

医学检验专题选编

新华书店

PDG

内 容 提 要

本书主要内容，是以常用临床生化检验为主及部分血液、免疫等十八个专题，各专题从理论到实践自成系统，使读者在本专题内有一比较全面的概念，并能在实践中参考。主要给予广大基层检验人员提供自学资料，对于临床检验教师及临床医师亦有参考价值。

目 录

控制检验质量基本知识	1
临床检验中常用的数理统计基本知识	53
糖类及其代谢产物的测定	69
血浆蛋白质及其常用测定法	99
血脂分析法及临床应用	133
酶的基本知识及其常用测定法	225
气体分析	267
肝脏代谢机能及常用的肝功能试验	301
肾脏清除功能试验	339
电解质测定	369
激素测定	391
甲胎蛋白的检查技术和临床应用	419
乙型肝炎抗原(HB-Ag)的检验与临床应用	475
妊娠试验	535
抗链球菌“O”溶血素的测定法	573
几项溶血性贫血的检验	601
血液凝固及有关实验方法	627
血型与血库	657

主 要 内 容

- 一、有关常见试剂规格意义
- 二、溶液浓度的表示方法
- 三、各种溶液配制标化和计算
- 四、氢离子浓度、指示剂、缓冲溶液
 - (一) 氢离子浓度
 - (二) 指示剂
 - 强硷强酸的滴定
 - 强硷滴定弱酸
 - 强酸滴定弱硷
 - 弱酸弱硷的滴定
 - 多元酸多元硷的滴定
 - (三) 缓冲溶液
 - 缓冲作用原理
 - 缓冲溶液的PH值计算
 - 缓冲容量
 - 缓冲溶液的配制
- 五、光电比色计
 - (一) 光电比色定量法理论基础
 - Lambert 氏定律
 - Beer 氏定律
 - 某些不遵守 Lambert-Beer 定律的因素
 - 比色计算方法
 - (二) 光电比色计使用
 - (三) 标准工作曲线的绘制
- 六、建立生化检验质量检查制度
 - (一) 生化检验报告发出前进行核查
 - (二) 用已知浓度的血清标本或标准液控制质量的方法
 - (三) 标准差、“允许误差”
 - (四) 检验分析方法的鉴定
 - (五) 从实际出发、调查研究，正确对待工作质量问题

医学检验工作的任务是配合临床各科向疾病作斗争，保证工、农、兵的身体健康，以利于抓革命、促生产，政治意义重大。医学检验工作人员，有如在一个战役中深入敌后的侦察兵，是向指挥员提供确实情报，制订歼敌计划的重要保证，责任重大，不能麻痹大意，要细心谨慎，如果由于我们工作上的疏忽以致发出错误检验报告，则将延误战机，给病菌以喘息机会，延迟了临床的及时治疗，因此，在医学检验工作中，要学习白求恩同志完全彻底为人民服务的精神，在技术上精益求精，努力提高政治思想觉悟和业务理论技术水平，坚持严格

的科学态度，更好地为人民服务。

近年来，临床检验进展较快，尤其是生化检验方面，是对疾病的诊断与治疗过程中不可缺少的重要手段，相应地对检验工作的准确性要求也不断提高，但在日常实践中，确是还存在一些质量问题，基础理论知识是其重要原因之一，这是与检验结果密切相关的问题，在具体实践中，有时易被忽视，尤其是初学者必须注意，须知理论与实践，二者不可须臾分开。现就若干基本问题和控制检验工作质量的方法，提出叙述和讨论，谬误之处，请同志们提出批评指正。

一、有关常见试剂规格意义

试剂是直接影响检验工作质量的重要因素，有人曾提出“由于试剂问题产生的误差约占误差总数的1/3”。因此，对试剂的规格选择和配制应予充分注意，如试剂的品级、批号、分子式、是否含结晶水（此为计算时不可忽略的根据），是否变质等，均应事先了解清楚，按试验要求严格选择使用，有的作为基准物质的试剂，更应注意其纯度品级，还有的试剂中文名称仅一字之差，但对试验结果影响却很悬殊，例如滴定氯化物时使用的指示剂二苯胺脲，就有二苯卡巴脲和二苯卡巴肼的区别，前者灵敏度高，应以使用二苯卡巴脲为佳，其实二苯胺脲一词是上述二者的泛指，名称不够确切，应注意这二种试剂名称原文字尾的区别。

