

# 降水中有有机酸对自由酸度贡献量的热力学平衡计算法\*

江 伟<sup>1, 2</sup> 李心清<sup>1\*, \*</sup> 黄代宽<sup>1, 2</sup> 周 会<sup>1, 2</sup> 胡 璐<sup>1, 2</sup>  
彭 艳<sup>1, 2</sup> 周志红<sup>1, 2</sup> 章炎麟<sup>1, 2</sup> 邢 英<sup>1, 2</sup>

(1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

**摘 要** 根据平衡热力学理论, 考虑温度 ( $T$ )、压强 ( $P$ ) 和离子强度 ( $I$ ) 等因素的影响, 提出了一种新的有机酸对降水自由酸度贡献的计算方法 (热力学平衡计算法), 评价了上述三个因素的变化对有机酸酸度贡献量的影响. 研究表明: (1) 只有当降水  $\text{pH} \leq 5$  时, 才能有效计算有机酸对降水自由酸度的贡献, 这是有机酸对酸度产生贡献的前提; (2)  $\text{pH}$  值对有机酸酸度贡献有着直接而主要的影响; 其次是  $T$ , 它对甲酸和乙酸酸度贡献的相对偏差可分别高达 9.4% 和 32.0%; (3) 当  $P$  变化不大 ( $0.870 \times 10^5 - 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 时, 其对有机酸酸度贡献的影响可以忽略, 而  $I$  对有机酸酸度贡献几乎无影响, 即忽略降水中离子之间的相互作用; (4) 对比显示, 已有方法计算所得的有机酸酸度贡献结果仅仅是本方法在 298.15 K 和  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  且忽略碱性离子中和情况 ( $X\% = 0$ ) 的条件下所计算出结果的一种特例.

**关键词** 酸雨, 有机酸, 自由酸度, 热力学.

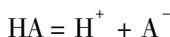
降水自由酸度是指降水中电离出的自由  $[\text{H}^+]$ , 它是衡量降水酸化程度的重要指标. 降水自由酸度受控于致酸物质, 这些致酸物质包括无机强酸和有机弱酸 (主要为甲酸和乙酸). 有机酸作为降水中的重要成分, 是合理解释大气化学过程和降水中离子平衡不可或缺的因素.

关于有机酸对自由酸度的贡献, 已建立了多种不同的计算方法, 如间接差值计算法<sup>[1]</sup>、离子浓度比法<sup>[1-6]</sup>、最大贡献法<sup>[2]</sup>、引入中和因子 ( $X\%$ ) 的直接贡献法<sup>[7, 8]</sup>等, 但这些方法存在着一些限制或忽略了当地的各种物化条件, 如降水温度 ( $T$ )、大气压强 ( $P$ ) 和降水中的离子强度 ( $I$ ) 等.

本文基于热力学平衡理论, 考虑实际降水中  $T$ ,  $P$  和  $I$  三个因素, 提出了一种新的有机酸对自由酸度贡献的计算方法, 并探讨了  $T$ ,  $P$  和  $I$  等对有机酸酸度贡献的影响.

## 1 降水中有有机酸的热力学理论模型

降水体系中主要由阴、阳离子和各种弱酸的分子态组成. 阳离子主要包括:  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$ ; 阴离子主要包括:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$ ; 弱酸分子主要包括:  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . 在降水体系中, 甲酸和乙酸存在着如下的电离平衡:



式中,  $\text{A}^-$  表示  $\text{HCOO}^-$  或  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HA}$  表示  $\text{HCOOH}$  或  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

将降水视为稀溶液, 当降水达到平衡时, 由电离平衡和溶液中的化学反应等温式可知<sup>[9]</sup>:

$$\Delta G_{P,T}^0 (\text{A}^-) + \Delta G_{P,T}^0 (\text{H}^+) - \Delta G_{P,T}^0 (\text{HA}) = -RT \ln \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \gamma_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-]}{\gamma_{\text{HA}} \cdot [\text{HA}]} \quad (1)$$

式中,  $\gamma_{\text{HA}} = 1$ <sup>[10]</sup>.

