

卫生分析化学

(环境污染检测基础)

上海第一医学院

一九七七年七月

希腊字母读音表

大楷	小楷	英文注音	国际音标注音	中文注音
A	α	alpha	alfa	阿耳法
B	β	beta	bet'a	贝塔
Γ	γ	gamma	gamma	伽马
Δ	δ	delta	delt'a	德耳塔
E	ε	epsilon	ep'silon	艾普西隆
Z	ζ	zeta	zet'a	仄塔
H	η	eta	et'a	艾塔
Θ	θ	theta	θi'ta	忒塔
I	ι	iota	iot'a	约塔
K	κ	kappa	k'app'a	卡帕
Λ	λ	lambda	lambda	兰布达
M	μ	mu	miu	缪
N	ν	nu	niu	纽
Ξ	ξ	xi	ksi	克西
O	ο	omicron	omik'ron	奥密克戎
Π	π	pi	p'ai	派
P	ρ	rho	rou	洛
Σ	σ	sigma	sigma	西格马
T	τ	tau	ta'u	陶
Υ	υ	upsilon	jup'silon	宇普西隆
Φ	φ	phi	fai	斐
(φ有时代表笨基)				
X	χ	chi	khai	开
Ψ	ψ	psi	p'sai	普西
Ω	ω	omega	omiga	奥墨伽



本讲义所采用的计量单位，符号如下

一、长度

1 米(m) = 100厘米(cm)

1 厘米(cm) = 10^{-2} 米(m)

1 厘米(cm) = 10毫米(mm)

1 微米(μ m) = 10^{-6} 米(m)

1 毫米(mm) = 1000微米(μ)

1 毫微米($m\mu$) = 10^{-9} 米(m)

1 微米(μ) = 1000毫微米($m\mu$ 或nm)

1 埃(\AA) = 10^{-10} 米(m)

二、在光学分析中常用的单位名称、符号、单位和数量的大小

名称	符号	单位	数量大小
埃(Angström)	\AA	波长	10^{-10} 米
微米(Micron)	μ	波长	10^{-6} 米
毫微米(Millimicron)	$m\mu$	波长	10^{-9} 米
毫微米(Nanometre)	nm		
兆兆周 或 (Fresnel) 兆兆赫	f	频率	10^{12} c/s(周/秒)
波数(Thousand Wavenumbers)	Kc/cm*	波数	10^3 cm $^{-1}$ (厘米 $^{-1}$)

* 符号cm $^{-1}$ 表示每厘米中的波或周数

波长的单位关系:

1 厘米(cm) = 10^{-2} 米(m) = 10毫米(mm) = 10^4 微米(μ) = 10^7 毫微米($m\mu$) = 10^9 埃(\AA)

三、容量

1 立方米(m 3) = 1000升(l)

1 升(l) = 1000毫升(ml)

1 毫升 = 1000微升(μ l)

四、重量

1 公斤(kg) = 1000克(g)

1 克 = 1000毫克(mg)

1 毫克(mg) = 1000微克(μ g) = 10^{-3} 克(g)

1 微克(μ g) = 1000毫微克(ng) = 10^{-6} 克(g)

1 毫微克(ng) = 1000微微克或沙克(pg) = 10^{-9} 克(g)

1 微微克(pg) = 10^{-12} 克(g)

目 录

第一章 溶液浓度表示方法和换算	1
第二章 容量分析法	8
第三章 空气样品	30
一、有害物质在空气中存在的形态.....	30
二、空气样品的采集.....	33
三、一般分析方法和现场快速分析法.....	44
四、分析结果的计算.....	52
第四章 水的样品	54
一、水的采集.....	54
二、水质分析结果的表示方法.....	55
三、水样的处理.....	56
四、水中几项有机污染指标的分析.....	73
五、几项主要卫生指标的分析原理及方法简介.....	79
第五章 食品的卫生分析化学检验	85
一、概述.....	85
二、食品卫生分析化学检验的项目.....	88
三、食品添加剂的使用标准及摄取的容许量.....	86
四、食品中有害物质的容许浓度.....	88
五、样品的采集方法.....	95
六、食品中检验物含量表示方法.....	96
七、样品的处理.....	96
第六章 生物材料生物基质中有害物质或代谢产物及酶活力的分析与评价	110
一、概述.....	110
二、关于有害物质的代谢途径.....	110
三、生物材料样品的选定.....	112
四、有害物质在生物材料样品中的正常值及最高容许生物浓度.....	122
五、生物材料样品中无机有害物质的分析.....	126
六、生物材料样品中有机有害物质的分析.....	129
第七章 比色法和分光光度法(光吸收法)	132
一、概述.....	132
二、物质为什么会产生颜色.....	132
三、物质产生颜色的实质.....	133
四、光的吸收定律.....	135

