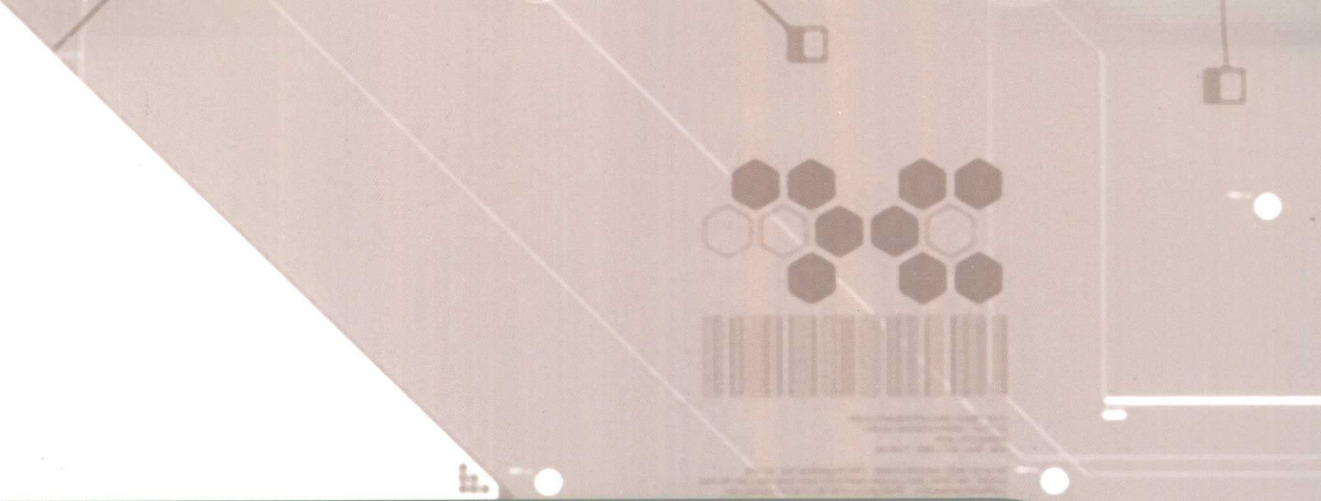




电解质分析 与计量测试技术

DIANJIEZHI FENXI

YU JILIANG CESHI JISHU

电解质分析与计量测试技术

丁海铭 吴国强 主编

中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

电解质分析与计量测试技术/丁海铭, 吴国强主编. 北京: 中国计量出版社, 2009. 6
ISBN 978-7-5026-3030-0

I. 电… II. ①丁…②吴… III. ①电解质—分析②电解质—计量—测试技术 IV. 0646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 071012 号

内 容 提 要

本书介绍了人体电解质的基础知识、测量方法及电解质分析仪的检定、计量技术, 内容包括水和电解质的生理平衡, 电解质分析与临床, 临床电解质测定方法, 离子选择性电极测量电解质的原理及发展, 临床电解质分析的全程质量控制, 电解质分析仪的检定校准及计量标准的建立, 常见电解质分析仪的结构、使用方法、保养及维修等。

本书通俗易懂、实用性强, 可供电解质分析仪器生产、使用、维修及检定人员阅读参考, 也可供临床医师及检验工作者使用, 对临床电解质分析、诊断提供指导。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

北京市媛明印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787 mm×1092 mm 16 开本 印张 17.75 字数 424 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

*

印数 1—2 000 定价: 45.00 元

编 委 会

主编 丁海铭 吴国强

编者 丁海铭 吴国强 吴剑莎
刘 辉 张 娟 王鹏宇
丁海月

序

电解质分析是临床实验室的常规检测项目，随着科学技术的发展，临床电解质分析的方法也从早期繁琐的化学沉淀法发展到用火焰光度计来检测。现在以离子选择性电极为传感器、用计算机控制的半自动和全自动电解质分析仪已广泛应用于各级医院的临床实验室。

