

水生态文明试点科技支撑计划
水利部公益性行业科研专项经费项目 (201401003)

天然水矿化度测定方法研究 及非常规水开发利用

主 编 高仁先 田守岗 李福林
副主编 卜庆伟 刘 健 林 琳 辛宏杰



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

水生态文明试点科技支撑计划

水利部公益性行业科研专项经费项目(201401003)

天然水矿化度测定方法研究 及非常规水开发利用

主 编 高仁先 田守岗 李福林

副主编 卜庆伟 刘 健 林 琳 辛宏杰

参 编 李 晓 陈学群 黄继文 赵亭月

金 丽 杜 磊



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内容提要

本书分上、下篇编写。上篇为天然水矿化度测定方法研究,主要包括天然水矿化度的概念及内涵、单位换算、测定与计算方法、仪器研制等内容;下篇为论非常规水开发利用,主要是作者在20世纪90年代关于非常规水开发利用的调研报告和学术会议交流材料,包括沿海地区开发利用海水、内陆岩溶地区开发利用矿坑水、城市多途径开发利用非常规水等内容。

本书适合从事水利、环境、地矿、土壤等行业的相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然水矿化度测定方法研究及非常规水开发利用 /
高仁先, 田守岗, 李福林主编. — 北京: 中国水利水电
出版社, 2016.1

ISBN 978-7-5170-4076-7

I. ①天… II. ①高… ②田… ③李… III. ①天然水—矿化度(水)—测定法②天然水—水资源开发 IV.
①P641

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第022896号

书 名	天然水矿化度测定方法研究及非常规水开发利用
作 者	主 编 高仁先 田守岗 李福林 副主编 卜庆伟 刘 健 林 琳 辛宏杰
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京三原色工作室
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 13.5印张 265千字
版 次	2016年1月第1版 2016年1月第1次印刷
印 数	001—300册
定 价	48.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

序

高仁先，山东青岛人，生于1937年，1955年考入山东省水利干部轮训班学习大地测量，后分配到山东省水利勘测设计处测量队、土壤队，1957年合并到山东省水利科学研究所（1993年更名为山东省水利科学研究院）。多年来，高先生从事水质检测和土壤理化分析、水泥原材料及钢铁原材料的化学分析、土壤盐渍化防治试验、水泥土性能室内试验、非常规水源合理开发利用调查等方面的研究工作。先后担任土壤队队长、水质化验组组长、农田水利研究室副主任、主任等职务，于1997年退休。

高先生从事水利工作四十余载，工作期间，他认真负责的工作态度、严谨务实的治学作风、求真创新的专业素养以及温文尔雅的处事风格都给人留下了极其深刻的印象。退休之后，高先生仍然关心国家大事、关注水利科技的进步。

2013年济南市被水利部确定为全国第一个水生态文明建设试点城市。由山东省水利科学研究院联合国内十余所高等院校和科研机构承担的山东省水利厅、山东省财政厅“水生态文明试点科技支撑计划”和水利部公益性行业专项经费项目“水生态文明建设关键技术研究示范”也于2014年启动。高先生主动联系项目组研究人员，提出了归纳整理天然水矿化度测定和非常规水开发利用等研究成果供项目组参考借鉴的想法。山东省水利科学研究院积极支持，组织相关科研人员配合高先

生进行已有成果的整理工作，并编辑成书。

由于这些成果形成较早，并且基于山东省水利科学研究院这样一个省属水利科研平台，其方法的时效性和水平的先进性可能有待商榷，书中的不足之处也在所难免，但高先生认真务实、“活到老、学到老”的精神值得赞赏，也是年轻一代学习的榜样。