五、光吸收定律的应用.....	136
六、定性和定量.....	140
七、影响吸光分析的因素.....	146
八、紫外可见光区有吸收峰的化合物的结构特征.....	149
九、仪器的保养.....	151
第八章 金属离子比色测定时的影响因素和去除干扰的方法	153
一、概述.....	153
二、金属离子比色测定时的影响因素.....	154
三、消除干扰离子对比色测定的影响.....	161
第九章 原子吸收分光光度法(简称原子吸光分析)	174
一、概述.....	174
二、基本原理.....	174
三、仪器.....	175
四、样品分析实例.....	179
第十章 荧光光度法	180
一、概述.....	180
二、荧光光度法的理论.....	180
三、荧光强度的测定.....	182
四、影响荧光测定的一些因素.....	185
五、散射光和拉曼光对荧光分析的干扰.....	190
六、荧光光度法的应用.....	191
第十一章 阳极溶出法	195
一、概述.....	195
二、极谱法的原理.....	195
三、阳极溶出法(亦称阳极溶出伏安法).....	200
第十二章 柱层析法	202
一、吸附柱层析.....	202
二、分配柱层析.....	203
第十三章 纸上层析法	206
一、基本原理.....	206
二、操作技术.....	206
第十四章 薄层层析法	210
一、薄层板的种类.....	210
二、加粘合剂薄层板的制备.....	210
三、不加粘合剂薄层板的制备.....	212
四、薄层分析的点样与展开.....	212
五、影响薄层层析效果的主要因素.....	214
第十五章 气相色谱法	217
一、气相色谱法操作简介.....	217

二、层析柱的分离技术和原理.....	218
三、气——液色谱的理论.....	221
四、鉴定器.....	228
五、定性定量方法.....	230
六、应用实例.....	232
第十六章 pH计	234
一、pH的定义及概念.....	234
二、国产25型pH计.....	234
三、标准缓冲溶液的配制.....	237
附录	238
附录一、化学元素原子量表.....	238
附录二、重要指示剂之配制.....	240

第一章 溶液浓度表示方法和换算

溶液浓度的表示方法有很多种，如不注意，就容易搞错，影响测定工作。在分析检验工作中常用的几种浓度表示方法介绍如下：

一、百分浓度：

常用的百分浓度有下述三种，各书本中应用也不同，需加注意。

1. 重量百分浓度：用% (w/w)表示。指100克溶液中含有溶质的克数，在化学上多用。一般化学手册、化学教科书中所载以及市售化学试剂上所用的百分浓度是指这一种。在化学工作上遇到“%”的符号后面不加注明(w/w)的，大多就是这一种。|

例如：市售化学纯浓硫酸的标签上注明浓度为96% H_2SO_4 ，即表示100克这种溶液中含有纯硫酸96克。浓盐酸上标明37% HCl是表示100克这种溶液中含有纯HCl 37克；因此要配制10% HCl应称取浓盐酸10克（或8.47毫升，因浓盐酸比重为1.18）加水27克（或毫升）所配成，而不是量取浓盐酸10毫升加水稀至100毫升。同样要配制40% NaOH溶液是称取40克NaOH加水60克（或毫升）所配成。

2. 重量/容量百分浓度：用% (w/v)表示。指100毫升溶液中含有溶质的克数。在医药配药方面常采用这一种。但在化学上若要用到这种浓度时，后面应加注(w/v)符号，或在文中说明：本文中所示百分浓度系% (w/v)。

例如，配40% (w/v) NaOH溶液：是称取40克NaOH加水溶解并稀释至100毫升。欲配50%葡萄糖溶液，则是称取50克葡萄糖加水溶解稀释至100毫升；因为葡萄糖溶液一般都为药用，在习惯上都属这一种配法，在%符号后并不加注(w/v)，希注意之。

3. 体积(容量)百分浓度：用% (v/v)表示。当溶质是液体时，指每100毫升溶液中含有溶质的毫升数。我国药典上，如溶质为液体时，所用的百分浓度(%)，即指这一种。在化学上用到时，应该在“%”符号的后面加注(v/v)或在书前说明，否则虽溶质为液体，仍应作为重量百分浓度计算。

例如10% (v/v)醋酸溶液：量取10毫升冰醋酸(室温在17℃以上时为液体)加水稀释至100毫升。

但70%酒精的配法系量取70毫升无水酒精加水稀释至100毫升。因酒精是常用药剂，已习惯上按v/v方法配制。因此在使用时应加注意。

除上述三种百分浓度表示方法外，还有mg% (毫克%)的表示方法系指100毫升溶液中含有溶质的毫克数。

百分浓度溶液的稀释换算以下例说明：

设要把50毫升浓硫酸(96% H_2SO_4 比重1.84)稀释成20%硫酸，需要加入水多少毫升？

解：50毫升浓硫酸之重量为 $50 \times 1.84 = 92$ 克，但此浓硫酸(96% H_2SO_4)中含有 H_2SO_4 为

$$92 \times \frac{96}{100} = 88.32 \text{克，含水份量} = 92 - 88.32 = 3.68 \text{克(即} 3.68 \text{毫升水)}。$$