溶液中有有机酸离子  $\text{A}^-$  的  $\Delta G_{P,T}^0$  采用下面公式计算<sup>[11, 12]</sup>:

$$\Delta G_{P,T}^0 (\text{A}^-) = \Delta_f G^0 - S_{P,T}^0 (T - T_Y) - c_1 (T \ln \frac{T}{T_Y} - T + T_Y) + a_1 (P - P_Y) + a_2 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_Y} \right) -$$

2007年 10月 23日收稿.

\* 国家自然科学基金项目 (40573048) 和国家重点基础研究 973项目 (2006CB403205) 资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: xinqinglee@hotmail.com

$$c_2 \left( \left( \frac{1}{T-\Theta} \right) - \left( \frac{1}{T_Y-\Theta} \right) \right) \left( \frac{\Theta-T}{\Theta} \right) - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left( \frac{T_Y(T-\Theta)}{T(T_Y-\Theta)} \right) + \left( \frac{1}{T-\Theta} \right) (a_3(P-P_Y) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi+P}{\Psi+P_Y} \right)) + \omega \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) - \omega_{p_Y T_Y} \left( \frac{1}{\varepsilon_{p_Y T_Y}} - 1 \right) + \omega_{p_Y T_Y} Y_{p_Y T_Y} (T-T_Y) \quad (2)$$

溶液中有有机酸中性分子 HA 的  $\Delta G_{p,T}^0$  采用下面公式计算<sup>[11, 12]</sup>:

$$\Delta G_{p,T}^0(\text{HA}) = \Delta_f G^0 - S_{p_Y T_Y}^0 (T-T_Y) - c_1 \left( T \ln \left( \frac{T}{T_Y} \right) - T + T_Y \right) + a_1 (P-P_Y) + a_2 \ln \left( \frac{\Psi+P}{\Psi+P_Y} \right) - c_2 \left( \left( \frac{1}{T-\Theta} \right) - \left( \frac{1}{T_Y-\Theta} \right) \right) \left( \frac{\Theta-T}{\Theta} \right) - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left( \frac{T_Y(T-\Theta)}{T(T_Y-\Theta)} \right) + \left( \frac{1}{T-\Theta} \right) (a_3(P-P_Y) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi+P}{\Psi+P_Y} \right)) + \omega_e (Y_{p_Y T_Y} (T-T_Y) + \left( \frac{1}{\varepsilon_{p_Y T_Y}} - 1 \right) - \left( \frac{1}{\varepsilon_{p_Y T_Y}} - 1 \right)) \quad (3)$$

方程(2)和(3)中,  $Y = 1/\varepsilon (\partial \ln \varepsilon / \partial T)$ ,  $\varepsilon = 0.0007 \times (T - 273.15)^2 - 0.3918 \times (T - 273.15) + 87.663$  常量参数:  $T_Y = 298.15 \text{ K}$ ,  $P_Y = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$   $\Psi = 2.6 \times 10^8 \text{ Pa}$   $\Theta = 228 \text{ K}$ .

方程(2)和(3)的适用条件是:  $p \leq 5 \times 10^8 \text{ Pa}$   $T \leq 448.15 \text{ K}$ ; 而大气降水中的温度和压强的范围在该适用条件之内, 因此, 这些热力学参数完全可以用于降水中有有机酸的热力学理论模型.