是为序。

山东省水利科学研究院院长

田守岗

2015年9月于济南

目 录

序

上篇 天然水矿化度测定方法研究

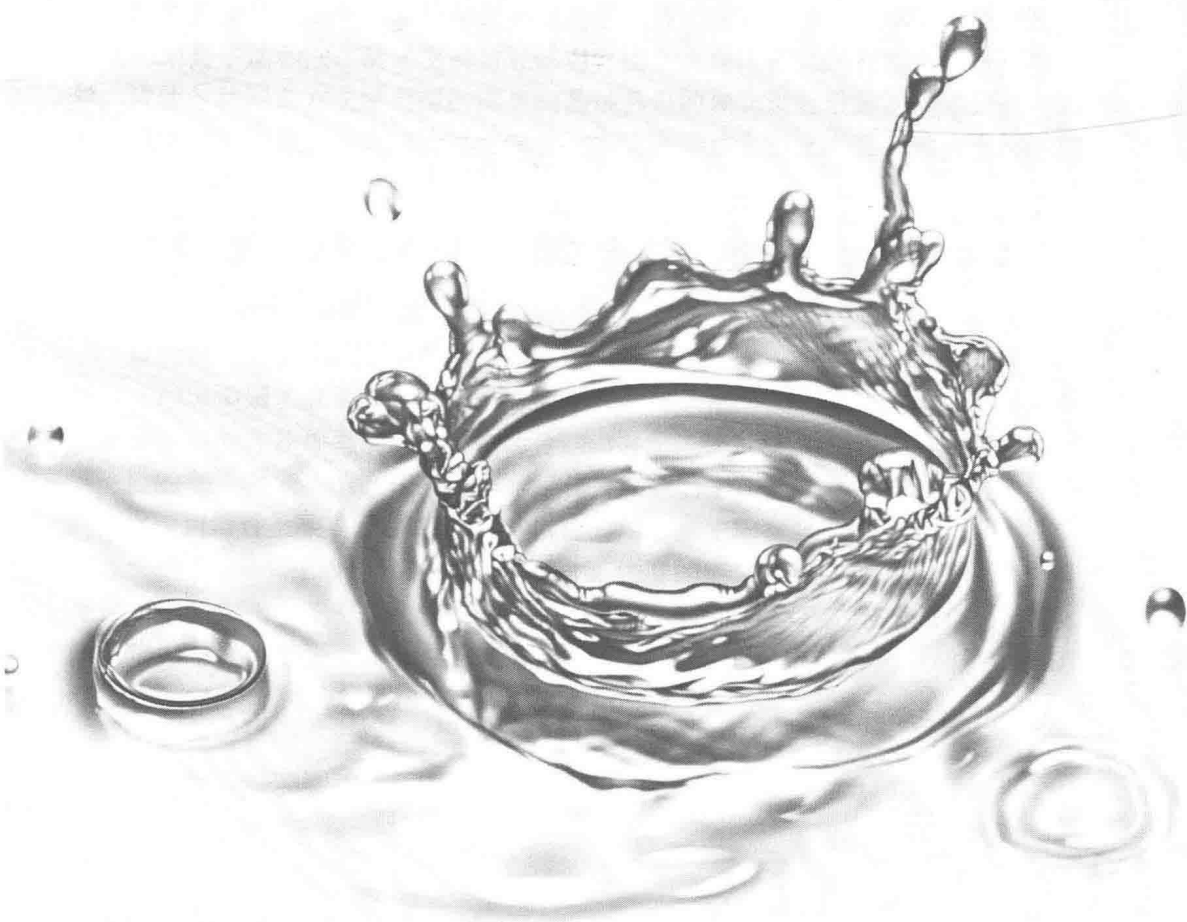
有关天然水矿化度几个问题的商榷	高仁先	3
用阳离子交换树脂法测定天然水矿化度的实践与探索	高仁先	10
阳离子交换树脂法测定天然水矿化度的研究	高仁先	19
试论天然水矿化度 mmol/L 与 g/L 的换算	高仁先	25
天然水矿化度 g/L 数的 $C_{\Sigma 4}$ 幂函数回归计算法	高仁先	33
水矿化度的阴(阳)离子当量分析法	高仁先 高昌珍	38
用主要阴离子含量计算水的矿化度	高仁先	41
用主要阴离子摩尔浓度计算天然水矿化度	高仁先	45
石墨电导电极的试验研究	高仁先	50
用土壤浸出液的主要阴离子总量计算土壤盐分总量的方法	高仁先	56
用离子交换树脂法测定水中 SO_4^{2-} 含量	高仁先	62
应用 81 型水质纯度仪测定土壤及地下水全盐量方法介绍	高仁先	67