本书的作者中有长期从事临床电解分析仪器研究、生产和长期从事计量检测技术研究的专家；还有从事临床、检验和仪器生产管理分面的专业技术骨干，他们查阅和翻译了许多国内外文献资料，并结合自己的工作经验，精心编写了本书。书中详细介绍了电解质的基础知识、电解质的生理平衡、电解质分析与临床的关系及电解质分析仪的检定、计量技术；并对临床电解质分析的各种测定方式尤其是离子选择性电极测量电解质的原理及发展、临床电解质分析的全程质量控制及常见电解质分析仪的结构、使用方法、保养及维修等进行了论述。

本书内容通俗易懂，实用性强。希望本书的出版能为我国的临床电解质分析的发展，为从事临床电解质分析仪器生产、维修及计量检定人员、临床检验人员的培养起到帮助和促进作用。

中国计量科学研究院 副院长
全国临床医学计量技术委员会 主任委员

吴 方 迪

2009年3月

前 言

电解质测定是临床实验室检验项目中很重要的内容，对于抢救危重病人及疾病的诊断意义重大。电解质分析仪由于其操作简便、使用方便、准确度高、性能稳定等特点，已被广泛应用于临床的分析检验工作中。

随着科技的进步，电解质的测量技术也迅猛发展，传统的比色法、火焰光度法已经明显不适应现代临床检验的快速、准确、方便的要求，利用离子选择性电极法进行电解质的测量优势已得到临床的广泛认可，因此得到迅猛发展。20 世纪 70 年代中期间世的第一台以离子选择性电极为传感器的临床电解质分析仪，只能测定 K^+/Na^+ 二项，几年后测定 $K^+/Na^+/Cl^-$ 三项的电解质分析仪就面世了。由于广泛的需求，目前该类仪器向全自动、免维护、多参数的方向发展非常快。

20 世纪 80 年代初我国开始引进组装电解质分析仪，至今已经有几十个生产厂家进行生产。由于该类仪器的技术封锁，产品标准严重滞后，产品的质量也相差很大，目前只有部分厂家的电解质分析仪性能和质量接近国外同类仪器的水平，还有很多厂家的设备质量无法得到保证。

由于临床溯源性的国际要求越来越高，医疗卫生行业对此非常重视。为了更加准确地评价仪器性能，确保量值的准确和统一，制定这方面的国家标准意义重大。标准的完善，需要我国人血清无机离子成分量值溯源体系的建立，也需要标准方法的建立等工作。遗憾的是，这些工作进展非常缓慢，导致部分无机离子的溯源标准无法跟上。鉴于以上原因，本书编著者在参与国家计量检定规程编制工作中，仅仅将目前能够溯源的部分项目作为国家计量检定规程的要求内容。

由于电解质分析技术是跨学科的新兴技术，要求从事本专业的人员对于分析化学、临床检验知识、电子测量技术、计算机技术、计量技术、不确定度等相关知识都要有所了解。为帮助大家更好地理解电解质分析技术，配合即将实

施的国家计量检定规程《电解质分析仪》的宣贯工作，作者将相关知识融合，编著出这本内容丰富的图书。如果本书能够给准备进行与正在进行电解质方面的检定人员与临床检验相关人员带来帮助，作者将倍感荣幸。