在方程(1)中, 为计算活度系数  $\gamma_{A^-}$ , 依据 Hückel 方程可以得到<sup>[10]</sup>:

$$\ln \gamma_{A^-} = \frac{-\alpha Z_{A^-}^2 (I_m)^{1/2}}{1 + B_{A^-} (I_m)^{1/2}} + b_{A^-} I_m \quad (4)$$

当  $I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, Hückel 公式具有很好的精确性, 而降水体系完全满足这个条件. 式中的参数  $B_{A^-}$  和  $b_{A^-}$  的值参见表 1, 其它参数  $\alpha$ <sup>[13]</sup>,  $\varepsilon_v$ <sup>[14]</sup> 和  $d_w$ <sup>[15]</sup> 和  $I_m$  采用下面公式:

$$\alpha = (2\pi L d_w)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_v k T^{3/2}} \right) \quad (5)$$

$$\varepsilon_v = 0.0007 \times (T - 273.15)^2 - 0.3918 \times (T - 273.15) + 87.663 \quad (6)$$

$$d_w = 322 \times \left( 1 + 1.99274064 \times \left( 1 - \frac{T}{647.096} \right)^{1/3} + 1.09965342 \left( 1 - \frac{T}{647.096} \right)^{2/3} - 0.510839303 \times \left( 1 - \frac{T}{647.096} \right)^{5/3} - 1.75493479 \times \left( 1 - \frac{T}{647.096} \right)^{16/3} - 45.5170352 \times \left( 1 - \frac{T}{647.096} \right)^{43/3} - 6.74694450 \times 10^5 \times \left( 1 - \frac{T}{647.096} \right)^{110/3} \right) \quad (7)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i \quad (8)$$

式中,  $\pi = 3.14$   $e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\varepsilon_0 = 8.8538 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $d_w = 997.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $T = 278.15 \text{ K}$ ).

表 1 水溶液中 Hückel 方程的  $\text{HCOO}^-$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  参数

Table 1 Parameters of formate and acetate for the Hückel equation in solutions

离子	$B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$	$b_{\text{NaCl}} (298.15\text{K})$	$b_{\text{KCl}} (298.15\text{K})$	$b_{\text{中值}}$
$\text{HCOO}^-$	1.37 <sup>[10, 16]</sup>	0.189 <sup>[16]</sup>	0.308 <sup>[10]</sup>	0.249
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.6 <sup>[10, 15]</sup>	0.189 <sup>[16]</sup>	0.308 <sup>[10]</sup>	0.249

这样总方程(1)使用函数关系可表示为:

$$\Delta_f G_{(p,T)}^0 = f(\text{pH}, [\text{A}^-], [\text{HA}], I_m) \quad (9)$$

通过离子色谱, 可以测得实际降水中各有机酸类的总浓度  $[\text{A}^-]_T$ :

$$[\text{A}^-]_T = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (10)$$

在已知实际降水的  $T$ ,  $P$  和  $I$  时, 联立式(1)和(10)便可计算降水中的  $[\text{A}^-]$ , 并考虑碱性离子进入降水时的中和作用( $X\%$ ), 即  $X\% = [X_i] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ <sup>[8]</sup>,  $[X_i]$  为各碱性阳离子的浓度. 因此, 有机酸对降水自由酸度的贡献为:

$$C = \frac{(\sum[A^-] \times (1-X\%))}{[H^+]} \times 100\% \quad (11)$$

根据该公式可分别计算出甲酸和乙酸对自由酸度的贡献量  $C_{\text{HCOOH}}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  及其总贡献量  $C_{\text{organic}}$ .

由于降水的自由酸度是通过现场测定的 pH 值换算而得, 因此, 有机酸对自由酸度的贡献量取决于有机酸电离后的共轭碱浓度. 但是, 当降水  $\text{pH} > 5-6$  时, 大部分的甲酸和乙酸都以离子的形式存在 ( $\text{HCOO}^-$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), 这些离子很可能与  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  结合形成盐, 从而导致有机酸电离释放的  $\text{H}^+$  已经被中和, 此时有机酸对自由酸度没有做出贡献; 另一方面, 由于判定降水呈酸性必须满足  $\text{pH} < 5-6$  因而对于  $\text{pH} > 5-6$  的降水已经不具有酸性, 也就不存在有机酸对自由酸度贡献的说法. 由上述可知, 在计算有机酸对降水自由酸度的贡献时只考虑降水  $\text{pH} \leq 5$  的样品<sup>[17]</sup>.