下篇 论非常规水开发利用

胶东半岛工业利用海水的调查研究	高仁先 池兆良 闻致中	75
现代城市的旱灾威胁问题	高仁先 池兆良 闻致中	81
沿海缺水地区应重视海水的开发利用	高仁先	86
沿海工业城市扩大利用海水的调查研究	高仁先	97
沿海工业城市扩大利用海水的调研报告	高仁先	107
肥城盆地矿坑水的水质评价与分质供水研究	李福林 高仁先	149
矿井水资源可持续利用研究		
——以鲁中南肥城盆地为例	李福林 高仁先 李晖	157
论非常规水源的开发利用		
——面向 21 世纪城市供水紧缺对策	闻致中 高仁先	161
山东省节水现状、发展趋势及战略措施		
研究总结报告	王维平 杜贞栋 高仁先	166
滨海城市缓解水源紧缺的最佳选择		
——谈青岛市的海水直接利用	刘崇义 高仁先	205

上 篇

天然水矿化度测定方法研究



有关天然水矿化度几个问题的商榷^{*}

高仁先

(山东省水利科学研究院 济南 250013)

摘要: 本文对天然水矿化度在概念上存在的差异和在数值上的不一致问题、关于用阳离子交换树脂法测定矿化度的结果计算问题、关于用矿化度的 mol/L 数换算成 g/L 数的方法问题进行了讨论, 并对用主要阴离子含量计算矿化度的各种方法简要地进行了介绍。

关键词: 天然水; 矿化度; 阳离子交换树脂法; 摩尔浓度; 摩尔质量

天然水矿化度通常大都以 g/L (或 mg/L) 计量, 且在水资源有关水质评价中占有重要的地位。天然水矿化度的测定方法较多, 主要有蒸干重量法、电导法、主要阴阳离子加和法、离子交换树脂法等。由于天然水矿化度在概念上存在着差异, 致使各种测定方法所测得的结果均需按各自的概念进行数据的技术处理, 因而部门之间、行业之间资料的可比性差。本文就天然水矿化度有关的几个问题进行讨论, 以求共识。

一、关于天然水矿化度在概念上存在的差异和在数值上的不同问题

1. 关于天然水矿化度在概念上的差异

现将我国有关文献中对矿化度的论述引于下, 以比较在概念上存在的差异。

(1) 《中国水利百科全书》第一卷, 在“地下水”条目中写道, 矿化度是单位重量水中所含各种离子、分子和化合物的总量, 通常以水在 105~110℃ 温度下烘干后的涸残渣来表示。在“地下水矿化度”条目中, 矿化度是表示单位体积的地下水中可溶性盐类含量的指标。常以每升地下水中的含盐克数来表示。

(2) 《水资源保护工作手册》中^[1]对矿化度的定义及有关论述如下: 矿化度系指水中阴阳离子毫克当量数的总和, 是评价水质的重要水化学指标。从矿化度测定结果, 也能评价水化学分析成果的质量和验证水中主要离子测定结果的准确性。

^{*} 原载于《水资源研究》1994 年第 15 卷第 1 期 (总第 50 期)。

矿化度测定常采用阳离子交换树脂法,即将一定体积的水样通过阳离子交换树脂,水中阳离子交换出等当量的氢离子,然后以标准碱进行滴定。可按下式计算阳离子总量(毫克当量/升)。

$$\text{矿化度(毫克当量/升)} = 2 \times \text{阳离子总量}$$

(3)《饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538)中,对矿化度的检验也作为一个专项写入其中,并有如下论述:矿化度可以用每升水中所含阴阳离子总量表示,也可以用每升水中所含的总固体加上重碳酸根含量的一半表示。总固体指水样经蒸发并在 $(105 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 或 $(180 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 烘干后残留的物质。报出结果应同时指出所用烘干温度。