由于作者学识和经验不足，书中错误、不妥之处在所难免，恳请读者予以批评指正。

编著者

2009年3月

目 录

第一章 水和电解质的生理平衡	(1)
第一节 电解质基本概念	(1)
第二节 体液的组成和分布	(16)
第三节 人体的主要电解质	(19)
第四节 人体液体的交流	(21)
第二章 电解质分析与临床	(24)
第一节 水	(24)
第二节 钠	(27)
第三节 钾	(48)
第四节 氯	(62)
第五节 二氧化碳与碳酸氢盐	(68)
第六节 阴离子隙	(79)
第七节 钙	(83)
第八节 镁	(96)
第九节 磷酸盐	(100)
第十节 酸、碱、电解质平衡与紊乱	(106)
第三章 临床电解质测定方法	(112)
第一节 钾、钠离子的测定	(112)
第二节 氯离子的测定	(114)
第三节 总钙与离子钙的测定	(115)
第四节 总镁与离子镁的测定	(117)
第五节 总二氧化碳的测定	(118)
第六节 磷酸盐的测定	(119)
第七节 锂离子的测定	(119)
第四章 离子选择性电极的原理及发展	(121)
第一节 离子选择性电极的发展史	(121)
第二节 离子选择性电极的原理	(122)
第三节 离子选择性电极的类型	(123)
第四节 离子选择性电极的性能	(128)
第五节 钾离子选择性电极	(131)
第六节 钠离子选择性电极	(132)
第七节 氯离子选择性电极	(133)

第八节	钙离子选择性电极	(134)
第九节	测定 TCO_2 的碳酸根离子选择性电极	(135)
第十节	氢离子选择性电极(pH 电极)	(136)
第十一节	镁离子选择性电极	(137)
第十二节	锂离子选择性电极	(137)
第五章	临床电解质分析的全程质量控制	(140)
第一节	分析前的质量控制	(140)
第二节	分析中的质量控制	(143)
第三节	分析后的质量控制	(144)
第六章	电解质分析仪的检定校准及计量标准的建立	(146)
第一节	电解质分析仪的计量特性	(146)
第二节	电解质分析质量保证的建议及溯源性	(149)
第三节	电解质分析仪的标准	(156)
第四节	电解质分析仪的国家计量检定规程	(158)
第五节	电解质分析仪检定的计量标准器介绍	(163)
第六节	电解质分析仪检定过程的不确定度分析	(166)
第七节	电解质分析仪检定数据的计算机处理	(173)
第七章	常见临床电解质分析仪	(178)
第一节	临床电解质分析仪介绍	(178)
第二节	XI-921 电解质分析仪的使用、保养及维修	(181)
第三节	IMS-972 电解质分析仪的使用、保养及维修	(211)
第四节	GE-200X 电解质分析仪的使用、保养及维修	(226)
第五节	DSI-905 电解质分析仪的使用、保养及维修	(249)
附录一	人体体液中电解质及血气的正常参考范围	(269)
附录二	临床电解质的医学决定水平	(270)
附录三	缩略语及符号	(272)
参考文献		(274)

第一章 水和电解质的生理平衡

第一节 电解质基本概念

一、溶解现象

日常生活中，溶解现象无处不在，盐中离子在蒸馏水中分散形成的医用注射用生理盐水；葡萄糖分子在水中分散形成的葡萄糖水；铜和锌组成的黄铜溶液（合金）；氮气、氧气、稀有气体等组成的气体混合物空气等，这些物质的形成无一不体现溶解这一奇妙的自然现象。溶解是一种或多种组分均匀地分布到另外一种组分中形成的，如果这个另外一种组分是溶剂，则它们共同组成的均匀体系就是我们常说的溶液。在自然界中纯物质非常少，溶液是最主要的物质存在形式。我们无时无刻离不开溶液，大到化工生产，小到日常饮食。就连我们的体液也是由溶液构成。我们口服的药物，也是通过体内溶解转变成溶液，被循环系统输送到身体的各个部位，通过体液与病灶部位进行交换达到治疗作用。因此对溶液物理和化学性质的研究，对于生命临床研究具有重要意义。

二、电解质及其离解作用

自然界中物质构成无论多么复杂，但是都离不开元素，各个元素的原子是构成物质的基础。依靠原子上电子转移，造成离子之间的吸引，形成了化合物。也可以通过原子间强极性键组合，形成化合物。阳离子和阴离子依靠电子引力结合形成分子的过程称为离子结合。比如氯离子与钠离子相结合形成氯化钠。当将氯化钠放入水中，氯化钠分子又将重新离解成氯离子与钠离子。也就是说，在氯化钠的溶液中，分子形式不复存在，离子形态是氯化钠溶液中唯一的存在形式。氯化钠这种在溶液中由分子变成自由移动的离子状态的过程称为离解。