由公式 (1)、(10) 和 (11) 可知: 有机酸对自由酸度贡献的大小不仅与有机酸类的总浓度  $[A^-]_{\text{T}}$ 、降水中的  $[H^+]$  以及碱性离子的中和因子 ( $X\%$ ) 三大因素有关, 还受降水本身的  $T$ ,  $P$  和其它离子所产生的  $I$  的影响. 前三个因素可以通过实际样品的测量并计算出来, 它们取决于实际降水中的离子浓度大小, 前人在计算时考虑了前三个因素的影响, 但忽略了后三个因素的影响. 而后三个环境因素的变化对有机酸酸度贡献值究竟能产生多大的影响是本文研究的另一个重点问题.

## 2 有机酸对自由酸度的贡献量与 pH 值的关系

为了考虑降水中离子之间存在最大的相互作用, 本文假设降水中离子强度的最大值即  $I = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 同时, 忽略碱性离子对有机酸的中和作用, 即令  $X\% = 0$  而温度和压强分别定为标准状况下的  $298.15 \text{ K}$  和  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ . 甲酸和乙酸分别取  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 根据公式 (1), (10) 和 (11) 建立有机酸酸度贡献量与 pH 值之间的关系图 (图 1). 当  $2 < \text{pH} < 3.5$  时, 有机酸对自由酸度的贡献量非常低 ( $< 1\%$ ), 低 pH 值使降水中甲酸和乙酸的电离程度很低, 而且低 pH 值对应的  $[H^+]$  浓度很高, 因此, 导致有机酸类各自的贡献量和总贡献量都很低; 当  $3.5 < \text{pH} < 5$  时, 随着 pH 值的不断升高, 甲酸和乙酸对降水自由酸度的贡献量不断升高, 分别达到  $47.4\%$  和  $32.5\%$  ( $\text{pH} = 5$ ), 而它们的总贡献量也随之升高, 最大值为  $79.9\%$ , 这是甲酸和乙酸电离程度不断增加和降水中总  $[H^+]$  不断降低的缘故. 另一方面, 从图中还可以得知, 当降水中甲酸和乙酸浓度相同的情况下, 甲酸对自由酸度的贡献量高于乙酸, 这是由于甲酸的电离程度大于乙酸 ( $K_{\text{HCOOH}}: 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}: 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

## 3 降水温度 ( $T$ ) 的变化对有机酸酸度贡献的影响

假设降水中的离子强度  $I = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 压强  $P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\text{pH} = 4.5$  (世界各地酸雨的 pH 范围的中间值), 甲酸和乙酸平均浓度均为  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 并忽略降水中碱性离子对有机酸的中和作用 ( $X\% = 0$ ), 计算  $273.15 \text{ K} - 313.15 \text{ K}$  内有机酸对自由酸度贡献的差异, 结果如图 2 所示.

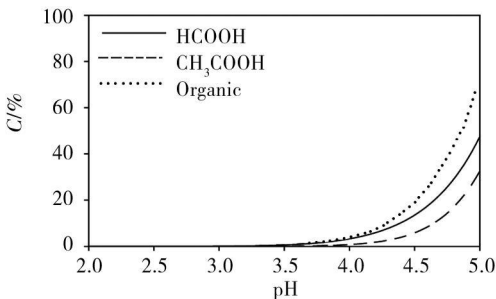


图 1 标准状况下降水中  $C_{\text{HCOOH}}-\text{pH}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}-\text{pH}$  和  $C_{\text{organic}}-\text{pH}$  图