将88.32克 H_2SO_4 配成20%硫酸溶液应含有水份设为n克，则 $20:80 = 88.32:n$

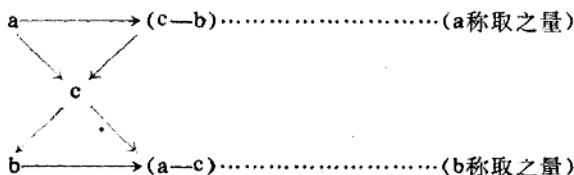
$$\therefore n = \frac{88.32 \times 80}{20} = 353.28 \text{克 (即353.28毫升水)}$$

因上述50毫升浓硫酸中已含有水3.68克。

故应加入水量为 $353.28 - 3.68 = 349.6$ 克 (即349.6毫升)

答：要将50毫升浓硫酸稀释成20%硫酸，需加入水349.6毫升 (操作时应将浓硫酸慢慢倒入水中，并不断搅拌)。

对于百分浓度的稀释，最简单的方法可采用交叉图解法计算。设将a%浓度的溶液用水或用b%的同一物质溶液配成c%的溶液，此时， $a > c > b$ (如用水来稀释则 $b = 0$) 则此二种溶液所需配合的量，可按下述图解法。



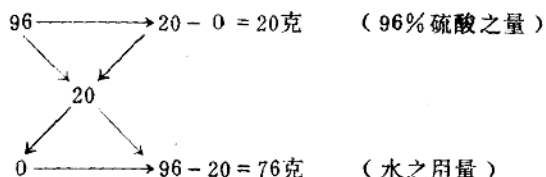
图解表示称取a%溶液(c-b)克以及b%溶液(a-c)克混和即获得c%浓度的溶液。

如果百分浓度溶液(V/V)，则交叉法中(c-b)及(a-c)单位为毫升。

例1. 以上例题用交叉法计算如下：

96% (w/w) 浓硫酸加水稀释成20% (w/w) 硫酸，

即 $a = 96$, $b = 0$, $c = 20$

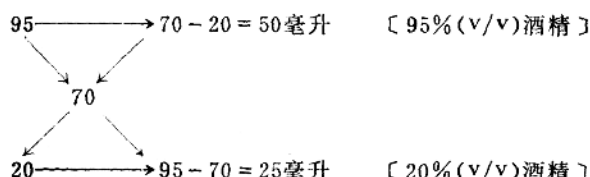


上图解表示96% H₂SO₄ 20克加水76克，即获得20%硫酸。现有96%硫酸50毫升，其重量

为 50×1.84 (比重) = 92克，用比例计算，求得需要加水 $\frac{76 \times 92}{20} = 349.6$ 克 (需加水349.6毫升)。

例2. 95% (V/V) 酒精与20% (V/V) 酒精各取若干能配成70% (V/V) 酒精溶液? (注：酒精溶液的百分浓度习惯上指体积百分浓度，因此一般书写时并不写上(V/V)符号，希注意之)。

解：由题 $a = 95$ $b = 20$ $c = 70$



取95%酒精50毫升与20%酒精25毫升混合即得70%酒精溶液。

二、容量克分子浓度

用M表示。指在1升溶液中所含溶质克分子数。在1升溶液中含有1克分子溶质的溶液

为 1 M；含 0.1 克分子溶质为 0.1 M 溶液，余类推。欲配某克分子浓度 (M) 溶液 V 升，所需称取溶质的量 W，可用下式计算：

$$W \text{ 克} = M \times V \times m. w. \quad \text{即} \quad M = \frac{W}{m. w. \times V}$$

式中 W——应称取溶质的重量，克。

M——需要配制溶液的克分子浓度。

V——需要配制溶液的量，升。

m. w.——溶质的克分子量。

例如：欲配制 0.5 M 磷酸二氢钠溶液 500 毫升，应称取 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 多少量。

因 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的克分子量为 138.03。

应称取 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量 $W = 0.5 \times 0.5 \times 138.03 = 34.51$ 克。

又如，把 35.81 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 用水溶解后，加水到 200 毫升，此溶液克分子浓度为 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的分子量为 358.17)。

$$M = \frac{W}{V \times m. w.} = \frac{35.81}{0.2 \times 358.17} = 0.5$$

有时以 1000 克溶剂中，溶解溶质的克分子数来表示它的浓度，这种浓度叫做重量克分子浓度，以 m 表示之。但这种浓度一般很少使用。

三、当量浓度

用 N 表示，指在 1 升溶液中含有 1 克当量物质的溶液为 1 N；含有 0.1 克当量的为 0.1 N。

当量浓度溶液可用下式计算之：

$$\text{当量浓度溶液 (N)} = \frac{\text{称取溶质的重量 (克)}}{\text{溶质的当量} \times \text{配成溶液体积 V (升)}}$$