(4)在水利电力部水利司主编的《水文测验手册 第二册 泥沙颗粒分析和水化学分析》中^[2],有下列的论述:水样于 180°C 时蒸发烘干后称得的可溶性固体的重量(即含盐总量)称为矿化度。用交换树脂测定时,矿化度则是阴阳离子毫克当量浓度的总和。矿化度是水化学成分测定中的重要项目。不但是评价水源质量的主要标志,同时还能借以验算其他主要离子的测定是否正确。

在《水文测验手册 第三册 资料整编和审查》中,又对矿化度数值在水化学分析成果表中如何填写做了些说明:“矿化度”用“me/L”表示的数值必须填入。在积累了两年以上的实测资料,求出了经验换算系数以后,应将用“mg/L”表示的数值一并填入;没有换算系数的,空白不填。

(5)《水质分析大全》是由我国卫生界水分析专家编著的,其中对矿化度一节有如下的描述。水中含有钙、镁、铁、铝和锰等金属的碳酸盐、重碳酸盐、氯化物、硫酸盐及硝酸盐等,另外还含有各种钠盐,它们的总含量称为矿化度。可按下式计算:

$$\text{矿化度(mg/L)} = \text{溶解性固体} + 1/2 \text{ 碳酸氢根}$$

(6)鲁光四等主编的《水质分析法》中写道:矿化度是水中所含无机矿物成分的总量。

在天然水中,矿化度一般代表无污染水体中主要阴阳离子(通常指 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 及 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、 $1/2\text{HCO}_3^{-}$ 、 CO_3^{2-})重量的总和。对于受污染的水体,则还包括各种无机盐类和矿物元素。

2. 天然水矿化度在概念、数值、计量单位方面的区别

从以上各文献的论述中,基本上反映出了天然水矿化度在概念、数值、计量单位方面的区别等问题。

(1)概念上的差异。从质量浓度的角度看,主要表现有两点:一是定义矿化度为溶于水的总盐量,而总盐量又必是水样蒸发干后在 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ (有时需 180°C)温度下烘干的涸残渣(也称为溶解性固体或焙干残渣);二是把矿化度定义为溶于水中各盐类离解的阴阳离子质量浓度的总和。

(2) 数值上的不同。分如下两种情况:

一种是依溶解性固体的量为矿化度的数值时, 就对测得的阴阳离子总和的结果做如下的修正:

$$\text{矿化度 (g/L)} = \text{阴阳离子总和} - 1/2\text{HCO}_3^-$$

另一种情况是, 依阴阳离子总和为矿化度的数值时, 就对测得的溶解性固体的结果做如下的修正:

$$\text{矿化度 (g/L)} = \text{溶解性固体} + 1/2\text{HCO}_3^-$$

数值上的不同是由概念上的差异引起的。我们认为, 用溶解性固体的量作为矿化度的数值是不合适的。人们都承认, 水样在蒸发烘干过程中由于碳酸氢根的分解逸失将使其重量减少近一半的事实, 因而把溶解性固体的量加上碳酸氢根一半的数值为矿化度是合理的。人们也承认主要阴阳离子(即通常所称的八大离子)可占全部溶于水中盐类总量的 98% 以上, 所以依主要阴阳离子测定结果的总和为矿化度的数值也是顺理成章的。主要阴阳离子总和即“离子总量”。

(3) 在计量单位上的用法不一。有人是以单位重量水中所含总盐量作为矿化度的计量单位, 如 g/kg; 有人则以单位体积水中所含总盐量作为矿化度的计量单位, 如 g/L 或 mg/L; 也有人用 me/L (或 mmol/L) 为单位计量矿化度的。

然而, 天然水矿化度最习惯、最通用的计量单位是 g/L (或 mg/L) 而不是 g/kg, 也不是 me/L 或 mmol/L)。以 me/L 为单位计量的矿化度, 只是在用阳离子交换树脂法测定矿化度的计算结果中出现, 且又没有理想的办法换算成 g/L 数, 这是大家都了解的。