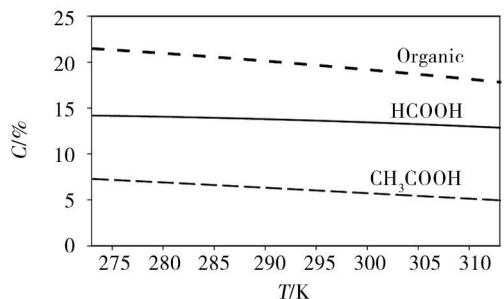


图 2 不同温度下降水中  $C_{\text{HCOOH}}-T$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}-T$  和  $C_{\text{organic}}-T$  图

Fig 1 The contribution of formic, acetic, and organic acids to free acidity of precipitation at various pH

Fig 2 The contribution of formic, acetic, and organic acids to free acidity of precipitation as function of temperature

从图 2 可见, 随着温度的升高, 甲酸和乙酸对自由酸度的贡献值不断降低. 这与物理化学中的热效应结果一致: 甲酸和乙酸在电离过程中分别放热  $1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $0.42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 当温度较低时, 有利于二者的电离, 使得二者的离子浓度升高. 当温度由  $273.15\text{K}$  上升到  $313.15\text{K}$  时, 甲酸对自由酸度的贡献量从  $14.2\%$  降低至  $12.9\%$ , 其相对偏差为  $9.4\%$ ; 乙酸对自由酸度的贡献量从  $7.3\%$  降低至  $5.0\%$ , 其相对偏差为  $32.0\%$ , 可见降水温度的变化对有机酸酸度的贡献量具有不可忽视的影响, 因此, 在计算有机酸对降水自由酸度的贡献时, 必须考虑降水温度这一参数的影响.

#### 4 压强 ( $P$ ) 的变化对有机酸酸度贡献的影响

假设降水中的  $\text{pH} = 4.5$ , 离子强度  $I = 0.002\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 温度为  $298.15\text{K}$ , 甲酸和乙酸平均浓度均为  $5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 并忽略碱性离子对有机酸的中和作用, 即令  $X\% = 0$ . 计算压强在  $0.600 \times 10^5 - 1.013 \times 10^5\text{Pa}$  范围变化时, 有机酸对自由酸度贡献的变化情况.

由图 3 可知, 随着压强的增加, 有机酸对自由酸度的贡献值也在不断地增大. 当压强从  $0.6 \times 10^5\text{Pa}$  升高至  $1.013 \times 10^5\text{Pa}$  时, 甲酸和乙酸对自由酸度的贡献量分别增加了  $0.1\%$  和  $0.9\%$ , 相对偏差分别为  $0.6\%$  和  $16.2\%$ . 由此可以表明: 压强对有机酸酸度贡献有一定程度的影响, 但低于降水温度对有机酸酸度贡献的影响. 当实际压强的变化不大时 ( $0.870 \times 10^5 - 1.013 \times 10^5\text{Pa}$ ), 可以忽略压强所造成的有机酸酸度贡献的计算偏差 ( $< 5\%$ ), 此时标准压强下计算的有机酸对自由酸度的贡献量以足够的精度代表了实际降水中的情况.

#### 5 离子强度 ( $I$ ) 的变化对有机酸酸度贡献的影响

假设在标准状况下 ( $298.15\text{K}$ ,  $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ ), 降水中的  $\text{pH} = 4.5$ , 甲酸和乙酸的浓度各为  $5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 并忽略碱性离子对有机酸的中和作用, 即令  $X\% = 0$ . 计算离子强度在  $0.0001 - 0.002\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  范围内, 有机酸对自由酸度的贡献情况. 如图 4 所示, 图中三条线几乎处于水平, 表明离子强度的变化对有机酸酸度贡献的影响很小. 离子强度从  $0.0001\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  上升至  $0.002\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  时, 甲酸和乙酸对自由酸度的贡献均上升了  $0.1\%$ , 其相对偏差分别为  $0.6\%$  和  $2.0\%$ , 因此, 完全可以忽略离子强度的影响.

通过逐一分析降水中多种影响因素可知, 降水中有有机酸对自由酸度的贡献量主要与降水温度  $T$ 、各有机酸类的总浓度  $[A^-]_T$ 、降水的  $\text{pH}$  值以及碱性离子的中和因子  $X\%$  这四大因素有关, 与大气压强  $P$  存在着次要关系, 而来自离子强度  $I$  的影响可以忽略不计.

