



中性水体 pH 与水温的关系 及在环境评价中的应用

银小兵 李静

(西南油气田分公司天然气研究院)

X832.05

摘要 本文从热力学角度推导出中性水体 pH 与水温(K)的倒数成线性关系,并根据水的热力学常数拟合出不同水温范围内的定量函数关系。结果发现水温范围为 $273.2\text{K} \leq T \leq 303.2\text{K}$ 时,其线性关系较好。环境评价中应用这一关系式计算 pH 的标准指数,能作出更精确、更切合实际的评价结果。

关键词 水温 中性水体 pH 标准指数 环境评价 ~~环境评价~~
pH值

地面水的环境质量现状评价,常采用标准指数法^[1],即评价参数的实测平均值与其相应的环境质量标准值相比,若评价参数的标准指数大于 1.00,表明该评价参数超过了规定的水质标准,已经不能满足使用要求。但对于环境质量标准为区间值的 pH,其标准指数应为:

$$S_{\text{pH}} = (7.00 - \text{pH}) / (7.00 - \text{pH}_{\text{sd}}) \quad (\text{pH} \leq 7.00)$$

$$S_{\text{pH}} = (\text{pH} - 7.00) / (\text{pH}_{\text{su}} - 7.00) \quad (\text{pH} > 7.00)$$

式中: S_{pH} 为 pH 的标准指数; pH_{sd} 和 pH_{su} 分别为地面水环境质量标准规定的下限和上限; pH 为水温 25.0 °C 时实测平均值; 7.00 为中性水体 pH 值。

如果 pH 不是在水温为 25.0 °C 时的实测平均值,则相应中性水体 pH 也不为 7.00。因此,用上述公式求得的 pH 标准指数不够精确。要获得更精确的标准指数,笔者认为应考虑水温对中性水体 pH 的影响。本文在参阅有关资料的基础上,给出了中性水体 pH 与水温的关系,并对其在环境评价领域中的应用作进一步分析。

1 水温与中性水体 pH 的关系

水温与中性水体 pH 的关系可由水的离解热力学常数以及由此拟合出的定量函数关系求得。

1.1 由水的离解热力学常数求得

《简明化学手册》^[2]列出了标准大气压下,在冰点至沸点范围内水的离解热力学常数 K_w ($K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}}$)。以相应水温下的纯水作为标准,在稀溶液中 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 约为 1,则 K_w 近似等于水的离子积: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$,由此可推算出不同水温对应的中性水体 pH。水的离解热力学常数及由此推算出的中性水体 pH 列于表 1 中。

表 1 水的离解热力学常数及中性水体 pH

t, °C	T, K	$K_w \times 10^{14}$	pH	t, °C	T, K	$K_w \times 10^{14}$	pH
0.0	273.2	0.1139	7.472	55.0	328.2	7.297	6.568
5.0	278.2	0.1846	7.367	60.0	333.2	9.614	6.508
10.0	283.2	0.2918	7.267	65.0	338.2	12.6	6.45
15.0	288.2	0.4505	7.173	70.0	343.2	15.8	6.40
20.0	293.2	0.6814	7.083	75.0	348.2	20.4	6.34
25.0	298.2	1.008	6.998	80.0	353.2	25.1	6.30
30.0	303.2	1.469	6.916	85.0	358.2	30.9	6.26
35.0	308.2	2.088	6.840	90.0	363.2	38.0	6.21
40.0	313.2	2.918	6.767	95.0	368.2	47.7	6.16
45.0	318.2	4.018	6.698	100.0	373.2	55.0	6.13
50.0	323.2	5.474	6.631				

1.2 由定量函数关系求得

表 1 中已列出不同水温对应的中性水体 pH,因来源于水的离解热力学常数,故其准确性较高。但因表 1 中水温间隔为 5.0 °C 或 5.0 K,而水温往往是随机的,并非均为表 1 中所列数据,此时可从表 1 中估计;又由于表 1 中数据呈幂指数规律,估计误差较大,因而需寻求其定量关系以获得较为精确的中性水体 pH。

对水的离解平衡 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$,根据吉布斯·赫姆霍兹(Gibbs - Helmholtz)方程^[3]有关系式:

$$\text{标准自由能变化 } \Delta G^0 = \Delta H^0 + T \cdot \Delta S^0;$$

根据化学平衡理论,标准自由能变化 ΔG^0 与水的离解平衡常数 K_w 有关系式:

$$\text{标准自由能变化 } \Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_w$$

$$\text{二式合并得: } \ln K_w = -\Delta H^0 / RT - \Delta S^0 / R$$

$$\text{又: } \ln K_w = -4.605 \text{pH}$$

$$\text{则: } \text{pH} = 0.2172 \Delta H^0 / RT + 0.2172 \Delta S^0 / R$$

因此,中性水体 pH 与水温 T(K)的倒数成线性关系。如果利用表 1 中的数据作线性回归,可得回归方

程,并列于表 2 中。

表 2 回归方程及相关系数

编号	回归方程	相关系数	温度范围, K
1	$pH = 1534.01 T^{-1} + 1.85$	0.9999	273.2 ~ 303.2
2	$pH = 1508.41 T^{-1} + 1.94$	0.9998	273.2 ~ 313.2
3	$pH = 1483.99 T^{-1} + 2.03$	0.9997	273.2 ~ 323.2
4	$pH = 1461.03 T^{-1} + 2.11$	0.9996	273.2 ~ 333.2
5	$pH = 1428.39 T^{-1} + 2.22$	0.9994	273.2 ~ 348.2
6	$pH = 1401.32 T^{-1} + 2.31$	0.9989	273.2 ~ 358.2
7	$pH = 1367.99 T^{-1} + 2.42$	0.9986	273.2 ~ 373.2

