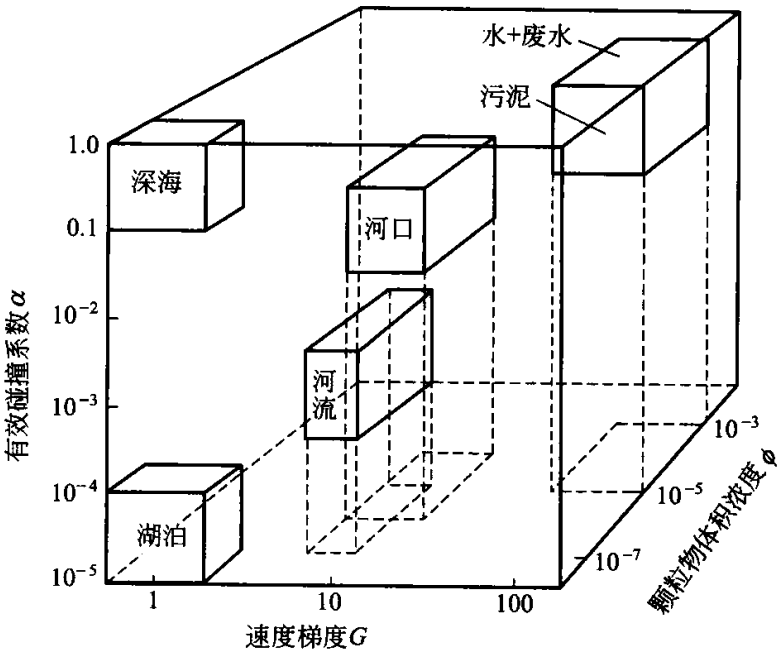


图 7-20 各种水体的絮凝条件示意图

注：引自 W Stumm, J J Morgan. 水化学 (汤鸿霄译). 1987 (作者略作改动)

表 7-8 各种水体和絮凝条件参数

水体	α	G	φ
湖泊	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	1	10^{-7}
深海	0.1~1.0	1	10^{-7}
河流	10^{-3}	10	$10^{-7} \sim 10^{-5}$

7.5.5 水体底泥中微量金属分析的分段提取技术及其应用 (Sequential extraction technique for trace metals analyses in aquatic sediments and its application)

水体底泥的污染状况与水污染密切相关，但还较少得到人们的重视。底泥通常包含各种能蓄积环境中微量重金属的地化组分，如碳酸盐、硫化物、有机质、铁和锰的氧化物、黏土等，这些物质可能由于人类的密集活动而导致各种不同结构形态。

通过对底泥组分中金属分布情况的分析，了解微量重金属的迁移、转化和积聚的机制，对河流流域环境问题的评价具有重要的意义。它能科学地说明，由于人类活动以及水力学等物理过程的影响下，造成底泥微量重金属污染的详细情况。

世界上已有许多人把兴趣集中到对污染历史的研究，注意污染物随时间的变化和污染水平与背景相比的提高程度及其原因。对底泥芯的研究成为调查历史的首选方法。河流底泥年复一年地被积压，与颗粒物相互作用的污染物沉积并保留在底泥中。底泥层起着水质记录仪的作用，也起着污染物变化的积分仪的作用。

提取法是当前广泛应用于测定污染底泥中金属含量的方法。一般提取法只适用于测定与底泥相对结合较弱的金属，而分段提取法能给出不同金属形态的分布情况。

分段提取法对于评价金属的移动性 (metal mobility)、生物利用率 (bio-availability) 和推断与重金属的结合组分有重要作用。

运用分段提取法时，把各种化学提取剂依次加到底泥样品中，使底泥各组分中的金属有步骤地溶解。在理想状态下，所用试剂应该能使某一组分中的金属全部释放出来（即试剂是有效的），而不影响其他底泥组分中金属的溶出（即试剂是有选择性的）。用这种方法得到的微量重金属的分配在很大程度上决定于以下实验因素：试剂的选择、提取时间、温度、搅拌速度、底泥与试剂用量比和试样的物理化学特性（特别是化学组成）等。

7.5.5.1 河流底泥的采样方法 (Sampling methods for river sediments)

对于污染的河流底泥，每间隔一段时间，用风动采芯器和透明塑料管采集一系列 0.5m 深的样芯，这是广泛应用的方法。也有人提出可以用器具潜水法 (scuba-diving)，用一个简单的聚丙烯玻璃管（长 20cm，内径 7cm）采集底泥芯。

也可以用抓取法 (elkman grab) 采集河流底泥试样。可根据需要, 通过湿筛法得到不同粒子大小的组分 (如 $150\sim 300\mu\text{m}$ 、 $61\sim 150\mu\text{m}$ 、 $5\sim 61\mu\text{m}$), 可以收集设定点底泥之上的河流水用于筛滤。试样的采集和筛滤要迅速完成, 以免试样发生变化。试样经湿筛滤后, 可先经空气干燥, 然后在 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内烘干过夜或烘干 24h。把代表每个设定点的子样品充分混合, 用四分法至试样减至 10g, 将它研磨成粉末至 150 目。该粉末试样存放于聚乙烯瓶中待分析。

在采样过程中要防止由于氧化作用带来的误差。研究表明, 水体底泥可分为三个不同部分: 好 (有) 氧层、厌氧层和兼氧界面层。厌氧层的氧化作用是主要的误差来源。底泥的氧化状况取决于每一构成层的主要电子受体。好氧层的电子受体是 O_2 , 一旦所提供的氧耗尽时, 兼氧界面层就产生, 在这一层中硝酸盐将作为电子受体, 由于通常只有少量可以利用的硝酸盐, 该反应的程度是有限的。在厌氧层, 硫酸根离子被还原成硫化物, 当提供的硫酸根离子耗尽时, 甲烷化将成为主要的氧化还原反应, 该反应在淡水中显得更重要, 因为淡水中硫酸盐含量很低, 典型浓度为 $0.12\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 即 $11.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因而在处理厌氧底泥时防止氧化是必要的, 如果试样被氧化的话, 铁与其他的一些微量重金属将改变其价态。另外, 当二价铁氧化时, 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀从水相中析出, 这些固体物有吸附其他金属离子的能力。当然, 一旦试样被酸化后, 再暴露于空气中, 便不会引起化学上的损失。

如果在采样过程中让好氧层与厌氧层底泥混合, 则底泥中的微量金属形态会由于氧化还原作用而改变。挖泥法 (dredging method) 只采表面底泥, 带来的影响最大。抓取采样器 (grab samplers), 如 Ponar 和 Elkman 采样器, 比挖泥法能获得更深更多的底泥。但是, 这两种采样方法都可能形成混合底泥。采芯器 (corers) 所产生的影响最小, 采芯器有两种类型, 一种是盒式 (box corers), 另一种是圆柱式 (cylindrical corers)。盒式采芯器采集大量的试样, 但松散且不易操作。圆柱式采芯器采集量较少, 但易操作, 特别适合于深层水体底泥的采样。

在处理孔隙试样时, 过滤是必不可少的步骤。因为如果试样不进行过滤的话, 孔隙水中的残留颗粒将引起两方面的误差。首先, 这部分颗粒物会对分析产生干扰, 如在光度测定时对光的阻挡或散射。其次, 微量金属可以被颗粒物吸附或从中释放出来, 从而改变孔隙水中微量金属的浓度。

7.5.5.2 分段提取方法 (Sequential extraction procedure)

从理论上讲, 固体物可被分成若干特定的组分, 通过适当的试剂把这些组分有选择地分别提取出来。前人已提出了一些测定微量金属不同存在状态的实验方法。以前的方法一般只涉及一个提取过程, 但与只测定金属浓度的总量相比, 提供了较好的样品与背景之间的对照。这些方法快速简单, 但常很难找到一种有效的试剂, 既能定量地把需要测定的组分溶解出来, 又不破坏残留态组分。采用分段提取法, 虽然较耗时, 但能提供详细的信息, 诸如微量金属的来源、存在形

式、生物和物化特性以及运动和迁移情况等。

人们已提出了十多种不同的提取方法。特别是 Tessier 等提出的方法被广泛应用，并作为近来新发展的提取方法的比较标准。在定义微量金属的组分分配时，对于较易受环境条件影响的组分要仔细加以选择。要根据研究目的，选择提取方法和试剂对样品进行处理，以分析各种不同类型的沉积物-金属结合态。

Tessier 等提出的方法包括五个提取步骤，见图 7-21。根据研究对象的不同，可以有针对性地加以选择。

(1) 第一部分 可交换离子态。底泥在室温下提取 1h。提取剂为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液 ($\text{pH}=7.0$) 或 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液 ($\text{pH}=8.2$)。大量研究表明，底泥或它的主要组成部分（黏土、铁和锰的水合氧化物、腐殖酸等）能吸着微量金属，水中离子成分的不同（如河口水）会影响吸着-解吸过程。

(2) 第二部分 碳酸盐结合态。往第一步得到的残渣中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc ，用 HAc 调节 $\text{pH}=5.0$ ，在室温下连续搅拌直至估计提取完全时。一些科研工作者指出：微量金属浓度的重要部分与底泥中的碳酸盐有关，而这部分浓度容易随 pH 值改变。

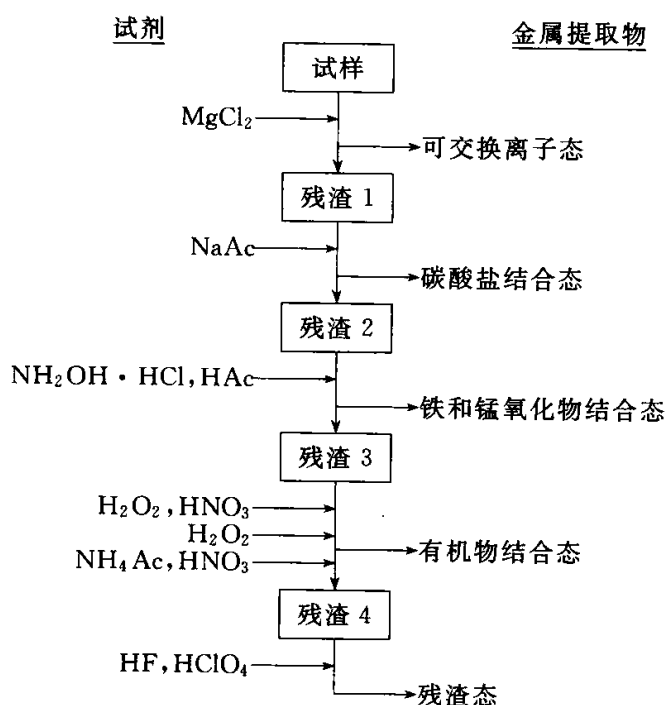


图 7-21 分段提取方法

(来源: Tessier, et al. Anal Chem. 1979, 51: 844-850)

(3) 第三部分 铁和锰的氧化物结合态。往第二部分残渣中加入 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $0.175\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠和 $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸的混合提取剂或 $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的 25% (体积分数) HAc 溶液。用后一种试剂提取时可采取间歇搅拌，提取时间为估计的游离铁氧化物完全溶解的时间。铁

和锰的氧化物的存在形式有：胶体、结团、与颗粒物相粘贴或包裹在颗粒物之外，它们能很好地捕集微量金属，在厌氧条件（低 Eh）下具有热力学不稳定性。

(4) 第四部分 有机物结合态。往第三部分残渣中加入 30% H_2O_2 ，并用稀硝酸调节 $\text{pH}=2$ ，在 85°C 下加热 2h，间歇搅拌。第二次加入过氧化氢溶液（用稀硝酸调节 $\text{pH}=2$ ），在 85°C 下加热 3h，间歇搅拌。待溶液冷却后，加入含有 NH_4Ac 的稀硝酸溶液，连续搅拌 30min。加入 NH_4Ac 是为了防止已提取出来的微量金属被吸附到氧化了的底泥上。微量金属可能与不同形式的有机物质结合，如活有机体、腐殖质、矿物颗粒表面的覆盖物等。在氧化态下的天然水中，有机物质可以被降解，从而导致可溶性微量金属的释出。

(5) 第五部分 残渣态。往第四部分残渣中加入消解液 $\text{HF}:\text{HClO}_4$ (5:1)。假如前面四种组分均已除去，剩下的固体主要为原生矿物和次生矿物，这部分的微量金属存在于这些矿物的晶体结构之中。

在各步提取过程之后，要在转速为 $10000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心分离 30min。用吸管移取上清液，用原子吸收光谱法分析其中的微量金属含量。

测定总金属含量时，用 HF 和 HClO_4 混合液消解处理底泥样品，所得溶液可用火焰原子吸收光谱法分析。

7.5.5.3 分段提取法的实地应用 (Application of sequential extraction procedure to field evaluation)

(1) 希腊 在希腊 Alcheloos 河口，对 5 个区域的 Al、Fe、Cu、Ni、Zn 和 Mn 等金属的分布进行了研究。底泥的分段提取结果表明，锰与其他金属有明显的不同，锰的碳酸盐结合态含量特别高，占锰总含量的 71%~93%。各金属的可交换离子态含量均较低，其中最高的锌也仅占总含量的 5%~8%。镍、铬、铁和铝主要存在于铝硅酸盐晶格之中，它们的残留态含量分别占总含量的 71%~89%、85%~91%、71%~85% 和 92%~97%。铜和锌的移动性较好，它们的有机物结合态含量相对较高，分别是总含量的 39%~50% 和 18%~29%。虽然该河流被认为并没有受到严重的污染，但是表层底泥中某些金属含量较高，表明受到并非点源污染的人类活动的影响。

(2) 克罗地亚 用分段提取法研究了克罗地亚的东部中亚得里亚海地区的克拉克河口氧化层碳酸盐质底泥中的 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的分布。实验中对三种不同粒子大小的样品进行分析，它们分别是 $150\sim 300\mu\text{m}$ 、 $61\sim 150\mu\text{m}$ 和 $5\sim 61\mu\text{m}$ 。结果表明，微量重金属的浓度一般都较低，即使在最小粒子的样品中也是这样。但不同粒子大小样品的金属分布是不一样的。微量重金属的最高浓度集中在碳酸盐结合态和铁、锰的水合氧化物结合态中。可交换离子态、有机物结合态和残留态组分浓度都较低。

7.5.6 洪水对河流底泥有机污染物分布的影响 (Impact of flood on distribution of organic pollutants in river sediment)

1998 年夏天, 湖北、江苏、江西、黑龙江、吉林等省遭受百年罕见的特大洪涝灾害。洪水把大量的泥沙、污水、畜禽粪便等点源和非点源污染物带入并沉积在河流下游, 稀释或覆盖原来的底泥, 从而改变了底泥污染化学性状, 并影响有机污染物在水环境中的归宿和迁移过程。

通过研究河流底泥有机污染物的分布和浓度情况, 可估计污染的时间和空间的起源。因而, 研究底泥污染化学具有十分重要的意义。

底泥中某些有机物如粪醇 (coprostanol)、直链烷基苯磺酸盐 (LASs)、多环芳烃 (PAHs)、有机氯农药、多氯联苯 (PCBs) 等, 与城镇生活污染源或农业污染源有关。粪醇可作为一种分子示踪物, 反映高等动物的粪便在底泥中富集及对底泥污染的程度。粪醇在底泥/水中的分配系数 K_{OC} 约为 10^5 (OC 表示有机碳), 生物降解半衰期为好氧条件下约 1 天, 厌氧条件下 >400 天。PAHs 主要来自于有机物的不完全燃烧和自然界的生物合成, 因分子结构不同, 其分配系数为 $10^3 \sim 10^7$, 在厌氧条件下 PAHs 的生物降解半衰期为 7~800 天。LASs 是一种阴离子表面活性剂, 主要用做洗涤剂, 商业合成的 LASs 包括 26 个同系物和位置异构体, K_{OC} 为 $10^4 \sim 10^5$, 好氧条件下, 其生物降解半衰期约为 1 天, 厌氧条件下则不能生物降解。许多有机氯农药如 p, p' -DDT 及其代谢产物 p, p' -DDD、 p, p' -DDE 难降解或代谢物形态较稳定, 在环境中普遍存在。 p, p' -DDT 系列的 K_{OC} 为 $10^4 \sim 10^6$, 生物降解半衰期为 730~5000 天。PCBs 有 209 个异构体, 主要来自受 PCBs 污染的废弃物的泄漏、焚烧炉的排放及废弃物处理场的挥发, K_{OC} 为 $10^4 \sim 10^8$, 不易生物降解。