二、关于用阳离子交换树脂法测定矿化度的结果计算问题

用阳离子交换树脂法测定矿化度, 文献中已有详细的论述^[1-2]。在天然水矿化度的诸多测定方法中, 唯有阳离子交换树脂法能达到简便、快速、准确兼备之目的, 但它只能测定出以 mmol/L 为单位的数值, 而无法计算以 g/L 为单位的数值。为探讨将测得的 mmol/L 数有效地换算成 g/L 数, 需对用阳离子交换树脂法测定矿化度的计算公式进行商榷。

文献中, 凡用阳离子交换树脂法测定矿化度者, 都把矿化度的计算公式写成:

$$\text{矿化度 (毫克当量/升)} = 2 \times \text{阳离子总量}$$

这里把矿化度定义成“阴阳离子毫克当量的总和”。因用阳离子交换树脂法测得了阳离子的毫克当量数, 又因天然水中阴、阳离子的毫克当量数理论上是相等的, 所以要乘以 2。

我们认为, 这一计算公式的定义似有不妥之处。众所周知, 易溶盐类在溶液中离解成离子是依电离学说理论进行的。以单盐氯化钠为例, 其电离式为:



$$58.5 \quad 23.0 \quad 35.5$$

式(1)可表明电离前后的分子与离子的质量相等,而且是 1mol 的氯化钠电离后产生 1mol 带正电的钠离子和 1mol 带负电的氯离子。所以

$$m_{\text{NaCl}} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{Na}^+} = n_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

天然水并不是单一的盐类,而是含有多种盐类的复杂溶液,因而式(2)和式(3)可另写成

$$m_{\Sigma \text{盐}} = m_{\Sigma K} + m_{\Sigma A} \quad (4)$$

$$n_{\Sigma \text{盐}} = n_{\Sigma K} = n_{\Sigma A} \quad (5)$$

式(4)表示天然水中的盐分总量($\Sigma \text{盐}$)与阳离子总量(ΣK)、阴离子总量(ΣA)三者之间的质量关系。而式(5)则表明了它们三者之间的物质的量的关系。如果按质量浓度和摩尔浓度来表示三者的关系,则式(4)可演变成式(6),式(5)可演变成式(7):

$$\beta_{\Sigma \text{盐}} = \beta_{\Sigma K} + \beta_{\Sigma A} \quad (6)$$

$$C_{\Sigma \text{盐}} = C_{\Sigma K} + C_{\Sigma A} \quad (7)$$

从式(6)和式(7)中可知,天然水中总盐量的质量浓度是阳离子与阴离子质量浓度之和;天然水中总盐量的摩尔浓度却等于阳离子摩尔浓度,也等于阴离子摩尔浓度,而不是 2 倍阳离子摩尔浓度,也不是 2 倍阴离子摩尔浓度。

三、关于用矿化度的 mmol/L 数换算 g/L 数的问题

现已查到的文献,凡是用阳离子交换树脂法测定的矿化度,都是以“me/L”计量的。“me/L”是过去使用的当量浓度数,现以法定单位 mol/L (或 mmol/L、cmol/L)代之。当指明基本单元之后,me/L 与 mmol/L 可互相换算。而可用 mmol/L 数换算成 g/L 数,应按式(7)的关系来寻求解决的办法。既然 $C_{\Sigma \text{盐}}$ 、 $C_{\Sigma K}$ 、 $C_{\Sigma A}$ 三者相等,那么直接研究 $C_{\Sigma K}$ 或 $C_{\Sigma A}$ 与矿化度的相关性就更方便些。曾有人就这样研究过,如:①L. A. 理查兹^[3]在对复核水分析结果的方法中论述到,溶解性固体浓度(g/L)除以阳离子浓度(me/L)的比值近似 0.064。并指出,这一数值是以天然水的大量测定为基础的平均值。②A. M. 欧维奇尼柯夫^[4]对审查水分析结果时指出,15me/L 的阴离子大概相当于 1g/L 的溶解性固体……为了使检查达到实际目的所要求的准确度,应把阴离子的 me/L 数总和乘上 0.070 即可等于溶解性固体。③高仁先借助自己编制的“地下水盐当量换算常数表”^[5],查得当量常数后,用阴离子总量计算矿化度,其计算结果与主要阴阳离子总和比较,相对误差大都在 $\pm 10\%$ 以内。