试剂规格意义见表1，以供参考。

表 1

名 称	英 文	纯 度 与 用 途
保证试剂	G.R. (Guaranteed Reagent)	纯度高，用于研究及配制标准液，相当于优级纯。
分析纯	A.R. (Analytical Reagent)	纯度较高，用于定性定量分析相当于“二级”
化学纯	C.P. (Chemical Pure Reagent)	略低于A.R.用途同A.R.相当于“三级”。
实验试剂	L.R. (Laboratory Reagent)	质量较低，用于一般化学制备及定性分析，相当于“四级”。
生物试剂	B.R. (Biological Reagent)	生化研究及检验试剂。
生物染色素	B.S. (Biological Stains)	生物组织学及微生物染色，供显微镜用。
指示剂	Ind. (Indicator)	滴定时指示终点用。
色层分析纯	CHR.(Chromatographically Pure)	
特 纯	E.P. (Extra Pure)	
微量分析用	F.M.P.(Formicroscopic Purpose)	
光谱纯	S.P. (Spectrographically Pure)	
工业纯	Techpure (Technical Pure)	杂质多，不宜作分析用。

另外还有一些化学试剂有各种同分异构体。同分异构又分旋光异构和位置异构两种。例如：D—(—)乳酸和L—(+)乳酸，D—和L—代表不对称碳原子的空间排列方式，羟基在左边称L型，羟基在右边的称D型。(—)和(+)代表实际测得的旋光方向，(—)表示左旋，(+)表示右旋，左旋乳酸和右旋乳酸等量混合，便没有旋光性，称外消旋乳酸。位置异构，就氨基丙酸来说，有 α 氨基丙酸和 β 氨基丙酸之分，二甲苯有邻二甲苯，间二甲苯，对二甲苯。在医学检验实际应用中有些物质的旋光异构和位置异构并无严格要求，如日常用的二甲苯、乳酸等，但有些物质的异构体则不同，例如 α 氨基丙酸应与 β 氨基丙酸相区别，因此，在配制和使用这些试剂时，应按试验要求加以注意。

二、溶液浓度的表示方法

在检验工作中由于应用目的不同，表示溶液浓度的方法也很多。现就医学检验有关的几种溶液浓度表示方法分述如下。

(一) 百分数浓度 (以%表示)

1. 重量与体积百分浓度 (以 W/V 表示)：即每 100 毫升溶液中所含溶质的克数。一般用于配制溶质为固体的溶液，是最常采用的一种浓度表示方法，如生理盐水的浓度即以此法表示。

2. 体积与体积百分浓度 (以 V/V 表示)：即每 100 毫升中所含溶质的毫升数。一般用于配制溶质为液体的溶液，如酒精溶液的浓度即以此法表示。

3. 重量与重量百分浓度 (以 W/W 表示)：即每 100 克溶液中所含溶质的克数。一般用于配制溶质为气体或液体的溶液，在检验工作中，此种表示法较少用。

(二) 克分子浓度 (Molality 以M表示)

克分子浓度是指在 1,000 毫升溶液中含有以克分子量计的溶质者为克分子浓度溶液。M 这个符号本身就是代表克分子量/升的意思，例如 1M H_2SO_4 溶液，即指 1 升这样的溶液中含有 1 个克分子量的 H_2SO_4 (98 克)，0.5M H_2SO_4 溶液中含有 0.5 个克分子量的 H_2SO_4 (49 克)，由于 1 个克分子量的任何物质都含有 6.023×10^{23} 个分子 (亚佛加德罗常数)，所以相同的克分子浓度、相同的体积的各种溶液，都含有相同数目的分子数。在化学反应中，任何物质间的化学反应，总是以作用物质的分子数来衡量的，所以克分子浓度是最基本的浓度，用这种浓度表示方法便于化学计算。

如以 n 表示溶质的克分子数，V 表示溶液的体积 (升)，那么溶液的克分子浓度 M，可用下式来表示：

$$\text{克分子浓度 (M)} = \frac{\text{溶质的克分子数 (n)}}{\text{升 (V)}}$$

因此溶液的体积克分子浓度与溶液体积 (升) 的乘积，就等于溶液中所含溶质的克分子

数(n)即:

$$\text{克分子数}(n) = \text{克分子浓度}(M) \times \text{溶液体积}(V)$$

也可以这样来计算, 已知克分子数(n)等于溶质重量(g)除以克分子量(Gm)

$$\text{克分子数}(n) = \frac{\text{溶质重量}(g)}{\text{克分子量}(Gm)}$$

代入上式即得:

$$\text{克分子浓度}(M) \times \text{溶液体积}(V) = \frac{\text{溶质重量}(g)}{\text{克分子量}(Gm)}$$