1991~1992 年, 美国曾对从姐妹城 (明尼苏达州的明尼阿波利斯市和圣保罗市) 到新奥尔良市的整条密西西比河内的污染物进行了研究。1993 年夏天, 密西西比河上游段遭受特大洪水灾害, 洪峰超过密西西比河上游段和密苏里河 46 个设定点百年来的最高纪录。洪水过后, 在 1991 年和 1992 年采过样的 26 个点重新采样, 分析评价洪水对底泥有机污染物分布的影响。密西西比河上游段系指从明尼苏达州北部到密西西比河与俄亥俄河交汇处之间的 1500km 河段。洪水对密西西比河上游段底泥有机污染物分布的影响的研究方法和结果具有很好的参考价值。

7.5.6.1 采样与分析方法 (Sampling and analytical methods)

(1) 采样 河床底泥混合样采自密西西比河上游段 26 个设定点。要求底泥颗粒较细, 因而不能从主航道采集样品 (因为主航道底泥主要由低吸附能力的沙子而不是淤泥和黏土组成)。在 1991~1992 年的研究中是把地质图放在现场, 利用微波导航系统设定采样点。1994 年, 利用地球定位系统重新设定采样点。洪

水前后的子样品和横断面数应保持一致。用改良的 van Veen 抓取采泥器 (20cm×20cm) 采集底泥, 用聚四氟乙烯注射器取 5 cm 深的底泥子样品。用来测粪醇、PAHs、LASs 的子样品混合后用氯仿 (1% 体积分数) 覆盖, 4℃ 保存备用, 用来测有机氯农药和 PCBs 的子样品混合后 4℃ 保存。另采集混合样品用于底泥总有机碳 (sediment organic carbon, SOC) 的测定。

(2) 分析方法

① SOC: 通过催化燃烧、红外检测 CO₂ 得到。

② 粪醇及其他粪固醇 (fecal sterols): 底泥在甲醇/苯溶液中用 KOH 皂化后回流萃取, 继而转移到氯乙烯溶液中, 萃取物通过下层是 Al₂O₃、上层是中性硅藻土的色谱柱, 依次用正己烷、苯、甲醇洗脱。粪醇随甲醇洗脱而出, 在吡啶溶液中衍生成 N-三甲基硅咪唑, 最后形成三甲基硅醚, 用 GC-MS 测定。本方法不能区分立体异构体的粪醇和环状粪醇 (粪便是这两种化合物的主要来源)。利用在萃取前加入 d₇-胆甾烯醇对粪醇进行定量分析, 其检测限约为 0.01mg·kg⁻¹。

③ PAHs: 萃取方法同粪醇, 利用上述正己烷和苯的洗脱部分测定, 在苯萃取液和正己烷萃取液中检测 16 种 PAHs, 每种 PAHs 的检测限约为 0.01mg·kg⁻¹。

④ LASs: 底泥用甲醇萃取, 用 PCl₅ 和 2,2,2-三氟乙醇进行衍生化而形成 LASs-三氟乙酯, 用 GC-MS 测定。在测定前加入 C₉-LAS 作为标准, 定量测定 26 种异构体, 总 LASs 的检测限约为 0.01mg·kg⁻¹。

⑤ 有机氯农药和 PCBs: 丙酮/正己烷萃取, 用配有电子捕获检测器 (ECD) 的双柱气相色谱仪测定。

7.5.6.2 分析结果 (Results analysis)

洪水对河流底泥各种污染物含量的影响情况见表 7-9。

洪水前 SOC 的含量为 0.1%~3.5%, 而洪水后为 0.1%~3.8%。含量从采样点 1 开始升高, 到点 4 达到最大, 点 4 后又开始下降; 点 5~26 中有几个点 SOC 含量略有升高, 但基本保持一致。

实验检测出多种粪固醇, 但只有粪醇 (粪醇+环粪醇)、胆甾醇和胆甾烷醇可以定量。粪醇的含量在洪水前为 0.10~0.72mg·kg⁻¹, 洪水后为 0.04~1.64mg·kg⁻¹。洪水前后粪醇的最高含量都集中在点 1~4。点 4 (Pepin 湖) 起沉积槽的作用, 在这里沉积了一些与底泥结合的污染物。SOC 与粪醇之间的正线性相关系数分别为 $r^2=0.32$ (1991~1992 年的样品)、 $r^2=0.69$ (1994 年的样品)。用甾醇比率 [粪醇/(胆甾烷醇+胆甾醇)] 比单用粪醇能更好地反映污水和家畜污染的程度。甾醇比率 > 0.06 表明底泥已被污水或家畜粪便污染。甾醇比率在洪水前后分别为 0.04~0.28 和 0.02~0.25, 洪水后点 4 中的粪醇含量和甾醇比率都比洪水前大 2 倍多, 点 9、12、15 和 16 中粪醇和甾醇比也均比洪水前增大。

LASs 的含量在洪水前为 0.01~0.95mg·kg⁻¹, 洪水后为 0.03~1.07mg·kg⁻¹。

表 7-9 洪水前后各种污染物含量变化情况

采样点	SOC /%		粪醇 /mg·kg ⁻¹		甾醇比 /%		LASs /mg·kg ⁻¹		芘 /mg·kg ⁻¹		<i>p,p'</i> -DDE /μg·kg ⁻¹		<i>p,p'</i> -DDD /μg·kg ⁻¹		PCBs /μg·kg ⁻¹	
	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后	洪水前	洪水后
1	0.10	0.40	0.32	0.16	0.28	0.16	0.35	0.09	4.80	0.58	—	—	—	—	26	4.7
2	1.40	1.05	0.72	0.88	0.17	0.25	0.55	0.50	4.02	0.50	1.20	0.80	1.05	1.60	37	14
3	1.91	1.60	0.28	0.37	0.08	0.11	0.95	0.21	0.88	0.19	1.20	1.10	1.00	3.80	56	33
4	3.50	3.80	0.68	1.64	0.07	0.15	0.20	0.38	1.81	0.44	0.09	1.10	1.20	1.00	52	20
5	1.00	0.98	0.12	0.10	0.04	0.04	0.19	0.09	—	0.01	—	—	—	—	15	4.0
6	0.40	0.20	0.10	0.06	0.08	0.06	0.06	0.03	0.38	0.13	0.10	0.10	0.10	0.30	7.0	3.0
7	0.73	0.91	0.15	0.17	0.05	0.04	0.01	0.18	—	0.14	—	—	—	—	23	7.0
8	0.75	0.70	0.12	0.16	0.07	0.09	0.15	0.38	0.19	0.05	0.20	0.20	0.10	0.40	4.8	4.0
9	1.00	1.00	0.10	0.95	0.04	0.05	0.23	0.35	0.14	0.12	0.40	0.30	0.30	0.60	4.0	4.0
10	1.45	0.40	0.16	0.18	0.07	0.04	0.38	0.66	—	0.01	—	—	—	—	11	3.0
11	0.90	0.75	0.16	0.20	0.06	0.06	0.15	0.32	0.14	0.11	0.20	0.20	0.10	0.40	8.5	3.0
12	2.00	1.41	0.17	0.56	0.04	0.12	0.40	0.09	—	0.06	0.40	0.30	0.30	0.60	4.0	4.0
13	0.84	0.92	0.15	0.20	0.07	0.02	0.23	1.07	—	0.01	—	—	—	—	7.0	3.0
14	0.70	1.20	0.17	0.15	0.14	0.12	0.06	0.10	—	0.01	—	—	—	—	4.0	2.5
15	0.70	0.60	0.14	0.52	0.07	0.16	0.23	0.35	0.37	0.14	0.20	0.40	0.20	0.50	11	6.2
16	0.86	0.86	0.16	0.40	0.06	0.23	0.35	0.06	0.38	0.13	0.50	0.40	0.40	0.40	14	10
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1.60	0.60	0.31	0.36	0.07	0.15	0.19	0.12	0.75	0.12	0.70	0.30	0.50	0.60	6.0	5.2
19	1.24	0.60	0.32	0.29	0.06	0.06	0.12	0.06	0.13	0.12	0.50	0.10	0.30	0.20	10	3.0
20	0.60	0.10	0.10	0.04	0.15	0.06	0.09	0.16	0.01	0.01	—	—	—	—	2.0	2.0
21	0.47	0.59	0.14	0.24	0.12	0.14	0.09	0.47	0.50	0.23	0.80	0.40	0.80	0.80	4.0	4.0
22	0.40	0.48	0.20	0.12	0.09	0.06	0.09	0.09	0.21	0.12	—	—	—	—	6.5	3.0
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	0.50	0.30	0.21	0.12	0.07	0.07	0.10	0.20	—	0.11	0.30	0.10	0.10	0.10	8.0	3.0
25	1.50	0.50	0.24	0.17	0.09	0.06	0.05	0.18	—	0.10	1.10	0.50	0.60	0.50	4.0	3.2
26	1.50	1.10	0.20	0.28	0.04	0.06	0.29	0.32	—	0.10	0.60	0.50	0.10	1.00	8.5	6.0

LASs 的分布变化幅度比粪醇大。洪水后除点 1、3、12、16 中的 LASs 含量明显下降，而点 13、21 中的含量明显上升外，洪水前后其他各点的 LASs 含量基本不变。

样品中共检出 7 种 PAHs（萘、荧蒹、菲、芴、芘、苯并 [a] 蒽、蒽），其中荧蒹和芘是主要成分，占总 PAHs 的 22%~29%。总 PAHs 的含量在洪水前后分别为 0.01~16.6mg·kg⁻¹ 和 0.09~2.64mg·kg⁻¹。芘在洪水前后的含量分别为 0.01~4.8mg·kg⁻¹ 和 0.01~0.58mg·kg⁻¹，其最高含量在点 1~4 中（接

受来自姐妹城市区的大量雨水径流)。点 1~4 中芘的含量在洪水后下降很多, 这表明原底泥被带有较低 PAHs 含量的新底泥稀释或覆盖。洪水前后各点芘的分布情况类似, 只是洪水后点 4 下游的芘含量稍有下降。

大多数有机氯农药的含量在检测限以下, 但在其他所有点中都可检出 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD, 有几个点中检出狄氏剂、 p, p' -DDT 和氯丹。洪水前后 p, p' -DDT 的含量分别为 $0.1 \sim 1.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \sim 1.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; p, p' -DDD 的含量分别为 $0.1 \sim 1.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \sim 3.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。洪水前 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 的含量分布情况基本相似, 上游较高, 中游下降, 下游又升高; 洪水后 p, p' -DDD 的相对含量升高而 p, p' -DDE 的相对含量降低。

总 PCBs 的含量在上游最高, 下游显著下降, 但仍可检出。洪水前后总 PCBs 的含量分别为 $2 \sim 56 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2 \sim 33 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 洪水后总 PCBs 的含量比洪水前的低, 但两者的空间分布基本一致。

通过比较洪水前后密西西比河上游段的底泥中粪醇、LASs、PAHs、有机氯农药、总 PCBs 的浓度变化情况可以看出: 点源和非点源的污水排放量、河水流速、污染物的负荷率对此河段底泥有机污染物的迁移和归宿产生较大的影响; 另外, 底泥的沉积作用、再悬浮作用、吸附/解吸和生物降解也影响污染物的迁移和归宿。

姐妹城和明尼苏达河影响密西西比河底泥中各种污染物的分布, 其影响程度向下游逐渐减弱。点 1~4 中的各种有机物浓度较高, 说明来自姐妹城和明尼苏达河的污染底泥导入密西西比河, 最后沉积在点 4。由于受轻污染底泥的稀释作用和大城市数目的减少, 点 5~26 中的污染物浓度较低。

洪水后, 点 4 中的粪醇浓度和甾醇比率比洪水前增大 2 倍多, 这是因为点 4 是一个高效的底泥蓄积库, 洪水发生后, 大量污染底泥沉积于此。点 12、15、16 底泥中的粪醇浓度和甾醇比率在洪水发生后也增大, 一方面是由于这些点上游的家畜密度较大, 家畜尸体、粪便随洪水流入河中; 另一方面是因为其附近有一污水处理厂, 洪水发生时, 整个处理厂被淹, 污物及粪便被带到河中。粪醇和甾醇比率数据表明: 一些点受洪水影响而导入污水/粪便底泥, 从而发生污染底泥的重新分配。

点 1~4 中芘的浓度在洪水后下降很多, 这可能是由于明尼苏达河遭受严重的洪水侵袭, 洪水把 PAHs 浓度高的底泥冲出此河段, 致使它们的浓度下降。

PCBs 浓度的变化原因与芘类似, 也是受轻污染底泥的稀释或覆盖和原污染底泥被洪水带出, 导致洪水发生后其浓度降低。

好氧条件下, p, p' -DDT 脱氯成为 p, p' -DDE, 而在厌氧条件下则形成 p, p' -DDD, 这些物质可能是来自上游水域中受 p, p' -DDT 污染的底泥。河内被覆盖底泥的再悬浮不是 p, p' -DDD 的来源, 如果是的话, 底泥经冲刷后也会使洪水后 PCBs 的浓度增加, 而测定结果未出现这种情况。

密西西比河的工作是一份不可多得的关于河流底泥有机物污染的分布受洪水影响的教材,联系我国 1998 年夏长江、松花江流域遭遇特大洪水,有如下启示:

① 河流底泥是多种污染物在环境中迁移、转化和归宿的载体、蓄积库,研究底泥污染化学可揭示主要非点源污染源。

② 粪醇作为非点源污染源的指示物,对水体非点源研究具有重要意义。

③ 可借鉴国外先进的河流底泥的采样、分析及数据处理方法,应用于我国河流底泥有机污染物分布的研究。但是,像这样的大型河流的污染研究费用较高,因此必须慎重,得出的研究结果要经得起历史的考验。

7.6 持久性有机污染物

(Persistent organic pollutants, POPs)

首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》12 类持久性有机污染物包括,滴滴涕、六氯苯、氯丹、灭蚁灵、毒杀芬、七氯、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、PCBs、二噁英(dioxin)和二苯并呋喃。它们因持久性、生物累积性、远距离迁移性以及对生态环境的毒性,而成为全球性的环境问题。近年来,新的持久性有机物不断被发现。其中全氟辛烷磺酰基化合物(perfluorooctane sulphonate, PFOS)已经成为继多氯联苯、有机氯农药和二噁英之后,一种新的持久性环境污染物,具有持久性、高度生物累积性、有毒以及可以远距离环境迁移的特点,符合斯德哥尔摩公约关于持久性有机污染物定义特征,被普遍认为是符合国际 POPs 公约组织所定义的持久性有机污染物、持久累积毒性物质,因而引起了更加广泛的关注,全球限用 PFOS 及其衍生物的呼声越来越高。2000 年,美国主要生产 PFOS 的厂家 3M 公司宣布禁止生产和应用该类物质,引起了公众、环境科学界及发达国家和国际组织对 PFOS 的关注;2004 年的“杜邦特氟龙事件”更是将人们对 PFOS 的关注引向了一个新的高度。目前欧盟、美国、加拿大等发达国家和地区都在积极地对 PFOS 的环境和健康危害进行评价,以便确定自己国家的环境保护政策,推动在本地区和全球限制使用 PFOS 及其衍生物的活动。

7.6.1 持久性有机污染物的界面行为 (Phase interactions of persistent organic pollutants)

POPs 在环境中的绝大多数反应过程均发生在环境界面上,环境界面与污染物本身的性质以及两者之间的相互作用决定了这些反应的复杂性以及污染物在环境中的迁移转化规律,从而影响生物可利用性和生态毒性。有关 POPs 的环境界面化学过程研究是当前环境化学的前沿领域之一,对 POPs 环境界面过程有关机理的深入了解也已成为新的控制技术的理论基础。

在较大空间乃至全球尺度上, POPs 倾向于从温度较高地区挥发进入大气并在温度较低地区向地表沉降。通过一系列冷凝和再挥发, 半挥发性的 POPs 因挥发性差异形成分级沉降, 挥发性高的化合物容易迁移到高纬度地区。迁移至极地的速率和程度与化合物的蒸气压有关, 从热力学角度来看, 主要与其在极地的亨利常数较低有关, 在动力学方面由大气沉降过程控制。在两极和高山等偏远地区, 化合物的物理化学性质、当地的气候和地理条件是影响它们分布特征的最重要因素。在水-气间的迁移方向和程度, 除化合物本身的性质外, 主要受 POPs 在大气和水中的浓度以及温度和风速的影响。Dachs 等报道了海洋生物地球化学过程对 POPs 全球迁移以及最终沉降的作用。模型研究发现, 低纬度地区水-气交换较快, 中高纬度地区沉降较显著。浮游植物的吸收以及颗粒物的沉降与温度一样是影响 POPs 全球归趋的重要因素。