也有人按《水文测验手册》中的要求,对矿化度的 me/L 数(2 倍阳离子总量的数值)换算成 g/L 数的经验系数进行过研究。廖为权^[6]在研究我国松花江哈尔滨江段和佳木斯等江段矿化度的 me/L 数换算成 g/L 数的比例系数时,得出了哈尔

滨江段 1964—1981 年多年的平均比例系数为 0.03868；佳木斯江段在 1963 年中，其比例系数为 0.03548~0.04010。徐韵娟^[7]等研究了湖南省 20 个水质站 1970—1979 年间矿化度 me/L 数与实测离子总量 g/L 数两者的关系，g/L 数与 me/L 的比值 R 为 0.03773~0.04010，其平均 R 值是 0.03903。

以上研究者所提出的方法、计算参数，均有一定的实用价值，但显然也有各自的局限性。

我们用大量的国内外天然水化学分析资料，对其 $C_{\Sigma A}$ 与矿化度 (g/L) 的相关性进行了统计、回归及深入的研究工作。我们统计了矿化度 g/L 数与 $C_{\Sigma A}$ 之间的比例系数，最小的是 0.055，最大的为 0.081，而大多数是在 0.057~0.079 之间。看来，其比例系数实际上就是天然水中各种混合盐类的摩尔质量。

我们探讨了用主要阴离子的测定结果计算矿化度的各种方法。主要阴离子的测定，仍是按阳离子交换树脂法测定矿化度的操作程序：取一份试液流经交换柱，测定“总酸量”；另取一份试液测定“总碱度”。但不同之处，是在测定“总碱度”的那份试液中，要连续滴定测得 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 的三个含量。即分别以酚酞、甲基橙为指示剂，用标准硫酸液滴定测得 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 后，再向测液中加铬酸钾指示剂，用标准硝酸银液滴定测得 Cl^- 。当然，如果不用阳离子交换树脂测定“总酸量”，也可以使用那份试液单独测 SO_4^{2-} 的含量。则

$$\begin{aligned} C_{\Sigma A} &= C_{\text{总酸量}} + C_{1/2\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} \\ \text{或} \quad C_{\Sigma A} &= C_{1/2\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{Cl}^-} C_{1/2\text{SO}_4^{2-}} \end{aligned}$$

用主要阴离子测定结果计算矿化度的方法，有区段直线回归法、幂函数回归法、对数回归摩尔质量法及理论推导摩尔质量法等。现简要叙述如下。

1. 区段直线回归法

$$\text{矿化度 (g/L)} = C_{\Sigma A} \cdot M$$

式中： M 值是随 $C_{\Sigma A}$ 的不同范围而变，当 $C_{\Sigma A}$ 小于 5 时， M 值可取 0.077； $C_{\Sigma A}$ 为 5~15 时， M 值可取 0.072； $C_{\Sigma A}$ 为 15~100 时， M 值取 0.065；当 $C_{\Sigma A}$ 大于 100 时， M 值就取 0.059。

2. 幂函数回归法

$$\text{矿化度 (g/L)} = 0.07707X^{0.9614}$$

其中 $X = C_{\Sigma A}$

3. 对数回归摩尔质量法

$$\text{矿化度 (g/L)} = C_{\Sigma A} \cdot M_{\Sigma \text{盐}}$$

其中 $M_{\Sigma \text{盐}} = 0.06851 + 0.0079281 \lg X$

4. 理论推导摩尔质量法

$$\text{矿化度 (g/L)} = C_{\Sigma A} \cdot M_{\Sigma \text{盐}}$$

式中， $M_{\Sigma \text{盐}}$ 依 SB 值及 HCB 值的不同而确定。

以上各种计算方法，均不受地域限制，有广泛的适用性，凡 pH 值为 6~9、不受严重污染、其矿化度为 0.03~300g/L 的各种水源水化学类型的天然水都能获得比较满意的计算结果。摩尔质量法（分为对数回归和理论推导两种）都具有相当高的精确度，与离子总量比较的相对误差在±5%以内者可达验证样的 93%以上，详见各种计算方法的相对误差统计表（表 1）。