表 2 表明,随着水温取值范围的扩大,回归方程的相关系数随之减小,即线性关系越来越差。环境评价中,往往评价的是枯水期水质环境质量,而枯水期水温一般介于 273.2K ~ 303.2K 之间,因而选用如下回归方程有较好的准确性。

$$pH = 1534.01 T^{-1} + 1.85 \quad (273.2K \leq T \leq 303.2K) \quad (1)$$

另外,孙福明^[4]等人推论出水温 T(K) 与中性水体 pH 有如下定量关系:

$$\ln pH = 202.13 T^{-1} + 1.2680 \quad (2)$$

2 对应关系式在环境评价领域中的应用

在环境质量现状评价中,往往用标准指数分析各污染物对地面水的污染情况,确定某污染物在诸多污染物中所占的位置,以及确定某污染物是否为主要污染项目等。在所有这些方面,如果采用对应水温下的中性水体 pH 计算其标准指数,将会作出更精确、更切合实际的评价。下面举一实例给予分析。

笔者在从事一建设项目环评时,获得表 3 中所示的环境现状监测平均值。现运用标准指数法(环境质量执行 GB3838 - 88III 级标准),计算各项目的标准指数,其中 pH 运用不同的方法计算。

表 3 环境现状监测平均值、环境质量标准及标准指数

	水温 (°C)	pH	高锰酸盐指数, mg/L	石油类挥发酚 (mg/L)	(mg/L)
环境现状监测平均值	10.0	7.80	2.88	0.02	0.001
环境质量标准	6.5 ~ 8.5		6.00	0.05	0.005
标准					
中性 pH 为 7.00		0.53			
中性 pH 查表 1		0.43			
中性 pH 由(1)式算		0.43	0.48	0.40	0.20
中性 pH 由(2)式算		0.44			

从表 2 可看出,以中性水体 pH 为 7.00 计算 pH 的标准指数为 0.53,而且其标准指数大于其余污染物的标准指数,为首要污染物,其次为高锰酸盐指数,以后

依次为石油类、挥发酚。考虑水温与中性水体 pH 的关系后,通过查表 1 和运用关系式(1)、(2)计算中性水体 pH,进而计算出 pH 的标准指数分别为 0.43、0.43、0.44(水温 10.0 °C),而且都小于高锰酸盐指数的标准指数,也即高锰酸盐指数为首要污染物,pH 其次,以后依次为石油类、挥发酚。因此,若考虑水温对中性水体 pH 的影响,能获得不同的 pH 标准指数,甚至得出不同的评价结论。

3 结论

本文给出了水温与中性水体 pH 的定量关系。在环境评价中应用这一关系,可使 pH 标准指数的计算更精确,因而能得出更能反应实际情况的评价结果,可供环境评价工作人员参考。

参考文献

- 1 中华人民共和国环境保护行业标准(HJ/T2.1 ~ 2.3 - 93). 环境影响评价技术导则. 中国环境科学出版社, 1994: 71
- 2 B. A. 拉宾诺维奇 等著. 简明化学手册. 化学工业出版社, 1983: 526
- 3 傅献彩 等著. 物理化学(上册). 高等教育出版社, 1993: 141
- 4 孙福明 等. 中性水体 pH 与温度关系的对数函数方程. 重庆环境科学, 1994, 16(6): 56

作者简介

银小兵: 1995 年毕业于四川大学化学系环境化学专业。现在西南油气田分公司天然气研究院环境科学研究所从事油气田环境监测、环境评价与研究, 已发表科技论文多篇。

李 静: 1994 年毕业于承德石油专科学校工业分析专业。现在西南油气田分公司天然气研究院环境科学研究所从事油气田环境监测、环境评价与研究, 已发表科技论文多篇。

收稿日期: 1999 - 09 - 08 收修改稿: 1999 - 09 - 20 编辑: 冯学军

低 H₂S 含量气体的处理工艺

将 H₂S 转化为元素硫的工艺采用 MOST(Mobil Off Gas Sulfur Treatment) 催化剂或吸附剂。吸附剂为铝酸镁尖晶石, 氧化助剂为二氧化铈和氧化钒。原料气中 H₂S 用来再生磺化的吸附剂, 同时生成元素硫。工艺的独特之处是来自下游燃烧器的部分气体进行循环, 与原料气混合进入吸附剂。H₂S 转化为 S 所需的部分化学计量氧就以该预燃烧步骤生成的 SO₂ 提供, 而不是完全来自氧化/磺化的固体吸附剂, 这样减少了吸附剂的需要量和再生频率, 使操作费用降低, 而热的循环气体也有利于加热原料气。

(龙晓达 摘自 U. S. 5958359, 1999, 9)