水体中 POPs 主要以溶解在水中和吸附在悬浮物上两种状态存在。POPs 具有低水溶性 (S_w) 和高吸附系数 (K_{oc}), 很容易吸持在悬浮颗粒中, 沉积物是它们的主要环境归趋之一, 在沉积物中的含量往往是水中含量的几百甚至上千倍。溶解在水中的 POPs 通过挥发作用进入大气, 大气中的 POPs 主要通过分配作用分布在气相和颗粒相中, 并通过干湿沉降进入水体等环境; 吸持在水中悬浮颗粒物上的 POPs 则通过沉降进入底泥中。POPs 在水-沉积物界面之间的传输是通过沉降、扩散、弥散、吸附、解吸、化学反应和底栖生物的作用等过程完成的。水-沉积物界面体系中 PCBs 的迁移能力受控于污染物与不同颗粒物之间的相互作用。在沉积物上的 PCBs, 会因环境条件的变化 (升温、生物扰动等) 释放到水体中。沉积物具有较高的固相比率以及与液态相互作用的复杂表面结构, 这有利于污染物与固体基质的相互作用, 即使作用力较弱, 污染物也会被保留在固体基质表面并浓缩和沉积。

全氟辛烷磺酸钾盐的已知蒸气压力为 $3.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 基于这种蒸气压力和较低的空气-水分离系数 ($< 2 \times 10^{-6}$), 该类物质本身不会大量挥发。但由于 PFOS 类物质具有表面活性, 因此可以在主要限于粒子的大气中迁移。PFOS 远距离环境传输的能力决定了其污染范围十分广泛。据有关资料表明, 全世界范围内被调查的地下水、地表水和海水, 甚至连人迹罕至的北极地区, 生态环境样品、野生动物和人体内无一例外地存在 PFOS 的污染踪迹。Saito 等利用 LC-MS-MS 技术, 测定了日本不同地区地表水样品中 PFOS 的浓度, 结果表明: 河流样品 ($n=126$) 的几何平均值是 $2.37 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 海岸水样品 ($n=16$) 几何平均值是 $1.52 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。金一和等对我国部分地区自来水和不同水体的调查结果表明, 被调查的辽宁、北京、上海、山东、吉林、甘肃、银川、长江三峡库区和武汉地区地面水等全部样品中均检测到 PFOS。香港城市大学研究发现该类污染物广泛存在于香港沿海及珠江三角洲区域水体中, 特别是在工业及经济快速发展的地区含量较高。

多溴代二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 作为阻燃剂被广泛应用, 它是一类具有持久性、生物累积性的环境污染物。首批列入斯德哥尔摩公约的 12 类 POPs 物质大多在 1970~1980 年期间被禁止生产或使用, 而 PBDEs 目前还作为阻燃剂广泛应用于电器设备上, 环境中的浓度呈不断增加趋势。2005 年土耳其伊兹密尔 (Izmir) 湾水中溶解态的 7 种 PBDEs 总量为 $(212 \pm 65) \text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ (夏季) 和 $(87 \pm 57) \text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ (冬季) (平均值 $\pm$ 标准偏差)。其中, 浓度最高的依次为: BDE-209、BDE-99 和 BDE-47。大气中的 PBDEs 浓度分别为 $(189 \pm 61) \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (夏季) 和 $(76 \pm 65) \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (冬季)。

水-气之间 PBDEs 的净流量用 F 表示 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$):

$$F_g = K_g [C_g - C_w H / (RT)]$$

C_w 和 C_g 分别为污染物在水和大气中的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$), H 是亨利常数 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 是气体常数 ($8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 是水-气界面的温度 (K)。

水-气间总质量转移系数 (K_g) 与 PBDEs 在界面的大气层和水层中的转移系数有关:

$$1/K_g = (1/K_a) + H/(RTK_w)$$

水-气间的净交换量在 $(-0.9 \pm 1.0) \text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (BDE-28) (净挥发) 到 $(11.1 \pm 5.4) \text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (BDE-209) (净沉降) 之间, 其中, BDE-28 主要为挥发, 而其他化合物则表现为沉降, 说明大气中 PBDEs 的干湿沉降是水面 PBDEs 的主要来源。风速和水温是影响水-气交换的关键因素。

近年来随着手性拆分技术的发展, 使得手性污染物质在多介质环境中的迁移过程和机理等相关研究得以系统深入进行, 对映体分数 (enantiomeric fraction, EF) 目前已逐渐成为研究手性污染物在界面迁移过程、区分污染源及生物降解的一条重要途径。对映体 (光学异构体) 具有完全相同的物化性质以及环境迁移过程 (淋溶、挥发和大气沉降) 和非生物降解过程 (水解和光解), 但微生物以及高等生物的酶对手性物质具有选择性。单一对映体的富集作用对化学物质的归宿及其动力学过程和毒理的研究具有重要意义。

对映体分数 (enantiomeric fraction, EF) 或对映体比 (enantiomeric ratio, ER) 可用下式计算:

$$ER_s = A_+ / A_-$$

$$EF_s = A_+ / (A_+ + A_-) = ER / (ER + 1)$$

A_+ 、 A_- 分别表示 (+)、(-) 对映体的峰面积, 假定具有相同的分子响应系数。ER 的数值范围可以从 0 到无穷大, 1.0 为外消旋体, 而 EF 的数值范围在 0 到 1 之间, 0.5 则表示外消旋体。图 7-22 是 α -HCH 手性对映体。

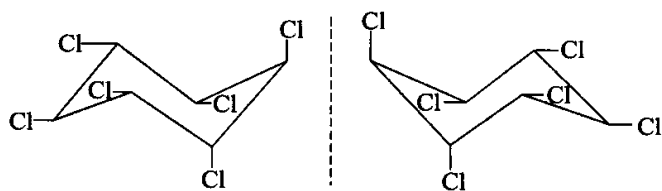


图 7-22 α -HCH 手性对映体

7.6.2 水中有机污染物的分析方法 (Analytical methods for organic pollutants in water)

水环境中污染物种类繁多，在工程实际中常采用有机物污染综合指标来表述，主要有溶解氧、耗氧量或高锰酸盐指数、化学需氧量、生物化学需氧量、总有机碳、总需氧量和活性炭氯仿萃取物、紫外吸光度值、污水的相对稳定度等。其中，BOD、COD、TOC 是目前最常用的有机物污染综合指标。一些对人体毒害作用较大的有机污染物常采用各种物质的专用指标，如挥发酚、醛、酮、三氯甲烷等。持久性有毒物质 (persistent toxic substances, PTS) 是一类有毒、持久、累积及远距离迁移的化合物，通过干扰内分泌可对人类产生急性和慢性的毒性。水环境中痕量存在的 PTS 对 TOC、BOD、COD 等有机污染综合指标的贡献有限，但对环境和人体健康的危害却很大，单靠这些综合指标，不足以说明环境问题的严重性，更不能客观地反映环境质量状况。在野外或固定实验室里，有效的定性定量分析方法将得到快速发展，其中痕量污染物的浓缩和净化是关键步骤之一。表 7-10 列出了一些常用的样品预处理方法。

表 7-10 样品预处理技术

样品预处理技术	适用范围
微波消解	多用于无机试液的制备
顶空进样	浓度较高的挥发性样品
吹扫捕集	低黏度、较干净的挥发性样品
固相微萃取	挥发、半挥发有机化合物
半透膜被动采样技术	半挥发和难挥发有机化合物
固相萃取	半挥发和难挥发性样品
液-液萃取	包括：快速溶剂萃取、微波萃取、超声萃取、索氏萃取等，适用范围广

目前 PFOS 样品前处理主要采用固相萃取和传统的液液萃取技术。其中固相萃取主要用于水、血液、牛奶等液态样品的富集；液-液萃取则多用于固体和半固体生物样品如动物组织样品的 PFOS 萃取；而对于土壤-沉积物等复杂样品的前处理主要使用逆固相分散萃取技术。

7.6.2.1 吹扫捕集法测定水中 VOCs (Extraction of volatile organic compounds in water by purge & trap method)

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指沸点在 50~260℃、

室温下饱和蒸气压超过 133.322Pa 的易挥发性化合物，其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃类、硫烃类和低沸点的芳烃类等。这些污染物通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而产生危害，特别是低分子量的卤代烃和苯系物作为有机化学工业的基本原料，应用广泛，其毒性主要表现在对人体具有“致畸、致突变、致癌”效应（即三致效应）或可疑三致效应。不少挥发性卤代烃、苯系物和氯代苯类均列入中国水中优先控制污染物黑名单。

传统的方法是把样品采入顶空瓶中，带回实验室，用静态顶空或动态顶空/GC 或/GC/MS 进行测定。这些方法简单，但是静态顶空的灵敏度不够，只能检测浓度较高的 VOCs，而动态顶空（即吹扫捕集）则具有较好的灵敏度。吹扫捕集法最早是在 1974 年由 Bellar 和 Lichtenberg 提出，用惰性气体连续通过样品，将其中的挥发性组分吹扫出来后在吸附剂或冷阱中捕集，再进行分析测定，是一种非平衡态的连续吹扫方法。由于其具有较高的富集效率和无有机溶剂等优点，得到了较快的发展，是目前 VOCs 分析中应用最为广泛的前处理方法，并且被美国环境保护局定为标准方法。影响吹扫捕集方法的因素有很多，如：吸附剂的性质、被吹脱化合物的性质、吹扫气的流速等。回收率与化合物的沸点、蒸气压和水溶性有关，非极性挥发性化合物（烷烃、芳烃、卤代烃）的沸点与回收率的相关性比极性的醇和酮的好，蒸气压高的化合物回收率较高。Williams 等分析了 California 饮用水中六种 VOCs，检出率较高的是氯仿、三氯乙烯和四氯乙烯，苯的检出率较低。

此外，为了适合不同的研究目的，其他许多方法得以开发，如：现场快速分析大量样品的原位分析和在线方法，以及对水和土壤中的 VOCs 用吹扫-膜富集质谱的方法。其中，顶空固相微萃取（headspace solid-phase micro-extraction, HS-SPME）的原理建立在三相间平衡分配的基础上，是 20 世纪 90 年代发展起来的无溶剂样品预处理技术，集萃取、富集、解析于一体，快速简便。

7.6.2.2 半透膜被动采样技术（Semi-permeable membrane device, SPMD）

水生生物对污染物的积累是一个复杂的物理、化学和生物的过程。污染物的浓度常随时间和空间而变化，且有的在检测限以下。1993 年 Huckins 等首先用 SPMD 采集环境中亲脂性有机污染物。SPMD 用低密度聚乙烯或其他微孔聚合物做成薄层长带，内封三油酸甘油酯，是一种内置非极性溶剂允许水中非极性分子以被动扩散方式进入的装置。较之通常采用的水体中污染物监测方法，所得的样本数据为瞬时值，重现性和代表性差，某些痕量有毒有机污染物由于浓缩倍数不够而无法检出等缺点。SPMD 技术克服了上述不足，能够较好地模拟有机化合物经生物膜从水相到生物有机相的分配平衡过程，在被动采样的同时考虑时间权重可以实现长期连续监测，从而使采样结果具有环境整体的代表性。有实验证明该技术对亲脂性有机物的富集倍数高达 10^5 ，而且样品的前处理相对简单、易于保存，处理分析的成本较低。

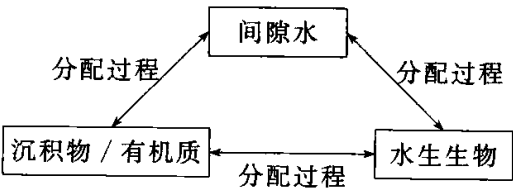
Hofelt 等用改进的 SPMD 和蚌对水中有机氯农药进行采集, $\lg K_{ow}$ 和 $\lg BAF$ (在蚌中的积累系数) 以及 $\lg K_{ow}$ 和 $\lg AF$ (在 SPMD 中的积累系数) 有显著的相关性 ($p < 0.01$), $\lg BAF = 1.1162 \times \lg K_{ow} - 0.3896$ (蚌), $\lg AF = 0.8771 \times \lg K_{ow} + 0.7748$ (SPMD)。SPMD 的吸收速率和平衡状态可以通过改变膜的厚度、表面积和脂基质的体积来控制。Granmo 等比较了 SPMD、沉积物和蚌中的农药残留, 并结合分配系数计算水中的农药浓度, 以监测疏水性污染物环境负荷的短期改变。

从黄河兰州河段的研究和监测分析表明, 有毒有机物在水环境中分布的浓度差异较大, 壬基酚类和多环芳烃类有毒有机污染物已经在黄河兰州河段水环境中较高检出率, 而且部分有毒有机物已经有较高的浓度分布。一些有毒有机污染物可能因在常规萃取过程中浓缩倍数不够而难以检出, 而采用半透膜采样技术可以长时间富集、跟踪监测低浓度的有机污染物, 这对于正确评估黄河干流水体的生态风险有重大意义。有研究表明, SPMD 检测 PAHs、PCBs 等污染物的种类和定量方面都优于固相萃取 (solid phase extraction, SPE)。SPMD 能够模拟鱼从水体中富集亲脂性硝基芳烃化合物的过程, 富集系数和化合物的 K_{ow} 系数相似。当 SPMD 和鱼暴露于同一浓度水体时, SPMD 富集系数和 BCF 之间的差别能够表征该化合物在鱼体内的酶促降解过程。

SPMD 采样技术具有模拟生物富集有机污染物的特性, 克服了生物监测的局限性, 可用于研究有机污染物在空气、生物、水体中的分布和迁移规律。

7.6.2.3 SPME 分析沉积物中有机物的生物有效性 (Predicting bioavailability of organic pollutants in sediments using solid-phase microextraction)

研究发现, 沉积物中疏水性有机污染物对水生生物的毒性与这些污染物在沉积物中的总量并没有相关性, 而与它们在间隙水中的浓度相关。因此, 可以采用固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 分析沉积物间隙水中的疏水性有机污染物, 来研究它们的生物有效性。下图为水体中的有机物在间隙水、沉积物和水生生物之间的分配过程。



美国环保局 (USEPA) 的麻醉模型 (narcosis model) 也是根据间隙水中溶解态的 PAHs 来研究 PAHs 对底栖生物的毒性。具体操作方法是先从沉积物中分离出间隙水, 除去胶体, 用 SPME-GC/MS 选择离子模式 (selected ion monitoring, SIM) 分析间隙水中溶解态的 34 种 PAHs 的含量, 包括 18 种 PAHs 母体

和 16 种烷基化的 PAHs，并根据每个化合物的水-生物体之间的分配关系计算出它们的毒性当量 (toxic unit, TU)。TU 是暴露浓度与危害浓度的比值，若 $TU < 1$ ，则表示安全。在样品提取前添加同位素标记的类似物作为定量参考。间隙水用量为 1.5mL，该方法的最低检测限可达 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Hawthorne 等的研究发现，5%~80% 溶解态的 4~6 环 PAHs 其实是与水溶性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 相结合的，并非自由溶解的；而浓度范围在 $4 \sim 27 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间的 DOC 对自由溶解的 2、3 环 PAHs 并没有影响。DOC 结合态 PAHs 和自由溶解态 PAHs 的比例对 34 种 PAHs 的总浓度或 TU 值没有明显影响，86%~99% 之间的水溶解态 PAHs 浓度和 TU 值主要来自于 2~3 环 PAHs 的贡献。5~6 环的 PAHs 贡献很少是因为：①低分子量 PAHs 的水溶性大于高分子量 PAHs；②高分子量 PAHs 极低的饱和溶解度使得测定它们在间隙水中的浓度变得极为困难。

7.7 膜化学 (Film and membrane chemistry)

7.7.1 界面膜 (Interfacial film)

有界面存在就有界面自由能。吸附能使界面自由能降低，故物质易在界面上吸附，形成一层成分与流体相内部不同的部分，其中溶质的浓度远大于相内部，这一由于物质富集而形成的界面层即一般所谓的界面膜。具有不对称的、“亲水-亲油”两亲分子结构的物质特别容易在油-水界面或水表面上吸附，形成界面膜。极性有机物，如醇、羧酸、胺、酯，特别是有直碳氢链的，以及各种表面活性剂，皆容易在水表面上（或油-水界面上）铺展或吸附，形成表面膜（或界面膜）。

一般非水溶性的极性有机物（及表面活性剂）是通过自身（多半是液体）或在挥发性液体（如石油醚、甲醇、丙酮、苯、乙酸甲酯等）中的溶液在水面上展开成为界面膜。如果铺展物质的量很小或水面面积很大，则形成的表面膜是单分子层的，就叫做不溶性单分子膜 (monomolecular film)，简称不溶膜。