表 1 各种计算方法相对误差统计（统计样本数 477）

方法 相对误差/%	直线回归		幂函数回归		摩尔质量			
					对数回归		理论推导	
	个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数
<2.5	169	35.4	186	39.0	327	68.6	351	73.6
<5	305	63.9	338	70.9	445	93.3	457	95.8
<10	427	89.5	461	96.3	475	99.6	475	100
<15	472	98.7	476	99.8	477	100	477	100
<20	477	100	477	100				
<2.5	169	35.4	186	39.0	327	68.6	351	73.6
2.5~5	136	28. 5	152	31.9	118	24.7	106	22.2
5~10	122	25.6	123	25.8	30	6.3	18	3.8
10~15	45	9.4	15	3.1	2	0.4	2	0.4
15~20	5	1.0	1	0.2	0	0	0	0
合计	477	100	477	100	477	100	477	100

我们认为，只要将测定“总碱度”的那份试液，用连续滴定的方法分别获得 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 的含量后，那么，对于用阳离子交换树脂法测得的 mmol/L 数换算成 g/L 数已基本上能够解决。且只要是测得了主要阴离子的含量，同样能计算出与离子总量相近的矿化度值。

参考文献

[1] 方子云. 水资源保护工作手册 [M]. 南京: 河海大学出版社, 1988.
[2] 水电部水利司. 水文测验手册 第二册 泥沙颗粒分析和水化学分析 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1976.
[3] L. A. 理查兹, 主编. 盐碱土的鉴别和改良 [M]. 厉兵, 译. 北京: 科学出版社, 1965.
[4] A. M. 欧维奇尼柯夫. 普通地质水文学 [M]. 北京地质学院, 译. 北京: 燃料工业出版社, 1954.

- [5] 高仁先, 高昌珍. 水矿化度的阴(阳)离子当量分析法 [J]. 地下水, 1988(2):71-72.
- [6] 廖为权. 矿化度 mg/L 数的经验系数求法 [J]. 水文, 1986(4):28-30.
- [7] 徐韵娟, 何星玲. 矿化度单位换算经验公式的推求 [J]. 水资源保护, 1988(Z1): 129-131.

用阳离子交换树脂法测定天然水矿化度的实践与探索*

高仁先

(山东省水利科学研究院 济南 250013)

摘要: 本文介绍了用阳离子交换树脂法测定天然水矿化度获得的 mmol/L 数换算成 g/L 数的 4 种方法, 并对测定方法中的有关技术问题进行了探索和改进, 为完善阳离子交换树脂法测定天然水矿化度, 在技术措施上提供了一些可借鉴的经验。

关键词: 阳离子交换树脂法; 矿化度; 摩尔浓度; 摩尔质量; 交换率

一、概述

天然水矿化度, 以 g/L 或 mg/L 表示的数值, 在水质评价中占有重要地位。天然水矿化度的测定方法较多, 主要有蒸干重量法、电导法、主要阴阳离子加和计算法、阳离子交换树脂法等。自 1962 年以来, 由水利电力部等编著出版的《水文测验暂行规范》《水文测试试行规范》《水质监测规范》《水质分析方法》《水资源保护工作手册》等规范和著作中, 都编入了用阳离子交换树脂法测定矿化度的详细内容, 但这一测定方法最大的不足之处是“只能得出总毫克当量值, 无法计算重量”^[1]。

我们在多年的实践中, 除对天然水矿化度在概念上存在的差异问题、计量数值上的不一致问题、用阳离子交换树脂测定矿化度的结果计算问题等进行了商讨外, 还着重对用阳离子交换树脂法测得阳离子的总毫克当量值 (现用 mmol/L 表示) 有效地进行 g/L 数的换算问题进行了研究, 并对测定过程中的有关技术问题做了些探索和改进。本文就这些实践与探索进行重点论述, 旨在促进用阳离子交换树脂法测定天然水矿化度的技术发展。