在水溶液中或在熔化状态下能导电的化合物叫做电解质。在本书中讨论的是生命现象，因此本书提到的电解质就是指在水溶液中可以离解成带电荷离子的物质。由于离子结合的程度不同，因此造成不同的分子有不同的离解程度，有的离解比较完全，在溶液中没有分子形式存在；有的只部分离解，在溶液中既有离子形式，也有分子形式存在；还有的物质完全不离解，只是以分子形式存在。将在水溶液中能全部离解成离子的电解质称为强电解质，最常见的是无机酸、碱及强酸强碱盐；在水溶液中只有一部分离解的电解质称为弱电解质，如有机酸或碱，在生命现象中最常见的碳酸也是弱电解质，在它的溶液中有未离解的碳酸分子（ H_2CO_3 ），与由碳酸离解出来的氢离子（ H^+ ）和碳酸氢离子（ HCO_3^- ）同时并存，如在血浆中 HCO_3^- 与 H_2CO_3 的比例为 20 : 1。在水溶液中完全不能离解的物质称非电解质，如葡萄糖、尿素等。

三、电解质浓度单位

1. 摩尔的定义

1971年10月,有41个国家参加的第十四届国际计量大会决定增加摩尔作为计量物质基本单元(原子、离子、分子、电子等粒子)的物质的量的单位,也就是后来的国际单位制(SI)的第七个基本单位——摩尔。本次会议中关于摩尔的定义有如下两段规定:“摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 的原子数目相等”,“在使用摩尔时应予以指明基本单元,它可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。”使用中应该将这两段话做一个整体进行理解。同时规定,以“mol”作为摩尔的符号。 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 核素所包含的碳原子数目就是阿伏加德罗常数,常用符号 N_A 来表示,目前实验测得的近似数值为 $N_A=6.0221367\times 10^{23}$ 。

从以上定义可以看出,摩尔跟一般的计量单位不同,是用来表示一定质量或体积的物质中包含微观微粒多少的一种物理量,是用以联系宏观和微观的桥梁。摩尔作为计量单位有如下两个特点:

(1) 它计量的对象是微观基本单元,如分子、离子等,而不能用于计量宏观物质。

(2) 它以阿伏加德罗数为计量单位,是个批量,是以微粒集体作为一个单位,不是以个数来计量分子、原子等微粒的数量。也可以用于计量微观粒子的特定组合,所谓特定组合,就是不只限于那些实际存在的或者想象存在的独立粒子,或含整数原子的组合,也不能把它理解为任意的组合,而应该是化学反应中可能的组合。例如,用摩尔计量盐酸的物质的量,即 1mol HCl 含有 6.0221367×10^{23} 个 HCl 分子。需要注意的是,这里不能写成“ 1mol 盐酸”,因为物质名称、元素名称等都属于宏观概念,并不代表某种微观粒子。摩尔是化学上应用最广的计量单位,如用于计算微粒的数量、化学反应方程式的计算、物质的质量、溶液中浓度的计算、溶液的配制及其稀释有关化学平衡的计算,气体摩尔体积及反应过程的热量变化都离不开这个基本单位。