水溶性的极性有机物和表面活性剂（如低碳醇、胺、酸和十二烷基硫酸钠等）的水溶液表面，通过溶质的吸附而形成的单分子膜为可溶性单分子膜，简称可溶膜。当界面膜中分子浓度增大以至于接近饱和时，界面上每个分子所占面积接近长条形“两亲分子”直立排列所占的截面积。不管分子量大小如何，同系物分子所占的面积基本相同，例如，脂肪酸在水面上的不溶膜，紧密排列时每个分子所占的面积约为 0.20nm^2 。这就说明脂肪酸分子立在表面上，而不可能平躺在表面上。此时亲水的羧基朝向水中，疏水的碳氢链由于逃离水而指向空气中，这就是界面膜中的分子定向作用，定向作用在可溶膜中也同样存在。

一般认为细胞膜和其他一些生物膜都是由吸附（或混入）了蛋白质的类脂物质的双分子层构成的，故研究水溶液中形成的简单双分子脂膜（bimolecular lipid film）具有重要的理论与实践意义。实际上，肥皂膜（肥皂泡）也是一种双分子脂膜。在肥皂膜这种双分子脂膜中，表面活性物质（肥皂）分子的碳氢链采取指向气相的定向排列；极性基团指向膜内。类脂质类表面活性物质在水溶液中形成的双分子层结构，则其碳氢链指向膜内而极性基团指向水溶液（图 7-23）。

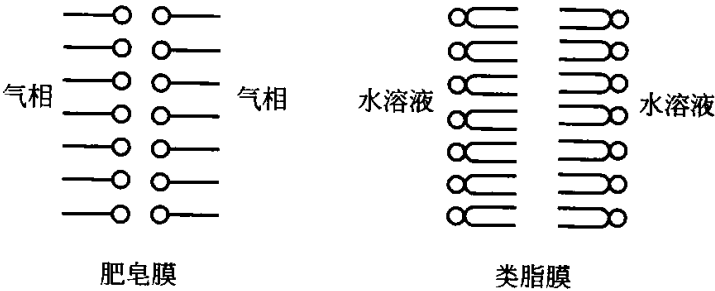


图 7-23 双分子膜示意图
——碳氢链；○极性基

此种双分子脂膜的厚度约为 50~100nm，小于可见光的波长，接近于没有反射，故表现为“黑膜”。因此，双分子脂膜又称“黑脂膜”。一般是指类脂在水溶液中的双分子膜，通过比较简单的实验方法即可形成黑脂膜，在体系中同时生成了两个界面，或称“双面”。在气相介质中，黑脂膜的“双面”是普通液体薄膜的两边表面，如肥皂泡的膜；在水（溶液）介质中的“双面”则为油膜（类脂）两个边与水溶液接触的两个界面。表面活性剂水溶液在支持框架（如玻璃丝或金属丝做成的方框，或在薄片上钻成的小孔）上较易形成面积较大的黑脂膜；而类脂或表面活性剂的非水溶液中形成的黑脂膜则面积较小，不易得到面积大的膜。

有人认为，所有天然吸附的空气-天然水界面膜基本上都是由同样的荷多余负电的高分子构成，其组成主要是降解的蛋白质类物质。在海洋表面微层中，微观化学过程会对宏观的地球化学和地球物理现象产生深刻的影响。

7.7.2 膜分离（Membrane separation）

膜在自然界中，特别是生物体内是广泛而恒久地存在的，它与生命起源和生命活动密切相关。膜过程在许多自然现象中也扮演着重要的角色。20 世纪中叶后，由于物理化学、聚合物化学、生物学、医学和生理学等学科的深入发展，新型膜材料及制膜技术的不断开拓，各种膜分离技术相继出现和发展，并渗入研究和工业生产的各个领域，反渗透、超滤、微滤、电渗析和气体膜分离等技术在水的脱盐和纯化、石油化工、轻工、纺织、食品、生物技术、医药、环境保护领域得到广泛应用。

7.7.2.1 膜分离原理 (Principles of membrane separation)

如果将水与盐溶液用半透膜隔开，水分子会从水一侧通过半透膜进入盐溶液一侧，这种现象称为渗透。如果要阻止这种渗透，必须在半透膜盐溶液一侧向水一侧施加一个静压力，这便是渗透压。

如果希望使盐溶液中的水分子通过半透膜到达水的一侧，那就要在盐溶液一侧施加大于渗透压的压力，这一过程称为反渗透。因此利用反渗透原理可以用膜进行水处理，以使水得到净化。

从这一原理也可联想到，当土壤根区的水中盐分较高时，植物很难从土壤中吸收水分，除非植物能够克服渗透压，因此，盐碱土壤一般长不出好庄稼。

在反渗透压力的驱动下，可使溶剂通过膜，而使溶质被截流。利用不同材料和结构的膜以及控制不同的条件，可达到不同的分离目的。也可以由其他驱动力促成分离，如电位差、浓度差、温度差等。在分离传质过程中还有其他一些因素在起作用，如 Donnan 效应、优先吸附作用等。

典型膜分离过程的特点及分离原理见表 7-11。

表 7-11 典型膜分离过程的特点及分离原理

过程	透过组分	截留组分	推动力	传递机理	膜类型
微滤 MF	溶液、气体	0.02~10 μm 粒子	压力差约 100kPa	筛分	多孔膜
超滤 UF	小分子溶液	10~200 $\text{\AA}$ 大分子溶质	压力差 100~1000kPa	筛分	非对称膜
纳滤 NF	溶剂、低价小分子溶质	1nm 以上溶质	压力差 500~1500kPa	溶解扩散 Donnan 效应	非对称膜或复合膜
反渗透 RO	溶剂, 可被电渗析截流组分	1~10 $\text{\AA}$ 小分子溶质	压力差 1000~10000kPa	优先吸附毛细管流动, 溶解扩散	非对称膜或复合膜
渗析 D	小分子溶质或较小的溶质	>0.02 μm 截留, 血液渗析中 >0.005 μm 截留	浓度差	筛分微孔膜内的受阻扩散	非对称膜或离子交换膜
电渗析 ED	小离子组分	同名离子、大离子和水	电位差	Donnan 排斥机理	离子交换膜
气体分离 GS	气体、较小组分或膜中易溶组分	气体、较小组分或膜中易溶组分	压力差 1000~10000kPa, 浓度差(分压差)	溶解-扩散分子筛分努森扩散	均质膜、复合膜、非对称膜、多孔膜
渗透汽化 PVAP	挥发性液体混合物分离	膜内易溶解组分或易挥发组分	分压差浓度差	溶解-扩散	均质膜、复合膜、非对称膜
乳化液膜 (促进传递) ELM(ET)	液体或气体混合物分离、富集、特殊组分脱除	在液膜相中有高溶解度的组分或能反应组分	浓度差, pH 差	促进传递和溶解扩散传递	液膜

(1) Donnan 效应 (Donnan effect) 如果小离子和溶剂分子都能通过半透膜, 在平衡时, 电解质在膜两边的浓度相同。如果有大分子电解质存在, 则它的大离子不能通过半透膜, 当这一体系达到渗透平衡后, 小离子在膜两边的浓度就不相等了, 这种现象称为膜平衡。这一现象是 F. G. Donnan 发现的, 故又称 Donnan 平衡。例如, 在 NaCl 溶液中用只允许小离子通过的膜隔开, 在一侧加入大分子电解质, 如蛋白质的钠盐 NaR, 由于 Na^+ 浓度升高, Na^+ 要向另一侧渗透, 而 R^- 不能通过膜, 为了保持电荷平衡 Cl^- 也跟着向另一侧渗透, Cl^- 是逆浓度梯度渗透的, 故也将 Donnan 效应称为泵效应。

(2) 优先吸附-毛细孔流动理论 (Preferential sorption and capillary flow model) 当液体溶有不同种类物质时, 其表面张力将发生不同的变化。例如, 水中溶入表面活性剂, 可使其表面张力显著减小, 这时溶液表面溶质浓度较体相中大, 称为溶液表面的正吸附; 当水中溶入某些无机盐类, 可使表面张力增大, 这时溶液表面溶质浓度较体相中小, 称为溶液表面的负吸附。以盐水淡化为例, 盐水的溶质是盐, 溶剂是水, 溶液表面对盐是负吸附, 相对而言, 对水是优先吸附, 当水溶液与高分子多孔膜接触时, 在膜与水溶液界面上形成一层被膜吸附的纯水层, 它在外压的作用下, 通过膜表面的毛细孔, 使水得到纯化。

7.7.2.2 膜分离技术在水处理中的应用 (Applications of membrane separation technology in water treatment)

近年来膜分离技术在水处理和其他领域中得到越来越广泛的应用。

反渗透 (reverse osmosis) 技术成功地用于海水脱盐、饮用水和纯水生产、废水处理 (如电镀废水、放射性废水) 等。在处理电镀废水中可回收几乎全部重金属, 还可将处理后的水回用。

纳滤 (nanofiltration) 是可在较低压力下运行的反渗透技术, 是介于反渗透与超滤之间的分离技术。纳滤膜具有纳米级的膜孔径, 允许低分子盐分通过而截流较高分子量的有机物和多价离子, 可应用于水的软化, 水的脱色等水的净化处理, 也应用于含石油海水、化工废水的处理, 可对有机物进行回收。

超滤 (ultrafiltration) 和微滤 (microfiltration) 都是在静压力的作用下, 利用膜的筛分作用进行分离的过程。超滤被分离组分的直径大约为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。微滤被分离组分的直径大约为 $0.08 \sim 10 \mu\text{m}$ 。超滤可应用于对含油废水中油的回收, 从金属电泳涂漆废水中回收漆, 食品工业废水处理和纺织工业脱浆水的处理等, 可回收淀粉酶以及聚乙烯醇等。微滤可截流细菌、重金属及其他固体悬浮物, 由于微滤的成本较低, 饮用水生产和城市污水处理应用中将有很大潜力。

膜技术的研究与发展正方兴未艾, 随着存在问题的不断克服以及它与其他理化技术和生物技术的结合, 膜技术在水处理和其他领域中的应用将大有作为。

7.7.2.3 膜分离中的几个问题 (Problems of membrane separation)

(1) 浓差极化 (Concentration polarization) 浓差极化是造成膜系统性能下降的原因之一。在压力驱动膜过程中, 被截留的溶质在膜表面处累积, 导致溶质向原料主体的反向扩散流动, 经过一段时间后达到平衡。其结果是导致膜通量下降, 并且对截留率产生影响: 截留率下降, 由于膜表面处溶质浓度增高, 实测的截留率会低于真实截留率, 特别是, 当溶质为盐或低分子量物质, 截留率一般将会下降; 截留率提高, 对于大分子溶液, 由于浓差极化将会在膜表面处形成一种由截留高分子溶质形成的次级膜 (动态膜), 从而导致膜对溶液中的小分子物质截留率提高。

在压力驱动膜中 (包括微滤、超滤、纳滤、反渗透等), 反渗透的浓差极化现象属中等, 最为严重的是超滤和微滤。

除了超滤和微滤, 电渗析 (electrodialysis, ED) 的浓差极化也是很严重的。电渗析就是带电分子在电位差的作用下发生传质, 带正电的分子 (阳离子) 移向阴极, 带负电的分子 (阴离子) 移向阳极。电渗析原理示意图见图 7-24。图中 A、C 分别表示阴离子交换膜和阳离子交换膜; 1、3 表示淡室; 2、4 表示浓室; a、b 表示极室。

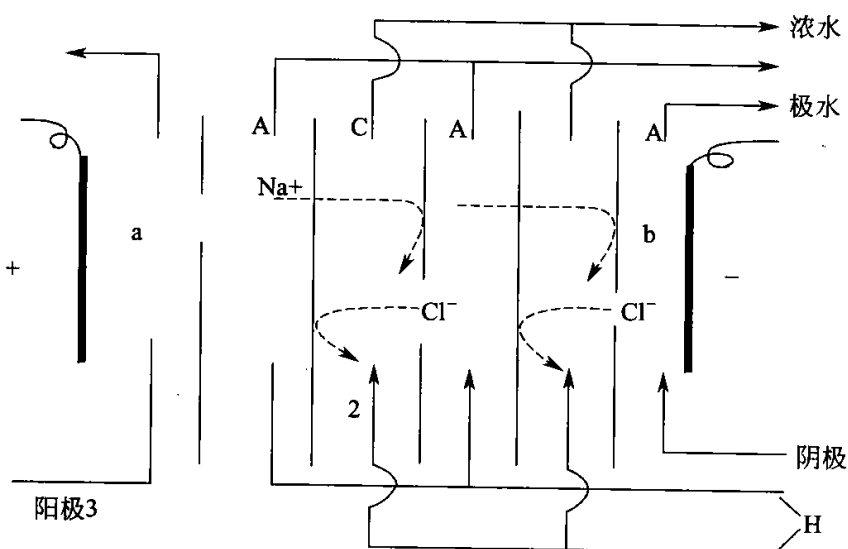


图 7-24 电渗析示意图

为了讨论方便, 假设带负电的阳离子交换膜被置于阴极和阳极之间, 体系被浸入 NaCl 溶液中。在直流电场的作用, Na^+ 从左到右移向阴极。由于在膜内 (阳离子交换膜, 图中 C) 的传递比在边界层中快, 那么膜左侧浓度减小 (从左到右); 而右侧浓度升高 (从右到左)。对于阴离子的情况也是大致相同的。这就是电渗析的浓差极化, 它将使分离效率降低。

(2) 膜污染和劣化 (Membrane-fouling and bading) 对于包括反渗透、纳

滤、超滤、微滤、电渗析、渗析等液体分离膜过程而言，人们通常把用膜的透过流速、盐的截留率、截留分子量及膜的孔径等来表示的膜组件性能发生变化的现象称为膜的污染或劣化。两者所反映的现象有着本质上的区别。膜的污染是指由于在膜表面上形成了附着层或膜孔堵塞等外部因素导致了膜性能变化，根据其具体原因采用某种清洗方法，可以使膜性能得以恢复。膜的劣化是指膜自身发生了不可逆转的变化等内部因素导致了膜性能变化。导致膜的劣化的原因可分为化学、物理及生物三个方面。化学性劣化是指由于处理料液 pH 值超出膜的允许范围而导致膜材质的水解或氧化反应等化学因素造成的劣化；而物理性劣化则是指膜结构在很高的压力下导致致密化或在干燥状态下发生不可逆转性变形等物理因素造成的劣化；生物性劣化通常是由于处理料液中的微生物的存在导致膜发生生物降解反应等生物因素造成的劣化。

膜组件性能随着膜的污染所发生的变化使膜的透过阻力增大，造成膜的透过流速显著减小。膜的截留率随着滤饼层、凝胶层及结垢层等附着层的形成有两种变化趋势，即附着层的存在对溶质具有截留作用使截留率增高，同时可导致膜表面附近的浓差极化使表观截留率降低。一般而言凝胶层具有较强的溶质截留作用使得截留率增高，而滤饼层或结垢层具有较弱的溶质截留作用，将导致膜表面附近的浓差极化使表观截留率降低。

发生化学性劣化或生物性劣化时，膜的透过流速增加，而截留率一般来说减小，膜的水解特别对醋酸纤维素膜是一个较为严重的问题，而膜氧化是高分子合成膜共同存在的问题。当发生物理性劣化时，膜的透过流速减小，截留率反而增加。

为了防止膜污染和劣化的发生可采用的方法和措施主要有如下几种。

① 预处理法 防止膜组件性能变化的最简单的方法是预处理法，如通过调整料液 pH 值或加入抗氧化剂等防止膜的化学性劣化，通过预先除去或杀死料液中的微生物等防止膜的生物性劣化。

② 操作方法的优化 膜过程中膜污染的防治及渗透通量的强化可通过操作方式的优化来实现。

③ 膜组件结构改善 膜分离过程设计中，膜组件内流体力学条件的优化，即预先选择料液操作流速和膜透过流速，并考虑到所需动力，是确定最佳操作条件的关键。

④ 膜组件的清洗 这在实际应用中也是非常重要的，大致分成化学清洗和物理清洗两大类型。

化学清洗是减少污染的最重要的方法，可选用的化学试剂很多，既可单独使用，也可以以组合形式使用。化学试剂（如活性氯）的浓度和清洗时间对于膜的耐化学试剂能力也是十分重要的。重要的化学试剂包括：

- 酸（较强的如 H_3PO_4 ，或较弱的如乳酸）；

- 碱 (NaOH);
- 洗涤剂 (碱性、非离子型);
- 酶 (蛋白酶、淀粉酶、葡聚糖酶);
- 络合剂 (EDTA、聚丙烯酸酯、六偏磷酸钠);
- 消毒剂 (H_2O_2 和 NaOCl);
- 蒸汽和气体 (环氧乙烷) 消毒。

最为普通的物理清洗方法是使海绵球通过管状膜进行直接清洗。该法仅适用于管状膜, 清洗效果非常好, 并且可以在连续运行情况下进行操作, 特别是当料液中能够形成附着层的组分浓度较高时更为有效。另外可以采用处理料液间歇地瞬间突然灌冲膜组件内部, 利用此时产生的剪切力清洗膜表面的附着层。

⑤ 抗劣化及污染膜的制备 这要针对具体的处理体系, 有的放矢地进行, 如使用膜表面改性法引入亲水基团, 或在膜表面复合一层亲水性分离层等。

此外, 对进水水质的仔细分析对防止膜污染与劣化具有重要作用。例如 Ca^{2+} , HCO_3^- 浓度较高会引起碳酸钙沉淀污染, 这时需添加酸或晶体生长抑制剂来加以控制。其他如铁、锰、磷酸根、TDS、浊度、TOC、游离氯等都是重要的分析指标。

习 题

1. 计算 CaCO_3 的条件溶度积: $P_s = c_{\text{T,Ca}} c_{\text{T,CO}_3}$, 此处, $c_{\text{T,Ca}}$ 和 $c_{\text{T,CO}_3}$ 分别代表 $\mu = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.7$, 温度 $= 25^\circ\text{C}$ 时溶液中物种的浓度, 考虑离子强度的影响, 假定可溶性钙物种只有 Ca^{2+} 。

2. 考虑碳酸根的水解, 计算碳酸银在水中的溶解度。已知 AgCO_3 $K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-12}$; H_2CO_3^* $K_{\text{a},1} = 4 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a},2} = 5 \times 10^{-11}$; 碳酸银的溶液中 $[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 假定悬浮物吸附某一溶质可以用 Langmuir 吸附模型描述。若溶液中溶质的平衡浓度是 $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中每克悬浮固体吸附的溶质为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 当溶质的平衡浓度降至 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 每克吸附剂吸附溶质的量为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 那么每克吸附剂最多能吸附多少摩尔的溶质 (即吸附剂的饱和吸附量是多少)?