此式为最常用的计算式, 它说明重量、克分子量、克分子浓度和溶液体积间的相互关系。

例如: 配制 2M 氢氧化钠 400 毫升, 需称取氢氧化钠多少克? 已知 1 克分子氢氧化钠是 40 克, 根据公式

$$\frac{\text{溶质重量}(g)}{\text{克分子量}(Gm)} = \text{克分子浓度}(M) \times \text{溶液体积}(V)$$

$$\text{溶质重量} = \text{克分子浓度}(M) \times \text{溶液体积}(V) \times \text{克分子量}(Gm)$$

$$\therefore \text{溶质重量} = 2 \times \frac{400}{1000} \times 40 = 32 \text{ 克}$$

即称取氢氧化钠 32 克以水溶解至 400 毫升。

又如换算 0.9% 的生理盐水溶液的克分子浓度, 根据题意, 1000 毫升溶液中含有氯化钠的克数为:

$$100 : 0.9 = 1000 : x$$

$$x = \frac{0.9 \times 1000}{100} = 9 \text{ 克}$$

故它的克分子浓度为:

$$\frac{9}{58.5} = 0.154M$$

再计算比重为 1.19 含 HCl 37% 的浓盐酸的克分子浓度, 先计算出 1000 毫升溶液的重量,

$$1.19 \times 1000 = 1190 \text{ 克}$$

再算出该溶液 1190 克浓盐酸中所含盐酸的克数

$$1190 \times \frac{37}{100} = 440.3 \text{ 克}$$

就可求出 1000 毫升浓盐酸溶液中含有盐酸的克分子数,

$$\frac{440.3}{36.46} = 12.08 \text{ 克分子}$$

$$\therefore \text{这浓盐酸的 } M = 12.08$$

(三) 毫克分子浓度 (以 mM 表示)

指在 1000 毫升溶液中所含溶质为千分之一克分子数,如 1000 毫升溶液中含有硫酸 98.08 毫克即为 1mM 浓度的硫酸溶液。

(四) 当 量 定 律

各种元素在相互化合而成一化合物时,各元素的重量有一定的比例关系,例如 1 个质量单位的氢必然与 8 个质量单位的氧(H_2O), 35.5 个质量单位的氯(HCl), 16 个质量单位的硫(H_2S) 相结合。这种关系是一个极为重要的化学规律,称为当量定律。换言之,在一个化合物中甲元素的质量与乙元素的质量,其比例是固定不变的,故称为当量。

克当量:一定量元素或化合物,用克做单位来表示,在数值上等于它的当量时,则这种一定的量,称为克当量。

根据克当量定义,各种物质当量的计算公式是:

$$\text{元素的当量} = \frac{\text{原子量}}{\text{化合价}}$$

$$\text{酸的当量} = \frac{\text{酸的分子量}}{\text{酸分子中可被金属置换的氢原子数}}$$

$$\text{硷的当量} = \frac{\text{硷的分子量}}{\text{硷分子中的氢氧根数}}$$

$$\text{盐的当量} = \frac{\text{盐的分子量}}{\text{盐分子中金属部分的化合价总数}}$$

$$\text{液化化合物的当量} = \frac{\text{分子量}}{\text{化合价} \times \text{比重} \times \text{浓度百分数}} = \text{毫升}/1000 \text{毫升}$$

$$\text{氧化还原物质的当量} = \frac{\text{氧化还原物质分子量}}{\text{每一分子失去或得到电子数}}$$

(五) 当量浓度 (Normality 以 N 表示)

当量浓度系指在 1000 毫升溶液中含有 1 个克当量溶质的溶液。例如在 1000 毫升溶液中含有 NH_4Cl 53.5 克 (NH_4Cl 的克分子量是 53.5 克,它的化合价是 1,所以 NH_4Cl 的克分子量就是它的克当量),则此 NH_4Cl 溶液的当量浓度为 1,以 1N 表示之,若在 1000 毫升溶液中含有 NH_4Cl 26.75 克时,则称为 0.5 当量浓度,以 0.5N 表示之。

(六) 毫克当量浓度 (milliequivalent,以 mEq/L 表示)

指在 1000 毫升溶液中含有 $\frac{1}{1000}$ 克当量的溶质,称为毫克当量浓度。

当量浓度应用广泛,任何发生反应的物质之间,都要按当量数互相作用,等当量数的物质,能够反应完全而无剩余,所以两种浓度相同、体积也相同的溶液,其克当量数完全相等,例如 0.5 升 2N NaOH 与 0.5 升 2N HCl 相互作用时,则恰好作用完全而无剩余。

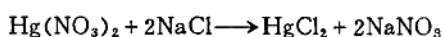
当两种溶液当量浓度不同时,则其相互关系为:

甲物质的当量浓度 $\times$ 甲物质体积 = 乙物质的当量浓度 $\times$ 乙物质体积,若用 N 表示甲物质的当量浓度,用 V 表示甲物质体积,用 N_1 表示乙物质的当量浓度,用 V_1 表示乙物质体积,则为:

$$N \times V = N_1 \times V_1 = \text{克当量数}$$

如用文字表示: (克当量数/升 $\times$ 升)_甲 = (克当量数/升 $\times$ 升)_乙 在中和滴定确定溶液浓度时经常要应用这个公式。

从方法学上以用硝酸汞溶液测定血液或尿液中氯化物为例,说明物质的当量关系在实践中的应用。硝酸汞和氯化钠的化学反应式为:



硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的分子量是 342.6 克,其克当量数为 $\frac{342.6}{2} = 171.3$ 克,氯化钠

的分子量是 58.5 克,其克当量数为 $\frac{58.5}{1} = 58.5$ 克,根据反应式:

$$\therefore 342.6 \text{ 克 } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 : 117 \text{ 克 } \text{NaCl} \text{ (以克分子数计)}$$

$$\therefore 171.3 \text{ 克 } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 : 58.5 \text{ 克 } \text{NaCl} \text{ (以克当量数计)}$$

171.3 : 58.5, 这就是硝酸汞和氯化钠的当量关系,由此可以导出 1 毫升 0.01N 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液可以完全滴定 0.585 毫克的 NaCl, 如果 NaCl 以毫克 % 计, 实用血清标本为 0.1 毫升, 则滴定终了其计算式为: $\frac{\text{滴定用去 } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 毫升数}}{1} \times 0.585 \times \frac{100}{0.1} = \text{NaCl 毫克 \%}$ 。这就是当量定律在实践中的具体应用。由此可见, 试剂浓度的准确性对检验结果至关重要。

三、各种溶液配制标化和计算

(一) 当量草酸溶液

当量草酸溶液一般均用它来做基准溶液以校正硷液, 再以此校正的硷液来标化其它酸类, 因草酸固态或配成溶液以后, 性质较稳定, 也易于准确称量等这些作为基准物质的优点。

配制时精确称取草酸结晶 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 63.03 克置于清洁烧杯内, 加蒸馏水少许溶解, 以量瓶定量加水至 1000 毫升, 加水定量稀释时应洗涤烧杯数次, 将所有洗液全部亦倾入量瓶中, 最后加水至刻度, 混匀、贮于洁净试剂瓶中, 可长期保存。

(二) 几种常用酸当量溶液的配制

几种常用酸当量溶液配制见表2：

表 2

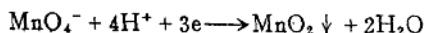
酸	分子式	分子量	比 重	W/W %	实际含量 克/毫升	约相当于 N 数	配N溶液时 应加毫升数
冰醋酸	CH ₃ COOH	60.05	1.05	99.6	1.05	17	59
磷 酸	H ₃ PO ₄	98	1.71	85.0	1.45	15,30,45, 依反应定	67(以15N 计)
盐 酸	HCl	36.46	1.19	37.6	0.46	12	84
硝 酸	HNO ₃	63.02	1.42	70.0	0.99	16	63
硫 酸	H ₂ SO ₄	98.08	1.84	97.0	1.78	36	28

(三) 氧化还原物质当量溶液配制

在氧化还原反应中，失去电子的物质称还原剂，得到电子的物质称氧化剂，还原剂失去电子本身被氧化，而氧化剂得到电子本身被还原，在反应中氧化剂所得到电子总数，等于还原剂所给出的电子总数，以氧化剂得到一个电子的量作为氧化当量，以还原剂失去一个电子的量作为还原当量。

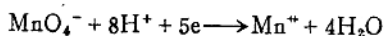
1. 0.1N 高锰酸钾溶液配制：用高锰酸钾(KMnO₄)进行氧化反应时，在不同的 PH 环境下有不同的反应。

在硷性或中性甚至在弱酸性溶液中进行反应时，MnO₄⁻ 离子仅可得到三个电子而被还原为褐色的二氧化锰沉淀。



因此在这种情况下 KMnO₄ 的氧化当量等于其克分子重量的 1/3。

在强酸性溶液中，KMnO₄ 分子中的 MnO₄⁻ 离子与还原性物质作用，得到五个电子而被还原为二价的锰离子。



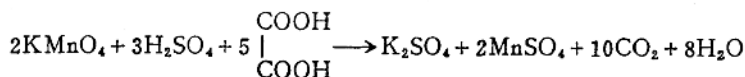
因此 KMnO₄ 的氧化当量等于其克分子重量的 1/5，一般的氧化还原反应均在此种情况下进行。

$$\text{故 } 0.1N \text{ 应为: } \frac{\text{KMnO}_4}{5} \times 0.1 = \frac{158.03}{5} \times 0.1 = 3.161 \text{ 克}$$