上式中：

$$\frac{\text{称取溶质的重量 (克)}}{\text{溶质的当量}} = \text{克当量数}$$

$\therefore NV = \text{克当量数}$ 。

当量表示物质在反应中相等于 1.008 份重量的氢或 8 份重量的氧的重量，或者相当于任何一价离子的一个克原子的物质的重量称为当量。物质的克数等于该物质的当量则叫做克当量。

例如：溶解 2.0364 克 HgCl_2 于水中并稀释成 100 毫升。

$\because \text{HgCl}_2$ 是盐，其中 Hg 是二价离子，相当于二个氢离子，因此其当量为分子量之半。
即 $271.52 \div 2 = 135.76$

$$\therefore \text{该 } \text{HgCl}_2 \text{ 溶液的当量浓度 } N = \frac{2.0364}{135.76 \times 0.1} = 0.15$$

(一) 酸、碱、盐的当量 (不发生氧化、还原反应物质的当量)。

酸的当量等于酸的分子量被酸分子中可为金属取代的氢原子数去除，碱的当量等于碱的分子量以碱中被中和的氢氧根数去除，盐类的当量等于其分子量被盐中金属原子数及金属原子价的相乘积去除之。

例如 H_2SO_4 其可为金属取代的氢原子数为2，因此硫酸的当量 = $\frac{\text{分子量}}{2} = \frac{98}{2} = 49$ 。

又如， NaOH 被中和的氧根数为1，因此 NaOH 的当量 = $\frac{40}{1} = 40$ 。

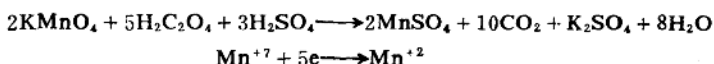
再如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 化合物中铝为三价，且硫酸铝分子中含有二个原子铝，因此其当量 = $\frac{\text{分子量}}{3 \times 2} = \frac{342}{6} = 57$ 。

(二)氧化还原反应中物质的当量：

氧化还原反应中，物质的当量等于其分子量除以分子组成中的原子或离子所获得或失去的电子数。因此：

氧化剂或还原剂当量 = $\frac{\text{氧化剂或还原剂的分子量}}{\text{氧化剂或还原剂中的原子或离子所获得或失去的电子数}}$

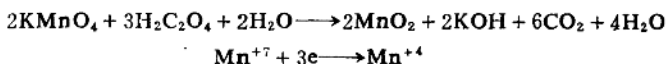
〔例〕 KMnO_4 在酸性溶液中遇还原剂生成 MnSO_4



KMnO_4 为氧化剂，在反应中 KMnO_4 中的 Mn^{+7} 得到5个电子被还原成 Mn^{+2} 。

∴ KMnO_4 之当量为 $\frac{\text{KMnO}_4 \text{分子量}}{5} = \frac{158}{5} = 31.6$

但 KMnO_4 在中性或硷性溶液中遇还原剂生成 MnO_2 。



∴ KMnO_4 之当量为 $\frac{158}{3} = 52.68$ 。

由此可见在配制氧化剂或还原剂之当量溶液时，根据化学反应的情况而不同。

四、容量比例

用以稀释液体，亦为常用的浓度表示方法。

例如：(1:5) H_2SO_4 即吸取1体积浓硫酸(比重1.84即96%浓度)与5体积水的混合液。

五、单位溶液中溶质的含量

以每毫升溶液中含有溶质的毫克数直接表示之，在工业毒物分析和职业病临床化验中常用这种表示方法。

例如：配制铅标准溶液，称取干燥的分析纯硝酸铅 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.1598克溶解于水，加浓硝酸数毫升(防止硝酸铅水解成氢氧化铅形成絮状沉淀)并用水稀释到1000毫升，则其浓度为1毫升 = 0.1598毫克 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

即1毫升 = $0.1598 \times \frac{\text{Pb原子量}}{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{分子量}} = 0.1598 \times \frac{207.21}{331.226} = 0.1 \text{毫克Pb}$

其他尚有多种溶液浓度表示方法，因在工业毒物分析和职业病临床化验中不常应用，不在此叙述。了解上述各种溶液浓度表示方法后，每一种浓度所表示的溶液，都可换算成另一种浓度方法来表示，同时要稀释某一液体时，其所需稀释的量，亦易于计算求得。

了解上列各种溶液浓度表示方法后，即可按照溶液中应含有的各种物质的量配制各种溶

液，并进行不同浓度表示方法的换算。

许多市售原装试剂，如硫酸，硝酸，盐酸，过氯酸，醋酸，磷酸和氨水等都是用重量百分浓度表示的，计算时必须知道它们的比重(用d表示)，在数值上它相当于溶液的密度，即1毫升溶液的重量克数。