4. 胶体中所用“零点电荷” (ZPC) 术语是什么意思? 在 ZPC 时胶体颗粒表面是否完全没有电荷?

5. 试解释:

(1) 江河入海处, 为什么常形成三角洲?

(2) 加明矾能使浑浊的水澄清?

(3) 使用不同型号的墨水, 为什么有时会使钢笔堵塞而写不出来?

6. 25°C 时, 要使含有 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Mg^{2+} 溶液中的 Mg^{2+} 沉淀, 必须将 pH 值提高到什么水平? 要使平衡时的 $[\text{Mg}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又必须使 pH 提高到什么水平? 如果

$[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 那么 Ca^{2+} 刚开始沉淀时的 pH 值是多少?

7. 磷酸铵镁饱和溶液的 pH 值为 9.70, 已知该溶液中 $[\text{Mg}^{2+}] = 5.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求磷酸铵镁的溶度积。

8. 4.00g 木炭放进浓度为 $0.0157 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积 200 cm^3 乙酸溶液中, 吸附平衡时, 溶液的浓度为 $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试问多少克木炭加入 $0.252 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的同体积乙酸溶液中使平衡浓度为 $0.202 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已知 Freundlich 吸附等温式为 $\frac{x}{m} = 0.28c_e^{1/n}$, 其中 x 为吸附质的质量, m 吸附剂的质量; c_e 为吸附平衡浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试求该吸附等温式。

9. 当溶解 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ 于 1L 水中时, 欲防止 HgO 沉淀出现, 溶液之 pH 值应为何值? 已知 (1) $[\text{Hg}(\text{OH})_2] = 2.4 \times 10^{-4}$; (2) $[\text{HgOH}^+][\text{OH}^-] = 9.6 \times 10^{-16}$; (3) $[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4.8 \times 10^{-26}$; (4) $[\text{Hg}(\text{OH})_2] = 2.5 \times 10^{11} [\text{HgOH}^+][\text{OH}^-]$; (5) $[\text{HgOH}^+] = 2.0 \times 10^{10} [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]$ 。

10. 在过量 Cl^- 存在下, Ag^+ 与 Cl^- 不仅生成了 AgCl 沉淀, 而且可进一步生成配合物 (仅考虑生成 AgCl 与 AgCl_2^- 两种配合物)。试求在 $[\text{Cl}^-] = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AgCl 的溶解度有多大? 而当 $[\text{Cl}^-]$ 控制合适时, AgCl 的最小溶解度是多少 (AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.81 \times 10^{-10}$, AgCl_2^- 配合物的累积稳定常数 $\lg \beta_1 = 3.04$, $\lg \beta_2 = 5.04$)?

11. 试计算具有下列特性的水的 Langelier 指数: 总碱度 $= 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 9.6$, 总溶解固体 $= 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考虑离子强度的影响; 温度 $= 25^\circ\text{C}$ 。

12. 预将一种 Langelier 指数为负值的水变为饱和的水, 为确定其需加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, 试列出 (不要计算) 所需的方程式。

13. 已知 25°C 时, 水蒸气在空气中的摩尔分数为 0.03123, 氧气在干空气中的摩尔分数为 20.95%, 氧气的亨利定律常数 $K_{\text{H}} = 1.26 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 求标准条件 (298K , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下氧气在纯水中的溶解度。

14. 利用上题计算结果, 求 15°C 时氧气在水中的溶解度, 已知氧气在水中溶解生成焓变 ΔH 为 $-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假定其值不随温度 ($15 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围) 变化。

15. 求每升雨水 CO_2 的溶解量。已知空气中 $p_{\text{CO}_2} = 33.4 \text{ Pa}$, CO_2 的亨利定律常数 $K_{\text{H}} = 3.36 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。

16. 温度为 25°C 近中性水中含硫总浓度 $c_{\text{T}} = 2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 H_2S 形态计), 求水面上方空气中 H_2S 的分压。已知 H_2S 的一级电离常数 $K_1 = 10^{-7.1}$, 亨利定律常数 $K_{\text{H}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。

17. 将左边的沉积物与右边的形成条件对应起来:

- | | |
|---|--------------------------------|
| (a) FeS | (1) 当厌氧水暴露于 O_2 时可能形成 |
| (b) $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ | (2) 当好氧水变成厌氧水时可能形成 |
| (c) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | (3) 光合作用的产物 |
| (d) CaCO_3 | (4) 当含有特殊污染物的废水流入硬度较大水体时可能形成 |

18. 某农药意外排放到河水中, 在下游 1km 处有一水处理厂, 水处理厂拟用活性炭去除农药。通过吸附实验测试了活性炭的吸附性能, 得到如下结果:

试验	活性炭用量/mg	体积/mL	吸附平衡时农药浓度/mg·L ⁻¹
1	804	200	4.7
2	668	200	7.0
3	512	200	9.3
4	393	200	16.6
5	313	200	32.5
6	238	200	62.8
7	0	200	250

(1) 计算并比较 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附线；

(2) 因事故而排放到河中的农药估计共有 10t，以每小时 50kg 的速率流入河水。该河水的流速是每秒 1.5m³。请计算：河水中农药含量低于 0.05μg·g⁻¹ 所需活性炭的用量。

19. 湖泊和河口沉积物经常受多氯联苯（PCBs）的污染。研究已经建立了这些沉积物中 PCBs 浓度随时间变化的数学模型。下面是两个湖泊沉积物中 PCBs 浓度随时间变化的经验公式：

湖甲： $c=71.85e^{-0.33t}+22.51$

湖乙： $c=35.59e^{-0.13t}+0.01e^{0.49t}$

式中， t 表示 1978 年以后的年数； c 为沉积物中 PCBs 的浓度。

请计算：

(1) 何时湖甲沉积物中的 PCBs 浓度可达相对稳定？

(2) 湖乙沉积物中 PCBs 预计最低浓度是多少？

附录

附录 1 地表水环境质量标准

Environmental quality standards for surface water
GB 3838—2002

表 1 地表水环境质量标准基本项目标准限值 单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

序号	标准值	分类	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	项目						
1	水温/℃		人为造成的环境水温变化应限制在： 周平均最大温升≤1 周平均最大温降≤2				
2	pH 值(无量纲)		6~9				
3	溶解氧	≥	饱和率 90% (或 7.5)	6	5	3	2
4	高锰酸盐指数	≤	2	4	6	10	15
5	化学需氧量(COD)	≤	15	15	20	30	40
6	五日生化需氧量(BOD ₅)	≤	3	3	4	6	10
7	氨氮(NH ₃ -N)	≤	0.15	0.5	1.0	1.5	2.0
8	总磷(以 P 计)	≤	0.02(湖、 库 0.01)	0.1(湖、库 0.025)	0.2(湖、库 0.05)	0.3(湖、库 0.1)	0.4(湖、库 0.2)
9	总氮(湖、库,以 N 计)	≤	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
10	铜	≤	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0
11	锌	≤	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
12	氟化物(以 F ⁻ 计)	≤	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
13	硒	≤	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
14	砷	≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
15	汞	≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
16	镉	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
17	铬(六价)	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
18	铅	≤	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
19	氰化物	≤	0.005	0.05	0.2	0.2	0.2
20	挥发酚	≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
21	石油类	≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
22	阴离子表面活性剂	≤	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
23	硫化物	≤	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
24	粪大肠菌群/(个/L)	≤	200	2000	10000	20000	40000

表 2 集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值

单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

序号	项目	标准值	序号	项目	标准值
1	硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)	250	4	铁	0.3
2	氯化物(以 Cl^- 计)	250	5	锰	0.1
3	硝酸盐(以 N 计)	10			

表 3 集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值

单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

序号	项 目	标准值	序号	项 目	标准值
1	三氯甲烷	0.06	27	三氯苯 ^②	0.02
2	四氯化碳	0.002	28	四氯苯 ^③	0.02
3	三溴甲烷	0.1	29	六氯苯	0.05
4	二氯甲烷	0.02	30	硝基苯	0.017
5	1,2-二氯乙烷	0.03	31	二硝基苯 ^④	0.5
6	环氧氯丙烷	0.02	32	2,4-二硝基甲苯	0.0003
7	氯乙烯	0.005	33	2,4,6-三硝基甲苯	0.5
8	1,1-二氯乙烯	0.03	34	硝基氯苯 ^⑤	0.05
9	1,2-二氯乙烯	0.05	35	2,4-二硝基氯苯	0.5
10	三氯乙烯	0.07	36	2,4-二氯苯酚	0.093
11	四氯乙烯	0.04	37	2,4,6-三氯苯酚	0.2
12	氯丁二烯	0.002	38	五氯酚	0.009
13	六氯丁二烯	0.0006	39	苯胺	0.1
14	苯乙烯	0.02	40	联苯胺	0.0002
15	甲醛	0.9	41	丙烯酰胺	0.0005
16	乙醛	0.05	42	丙烯腈	0.1
17	丙烯醛	0.1	43	邻苯二甲酸二丁酯	0.003
18	三氯乙醛	0.01	44	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008
19	苯	0.01	45	水合肼	0.01
20	甲苯	0.7	46	四乙基铅	0.0001
21	乙苯	0.3	47	吡啶	0.2
22	二甲苯 ^①	0.5	48	松节油	0.2
23	异丙苯	0.25	49	苦味酸	0.5
24	氯苯	0.3	50	丁基黄原酸	0.005
25	1,2-二氯苯	1.0	51	活性氯	0.01
26	1,4-二氯苯	0.3	52	滴滴涕	0.001

续表

序号	项 目	标准值	序号	项 目	标准值
53	林丹	0.002	67	甲基汞	1.0×10^{-6}
54	环氧七氯	0.0002	68	多氯联苯 ^⑥	2.0×10^{-5}
55	对硫磷	0.003	69	微囊藻毒素-LR	0.001
56	甲基对硫磷	0.002	70	黄磷	0.003
57	马拉硫磷	0.05	71	钼	0.07
58	乐果	0.08	72	钴	1.0
59	敌敌畏	0.05	73	铍	0.002
60	敌百虫	0.05	74	硼	0.5
61	内吸磷	0.03	75	锑	0.005
62	百菌清	0.01	76	镍	0.02
63	甲萘威	0.05	77	钡	0.7
64	溴氰菊酯	0.02	78	钒	0.05
65	阿特拉津	0.003	79	钛	0.1
66	苯并[a]芘	2.8×10^{-6}	80	铊	0.0001

- ① 二甲苯:指对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯。
② 三氯苯:指 1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯。
③ 四氯苯:指 1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯。
④ 二硝基苯:指对二硝基苯、间二硝基苯、邻二硝基苯。
⑤ 硝基氯苯:指对硝基氯苯、间硝基氯苯、邻硝基氯苯。
⑥ 多氯联苯:指 PCB-1016、PCB-1221、PCB-1232、PCB-1242、PCB-1248、PCB-1254、PCB-1260。

表 4 地表水环境质量标准基本项目分析方法

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
1	水温	温度计法		GB 13195—91
2	pH 值	玻璃电极法		GB 6920—86
3	溶解氧	碘量法	0.2	GB 7489—87
		电化学探头法		GB 11913—89
4	高锰酸盐指数		0.5	GB 11892—89
5	化学需氧量	重铬酸盐法	10	GB 11914—89
6	五日生化需氧量	稀释与接种法	2	GB 7488—87
7	氨氮	纳氏试剂比色法	0.05	GB 7479—87
		水杨酸分光光度法	0.01	GB 7481—87

续表

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
8	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01	GB 11893—89
9	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	0.05	GB 11894—89
10	铜	2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	0.06	GB 7473—87
		二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	0.010	GB 7474—87
		原子吸收分光光度法(螯合萃取法)	0.001	GB 7475—87
11	锌	原子吸收分光光度法	0.05	GB 7475—87
12	氟化物	氟试剂分光光度法	0.05	GB 7483—87
		离子选择电极法	0.05	GB 7484—87
		离子色谱法	0.02	HJ/T 84—2001
13	硒	2,3-二氨基萘荧光法	0.00025	GB 11902—89
		石墨炉原子吸收分光光度法	0.003	GB/T 15505—1995
14	砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	0.007	GB 7485—87
		冷原子荧光法	0.00006	①
15	汞	冷原子吸收分光光度法	0.00005	GB 7468—87
		冷原子荧光法	0.00005	①
16	镉	原子吸收分光光度法(螯合萃取法)	0.001	GB 7475—87
17	铬(六价)	二苯碳酰二肼分光光度法	0.004	GB 7467—87
18	铅	原子吸收分光光度法(螯合萃取法)	0.01	GB 7475—87
19	氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	0.004	GB 7487—87
		吡啶-巴比妥酸比色法	0.002	
20	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	0.002	GB 7490—87
21	石油类	红外分光光度法	0.01	GB/T 16488—1996
22	阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法	0.05	GB 7494—87
23	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	0.005	GB/T 16489—1996
		直接显色分光光度法	0.004	GB/T 17133—1997
24	粪大肠菌群	多管发酵法、滤膜法		①

注：暂采用下列分析方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

① 《水和废水监测分析方法（第三版）》，中国环境科学出版社，1989 年。

表 5 集中式生活饮用水地表水源地补充项目分析方法

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
1	硫酸盐	重量法	10	GB 11899—89
		火焰原子吸收分光光度法	0.4	GB 13196—91
		铬酸钡光度法	8	①
		离子色谱法	0.09	HJ/T 84—2001
2	氯化物	硝酸银滴定法	10	GB 11896—89
		硝酸汞滴定法	2.5	①
		离子色谱法	0.02	HJ/T 84—2001
3	硝酸盐	酚二磺酸分光光度法	0.02	GB 7480—87
		紫外分光光度法	0.08	①
		离子色谱法	0.08	HJ/T 84—2001
4	铁	火焰原子吸收分光光度法	0.03	GB 11911—89
		邻菲罗啉分光光度法	0.03	①
5	锰	高碘酸钾分光光度法	0.02	GB 11906—89
		火焰原子吸收分光光度法	0.01	GB 11911—89
		甲醛肟光度法	0.01	①

注：暂采用下列分析方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

① 《水和废水监测分析方法（第三版）》，中国环境科学出版社，1989 年。

表 6 集中式生活饮用水地表水源地特定项目分析方法

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
1	三氯甲烷	顶空气相色谱法	0.0003	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.0006	②
2	四氯化碳	顶空气相色谱法	0.00005	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.0003	②
3	三溴甲烷	顶空气相色谱法	0.001	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.006	②
4	二氯甲烷	顶空气相色谱法	0.0087	②
5	1,2-二氯乙烷	顶空气相色谱法	0.0125	②
6	环氧氯丙烷	气相色谱法	0.02	②
7	氯乙烯	气相色谱法	0.001	②
8	1,1-二氯乙烯	吹出捕集气相色谱法	0.000018	②