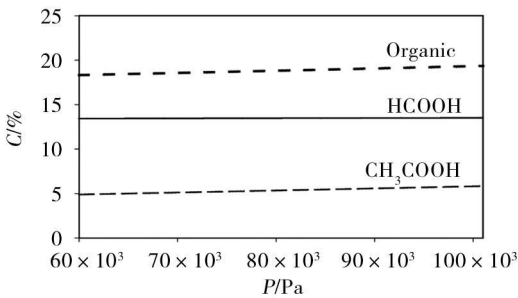


图 3 不同压强下降水中  $C_{\text{HCOOH}}-P$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}-P$  和  $C_{\text{organic}}-P$  图

Fig 3 The contribution of formic, acetic, and organic acids to free acidity of precipitation as function of pressure

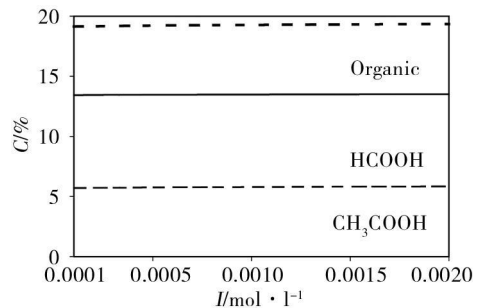


图 4 不同离子强度下降水中  $C_{\text{HCOOH}}-I$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}-I$  和  $C_{\text{organic}}-I$  图

Fig 4 The contribution of formic, acetic, and organic acids to free acidity of precipitation at various  $I$

#### 6 前人计算方法与热力学方法的对比

基于上述各因素对有机酸酸度贡献的影响差异, 在计算有机酸对自由酸度的贡献时可以忽略  $I$  参数. 我们利用热力学方法计算有机酸对降水自由酸度的贡献量, 并与前人的计算结果<sup>[15-17]</sup>相比较, 结果如图 5 所示.

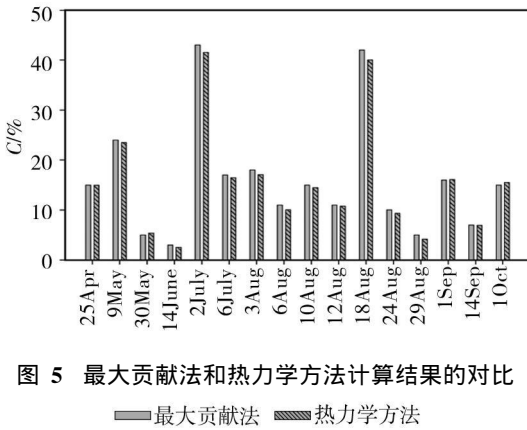


图 5 最大贡献法和热力学方法计算结果的对比

—最大贡献法    ▨热力学方法

Fig 5 Comparison of contribution of organic acids between maximum contribution method and thermodynamic equilibrium calculation method

Keene等人的计算结果<sup>[1]</sup>与热力学计算结果存在着一定程度的不同,这主要与采样地点(弗吉尼亚中部)的降水温度有着直接的关系.为了检验最大贡献法与热力学方法是否存在显著性差异,我们将图5中的数据做两配对样本 $t$ 检验.由 $t$ 检验结果可知,最大贡献法与热力学方法的平均值分别为16.1%和15.5%, $t$ 统计值为3.183,其相伴概率(双侧)为 $0.006 < 0.05$ (显著性水平),因此,两种方法的计算结果存在显著性差异.