进行浓度换算时，常用到下列关系：

$$\text{溶液的比重}(d) \approx \text{密度(克/毫升)} = \frac{\text{溶液的重量(克)}}{\text{溶液的体积(毫升)}}$$

$$1 \text{ 升溶液的重量(克)} = \text{溶液的比重(克/毫升)} \times 1000(\text{毫升})$$

$$1 \text{ 升溶液中溶质的重量(克)} = 1 \text{ 升溶液的重量(克)} \times \text{溶液的重量百分浓度}$$

$$\text{重量百分浓度} = \frac{\text{溶质重(克)}}{\text{溶液重(克)}} \times 100\%$$

溶液稀释或蒸浓时， $M_1V_1 = M_2V_2$

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

例：原装硫酸比重为1.84，浓度为96%，求其克分子浓度，用此硫酸配制0.2N硫酸溶液500毫升，需浓硫酸多少毫升？

解：

$$\text{克分子浓度}(M) = \frac{1.84 \times 1000 \times \frac{96}{100}}{98} = 18M$$

$$\text{当量浓度}(N) = \frac{1.84 \times 1000 \times \frac{96}{100}}{49} = 36N$$

设所需浓硫酸体积为V毫升，则 $0.2 \times 500 = 36V$

$$V \approx 83 \text{ 毫升}$$

例：原装氨水比重为0.9，含 NH_3 为26.5%，求其克分子浓度。

解：

$$\text{克分子浓度}(M) = \frac{0.9 \times 1000 \times 26.5\% \times \frac{35}{17}}{35} \approx 14M$$

原装氨水的浓度是含 NH_3 26.5%，故需将 NH_3 换算成 NH_4OH ， NH_3 分子量为17， NH_4OH 分子量为35，为此需将1000毫升中含有的 NH_3 克数乘上 $\frac{35}{17}$ 以换算成 NH_4OH

兹举几个实例作为参考。

例1. 浓度为14.35% H_2SO_4 (比重1.1) 换算成% (w/v) 浓度、克分子浓度、当量浓度以及容量比例等方法如下：

解1) 比重1.1即100毫升硫酸溶液重110克。

$$\text{则此硫酸溶液的重量容量百分浓度}\%(w/v) = 110 \times \frac{14.35}{100} = 15.785\% (w/v)。$$

$$2) \quad \text{克分子浓度 (1升溶液中硫酸的克分子数)} = \frac{15.785 \times 10}{98} = 1.61M。$$

$$3) \quad \text{当量浓度} = \frac{15.785 \times 10}{49} = 3.22N$$

4) 容量比例: 100克 14.35% 硫酸溶液实含纯 H_2SO_4 14.35克, 相当于 96% (比重 1.84) 浓硫酸 = $14.35 \times \frac{100}{96} = 14.95$ 克, 即以 14.95 克浓硫酸加水 85.05 克 (100 - 14.95) 即得此稀硫酸液, 浓硫酸比重为 1.84, 水比重为 1。

$$\therefore \quad \frac{14.95}{1.84} : \frac{85.05}{1} = 1 : X$$

$$X = \frac{85.05 \times 1.84}{14.95} = 10.46 \text{ 毫升}$$

(X 为 1 毫升浓硫酸稀释成 14.35% 稀硫酸所需蒸馏水体积, 毫升):

此硫酸换算成容量比例浓度为 (1:10.46) H_2SO_4 。

5) 此液 1 毫升含多少克 H_2SO_4 。

根据克分子浓度 1000 毫升溶液中含硫酸为 $1.61 \times 98 = 157.85$ 克, 则此溶液 1 毫升含 0.15785 克 H_2SO_4 。

例 2. 用 0.2143N H_2SO_4 配制成 0.05N H_2SO_4 600 毫升, 需取多少毫升?

解: 根据克当量数相等不变, 按 $NV = N'V'$ 公式求算 0.2143N H_2SO_4 应取的量为:

$$0.2143 \times V = 0.05 \times 600$$

$$V = \frac{0.05 \times 600}{0.2143} = 14 \text{ 毫升}$$

即取 14 毫升 0.2143N H_2SO_4 用蒸馏水稀释至 600 毫升, 即为 0.05N H_2SO_4 浓液。

例 3. 欲制备 0.1N H_2SO_4 1000 毫升, 需用浓硫酸即比重 1.84(96%) H_2SO_4 多少毫升。

解:

$$1000 \text{ 毫升 } 0.1N \text{ } H_2SO_4 \text{ 中共含有 } H_2SO_4 = \frac{98}{2} \times 0.1 = 4.9 \text{ 克。}$$

$$\text{此量相当于 } 96\% \text{ } H_2SO_4 = 4.9 \times \frac{100}{96} = 5.104 \text{ 克}$$

$$\text{换算成毫升} = \frac{5.104}{1.84} \approx 2.77 \text{ 毫升。}$$

即称取浓硫酸 5.104 克(相当于 2.77 毫升)用水稀释至 1000 毫升即为 0.1N H_2SO_4 。

当欲配制实验室常用的酸和氨水溶液时, 为避免计算, 可充分利用下表进行配制。例如欲配制 0.5N 的硫酸需取多少毫升原装硫酸(由比重为 1.84, 含量为 96%)? 由表可知要配制 1 升 1N 的 H_2SO_4 需取原装硫酸 28 毫升, 用水稀释成 1 升即成(配制时需将硫酸倒入水中稀释, 否则会发生爆溅!)。现要配制 0.5N 的 H_2SO_4 此浓度比上述浓度低一半, 故需取原装硫酸应是原量的一半即取 14 毫升稀释至 1 升即成。配制其它浓度时, 皆可利用表中的比例关系, 立即求得所需之量。