续表

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
9	1,2-二氯乙烯	吹出捕集气相色谱法	0.000012	②
10	三氯乙烯	顶空气相色谱法	0.0005	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.003	②
11	四氯乙烯	顶空气相色谱法	0.0002	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.0012	②
12	氯丁二烯	顶空气相色谱法	0.002	②
13	六氯丁二烯	气相色谱法	0.00002	②
14	苯乙烯	气相色谱法	0.01	②
15	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	0.05	GB 13197—91
		4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法	0.05	②
16	乙醛	气相色谱法	0.24	②
17	丙烯醛	气相色谱法	0.019	②
18	三氯乙醛	气相色谱法	0.001	②
19	苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		顶空气相色谱法	0.00042	②
20	甲苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
		气相色谱法	0.01	②
21	乙苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
		气相色谱法	0.01	②
22	二甲苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
		气相色谱法	0.01	②
23	异丙苯	顶空气相色谱法	0.0032	②
24	氯苯	气相色谱法	0.01	HJ/T 74—2001
25	1,2-二氯苯	气相色谱法	0.002	GB/T 17131—1997
26	1,4-二氯苯	气相色谱法	0.005	GB/T 17131—1997
27	三氯苯	气相色谱法	0.00004	②
28	四氯苯	气相色谱法	0.00002	②

续表

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
29	六氯苯	气相色谱法	0.00002	②
30	硝基苯	气相色谱法	0.0002	GB 13194—91
31	二硝基苯	气相色谱法	0.2	②
32	2,4-二硝基甲苯	气相色谱法	0.0003	GB 13194—91
33	2,4,6-三硝基甲苯	气相色谱法	0.1	②
34	硝基氯苯	气相色谱法	0.0002	GB 13194—91
35	2,4-二硝基氯苯	气相色谱法	0.1	②
36	2,4-二氯苯酚	电子捕获-毛细色谱法	0.0004	②
37	2,4,6-三氯苯酚	电子捕获-毛细色谱法	0.00004	②
38	五氯酚	气相色谱法	0.00004	GB 8972—88
		电子捕获-毛细色谱法	0.000024	②
39	苯胺	气相色谱法	0.002	②
40	联苯胺	气相色谱法	0.0002	③
41	丙烯酰胺	气相色谱法	0.00015	②
42	丙烯腈	气相色谱法	0.10	②
43	邻苯二甲酸二丁酯	液相色谱法	0.0001	HJ/T 72—2001
44	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基)酯	气相色谱法	0.0004	②
45	水合肼	对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法	0.005	②
46	四乙基铅	双硫脲比色法	0.0001	②
47	吡啶	气相色谱法	0.031	GB/T 14672—93
		巴比土酸分光光度法	0.05	②
48	松节油	气相色谱法	0.02	②
49	苦味酸	气相色谱法	0.001	②
50	丁基黄原酸	铜试剂亚铜分光光度法	0.002	②
51	活性氯	N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法	0.01	②
		3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法	0.005	②
52	滴滴涕	气相色谱法	0.0002	GB 7492—87
53	林丹	气相色谱法	4×10 ⁻⁶	GB 7492—87
54	环氧七氯	液液萃取气相色谱法	0.000083	②
55	对硫磷	气相色谱法	0.00054	GB 13192—91
56	甲基对硫磷	气相色谱法	0.00042	GB 13192—91
57	马拉硫磷	气相色谱法	0.00064	GB 13192—91

续表

序号	项目	分 析 方 法	最低检出限 /mg·L ⁻¹	方法来源
58	乐果	气相色谱法	0.00057	GB 13192—91
59	敌敌畏	气相色谱法	0.00006	GB 13192—91
60	敌百虫	气相色谱法	0.000051	GB 13192—91
61	内吸磷	气相色谱法	0.0025	②
62	百菌清	气相色谱法	0.0004	②
63	甲萘威	高效液相色谱法	0.01	②
64	溴氰菊酯	气相色谱法	0.0002	②
		高效液相色谱法	0.002	②
65	阿特拉津	气相色谱法		③
66	苯并[a]芘	乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	4×10^{-6}	GB 11895—89
		高效液相色谱法	1×10^{-6}	GB 13198—91
67	甲基汞	气相色谱法	1×10^{-8}	GB/T 17132—1997
68	多氯联苯	气相色谱法		③
69	微囊藻毒素-LR	高效液相色谱法	0.00001	②
70	黄磷	钼-锑-抗分光光度法	0.0025	②
71	钼	无火焰原子吸收分光光度法	0.00231	②
72	钴	无火焰原子吸收分光光度法	0.00191	②
73	铍	铬菁 R 分光光度法	0.0002	HJ/T 58—2000
		石墨炉原子吸收分光光度法	0.00002	HJ/T 59—2000
		桑色素荧光分光光度法	0.0002	②
74	硼	姜黄素分光光度法	0.02	HJ/T 49—1999
		甲亚胺-H 分光光度法	0.2	②
75	锑	氢化原子吸收分光光度法	0.00025	②
76	镍	无火焰原子吸收分光光度法	0.00248	②
77	钡	无火焰原子吸收分光光度法	0.00618	②
78	钒	钼试剂(BPHA)萃取分光光度法	0.018	GB/T 15503—1995
		无火焰原子吸收分光光度法	0.00698	②
79	钛	催化示波极谱法	0.0004	②
		水杨基荧光酮分光光度法	0.02	②
80	铊	无火焰原子吸收分光光度法	4×10^{-6}	②

注：暂采用下列分析方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

②《生活饮用水卫生规范》，中华人民共和国卫生部，2001年。

③《水和废水标准检验法（第15版）》，中国建筑工业出版社，1985年。

附录2 地下水质量标准

Qualiy standard for ground water

GB/T 14848—93

地下水质量分类指标

指标名称	指标				
	I类	II类	III类	IV类	V类
色/度	≤5	≤5	≤15	≤25	>25
臭和味	无	无	无	无	有
浑浊度/度	≤3	≤3	≤3	≤10	>10
肉眼可见物	无	无	无	无	有
pH 值		6.5~8.5		5.5~6.5, 8.5~9	<5.5, >9
总硬度(以 CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	≤150	≤300	≤450	≤550	>550
溶解性总固体/mg·L ⁻¹	≤300	≤500	≤1000	≤2000	>2000
硫酸盐/mg·L ⁻¹	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
氯化物/mg·L ⁻¹	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
铁(Fe)/mg·L ⁻¹	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤1.5	>1.5
锰(Mn)/mg·L ⁻¹	≤0.05	≤0.05	≤0.1	≤1.0	>1.0
铜(Cu)/mg·L ⁻¹	≤0.01	≤0.05	≤1.0	≤1.5	>1.5
锌(Zn)/mg·L ⁻¹	≤0.05	≤0.5	≤1.0	≤5.0	>5.0
钼(Mo)/mg·L ⁻¹	≤0.001	≤0.01	≤0.1	≤0.5	>0.5
钴(Co)/mg·L ⁻¹	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤1.0	>1.0
挥发性酚类(以苯酚计)/mg·L ⁻¹	≤0.001	≤0.001	≤0.002	≤0.01	>0.01
阴离子合成洗涤剂/mg·L ⁻¹	不得检出	≤0.1	≤0.3	≤0.3	>0.3
高锰酸盐指数/mg·L ⁻¹	≤1.0	≤2.0	≤3.0	≤10	>10
硝酸盐(以 N 计)/mg·L ⁻¹	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30
亚硝酸盐(以 N 计)/mg·L ⁻¹	≤0.001	≤0.01	≤0.02	≤0.1	>0.1
氨氮(NH ₄)/mg·L ⁻¹	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5
氟化物/mg·L ⁻¹	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	>2.0
碘化物/mg·L ⁻¹	≤0.1	≤0.1	≤0.2	≤1.0	>1.0
氰化物/mg·L ⁻¹	≤0.001	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
汞(Hg)/mg·L ⁻¹	≤0.0005	≤0.0005	≤0.001	≤0.001	>0.001
砷(As)/mg·L ⁻¹	≤0.05	≤0.01	≤0.05	≤0.05	>0.05
硒(Se)/mg·L ⁻¹	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.1	>0.1
镉(Cd)/mg·L ⁻¹	≤0.0001	≤0.001	≤0.01	≤0.01	>0.01
铬(六价, Cr ⁶⁺)/mg·L ⁻¹	≤0.05	≤0.01	≤0.06	≤0.1	>0.1
铅(Pb)/mg·L ⁻¹	≤0.00	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
铍(Be)/mg·L ⁻¹	≤0.00002	≤0.0001	≤0.0002	≤0.001	>0.001

续表

指标名称	指标				
	I 类	Ⅱ 类	Ⅲ 类	Ⅳ 类	V 类
钡(Bu)/mg·L ⁻¹	≤0.01	≤0.1	≤1.0	≤4.0	>4.0
镍(Ni)/mg·L ⁻¹	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤0.1	>0.1
滴滴涕/μg·L ⁻¹	不得检出	≤0.005	≤1.0	≤1.0	>1.0
六六六/μg·L ⁻¹	≤0.005	≤0.05	≤5.0	≤5.0	>5.0
总大肠菌群/(个/L)	≤3.0	≤3.0	≤3.0	≤100	>100
细菌总数/(个/mL)	≤100	≤100	≤100	≤1000	>1000
总 α 放射性/(Bq/L)	≤0.1	≤0.1	≤0.1	>0.1	>0.1
总放射性/(Bq/L)	≤0.1	≤1.0	≤1.0	>1.0	>1.0

附录 3 海水水质标准

Sea water quality standard
GB 3097—1997

表 1 海水水质标准 单位：mg·L⁻¹

序号	项目	第一类	第二类	第三类	第四类
1	漂浮物质	海面不得出现油膜、浮沫和其他漂浮物质			海面无明显油膜、浮沫和其他漂浮物质
2	色、臭、味	海水不得有异色、异臭、异味			海水不得有令人厌恶和感到不快的色、臭、味
3	悬浮物质	人为增加的量≤10	人为增加的量≤100		人为增加的量≤150
4	大肠菌群≤ /(个/L)	10000 供人生食的贝类养殖水质≤700			—
5	粪大肠菌群≤ /(个/L)	2000 供人生食的贝类养殖水质≤140			—
6	病原体	供人生食的贝类养殖水质不得含有病原体			
7	水温/℃	人为造成的海水 温升夏季不超过当 时当地 1℃,其他季 节不超过 2℃	人为造成的海水温升不超过当时当地 4℃		
8	pH	7.8~8.5 同时不超出该海 域正常变动范围的 0.2pH 单位	6.8~8.8 同时不超出该海域正常变动范围的 0.5pH 单位		
9	溶解氧>	6	5	4	3
10	化学需氧量 ≤(COD)	2	3	4	5

续表

序号	项目	第一类	第二类	第三类	第四类
11	生化需氧量 ≤(BOD ₅)	1	3	4	5
12	无机氮≤ (以 N 计)	0.20	0.30	0.40	0.50
13	非离子氨≤ (以 N 计)	0.020			
14	活性磷酸盐 (以 P 计)	0.015	0.030		0.045
15	汞≤	0.00005	0.0002		0.0005
16	镉≤	0.001	0.005		0.010
17	铅≤	0.001	0.005	0.010	0.050
18	六价铬≤	0.005	0.010	0.020	0.050
19	总铬≤	0.05	0.10	0.20	0.50
20	砷≤	0.020	0.030		0.050
21	铜≤	0.005	0.010		0.050
22	锌≤	0.020	0.050	0.10	0.050
23	硒≤	0.010	0.020		0.050
24	镍≤	0.005	0.010	0.020	0.050
25	氰化物≤	0.006	0.10		0.20
26	硫化物≤ (以 S 计)	0.02	0.06	0.10	0.25
27	挥发性酚≤	0.006	0.010		0.050
28	石油类	0.05	0.30		0.50
29	六六六≤	0.001	0.002	0.003	0.005
30	滴滴涕≤	0.00005	0.0001		
31	马拉硫磷≤	0.0005	0.001		
32	甲基对硫磷≤	0.0005	0.001		
33	苯并[a]芘 ≤/μg•L ⁻¹	0.0025			
34	阴离子表面活性 剂(以 LAS 计)	0.03	0.10		
35	放射性核素 /(Bq/L)	⁶⁰ Co	0.03		
		⁹⁰ Sr	4		
		¹⁰⁶ Rn	0.2		
		¹³⁴ Cs	0.6		
		¹³⁷ Cs	0.7		

附录 4 生活饮用水卫生标准

Standard for drinking water quality
GB 5749—2006

表 1 水质常规指标及限值

指 标	限 值
1、微生物指标 ^①	
总大肠菌群(MPN/100mL 或 CFU/100mL)	不得检出
耐热大肠菌群(MPN/100mL 或 CFU/100mL)	不得检出
大肠埃希氏菌(MPN/100mL 或 CFU/100mL)	不得检出
菌落总数(CFU/mL)	100
2、毒理指标	
砷(mg·L ⁻¹)	0.01
镉(mg·L ⁻¹)	0.005
铬(六价,mg·L ⁻¹)	0.05
铅(mg·L ⁻¹)	0.01
汞(mg·L ⁻¹)	0.001
硒(mg·L ⁻¹)	0.01
氰化物(mg·L ⁻¹)	0.05
氟化物(mg·L ⁻¹)	1.0
硝酸盐(以 N 计,mg·L ⁻¹)	10 地下水源限制时为 20
三氯甲烷(mg·L ⁻¹)	0.06
四氯化碳(mg·L ⁻¹)	0.002
溴酸盐(使用臭氧时,mg·L ⁻¹)	0.01
甲醛(使用臭氧时,mg·L ⁻¹)	0.9
亚氯酸盐(使用二氧化氯消毒时,mg·L ⁻¹)	0.7
氯酸盐(使用复合二氧化氯消毒时,mg·L ⁻¹)	0.7
3、感官性状和一般化学指标	
色度(铂钴色度单位)	15
浑浊度(NTU-散射浊度单位)	1 水源与净水技术条件限制时为 3

续表

指 标	限 值
臭和味	无异臭、异味
肉眼可见物	无
pH(pH 单位)	不小于 6.5 且不大于 8.5
铝(mg·L ⁻¹)	0.2
铁(mg·L ⁻¹)	0.3
锰(mg·L ⁻¹)	0.1
铜(mg·L ⁻¹)	1.0
锌(mg·L ⁻¹)	1.0
氯化物(mg·L ⁻¹)	250
硫酸盐(mg·L ⁻¹)	250
溶解性总固体(mg·L ⁻¹)	1000
总硬度(以 CaCO ₃ 计,mg·L ⁻¹)	450
耗氧量(COD _{Mn} 法,以 O ₂ 计,mg·L ⁻¹)	3 水源限制,原水耗氧量>6mg/L 时为 5
挥发酚类(以苯酚计,mg·L ⁻¹)	0.002
阴离子合成洗涤剂(mg·L ⁻¹)	0.3
4、放射性指标 ^②	
总 α 放射性(Bq/L)	0.5
总 β 放射性(Bq/L)	1

① MPN 表示最可能数;CFU 表示菌落形成单位。当水样检出总大肠菌群时,应进一步检验大肠埃希氏菌或耐热大肠菌群;水样未检出总大肠菌群,不必检验大肠埃希氏菌或耐热大肠菌群。

② 放射性指标超过指导值,应进行核素分析和评价,判定能否饮用。

表 2 饮用水中消毒剂常规指标及要求

消毒剂名称	与水接触时间	出厂水中限值	出厂水中余量	管网末梢水中余量
氯气及游离氯制剂(游离氯,mg·L ⁻¹)	至少 30min	4	≥0.3	≥0.05
一氯胺(总氯,mg·L ⁻¹)	至少 120min	3	≥0.5	≥0.05
臭氧(O ₃ ,mg·L ⁻¹)	至少 12min	0.3		0.02 如加氯, 总氯≥0.05
二氧化氯(ClO ₂ ,mg·L ⁻¹)	至少 30min	0.8	≥0.1	≥0.02

表 3 水质非常规指标及限值

指 标	限 值
1、微生物指标	
贾第鞭毛虫(个/10L)	<1
隐孢子虫(个/10L)	<1
2、毒理指标	
锑($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.005
钡($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.7
铍($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.002
硼($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.5
钼($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.07
镍($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02
银($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.05
铊($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0001
氯化氰(以 CN^- 计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.07
一氯二溴甲烷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.1
二氯一溴甲烷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.06
二氯乙酸($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.05
1,2-二氯乙烷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.03
二氯甲烷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02
三卤甲烷(三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的总和)	该类化合物中各种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1
1,1,1-三氯乙烷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2
三氯乙酸($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.1
三氯乙醛($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.01
2,4,6-三氯酚($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.2
三溴甲烷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.1
七氯($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0004
马拉硫磷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.25
五氯酚($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.009
六六六(总量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.005
六氯苯($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.001
乐果($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.08
对硫磷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.003
灭草松($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.3
甲基对硫磷($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02