Moschonas等人<sup>[17]</sup>对希腊佩特斯地中海沿岸的有机酸,采用最大贡献法计算降水中甲酸和乙酸对自由酸度的贡献分别20%和17%,本文热力学方法的计算结果分别为14.1%和18.5%;而Fomaro等人<sup>[5]</sup>对巴西圣保罗市采用离子浓度法计算降水中甲

酸和乙酸自由酸度的贡献分别为29%和15%,热力学方法的计算结果分别为32.2%和9.7%.由此可见,这两种方法与热力学方法存在着一定的差异,这主要由实际降水温度 $T$ 和碱性离子的中和作用 $X\%$ 所致.另一方面,俞绍才等人计算的有机酸对自由酸度的最大贡献高达100%<sup>[2]</sup>,这是忽略碱性离子中和作用 $X\%$ 的缘故;而有机酸对自由酸度的贡献也可能趋近于0,这是降水 $\text{pH}$ 值过低的缘故.

综上所述,前人计算的有机酸对酸度的贡献值只是热力学方法在 $298.15\text{ K}$ ,  $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 和忽略碱性离子中和( $X\% = 0$ )的条件下计算的一种特例.因此,热力学方法更为准确和可靠.

## 7 结论

采用热力学平衡计算法计算有机酸对降水自由酸度的贡献时,由于降水 $\text{pH}$ 值直接影响有机酸在降水中的电离程度和降水酸度(自由 $[\text{H}^+]$ ),因此 $\text{pH}$ 值对有机酸酸度贡献有着直接而主要的影响,只有当降水 $\text{pH} \leq 5$ 时,才能有效计算有机酸对降水自由酸度的贡献.第二个影响因素是降水温度 $T$ , $T$ 的变化对甲酸和乙酸酸度贡献量分别可造成9.4%和32.0%的相对偏差,另外,有机酸对降水自由酸度的贡献与大气压强 $P$ 存在着次要关系,当 $P$ 变化不大时( $0.870 \times 10^5 - 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ ),其对有机酸酸度贡献的影响可以忽略;而离子强度 $I$ 对有机酸酸度贡献的影响可以忽略不计.由此可见,已有方法计算的有机酸对酸度的贡献值只是热力学方法在 $298.15\text{ K}$ ,  $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 和忽略碱性离子中和情况( $X\% = 0$ )的条件下的一种特例.

## 参 考 文 献

- [1] Keene W C, Galloway J N. Organic Acidity in Precipitation of North America. *Atmospheric Environment*, 1984, 18 (11): 2491-2497
- [2] Yu S, Gao C, Cheng Z et al. An Analysis of Chemical Composition of Different Rain Types in Minnan Golden Triangle Region in the Southeastern Coast of China. *Atmospheric Research*, 1998, 47-48: 245-269
- [3] Keene W C, Galloway J N, Holden J D. Measurement of Weak Organic Acidity in Precipitation from Remote Areas of the World. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88 (C9): 5122-5130
- [4] Tanner P A, Law P T. Organic Acids in the Atmosphere and Bulk Deposition of Hong Kong. *Water, Air and Soil Pollution*, 2003, 142: 279-297
- [5] Fomaro A, Gutz I G R. Wet Deposition and Related Atmospheric Chemistry in the São Paulo Metropolis, Brazil. Part 2- Contribution of Formic and Acetic Acids. *Atmospheric Environment*, 2003, 37 (1): 117-128
- [6] Chapman E G, Sklarew D S, Fliickinger J S. Organic Acid in Springtime Wisconsin Precipitation Samples. *Atmospheric Environment*, 1986, 20 (9): 1717-1725
- [7] 俞绍才, 蔡小平. 厦门海洋性酸雨中有机弱酸的研究. *上海环境科学*, 1992, 11 (12): 30-32
- [8] Possanzini M, Buttini P, Dipalo V. Characterization of a Rural Area in Terms of Dry and Wet Deposition. *Science of Total Environment*, 1988, 74: 111-120
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(第四版)上册. 北京: 高等教育出版社, 1990, 379-406