一些常用的酸、碱的浓度

名 称	近 似 值				制备 1 升 1 N 溶液 时所需之体积(毫升)
	含量(w/w) (%)	比 重 d	克分子浓度 M	克当量浓度 N	
HCl	36.5	1.19	11.9	11.9	84
HNO ₃	70	1.42	16.0	16.0	63
H ₂ SO ₄	96	1.84	18.0	36.0	28
HClO ₄	70	1.66	11.6	11.6	86
HF	47	1.15	27.0	27.0	44
H ₃ PO ₄	85	1.69	14.6	44.0	23
CH ₃ COOH	99.5	1.05	17.4	17.4	58
NH ₄ OH	27(NH ₃)	0.90	14.3	14.3	70

习 题

- 计算 0.1% HNO₃ 溶液的克分子浓度和重量克分子浓度。 (0.01587M; 0.01587m)
- 硫酸溶液的比重等于 1.84 克/毫升, 确定其克分子浓度、当量浓度和重量克分子浓度。 (18M; 36N; 244.9克分子/1000克溶剂)
- 为了制备 200 毫升 0.1N 硼砂溶液, 需要化学纯结晶硼砂 Na₂B₄O₇ · 10H₂O 若干? (3.8144克)
- 在 200 毫升 0.25M H₂SO₄ 溶液中含有硫酸多少克? 这些克相当于多少克当量? (4.9克; 0.1克当量)
- 在 250 毫升溶液中含有 NaOH 4 克。在 20 毫升这种溶液中含有碱多少克当量? (0.008)
- 计算一下, 需要把多少毫升 67.5% HNO₃ (比重 1.41) 加于 1 升 17.11% HNO₃ (比重 1.10) 中, 以便获得 25% 的 HNO₃ 溶液 (145毫升)
- 为了制备下列的酸, 需用浓度为 96%(w/w) 的硫酸(比重 1.84) 多少毫升:
 - 250 毫升 25% w/w 的酸 (比重 1.18)
 - 500 毫升 3 M 酸
 - 250 毫升 3 N 酸 (41.7毫升, 83.3毫升; 20.8毫升)
- 为了制备 0.25N 的氨水 500 毫升需吸取浓氨水 (含 NH₃ 26.5%, 比重 0.9) 多少毫升? (8.9 毫升)

第二章 容量分析法

一、什么是容量分析法

容量分析法是化学定量分析方法之一。在进行容量分析时，根据被测定成分的化学性质，选定一种已知准确浓度的试剂（称为标准溶液），从滴定管逐滴滴入被测定成分的溶液中（这种操作过程称为滴定），使标准溶液和被测定成分在一定条件下发生化学反应，当标准溶液滴入的量和被测成分相同当量数或相同毫克当量数时（又可称为滴定到等当量点时），则两种反应物刚好反应完全，被测定成分没有剩余，标准溶液亦没有过量，这时即可以停止滴定。然后根据标准溶液在滴定管中所消耗的容量毫升数，计算出被测成分的含量。这种化学定量分析方法称为容量分析法。

设：A 为标准溶液；B 为被测定成分。若两者有如下的化学反应：



当标准溶液 A 滴定到和 B 被测定成分等当量点时，根据当量定律*计算被测成分的含量。

A、B 两种反应物互相作用完全，它们的克当量数或毫克当量数必然相等。

所以：

$$A \text{ 毫克当量数} = B \text{ 毫克当量数} \dots\dots\dots (1)$$

由于溶液中溶质的毫克当量数可由溶液的当量浓度 (N) 和溶液的体积毫升 (ml) 数乘积来表示。

即：

$$\text{溶液的当量浓度 (N)} = \frac{\text{溶质的毫克当量数}}{\text{溶液体积毫升 (ml) 数}}$$

溶质的毫克当量数 = 溶液的当量浓度 (N) × 溶液的体积毫升 (ml) 数。

式(1) 可由下式列(2) 表示。

$$B \text{ 毫克当量数} = N_A \times \text{ml} \dots\dots\dots (2)$$

* 当量定律：任何一种化学反应，作用物之间相互完全反应时，它们的克当量数或毫克当量数恰好完全相等，并且生成与作用物相同当量数或毫克当量数的各生成物。

例如：

	H_2SO_4	$+ 2NaOH$	\longrightarrow	Na_2SO_4	$+ 2H_2O$
重量 (克)	98	$2 \times 40 = 80$		142	$2 \times 18 = 36$
克分子数	1	2		1	2
克当量 (克)	49	40		71	18
克当量数	2	2		2	2
毫克当量数	2000	2000		2000	2000