续表

指 标	限 值
百菌清($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.01
呋喃丹 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.007
林丹 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.002
毒死蜱 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.03
草甘膦 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.7
敌敌畏 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.001
莠去津 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.002
溴氰菊酯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02
2,4-滴 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.03
滴滴涕 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.001
乙苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.3
二甲苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5
1,1-二氯乙烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.03
1,2-二氯乙烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.05
1,2-二氯苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1
1,4-二氯苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.3
三氯乙烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.07
三氯苯 (总量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02
六氯丁二烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0006
丙烯酰胺 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0005
四氯乙烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.04
甲苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.7
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.008
环氧氯丙烷 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0004
苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.01
苯乙烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02
苯并 [a] 芘 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.00001
氯乙烯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.005
氯苯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.3
微囊藻毒素-LR ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.001
3、感官性状和一般化学指标	
氨氮 (以 N 计, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5
硫化物 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02
钠 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	200

表 4 农村小型集中式供水和分散式供水部分水质指标及限值

指 标	限 值
1、微生物指标	
菌落总数(CFU/mL)	500
2、毒理指标	
砷(mg·L ⁻¹)	0.05
氟化物(mg·L ⁻¹)	1.2
硝酸盐(以 N 计,mg·L ⁻¹)	20
3、感官性状和一般化学指标	
色度(铂钴色度单位)	20
浑浊度(NTU-散射浊度单位)	3 水源与净水技术条件限制时为 5
pH(pH 单位)	不小于 6.5 且不大于 9.5
溶解性总固体(mg·L ⁻¹)	1500
总硬度(以 CaCO ₃ 计,mg·L ⁻¹)	550
耗氧量(COD _{Mn} 法,以 O ₂ 计,mg·L ⁻¹)	5
铁(mg·L ⁻¹)	0.5
锰(mg·L ⁻¹)	0.3
氯化物(mg·L ⁻¹)	300
硫酸盐(mg·L ⁻¹)	300

表 A.1 生活饮用水水质参考指标及限值

指 标	限 值
肠球菌(CFU/100mL)	0
产气荚膜梭状芽孢杆菌(CFU/100mL)	0
二(2-乙基己基)己二酸酯(mg·L ⁻¹)	0.4
二溴乙烯(mg·L ⁻¹)	0.00005
二噁英(2,3,7,8-TCDD,mg·L ⁻¹)	0.00000003
土臭素(二甲基萘烷醇,mg·L ⁻¹)	0.00001
五氯丙烷(mg·L ⁻¹)	0.03
双酚 A(mg·L ⁻¹)	0.01
丙烯腈(mg·L ⁻¹)	0.1
丙烯酸(mg·L ⁻¹)	0.5
丙烯醛(mg·L ⁻¹)	0.1

续表

指 标	限 值
四乙基铅(mg·L ⁻¹)	0.0001
戊二醛(mg·L ⁻¹)	0.07
甲基异莰醇-2(mg·L ⁻¹)	0.00001
石油类(总量,mg·L ⁻¹)	0.3
石棉(>10μm,万个/L)	700
亚硝酸盐(mg·L ⁻¹)	1
多环芳烃(总量,mg·L ⁻¹)	0.002
多氯联苯(总量,mg·L ⁻¹)	0.0005
邻苯二甲酸二乙酯(mg·L ⁻¹)	0.3
邻苯二甲酸二丁酯(mg·L ⁻¹)	0.003
环烷酸(mg·L ⁻¹)	1.0
苯甲醚(mg·L ⁻¹)	0.05
总有机碳(TOC,mg·L ⁻¹)	5
β-萘酚(mg·L ⁻¹)	0.4
黄原酸丁酯(mg·L ⁻¹)	0.001
氯化乙基汞(mg·L ⁻¹)	0.0001
硝基苯(mg·L ⁻¹)	0.017
镭 226 和镭 228(pCi/L)	5
钋(pCi/L)	300

附录 5 景观娱乐用水质标准

Water quality standard for scenery and recreation area
GB 12941—91

景观娱乐用水质标准

序号	分类 标准值 项目	A 类	B 类	C 类
1	嗅	颜色无异常变化,不得含有任何异嗅		不超过 25 色度单位,无 明显异嗅
2	漂浮物	不得含有漂浮的浮膜、 油斑和聚集的其他物质		不得含有漂浮的浮膜、 油斑和聚集的其他物质
3	透明度/m	1.2		0.5
4	水温/℃	不高于近十年当月 平均水温 2℃		不高于近十年当月 平均水温 4℃
5	pH 值			6.5~8.5
6	溶解氧(DO)/mg·L ⁻¹	5	4	3

续表

序号	分类 标准值 项目	A 类	B 类	C 类
7	高锰酸盐指数(BOD ₅)/mg·L ⁻¹ ≤	6	6	10
8	生化需氧量(BOD ₅)/mg·L ⁻¹ ≤	4	4	8
9	氨氮/mg·L ⁻¹ ≤	0.5	0.5	0.5
10	非离子氨/mg·L ⁻¹ ≤	0.02	0.02	0.2
11	亚硝酸盐氮/mg·L ⁻¹ ≤	0.15	0.15	1.0
12	总铁/mg·L ⁻¹ ≤	0.3	0.5	1.0
13	总铜/mg·L ⁻¹ ≤	0.01	0.01	0.1
14	总锌/mg·L ⁻¹ ≤	(浴场 0.1)	(海水 0.1)	1.0
		0.1	0.1	
15	总镍/mg·L ⁻¹ ≤	(浴场 1.0)	(海水 1.0)	0.1
		0.05	0.05	
16	总磷(以 P 计)/mg·L ⁻¹ ≤	0.02	0.2	0.05
17	挥发酚/mg·L ⁻¹ ≤	0.005	0.01	0.1
18	阴离子表面活性剂/mg·L ⁻¹ ≤	0.2	0.2	0.3
19	总大肠菌群/(个/L)	10000		
20	粪大肠菌群/(个/L)	2000		

注：1. 氨氮和非离子氨在水中存在化学平衡关系，在水温高于 20℃，pH≥8 时，必须用非离子氨作为控制水质的指标。

2. 浴场水温各地区根据当地的具体情况自行规定。

本标准未作明确规定的项目，执行 GB 3838《地面水环境质量标准》和 GB 3097《海水水质标准》中的标准值及其有关规定。

附录 6 农田灌溉水质标准

Standards for irrigation water quality
GB 5084—2005

表 1 农田灌溉用水水质基本控制项目标准值

序号	项目类别	作物种类		
		水作	旱作	蔬菜
1	五日生化需氧量/mg·L ⁻¹ ≤	60	100	40 ^① ,15 ^②
2	化学需氧量/mg·L ⁻¹ ≤	150	200	100 ^① ,60 ^②
3	悬浮物/mg·L ⁻¹ ≤	80	100	60 ^① ,15 ^②
4	阴离子表面活性剂/mg·L ⁻¹ ≤	5	8	5

续表

序号	项目类别	作物种类		
		水作	旱作	蔬菜
5	水温/℃	≤ 35		
6	pH	5.5~8.5		
7	全盐量/mg·L ⁻¹	≤ 1000 ^① (非盐碱土地区), 2000 ^③ (盐碱土地区)		
8	氟化物/mg·L ⁻¹	≤ 250		
9	硫化物/mg·L ⁻¹	≤ 1.0		
10	总汞/mg·L ⁻¹	≤ 0.001		
11	镉/mg·L ⁻¹	≤ 0.01		
12	总砷/mg·L ⁻¹	≤ 0.05	≤ 0.1	≤ 0.05
13	铬(六价)/mg·L ⁻¹	≤ 0.1		
14	铅/mg·L ⁻¹	≤ 0.2		
15	粪大肠菌群数/(个/100mL)	≤ 4000	≤ 4000	≤ 2000 ^① , 1000 ^②
16	蛔虫卵数/(个/L)	≤ 2		≤ 2 ^① , 1 ^②

① 加工、烹饪及去皮蔬菜。

② 生食类蔬菜、瓜类和草本水果。

③ 具有一定的水利灌排设施, 能保证一定的排水和地下水径流条件的地区, 或有一定淡水资源能满足冲洗水体中盐分的地区, 农田灌溉水质全盐量指标可以适当放宽。

表 2 农田灌溉用水水质选择性控制项目标准值

序号	项目类别	作物种类		
		水作	旱作	蔬菜
1	铜/mg · L ⁻¹	≤ 0.5	1	
2	锌/mg · L ⁻¹	≤ 2.0		
3	硒/mg · L ⁻¹	≤ 0.02		
4	氟化物/mg · L ⁻¹	≤ 2(一般地区), 3(高氟区)		
5	氰化物/mg · L ⁻¹	≤ 0.5		
6	石油类/mg · L ⁻¹	≤ 5	10	1
7	挥发酚/mg · L ⁻¹	≤ 1		
8	苯/mg · L ⁻¹	≤ 2.5		
9	三氯乙醛/mg · L ⁻¹	1	0.5	0.5
10	丙烯醛/mg · L ⁻¹	≤ 0.5		
11	硼/mg · L ⁻¹	≤ 1 ^① (对硼敏感作物), 2 ^② (对硼耐受性较强的作物), 3 ^③ (对硼耐受性强的作物)		

① 对硼敏感作物, 如: 黄瓜、豆类、马铃薯、笋瓜、韭菜、洋葱、柑橘等。

② 对硼耐受性较强的作物, 如: 小麦、玉米、青椒、小白菜、葱等。

③ 对硼耐受性强的作物, 如: 水稻、萝卜、油菜、甘蓝等。

附录 7 渔业水质标准

Water quality standard for fisheries

GB 11607—89

渔业水质标准/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目 序号	项 目	标 准 值
1	色、臭、味	不得使鱼、虾、贝、藻类带有异色、异臭、异味
2	漂浮物质	水面不得出现明显油膜或浮沫
3	悬浮物质	人为增加的量不超过 10, 而且悬浮物质沉积于底部后, 不得对鱼、虾、贝类产生有害的影响
4	pH 值	淡水 6.5~8.5, 海水 7.0~8.5
5	溶解氧	连续 24h 中, 16h 以上必须大于 5, 其余任何时候不得低于 3, 对于鲑科鱼类栖息水域冰封期其余任何时候不得低于 4
6	生化需氧量(五天、20℃)	不超过 5, 冰封期不超过 3
7	总大肠菌群	不超过 5000 个/L(贝类养殖水质不超过 500 个/L)
8	汞	≤ 0.0005
9	镉	≤ 0.005
10	铅	≤ 0.05
11	铬	≤ 0.1
12	铜	≤ 0.01
13	锌	≤ 0.1
14	镍	≤ 0.05
15	砷	≤ 0.05
16	氰化物	≤ 0.005
17	硫化物	≤ 0.2
18	氟化物(以 F^- 计)	≤ 1
19	非离子氨	≤ 0.02
20	凯氏氮	≤ 0.05
21	挥发性酚	≤ 0.005
22	黄磷	≤ 0.001
23	石油类	≤ 0.05
24	丙烯腈	≤ 0.5
25	丙烯醛	≤ 0.02
26	六六六(丙体)	≤ 0.002
27	滴滴涕	≤ 0.001
28	马拉硫磷	≤ 0.005
29	五氯酚钠	≤ 0.01
30	乐果	≤ 0.1
31	甲胺磷	≤ 1
32	甲基对硫磷	≤ 0.0005
33	呋喃丹	≤ 0.01

附录 8 饮用天然矿泉水标准

Standard for drinking natural mineral water
GB 8537—1995

感官指标	
项目	指标
色度	≤15 度,并不得呈现其他异色
浑浊度	≤5 度
臭和味	不得有异臭、异味,应具有本矿泉水的特征性口味
肉眼可见物	不得含有异物,允许有极少量的天然矿物盐沉淀

界限指标 (必须有一项或以上项目满足指标要求)/mg · L⁻¹

项 目	指标	项 目	指标
锂	≥0.2	偏硅酸	≥25
锶	≥0.2	硒	≥0.01
锌	≥0.2	游离二氧化碳	≥250
溴化物	≥1	溶解性总固体	≥1000
碘化物	≥0.2		

限量指标/mg · L⁻¹

项 目	指标	项 目	指标
锂	<5	汞	<0.001
锶	<5	银	<0.05
碘化物	<0.5	硼	<30
锌	<5	硒	<0.05
铜	<1	砷	<0.05
钡	<0.7	氟化物	<2
镉	<0.1	耗氧量	<3
铬	<0.05	硝酸盐	<45
铅	<0.01	镭 226 放射性	<1.1(Bq/L)

污染物指标/mg · L⁻¹

项 目	指标	项 目	指标
挥发性酚(以苯酚计)	<0.002	亚硝酸盐(以 NO ₂ 计)	0.005
氰化物(以 CN ⁻ 计)	<0.01	总放射性	1.5(Bq/L)

微生物指标

项目	指标	
	水源水	灌装产品
细菌总数	5(CFU/mL)	50(CFU/mL)
大肠菌群	0(MPN/100mL)	0(MPN/100mL)

附录9 污水综合排放标准

Integrated wastewater discharge standard
GB 8978—1996

表1 第一类污染物最高允许排放浓度 单位：mg·L⁻¹

序号	污染物	最高允许排放浓度	序号	污染物	最高允许排放浓度
1	总汞	0.05	8	总镍	1.0
2	烷基汞	不得检出	9	苯并[a]芘	0.0003
3	总镉	0.1	10	总铍	0.005
4	总铬	1.5	11	总银	0.5
5	六价铬	0.5	12	总放射性	1Bq/L
6	总砷	0.5	13	总放射性	10Bq/L
7	总铅	1.0			

注：第一类污染物，不分行业和污水排放方式，也不分收纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准要求（采矿行业的尾矿坝出水口不得视为车间排放口）。

表2 第二类污染物最高允许排放浓度
(1997年12月31日之前建设的单位) 单位：mg·L⁻¹

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH 值	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度 (稀释倍数)	染料工业 其他排污单位	50 50	180 80	—
3	悬浮物(SS)	采矿、选矿、选煤工业 脉金选矿 边远地区砂金选矿 城镇二级污水处理厂 其他排污单位	100 100 100 20 70	300 500 800 30 200	— — — — 400
4	五日生化需氧量 (BOD ₅)	甘蔗制糖、苕麻脱胶、湿法纤维板工业 甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业 城镇二级污水处理厂 其他排污单位	30 30 20 30	100 150 30 60	600 600 — 300

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
5	化学需氧量 (COD)	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、 湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷 农药工业	100	200	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物制 药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		石油化工工业(包括石油炼制)	100	150	500
		城镇二级污水处理厂	60	120	—
		其他排污单位	100	150	500
6	石油类	一切排污单位	10	10	30
7	动植物油	一切排污单位	20	20	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
9	总氰化合物	电影洗片(铁氰化合物)	0.5	5.0	5.0
		其他排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位		1.0	2.0
11	氨氮	医药原料药、染料、石油化工 工业	15	50	—
		其他排污单位	15	25	—
12	氟化物	黄磷工业	10	20	20
		低氟地区(水体含氟量 <0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	20	30
		其他排污单位	10	10	20
13	磷酸盐(以P计)	一切排污单位	0.5	1.0	—
14	甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
15	苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
16	硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0
17	阴离子表面 活性剂(LAS)	合成洗涤剂工业	5.0	15	20
		其他排污单位	5.0	10	20
18	总铜	一切排污单位	0.5	1.0	2.0
19	总锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
20	总锰	合成脂肪酸工业	2.0	5.0	5.0
		其他排污单位	2.0	2.0	5.0
21	彩色显影剂	电影洗片	2.0	3.0	5.0
22	显影剂及氧 化物总量	电影洗片	3.0	6.0	6.0
23	元素磷	一切排污单位	0.1	0.3	0.3
24	有机磷农药 (以P计)	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
25	粪大肠菌群数	医院 ^① 、兽医院及医疗机构含病原体污水	500 个/L	1000 个/L	5000 个/L
		传染病、结核病医院污水	100 个/L	500 个/L	1000 个/L
26	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院 ^① 、兽医院及医疗机构含病原体污水	<0.5 ^①	>3(接触时间 1h)	>2(接触时间 1h)
		传染病、结核病医院污水	<0.5 ^②	>6.5(接触时间 1.5h)	>5(接触时间 1.5h)

- ① 指 50 个床位以上的医院。
② 加氯消毒后须进行脱氯处理，达到本标准。

石化工业 COD 标准值修改单

1997 年 12 月 31 日之前建设（包括改、扩）的石化企业，COD 一级标准值由 100mg · L⁻¹调整为 120mg · L⁻¹，有单独外排口的特殊石化装置的 COD 标准值按照一级 160mg · L⁻¹，二级 250mg · L⁻¹执行，特殊石化装置指：丙烯腈-腈纶、己内酰胺、环氧氯丙烷、环氧丙烷、间甲酚、BHT、PTA、萘系列和催化剂生产装置。