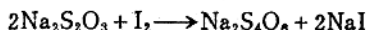
配制 0.1N 溶液时, 理论上应称取 $\text{KMnO}_4(\text{C.P.})$ 3.161 克, 加水至 1000 毫升即可, 但商品的 KMnO_4 常含有杂质(如 MnO_2 等)及由空气中或蒸馏水中混入尘垢和还原性物质, 如氮及有机物等, 光的照射也能使 KMnO_4 自行分解。因此在实际配制时, 可称取 KMnO_4 3.5 克, 加水至 1000 毫升, 混合后, 置棕色试剂瓶中, 静置暗处 7—10 天, 或加热至 60°C 左右、待冷, 紧塞, 静置暗处一昼夜、然后倾出上清液, 按下法滴定校正。

于三角烧瓶内准确加入 0.1N 草酸溶液 20 毫升及 10% 硫酸溶液 20 毫升, 将三角烧瓶浸入 $65\sim 80^\circ\text{C}$ 温水浴内, 以上述高锰酸钾溶液滴定之, 至溶液呈粉红色并维持 1 分钟不褪为止。同样再取蒸馏水 20 毫升及 10% 硫酸溶液 20 毫升, 也以高锰酸钾溶液滴定, 作为空白对照。滴定草酸溶液时用去之毫升数, 减去空白滴定时用去之毫升数, 再以 20 减之, 即为高锰酸钾溶液加至 20 毫升时需加蒸馏水毫升数。如滴定草酸时消耗高锰酸钾溶液 19.2 毫升, 滴定空白时消耗高锰酸钾溶液 0.2 毫升, 实际消耗高锰酸钾溶液: $19.2 - 0.2 = 19.0$ 毫升, 即 19 毫升之高锰酸钾溶液中应再加蒸馏水 1 毫升, 始成 0.1N 高锰酸钾溶液, 稀释成的 0.1N 溶液应重复滴定。高锰酸钾溶液性质很不稳定, 即使贮于棕色瓶内, 亦应经常校正之。

滴定时的反应式为:



2. 0.1N 硫代硫酸钠溶液: 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 正如它的名称所表示的, 是一个氧原子被硫原子所代替的硫酸盐。就因为有这样的一个硫, 硫代硫酸钠有了显著的还原力。因此强氧化剂可以把它氧化成硫酸盐, 比较弱一些的氧气剂例如碘就只能氧化成为四硫磺酸钠:



这个反应就是碘定量法的基础: 它可以在中性或弱酸性溶液中进行。如以离子反应式表示, 则为: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, I_2 被还原成 2I^- , 而 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被氧化成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。

由反应式中可以看出一个碘原子等价于一个氢原子, 因此, 碘的当量等于其分子量的 $1/2$ 。一分子碘与 2 分子硫代硫酸钠发生反应: 因此, 硫代硫酸钠的还原当量相当于 $1/2$ 碘分子, 故硫代硫酸钠的当量即等于它的分子量。

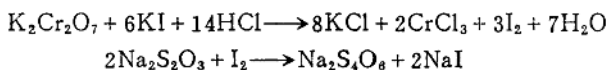
称取硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{C.P.}$)约 25 克, 溶于新煮沸已冷却的蒸馏水中, 并加入 0.2 克碳酸钠以保持溶液的稳定, 用定量瓶加水使成 1000 毫升。

上述溶液配成之后, 可用碘或其他氧化剂的标准溶液来进行标定, 在标定硫代硫酸钠的浓度时, 一般最常用的是重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 因为它容易制成纯净状态, 而且其溶液经放置后改变较少。

配制 0.1N 重铬酸钾溶液是精确称取在 120°C 烘干冷却的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{A.R.})$ 4.9035 克溶于蒸馏水内使成 1000 毫升, 即得 0.1N 的重铬酸钾溶液。

准确量取 0.1N 重铬酸钾溶液 30 毫升于三角烧瓶中, 加蒸馏水 50 毫升, 加入碘化钾 2

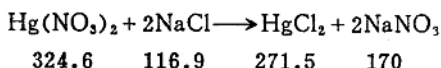
克及浓盐酸 5 毫升，塞住瓶口置 10 分钟后，再加入蒸馏水 100 毫升，以硫代硫酸钠溶液滴定析出之碘，当溶液已成淡黄绿色时，加入淀粉溶液，并继续滴定至淀粉之兰色消失为止，按滴定用量计算 0.1N 硫代硫酸钠的浓度，标化后的硫代硫酸钠溶液应经常校正之。滴定的反应式为：



从上面反应式中可以看出，一分子 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可由碘化钾中析出 3 分子 I_2 ，为滴定一分子碘就需要 2 分子的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，如前面所指出，在氧化还原反应中硫代硫酸钠的当量等于一分子的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，而碘的当量等于 $1/2$ 碘分子。由此可见，一分子重铬酸钾在和 KI 的反应中，可析出 6 当量的碘，所以重铬酸钾的当量等于 $1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分子， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的一克分子等于 294.2 克，故其克当量为：
$$\frac{294.2}{6} = 49.03 \text{ 克。}$$