由于:
$$\text{物质的毫克当量数} = \frac{\text{物质的重量(克)}}{\text{物质的毫克当量}}$$

或:
$$\text{物质的毫克当量数} \times \text{物质的毫克当量} = \text{物质的重量(克)}。$$

$$B \text{ 的重量(克)} = N_A \times m_{l_A} \times B \text{ 的毫克当量}$$

$$\begin{aligned} \therefore B \text{ 的百分含量}\% &= \frac{B \text{ 的重量(克)}}{\text{被测成分的物质(样品)重量(克)}} \times 100\% \\ &= \frac{N_A \times m_{l_A} \times B \text{ 的毫克当量}}{\text{被测成分的物质(样品)重量(克)}} \times 100\% \end{aligned}$$

例如: 某工业废水含有 H_2SO_4 , 今取样 2.000 克, 经适当稀释后用 0.1000 N NaOH 溶液滴定达等当量点时, 用去 35.00 毫升, 问此工业废水中 H_2SO_4 的百分含量?

解:



$$\begin{aligned} H_2SO_4 \text{ 重量(克)} &= N_{N_{OH}} \times m_{l_{N_{OH}}} \times H_2SO_4 \text{ 的毫克当量} \\ &= 0.1000 \times 35.00 \times \frac{98.08}{2 \times 1000} \\ &= 0.1715 \text{ 克} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore H_2SO_4 \text{ 百分含量}\% &= \frac{0.1715 \text{ (克)}}{2.000 \text{ (克)}} \times 100\% \\ &= 8.6\% \end{aligned}$$

答: H_2SO_4 的百分含量为 8.6%。

在容量分析中的滴定反应是否到达等当量点, 必须在等当量点或非常接近等当量点时, 被滴定的溶液应具有容易观察得出的特殊变化来确定, 这些特殊的变化一般是溶液颜色的变化, 沉淀的生成或消失等。除了少数可以由稍微过量的标准溶液本身的颜色来确定等当量点外, 大多数情况下, 必须借助于指示剂。但是根据指示剂所指示出来的反应终点常与等当量点具有一个很小的差值(一般约差 0.1% 左右)。因此, 用指示剂来确定的反应终点常称为滴定终点。但是滴定终点应尽可能接近等当量点, 这就要选择一种合适的指示剂才能达到目的。关于如何选择指示剂的问题以后再进行讨论。

应当注意, 容量分析法是以化学反应为基础来完成被测定成分含量的分析方法, 但是不是任何一种化学反应都能用于测定某成分的含量的。凡是用于容量分析的滴定化学反应, 必须满足下列条件:

(一) 用于容量分析的滴定反应应当是根据化学反应方程式定量地进行, 标准溶液和被测定成分之间的化学反应在等当量点时, 反应应进行完全或非常接近完全。

(二) 滴定反应应当是迅速完成的, 若反应过慢, 等当量点不易确定时, 可以通过加热, 加入催化剂或增加浓度等方法来提高反应速度。

(三) 能找到合适的指示剂指示滴定等当量点的到达。

二、容量分析的操作程序:

容量分析的操作程序包括二个主要部分, 即标准溶液的配制及未知物质含量的测定等。

(一) 标准溶液的配制:

1. 直接法:

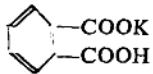
按照所需要的标准溶液的浓度和体积数量, 直接称取所需要的固体或液体试剂, 经溶解后, 用容量瓶稀释成一定体积, 充分混合, 即为所需要某浓度的标准溶液。

例如: 准确称取纯净无水 Na_2CO_3 0.5300 克, 在容量瓶中制成 1000 毫升水溶液, 即可得到浓度为 0.0100N 的标准溶液。但是必须注意到能用直接法制备标准溶液的物质应具备下列条件:

- (1) 物质必须是纯净的 (其杂质应少到可忽略不计) 或其纯度是准确已知的。
- (2) 物质的组成应与分子式相符。如果是水合物, 结晶水的含量也必须与分子式符合。
- (3) 物质不论是固态或液态都必须十分稳定。在空气中不易吸收水分或 CO_2 , 烘干时不易分解, 也不易氧化。并且在室温条件下是不挥发的。

凡符合上述三项条件的物质称为基准物质。

2. 间接法: 大多数的试剂, 例如 HCl 、 NaOH 、 KMnO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ……等是不容易制成纯净物质的或很难保持其纯度不变的。因此, 配制标准溶液时常先用纯度不定的试剂制成近似所需浓度的溶液。然后选用一种基准物质用滴定的方法去测定近似浓度的准确浓度。这种测定浓度的过程称为标定。例如标定 HCl 溶液的准确浓度可以选用纯净的无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 或硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 作基准物质; 标定 NaOH 溶液的准确浓度可以选用

邻苯二甲酸氢钾 () 或草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 作基准物质。

(二) 物质含量的测定

当标准溶液配制后, 即可以进行物质含量的测定。称取一定重量的样品, 溶解成适当浓度的溶液, 在一定条件下, 即可用标准溶液进行滴定, 直到等当量点时, 根据标准溶液使用的毫升数计算被测物质的含量。