参 考 文 献

- [1] Snoeyink V L, Jenkins D. Water Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [2] Manahan S E. Environmental Chemistry. Boca Paton: CRC Press LLC, 2000.
- [3] Faust S D, Aly O M. Chemistry of Natural Waters. Boston: Ann Arbor Sciences Publishers, 1981.
- [4] Middleton N. The Global Casino-An Introduction to Environmental Issues. 2nd ed. London: Arnold Publishers, 1999.
- [5] Stumm W, Morgan J J 著. 水化学——天然水体化学平衡导论. 汤鸿霄等译. 北京: 科学出版社, 1987.
- [6] 陈静生主编. 水环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [7] 申献辰主编. 天然水化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
- [8] 雷衍之主编. 淡水养殖水化学. 南宁: 广西科学技术出版社, 1993.
- [9] 戴树桂主编. 环境化学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [10] 王凯雄, 胡勤海. 环境化学. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [11] 何增耀, 叶兆杰, 吴方正等编著. 农业环境科学概论. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- [12] 何燧源等编著. 环境化学计算. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [13] 田昭武, 周绍民主编. 化学反应速率. 福州: 福建科学技术出版社, 1988.
- [14] Atkins P W. Physical Chemistry. 4th ed. Oxford University Press. 1990.
- [15] 吴越著. 催化化学(下册). 北京: 科学出版社, 2000.
- [16] 董元彦, 李宝华, 路福绥主编. 物理化学. 北京: 科学出版社, 1998.
- [17] 宋廷耀编. 配位化学. 成都: 成都科技大学出版社, 1990.
- [18] Cheetham A K, Day P 编著. 固体化学——化合物篇. 王凯雄, 臧荣春, 冯茹尔译. 杭州: 浙江大学出版社, 1995.
- [19] 朱玮瑶, 赵振国编著. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [20] 姚允斌, 裘祖楠编. 胶体与表面化学导论. 天津: 南开大学出版社, 1988.
- [21] 杨智宽, 韦进宝编著. 污染控制化学. 武汉: 武汉大学出版社, 1998.
- [22] 秦麟源编著. 废水生物处理. 上海: 同济大学出版社, 1989.
- [23] 井出哲夫编著. 水处理工程理论与应用. 张自杰等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.
- [24] 叶常明著. 多介质环境污染研究. 北京: 科学出版社, 1997.
- [25] 胡家骏, 周群英. 环境工程微生物学. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [26] 张正斌, 陈镇东, 刘莲生, 王肇鼎著. 海洋化学原理和应用——中国近海的海洋化学. 北京: 海洋出版社, 1999.
- [27] Amjad Z 主编. 反渗透——膜技术、水化学和工业应用. 殷琦, 华耀祖译. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [28] Mulder M 著. 膜技术基本原理. 李琳译. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [29] 王湛编. 膜分离技术基础. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [30] 北京水环境技术与设备研究中心, 北京市环境保护科学研究院, 国家城市环境污染控制工程技术研究中心主编. 三废处理工程技术手册(废水卷). 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [31] 何铁林主编. 水处理化学品手册. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [32] 中国大百科全书——化学(I, II). 北京·上海: 中国大百科全书出版社, 1989.
- [33] 中国大百科全书——大气科学 海洋科学 水文科学. 北京·上海: 中国大百科全书出版社, 1987.
- [34] 中国腐蚀与防护学会主编. 王光雍等编著. 自然环境的腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 1997.

- [35] 李家珍主编. 染料、染色工业废水处理. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [36] 石广玉等. 中国森林 CO₂ 净释放与吸收的评估//丁一汇主编. 中国的气候变化与气候影响研究. 北京: 气象出版社, 1997.
- [37] 化工百科全书编委会. 化工百科全书. 15 卷. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [38] Robinson W R, et al. Chemistry. Lexington: D. C. Heath and Company, 1992.
- [39] 温刚, 严中伟, 叶笃正. 全球环境变化——我国未来 (20~50 年) 生存环境变化趋势的预测及研究. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997.
- [40] 国家科学技术委员会. 气候. 北京: 科学技术文献出版社, 1990.
- [41] 谢甫钦柯 M A, 利荣诺夫 B B 著. 臭氧化法水处理工艺学. 刘存礼译. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [42] Nebel B J, Wright R T. Environmental Science. sixth edition. USA: Prentice-Hall, Inc, 1998.
- [43] Williams M A J, et al. 第四纪环境. 刘东生编译. 北京: 科学出版社, 1997.
- [44] 陈雪松, 王凯雄, 刘超. 北半球地球生长活动与大气 CO₂ 浓度变化幅度间的关系. 农业环境与发展, 1997, 14 (4).
- [45] 康德梦, 陈利顶. 中国环境中氮循环的动态模式. 环境科学学报, 1991, 11 (2).
- [46] Hessen D O, et al. 人类对氮循环的影响: 从地区远景看全球问题. Ambio 人类环境杂志, 1997, 26 (5).
- [47] 李琳. 多相光催化在水污染治理中的应用. 环境科学进展, 1994, 2 (6).
- [48] 赵庆良, 李湘中. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮. 环境科学, 1999, 20 (5).
- [49] 钟理. 废水中氨的除去及回收利用. 现代化工, 1998, 18 (1).
- [50] 刘刚, 丁雪红, 秦朝远. 化学沉淀法处理氨氮废水技术. 环境工程, 1998, 16 (5).
- [51] 黄玉明. 水和底泥中有机锡萃取分离——光度检测形态分析方法研究进展. 环境科学进展, 1996, 4 (2).
- [52] 黄国兰, 黄玉明. 环境中金属有机化合物形态分析方法近期进展. 环境科学进展, 1993, 1 (3).
- [53] 汤鸿霄. 微界面水质过程的理论与模式应用. 环境科学学报, 2000, 20 (1).
- [54] 科洛马, 王凯雄, 朱杏冬, 冯孝善. 水体底泥中微量重金属分析的分段提取技术及其应用 (内部材料), 1998.
- [55] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem, 1979, 51.
- [56] 林玉环等. 矿山酸性废水对乐安江水质影响. 环境科学, 1992, 13 (4).
- [57] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances, Environmental Science and Technology. 1981, 15 (4).
- [58] 朱杏冬, 王凯雄. 洪水对河流底泥有机物分布的影响. 农业环境与发展, 1999, 16 (3).
- [59] 席美云. 无机高分子絮凝剂的开发和研究进展. 环境科学与技术, 1999, (4).
- [60] Von Storch M, et al. Climate change in perspective. Nature, 2000, 405: 615.
- [61] Heimann M. 当代全球碳循环和 100 年前 Arrhenius 与 Högbom 的预见回顾. Ambio 人类环境杂志, 1997, 26: 2-5.
- [62] Crutzen P J, Ramanathan V. The ascent of atmospheric sciences. Science, 2000, 290: 299-304.
- [63] Keeling C D, et al. Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. Nature, 1995, 375: 666-670.
- [64] Falkowski P, et al. The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. Science, 2000, 290: 291-296.
- [65] Pearson P N, Palmer M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million

- years. *Nature*, 2000, 406: 695-699.
- [66] Tans P P. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 1990, 247: 1431-1438.
- [67] Sarmiento J L, Sundquist E T. Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature*, 1992, 356: 589-593.
- [68] Dixon R K, et al. Carbon pools and flux of global forest ecosystems. *Science*, 1994, 263: 185-190.
- [69] Phillips O L, et al. Changes in the carbon balance of tropical forests: evidence from long-term plots. *Science*, 1998, 282: 439-442.
- [70] Oechel W C, et al. Acclimation of ecosystem CO₂ exchange in the Alaskan Arctic in response to decadal climate warming. *Nature*, 2000, 406: 978-981.
- [71] Risebesell U, et al. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, 2000, 407: 311-312.
- [72] Wu J, et al. Phosphate depletion in the western north Atlantic ocean. *Science*, 2000, 289: 759.
- [73] Allen M R, et al. Quantifying the uncertainty in forecasts of anthropogenic climate change. *Nature*, 2000, 407: 617-620.
- [74] Karl T R. 人类对气候影响. 科学 (Scientific American), 2000, 3: 25-28.
- [75] Schmidt C W. The Kyoto protocol: just a lot of hot air. *Environmental Health Perspective*, 2000, 108: A362-A365.
- [76] Karasov C. On a different scale-putting China's environmental crisis in perspective. *Environmental Health Perspective*, 2000, 108: A452-A459.
- [77] 朝海, 侯轶. 难降解毒性有机污染物废水高级氧化技术. 环境保护, 1998, (11): 29-31.
- [78] 魏宏斌. 氧化法去除水中有机污染物的研究与应用. 环境保护, 1995, (9): 5-7.
- [79] 张晖, 杨卓如等. 臭氧化法水处理的进展. 环境保护, 1995, (11): 29-31.
- [80] 李汉忠. 臭氧应用技术讲座. 家用电器, 1998, 1: 24-25.
- [81] 张绍园译. 臭氧氧化在降解废水中有机污染物的应用. 国外环境科学技术, 1997, 2: 32-34.
- [82] Nélieu S, et al. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 430-437.
- [83] Acero J L, et al. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals, a predictive tool for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 591-597.
- [84] 汤鸿霄. 环境水化学纲要//环境科学丛书. 1988, 9 (2).
- [85] Chiou C T, et al. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 1979, 206: 831-832.
- [86] Chiou C T. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. Wiley, 2002.
- [87] Ding L, et al. Effects of Powdered Activated Carbon Pore Size Distribution on the Competitive Adsorption of Aqueous Atrazine and Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 1227-1231.
- [88] 刘维屏著. 农药环境化学//国家自然科学基金研究成果专著, “十五”国家重点图书. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [89] 戴树桂主编. 环境化学进展//化学进展丛书. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [90] Daughton C G and Ternes T A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment;

- Agents of Subtle Change. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107, Supplement 6: 907-938.
- [91] Kolpin D W, et al. Pharmaceuticals, Hormones and Other Organic Wastewater Contaminants in U. S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1202-1211.
- [92] Withgott J. Ubiquitous Herbicide Emasculates Frogs. *Science*, 2002, 296: 447-448.
- [93] EPA. Pharmaceuticals & Personal Care Products in the Environment:: An Emerging Concern. <http://www.epa.gov/nerl/research/1999/html/g8-14.html>. 1999-12-24/2005-3-20.
- [94] 国家环境保护总局,《中国环境状况公报》, http://www.sepa.gov.cn/plan/zk-gb/06-hjzkgb/200706/t20070619_105424.htm. 2006.
- [95] 金相灿,道森悠平[日],朴俊大[韩]编著.湖泊和湿地水环境,生态修复技术与管理指南.北京:科学出版社,2007.
- [96] 阿尔·戈尔(AlGore)著.难以忽视的真相“An inconvenient truth”.环保志愿者译,王立礼译校.长沙:湖南科学技术出版社,2007.
- [97] Schulze E D, Freibauer A. Carbon unlocked from soils. *Nature*, 2005, 437: 205-206.
- [98] Bellamy P H, et al. Carbon losses from all soils across England and Wales 1978~2003. *Nature*, 2005, 437: 245-248.
- [99] Magnani F, et al. The human footprint in the carbon cycle of temperate and boreal forests. *Nature*, 2007, 447: 848-852.
- [100] Knorr W, et al. Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming. *Nature*, 2005, 433: 298-301.
- [101] VanLoon G W, Duffy S J. *Environmental Chemistry (Second Edition)*. Oxford University Press, 2005.
- [102] Cetin B, Odabasi M. Air-Water Exchange and Dry Deposition of Polybrominated Diphenyl Ethers at a Coastal Site in Izmir Bay, Turkey. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 785-791.
- [103] Deng S B, Bai R B, Hu X M, Luo Q. Characteristics of a bioflocculant produced by *Bacillus mucilaginosus* and its use in starch wastewater treatment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 60 (5): 588-593.
- [104] 常学秀,张汉波,袁嘉丽主编.环境污染微生物学.北京:高等教育出版社,2006.
- [105] 马放,杨基先,金文标等编著.环境生物制剂的开发与应用//环境生物技术丛书.北京:化学工业出版社,2004.
- [106] 韩长秀,林徐明.生物絮凝剂及其在水处理中的应用进展.水处理技术,2006,32(9):6-11.
- [107] 靳慧霞,马放,孟路,杨基先.复合型微生物絮凝剂与化学絮凝剂的复配及其应用.化工进展,2006,25(1):105-109.
- [108] 王国惠,李春茂.微生物絮凝剂产生菌的筛选与特性研究.微生物学杂志,2006,26(2):26-30.
- [109] 宫小燕,王曙光,栾兆坤,贾智萍.微生物絮凝剂产生菌的筛选和优化以及在水处理中的应用.应用与环境生物学报,2003,9:196-199.
- [110] 朱优峰,徐晓白,习志群.持久性有机氯农药的多介质迁移转化.自然科学进展,2003,13(9):910-916.
- [111] Bremle G, et al. Uptake of PCBs in fish in a contaminated river system: bio-concentration factors measured in the field. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 2010-2015.
- [112] 钱易,汤鸿霄,文湘华等.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理,(下卷)难降解有机物.北京:中国环境科学出版社,2000.

- [113] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定. 环境科学研究, 1991, 4: 9-12.
- [114] Al-rekabi H, et al. Volatile Organic Compounds in water and sediment from the Moravia and the Danube Rivers (Slovakia) using purge and trap injection and gas chromatography. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 81: 193-200.
- [115] Kurán P, Soják L. Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography. Journal of Chromatography A, 1996, 733: 119-141.
- [116] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌等. 水和废水监测分析方法指南 (下册). 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [117] Williams P, et al. Comparative risk of analysis of six volatile organic compounds in California drinking water. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 4721-4728.
- [118] Kostianinen R, et al. Analysis of volatile organic compounds in water and soil samples by purge-and-membrane mass spectrometry. Analytical Chemistry, 1998, 70: 3028-3032.
- [119] 张伟, 刘丛强, 梁小兵, 魏中青. 沉积物中 PCBs 分析测定与迁移转化研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26 (3): 300-306.
- [120] Hofelt C S, et al. Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford harbor. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 154-159.
- [121] Granmo A, et al. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3323-3329.
- [122] 南开大学环境科学与工程学院, 黄河水资源保护科学研究所, 黄河流域水环境监管中心著. 黄河兰州段典型污染物迁移转化特性及承纳水平研究. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [123] Sawyer C N, McCarty P L, Parkin G F. Chemistry for Environmental Engineering and Science (Fifth Edition) 环境科学与工程化学 (影印版) // 大学环境教育丛书. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [124] Hawthorne S B, et al. Solid-Phase Microextraction Measurement of Parent and Alkyl Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Milliliter Sediment Pore Water Samples and Determination of KDOC Values. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 2795-2803.
- [125] Benjamin M M. Water Chemistry. 1st edition. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, 2002.
- [126] Gregory J. Particles in Water. Properties and processes. Taylor & Francis, 2005.
- [127] Saito N, et al. Perfluorooctanesulfonate concentrations in surfacewater in Japan. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 45 (2): 149-158.
- [128] 金一和, 刘晓, 秦红梅等. 我国部分地区自来水和不同水体中的 PFOS 污染. 中国环境科学, 2004, 24 (2): 166-169.
- [129] 金一和, 丁梅, 翟成. 长江三峡库区和武汉地区地面水中 PFOS 和 PFOA 污染现状调查. 生态环境, 2006, 15 (3): 486-489.
- [130] So M K, et al. Perfluorinated compounds in coastal waters of Hongkong, South China and Korea. Environment Science & Technology, 2004, 38 (5): 4056-4063.

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

```
{
  "filename": "MTI0MDA2NTkuemlw",
  "filename_decoded": "12400659.zip",
  "filesize": 25224132,
  "md5": "1ac62fdd4b310cd087885a58f47a64fe",
  "header_md5": "50ff187f8135c31e190b2188408e7bdd",
  "sha1": "052d8fee43d6214aa3871ac446615479de47ea98",
  "sha256": "356f3c22bb47bf35cd736173a773b55761eaa3b1020e67348a5dc9e4d006dc2d",
  "crc32": 2220742096,
  "zip_password": "",
  "uncompressed_size": 25118275,
  "pdg_dir_name": "\u2566\u00ab\u2557\u00bb\u2564\u00ba_12400659",
  "pdg_main_pages_found": 293,
  "pdg_main_pages_max": 293,
  "total_pages": 305,
  "total_pixels": 1633925856,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```