(四) 滴定度标准溶液配制

配制 1 毫升 = 1 毫克 NaCl 的标准硝酸汞溶液 500 毫升， $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 分子量为 324.6，反应式为：



设 x 为应称取的硝酸汞量，则：

$$x = \frac{500}{116.9} \times 324.6 \approx 1.39 \text{ 克}$$

永

即称取硝酸汞约 1.39 克溶于 500 毫升水中。将此硝酸汞溶液按下述方法进行标化：

准确吸取 1 毫升 = 1 毫克的标准氯化钠溶液 10 毫升于 50 毫升的三角烧瓶中，加入二苯卡巴腴指示剂 8 滴，用上述硝酸汞溶液滴定至出现淡紫红色时为终点，设滴定消耗硝酸汞溶液 9 毫升，要使此 500 毫升硝酸汞溶液 1 毫升 = 1 毫克氯化钠时应加水多少毫升？

$$\frac{10}{9} \times 500 - 500 = 55 \text{ 毫升}$$

应再加入 55 毫升水，即为 1 毫升 = 1 毫克氯化钠的标准硝酸汞溶液，稀释后应重复滴定一次校准。

如欲配制 0.01N 硝酸汞溶液，则称取硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 1.75 克，溶于含有浓硝酸 3 毫升的蒸馏水 1000 毫升中。硝酸汞易潮解，称量宜迅速，必须溶于稀硝酸内，否则可形成氧化汞沉淀。按下法进行标化：

于 50 毫升三角烧瓶中准确加入 10 毫升 0.01N 氯化钠溶液，再加入蒸馏水 10 毫升，二苯卡巴腴指示剂 8 滴，0.1N 硝酸 10 毫升，乙醚 10 毫升，混合后，以近似 0.01N 硝酸汞溶液滴定，至乙醚层中出现淡紫红色时为终点，（实际测定氯化物时，应以此相同的终点颜色为标准）。滴定用去硝酸汞溶液如为 10 毫升，则硝酸汞溶液浓度恰为 0.01N，如滴定用去

的硝酸汞溶液为 9 毫升，则硝酸汞溶液的实际浓度为：

$$\frac{0.01 \times 10 \text{ 毫升}}{9 \text{ 毫升}} = 0.0111\text{N}$$

如配制量为 500 毫升则：

$$\frac{0.0111 \times 500}{0.01} = 555 \text{ 毫升} - 500 = 55 \text{ 毫升}$$

此 500 毫升硝酸汞溶液应再加 55 毫升的水稀释后，始为 0.01N。

如滴定时用去硝酸汞溶液为 12 毫升，则其实际浓度为：

$$\frac{0.01 \times 10}{12} = 0.00833\text{N}$$

$$\frac{0.01}{0.00833} = 1.2$$

每 1.2 毫升相当于 0.01N 1 毫升，故在计算结果时，除以 1.2 即可。

（五）用含有测定物质成份的化合物配制标准溶液的计算

$$\text{公式： } M : N \cdot A = X : T \text{ 或 } X = \frac{MT}{NA}$$

M = 化合物分子量

N = 标准物质在化合物中所占的原子数

A = 标准物质的原子量

T = 所需要标准物质的总量

X = 应称取该化合物的总量

例如配制 1 毫升 = 0.1 毫克钙的标准液 500 毫升，应称取碳酸钙 (CaCO_3 ，分子量 = 100) 多少？

所需标准物质总量 $0.1 \times 500 = 50$ 毫克

按公式应为： $\frac{100 \times 50}{1 \times 40} = 125$ 毫克

即应称取 125 毫克的碳酸钙配制成 500 毫升。

（六）含结晶水化合物与不含结晶水化合物之间的换算

$$\text{公式： } W : X = M : \text{MH}_2\text{O}$$

X = 结晶水化合物重量

W = 无水化合物重量

M = 无水化合物分子量

MH_2O = 含结晶水化合物分子量

12

例如配制某试剂需用无水硫酸铜(CuSO_4 分子量 159.63) 31.8 克。应称取结晶硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分子量 249.69) 多少克?

$$31.8 : X = 159.63 : 249.69$$

$$X = 49.6 \text{ 称取结晶硫酸铜 } 49.6 \text{ 克}$$

即相当于无水硫酸铜 31.8 克。

(七) 当量浓度与溶液体积之间的换算

根据当量定律, 当两种物质互相反应, 达到终点时, 它们的当量应恰好相等。

$$\text{公式: } N \cdot V = N_1 \cdot V_1$$

N = 第一种溶液的当量浓度

V = 第一种溶液的体积

N_1 = 第二种溶液的当量浓度

V_1 = 第二种溶液的体积

例如用 0.1N 草酸溶液滴定氢氧化钠溶液 10 毫升, 至终点时, 消耗草酸 8 毫升, 氢氧化钠的当量浓度是多少?