- [ 10 ] Partanen J J Calculation of Stoichiometric Dissociation Constants of Formic, Acetic, Glycolic and Lactic Acids in Dilute Aqueous Potassium, Sodium or Lithium Chloride Solutions at 298.15 K. *Acta Chemica Scandinavica*, 1998, **52** (8) : 985—994
- [ 11 ] Shock E L, Helgeson H C Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties at High Pressures and Temperatures: Standard Partial Molar Properties of Organic Species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54** : 915—945
- [ 12 ] Shock E L Organic Acids in Hydrothermal Solution: Standard Molar Thermodynamic Properties of Carboxylic Acids and Estimates of Dissociation Constants at High Temperatures and Pressures. *American Journal of Science*, 1995, **295** : 496—580
- [ 13 ] Archer D G, Wang P The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1990, **19** (2) : 371—409
- [ 14 ] Lin C L, Lee L S A Two-Ionic-Parameter Approach for Ion Activity Coefficients of Aqueous Electrolyte Solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, **205** : 69—88
- [ 15 ] Wagner W, Pruss A, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, **31** (2) : 387—535
- [ 16 ] Partanen J J Calculation of Stoichiometric Dissociation Constants of Monoprotic Carboxylic Acids in Dilute Aqueous Sodium or Potassium Chloride Solutions and  $p[\text{m}(\text{H}^+)]$  Values for Acetate and Formate Buffers at 25°C. *Talanta*, 2000, **52** : 863—871
- [ 17 ] Moschonas N, Glavas S, Weak Organic Acidity in a Wet-only Precipitation Study at a Mediterranean Coastal Site, Patras, Greece. *Atmospheric Research*, 2002, **63** (1—2) : 147—157

## THERMODYNAMICS EQUILIBRIUM CALCULATION METHOD FOR CONTRIBUTION OF ORGANIC ACIDS TO FREE ACIDITY OF PRECIPITATION

JIANG Wei<sup>1, 2</sup>    LIX in-qing<sup>1</sup>    HUANG Da-rkuan<sup>1, 2</sup>    ZHOU Hu<sup>1, 2</sup>    HU Lu<sup>1, 2</sup>  
 PENG Yan<sup>1, 2</sup>    ZHOU Zhi-hong<sup>1, 2</sup>    ZHANG Yan-lin<sup>1, 2</sup>    XING Ying<sup>1, 2</sup>

(1 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

### ABSTRACT

Organic acids, in particular, formic and acetic acids, are ubiquitous constituents in precipitation. They make important contributions to free acidity (FA) of precipitation. Various methods such as indirect method, concentration-ratio method, maximum contribution method and direct contribution method have been reported to estimate the contribution of organic acids to FA. Though those methods are extensive, they ignored factors such as temperature ( $T$ ), pressure ( $P$ ), and ion strength ( $I$ ) in precipitation. To overcome these problems, we propose thermodynamics equilibrium calculation method (TECM) to calculate organic contribution to FA and evaluate the effect of  $T$ ,  $P$  and  $I$ . Results showed as follows: (1) only precipitation samples with  $\text{pH} \leq 5$  would be considered to calculate organic contribution. Because when  $\text{pH} \leq 5$ , organic acids would dissociate liberated  $\text{H}^+$ . (2) The  $\text{pH}$  value was the most direct and important impact factor for the contribution, followed by  $T$ . Different  $T$  could lead to different contributions of formic and acetic acids to FA with relative standard deviation of 9.4% and 32.0% respectively. (3)  $P$  was the third factor. When pressure changed from  $0.870 \times 10^5$  to  $1.013 \times 10^5$  Pa, the difference of contribution could be ignored. In addition, no significant impact was observed on  $I$ . Interaction among ions, therefore, could also be ignored. (4) The comparison between previous methods and TECM indicated that results calculated by previous methods were equal to that by TECM with no alkaline neutralization at 298.15 K and  $1.013 \times 10^5$  Pa. TECM considered several environmental factors, thus it is better than previous methods.

**Keywords** acid rain, organic acids, free acidity, thermodynamics equilibrium