三、容量分析的分类:

根据被测定成分和标准溶液之间的化学反应类型的不同, 容量分析可以分为下列四种。

(一) 中和法: 是利用中和反应的容量分析方法, 可用来测定酸和碱或具有酸性或碱性物质的含量。

(二) 氧化还原法: 是利用氧化还原反应的容量分析方法, 可用来测定氧化性或还原性物质的含量。

(三) 沉淀法: 是利用沉淀反应的容量分析方法, 可用来测定某些金属离子或阴离子的含量。

(四) 络合法: 是利用络合反应的容量分析方法, 可用来测定某些金属离子或阴离子的含量。

本章仅介绍中和法和氧化还原法。

四、中和法

中和法是容量分析法的一种。它是利用酸中的氢离子 (H^+) 和碱中的氢氧根离子 (OH^-) 的中和反应来进行测定的方法。

酸或酸性物质可用碱标准溶液测定, 称为酸定量法; 碱或碱性物质可用酸标准溶液测定称为碱定量法。

在卫生工作中常用中和法测定水样的酸碱度、硬度和食品防腐剂苯甲酸的含量等。

(一)中和法的实验过程:

在中和法中常用强酸 (HCl 或 H₂SO₄) 与强碱 (NaOH) 来配制标准溶液, 但是 HCl、H₂SO₄ 或 NaOH 均不宜使用直接法配制, 因为浓 HCl 容易挥发, 浓 H₂SO₄ 容易吸收空气中的水分, NaOH 容易和空气中 CO₂ 作用, 以及吸收空气中的水分等, 使它们的纯度和化学组成发生改变。所以中和法所用到的酸和碱的标准溶液只能先配成近似浓度的溶液。然后用适当的基准物质来标定其准确浓度。

1. 近似 0.1N HCl 溶液和近似 0.1N NaOH 溶液的配制:

酸碱标准溶液的浓度通常配成 0.1N 左右, 根据欲配制标准溶液的体积计算出需要 HCl 溶液的毫升数和固体 NaOH 重量克数。用少量水溶解后, 稀释成一定的体积即可。

2. 酸、碱溶液浓度的精确比较:

当近似浓度的酸和碱溶液配制好后, 为了简便起见, 没有必要分别对 NaOH 溶液和 HCl 溶液进行标定, 只要取一定体积的 NaOH 溶液。用 HCl 溶液滴定, 滴定达到等当量点时, 根据两种溶液耗用体积毫升数, 用下列式子计算出两种溶液浓度的精确比例。

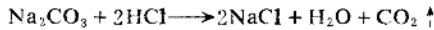
即:
$$N_{HCl} \times ml_{Cl} = N_{NaOH} \times ml_{NaOH}$$

$$\frac{N_{NaOH}}{N_{HCl}} = \frac{ml_{Cl}}{ml_{NaOH}}$$

因 HCl 溶液的体积 (ml_{Cl}) 和 NaOH 溶液的耗用体积 (ml_{NaOH}) 都可用滴定管中读得, 所以根据 ml_{Cl} 和 ml_{NaOH} 的比值可求得 NaOH 溶液和 HCl 溶液浓度的精确比例 $\frac{N_{NaOH}}{N_{Cl}}$, 尽管 NaOH 溶液的准确浓度或 HCl 溶液的准确浓度尚未求得, 但是有了这个精确比例后, 只需标定 N_{NaOH} 或 N_{Cl} 任何其中的一个, 另一个就可以根据它的精确比例推算得到。

3. 准确浓度的标定:

标定 HCl 溶液的准确浓度时可用碳酸钠 (Na₂CO₃) 或硼砂 Na₂B₄O₇ · 10H₂O 作基准物质。例如用 Na₂CO₃ 来标定 HCl 溶液时, 其滴定反应如下:



在标定过程中, 首先称取一定重量的 Na₂CO₃, 溶于适量 (约 25ml) 水中, 加入适当的指示剂, 用 HCl 溶液进行滴定, 当达等当量点时, Na₂CO₃ 的毫克当量数应等于 HCl 的毫克当量数。根据滴定终点所用去 HCl 溶液的体积和基准物质 Na₂CO₃ 的重量, 即可根据下列式子算出 HCl 溶液的准确浓度。

$$N_{Cl} \times ml_{Cl} = \frac{Na_2CO_3 \text{重量(克)}}{\frac{Na_2CO_3}{2000}}$$

$$N_{Cl} = \frac{Na_2CO_3 \text{重量(克)}}{ml_{Cl} \times \frac{Na_2CO_3}{2000}}$$

式中 Na₂CO₃ 重量(克)由实验时准确称得, ml_{Cl} 为滴定达等当量点时用去 HCl 溶液的体积, 可由实验时测得, $\frac{Na_2CO_3}{2000} = \frac{106.0(\text{克})}{2000}$ 。式中等号右边都为已知数。所以能计算出 HCl 溶