$$\text{按公式 } N \cdot V = N_1 \cdot V_1 = 0.1 \times 8 = N_1 \times 10$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 8}{10} = 0.08$$

即此氢氧化钠等于 0.08N。

如欲将某种当量浓度溶液稀释成较原当量浓度小的当量溶液需加多少毫升水时, 亦可根据上述公式计算。

例如有 2.5N 氢氧化钠 1000 毫升欲稀释成 1N 的氢氧化钠, 需加多少毫升水?

$$N \cdot V = N_1 \cdot V_1 = 2.5 \times 1000 = 1.0 \times V$$

$$V = \frac{2.5 \times 1000}{1.0} = 2500 \text{ (2500 - 1000 = 1500 毫升)}$$

即应再加入 1500 毫升水便成为 1N 氢氧化钠。

(八) 不同单位浓度溶液的换算

1. 百分浓度(W/W)与当量浓度间的换算;

$$\text{当量浓度} = \frac{\text{百分浓度} \times \text{比重} \times 10 \times \text{化合价}}{\text{分子量}}$$

例如计算盐酸(HCl, 分子量 36.5, 38%, 比重 1.19)的当量浓度。

$$\frac{38 \times 1.19 \times 10 \times 1}{36.5} = 12.07$$

即此盐酸当量为 12.07N。

2. 毫克百分浓度(W/V)与毫克当量/升(mEq/L)浓度间的换算:

$$\text{毫克当量/升 (mEq/L)} = \frac{\text{毫克}\% \times \text{原子价} \times 10}{\text{原子量}}$$

$$\text{毫克}\% = \frac{\text{毫克当量/升} \times \text{原子量}}{\text{原子价} \times 10}$$

例如钠 321毫克% 求其毫克当量/升。

$$\frac{321 \times 1 \times 10}{23} = 140 \text{ 毫克当量/升}$$

140 毫克当量/升的钠是多少毫克%?

$$\frac{140 \times 23}{1 \times 10} = 321 \text{ 毫克}\%$$

血液中电解质的浓度表示方法, 毫克当量/升与毫克%二者均有采用, 为了换算方便, 将电解质换算因数见表 3:

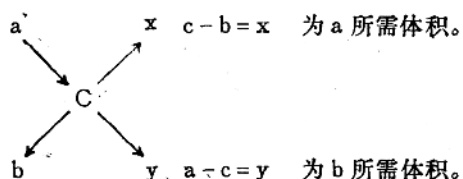
表 3

电 解 质	原子量	原子价	克当量	转 换 因 数	
				毫克当量/升	毫 克 %
钠	Na	22.99	1	22.99	毫克% × 0.435 毫克当量/升 × 2.3
钾	K	39.10	1	39.10	毫克% × 0.256 毫克当量/升 × 3.91
钙	Ca	40.08	2	20.04	毫克% × 0.5 毫克当量/升 × 2
氯	Cl	35.46	1	35.46	毫克% × 0.283 毫克当量/升 × 3.55
磷	P	30.98	1.8*	17.2	毫克% × 0.58 毫克当量/升 × 1.72
二氧化碳结合力	—	—	22.4	体积 × 0.45	毫克当量/升 × 2.24

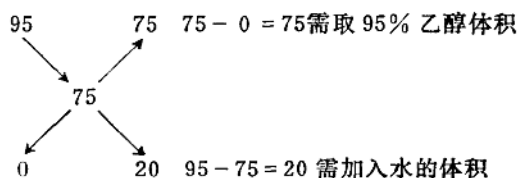
* 磷为 1.8 价的由来: 正常血清中(PH7.4)无机磷浓度 80% 是二价的(HPO_4^{--}), 20% 是一价的(H_2PO_3^-), 故 $0.8 \times 2 + 0.2 \times 1 = 1.8$ 。