二、有关天然水矿化度几个问题的商讨^[2]

查阅我国有关论述天然水矿化度的文献, 可发现矿化度在概念、数值、计量单位都存在不一致的问题。

* 原载于《水资源研究》1995 年第 16 卷第 3 期 (总第 56 期)。

(1) 概念上的差异。主要表现有两点：一是定义矿化度为溶于水中的总盐量，而这个总盐量却必须是水样蒸干后在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ （有时也规定为 180°C ）温度下烘干的涸残渣（也称作溶解性固体、焙干残渣）；二是把矿化度定义为溶于水中各种盐类离解的阴阳离子质量浓度的总和。

(2) 数值上的不同。数值上的不同是由概念上的差异引起的，致使各种测定方法所测得的结果均须按各自的概念进行数据的技术处理，因而部门之间、行业之间资料的可比性差。例如，一种情况是依溶解性固体量为矿化度的数值，则对测得的阴阳离子总和的结果修正为：矿化度 $(\text{g/L}) = \text{阴阳离子总量}(\text{g/L}) - 1/2\text{HCO}_3^- (\text{g/L})$ ；另一种情况是依阴阳离子总量为矿化度的数值，则对测得溶解性固体的结果修正为：矿化度 $(\text{g/L}) = \text{溶解性固体}(\text{g/L}) + 1/2\text{HCO}_3^- (\text{g/L})$ 。我们认为，用溶解性固体测定结果作为矿化度的数值是不合适的。因为人们都承认水样在蒸烘干的过程中，由于碳酸氢根的分解逸失将使其重量减少近一半的事实，因而应把溶解性固体量加上碳酸氢根一半的数值为矿化度才是合理的。另外，人们都承认主要阴阳离子（即通常所称的八大离子）可占全部溶于水中盐类总量的 98% 以上，因而我们也认为，依主要阴阳离子测定结果（即离子总量）的 g/L 数为矿化度是顺理成章的。本文中的矿化度、离子总量、总盐量就同义。

(3) 计量单位上的用法不一。有人是以单位重量水中所含总盐量作为矿化度的计量单位，如以 g/kg 计；有人则以单位体积水中所含总盐量作为矿化度的计量单位，如以 g/L 或 mg/L 计；也有人用 me/L 或 mmol/L 为单位计量矿化度的。然而，天然水矿化度最习惯、最通用的计量单位是 g/L 或 mg/L ，而不是 g/kg ，也不是 me/L 或 mmol/L 。以 me/L 为计量单位的矿化度，只是在用阳离子交换树脂法测定矿化度的计算结果中出现，且没有提出理想的办法换算成 g/L 数，这是大家都了解的。

(4) 关于用阳离子交换树脂法测定矿化度结果的计算问题。文献中，凡用阳离子交换树脂法测定矿化度者，都把矿化度的计算公式写成：矿化度 $(\text{me/L}) = 2 \times \text{阳离子总量}(\text{me/L})$ 。我们认为，这一计算公式似有不妥之处。众所周知，易溶盐类在溶液中离解成离子是依电离学说理论进行的。当确定基本单元之后，天然水中的盐分总量 (ΣS) 与阳离子总量 (ΣK) 、阴离子总量 (ΣA) 三者之间的质量浓度和摩尔浓度关系如式 (1) 和式 (2)：

$$\beta_{\Sigma S} = \beta_{\Sigma K} + \beta_{\Sigma A} \quad (1)$$

$$C_{\Sigma S} = C_{\Sigma K} + C_{\Sigma A} \quad (2)$$

就是说，天然水中总盐量的质量浓度是阳离子总量与阴离子总量的质量浓度之和；天然水总盐量的摩尔浓度却等于阳离子总量的摩尔浓度，也等于阴离子总量的摩尔浓度，而不是 2 倍阳离子总量的摩尔浓度，也不是 2 倍阴离子总量的摩尔浓度。