(九) 用交叉法进行浓溶液稀释的计算

设: 浓度高的为 a, 浓度低的为 b. 需稀释成的浓度为 c。



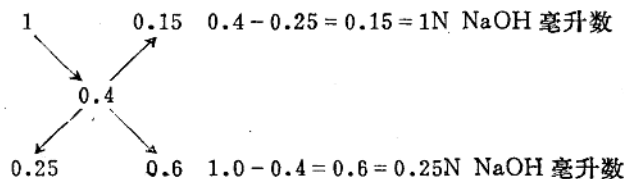
例如配制 75% 乙醇，需取 95% 乙醇和水各多少毫升？



表明需用 95% 乙醇 75 毫升，水 20 毫升混合即成 75% 乙醇。

(十) 用交叉法进行稀溶液浓度纠正的计算

设有 0.25N 氢氧化钠 800 毫升，需加多少毫升 1N 氢氧化钠才能成为 0.4N 氢氧化钠溶液？



表明应取 1N 氢氧化钠 0.15 毫升，与 0.25N 氢氧化钠 0.6 毫升混合即为 0.4N 氢氧化钠溶液。800 毫升 0.25N 氢氧化钠溶液需加多少 1N 毫升氢氧化钠溶液？

$$\text{则：} 0.15 : 0.6 = x : 800$$

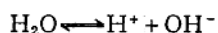
$$x = 200 \text{ 毫升}$$

四、氢离子浓度、指示剂、缓冲溶液

(一) 氢离子浓度

一般称为酸性溶液是指其中含有较多的氢离子，硷性溶液是指其中含有较多的氢氧离子，中性溶液则是其中氢离子与氢氧离子的浓度相等，纯水就是这样的中性溶液。

我们通常认为水是不能导电的，但在用精密仪器的测定下，发现纯水也有微弱的导电性，这说明水也能微量电离，在纯水中也有离子存在。纯水能电离出极少量的 H^+ 和 OH^- ，但绝大部分是以水分子形式存在（大约每 550,000,000 个水分子中有一个水分子电离成 H^+ 和 OH^- ）。



由水的电离式可知，一个水分子电离出一个 H^+ 与一个 OH^- ，说明纯水中 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ，所以它既不显酸性，也不显硷性，而呈中性。

和其他弱电解质相似,水分子一方面电离出 H^+ 和 OH^- , 另一方面已电离出的 H^+ 和 OH^- 又可结合成水分子。



当这两个过程的速度相等时,水的电离就处于暂时的相对的平衡状态。当水的电离达到平衡时有下列关系:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K$$

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O]$$

式中 K 称为水的电离常数,由于水的电离度很小,式中未电离的水分子浓度,不仅在纯水中,即使在任何稀的水溶液中,实际上也是一个常数,可把它与 K 合并,即用新的常数 K_w 代替 $K[H_2O]$ 得

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_w$$

常数 K_w 称做水的离子积,在 $22^\circ C$ 时根据实验测得每升水中仅有 $\frac{1}{10,000,000}$ 克分子 (或 10^{-7} 克分子) 的水电离,因此在 $22^\circ C$ 时水的离子积

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

上式说明水的离子积 K_w 无论在任何水溶液中,不论 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 如何改变、二者的乘积在 $22^\circ C$ 时仍等于 10^{-14} 。

在任何水溶液里必定同时存在着 H^+ 和 OH^- 这两种离子,但是不同的溶液,其酸碱性是不同的,怎样去判断溶液的酸碱性呢? 从下面这个事实可以看出,即纯水不能使兰色石蕊试纸变红,也不能使红色石蕊试纸变兰,说明它既不显酸性,也不显硷性,而是呈中性,这是由于水电离时产生的 H^+ 和 OH^- 的数量相等,即 $[H^+] = [OH^-]$ 的缘故。如果在一定条件下、使水中 $[H^+]$ 变得大于 $[OH^-]$, 溶液就会显酸性。反之,如果 $[H^+] < [OH^-]$, 则溶液将显硷性。

例如,向水中加酸 (如 HCl 等) 时,水中的 $[H^+]$ 增大。大量的 H^+ 就和 OH^- 结合生成 H_2O 分子,使水的电离平衡逆向移动,达到新的平衡时, $[OH^-]$ 比起纯水来就要小一些, $[H^+] > [OH^-]$ 所以溶液显酸性。

若向溶液加硷 (如 $NaOH$ 等) 时,水中 $[OH^-]$ 增大,大量的 OH^- 就和 H^+ 结合生成 H_2O 分子。也使水的电离平衡逆向移动,达到新的平衡时, $[H^+]$ 比起纯水中原来的浓度小得多 $[OH^-] > [H^+]$, 所以溶液显硷性。

由此可见,任何水溶液都含有 H^+ 和 OH^- , 只是情况不同,这两种离子的浓度才会大小不等。同时也说明,无论是在酸性、硷性或是中性溶液里尽管 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 有所不同,但是它们和水分子之间的平衡却是始终存在的,而且这两种离子浓度的乘积总是等于水的离子积,即 $22^\circ C$ 时水的离子积 $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$, 这种关系不只是适用于纯水,同样也适用于任何酸、硷或盐的水溶液,所以 $22^\circ C$ 时

在中性溶液中: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ 克离子/升