摩尔是表示物质的量的单位,简称为“摩”,单位符号是“mol”。通常把 1mol 物质的质量,称做该物质的摩尔质量,符号是 M 。摩尔质量的单位是“克/摩”,读作“克每摩”,符号是“ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ”或“ g/mol ”。例如,水的摩尔质量为 $18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,写成“ $M(\text{H}_2\text{O})=18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ”。计算摩尔质量时,对于原子,可以从元素周期表上查阅相对原子质量;对于分子,其相对分子质量是分子中各相对原子质量的总和;对于离子,离子与相应的原子或原子团比较,增加或减少了电子,由于电子的质量很小,可以忽略不计,所以,离子的摩尔质量等于相应的原子或原子团的摩尔质量。物质的质量(m)、物质的量(n)与物质的摩尔质量(M)相互之间符合公式(1-1)的关系:

$$n=m/M \quad (1-1)$$

2. 溶液浓度的定义及其表示方法

溶液是由两种或多种组分所组成的均匀体系,一般习惯把液态物质叫做溶剂,非液态物质叫做溶质;溶质和溶剂都是液体时,通常把量多的称为溶剂,量少的叫做溶质。溶液具有均一性和稳定性。均一性指溶剂分子、溶质的离子(或分子)以及它们相互作用的生成物——水合离子(或水合分子)所形成的高度均匀一致的状态,该状态下溶液各处浓稀完全一样;稳定性指当外界条件温度、压强不变时,溶液长久静置,溶质和溶剂长期不会分离。

所有溶液都是由溶质和溶剂组成的，溶剂是一种介质，在其中均匀地分布着溶质的分子或离子。在研究溶液性质时，除了对溶液中存在的组分作定性的叙述外，还必须详细说明各组分的数量，通常将把溶质在溶液中所占的比例称作溶液的浓度。溶液的性质在很大程度上取决于溶质与溶剂的相对含量。溶剂和溶质的量十分准确的溶液叫标准溶液。因此，在任何涉及溶液的定量工作中都必须指明浓度，即指出溶质与溶剂的相对含量，或指出溶液中某组分含量与溶液总量（质量或体积）的相对关系。

根据用途的不同，溶液浓度有多种表示方法如物质的量浓度、质量摩尔浓度、质量分数、体积分数、摩尔分数等。

(1) 物质的量浓度

1L 溶液中所含溶质的物质的量表示的溶液浓度，称作物质的量浓度，也叫作该溶质的浓度，以 c 表示，单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。即：

$$c = \text{溶质的物质的量} / \text{溶液体积} \quad (1-2)$$

例如， $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液，就是在 1L 溶液中含有 0.1mol 的 HCl。由于容量瓶的使用，使以此为浓度单位的溶液配制起来非常方便，应用比较多。但是溶液的体积与温度有关，所以用该浓度表示的溶液浓度与温度有关。

(2) 质量摩尔浓度

用每千克质量溶剂中所含溶质的物质的量表示的溶液浓度叫作质量摩尔浓度，用符号 m 表示，单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，即：

$$m = \text{溶质的摩尔数} / \text{溶剂的质量} \quad (1-3)$$

用质量摩尔浓度 m 来表示溶液的组成，对于常规条件，温度变化过程中，溶剂与溶质一般均无损失，因此质量摩尔浓度不发生变化，也就是说质量摩尔浓度的优点是其量值不受温度的影响，因此常用于溶液的凝固点和沸点的计算。一般实验室工作来说，由于液体溶剂不易称量，所以如果这个时候用质量摩尔浓度，则会存在使用不太方便的缺点。

(3) 质量分数

用溶质的质量除以溶液的质量，得到的比值就是质量分数，一般用 w 表示质量分数：

$$w = \text{溶质的质量} / \text{溶液的质量} \quad (1-4)$$

当用百分数表示时，就可以理解为 100g 溶液中含有溶质的克数，如质量分数为 15% 盐酸溶液，就表示为 100g 溶液中含 15g 盐酸。

(4) 体积分数 (φ)

溶质与溶剂的体积之比，即该溶质的体积分数。

(5) 摩尔分数 (x)

用溶质的物质的量占全部溶液的物质的量的分数表示的溶液浓度叫作摩尔分数，又称物质的量分数，用 x 表示。若其溶液是由溶剂 A 和溶质 B 两种组分组成的，它们在溶液中的物质的量分别为 n_A 和 n_B ，则溶质 B 的摩尔分数为：

$$x_B = \frac{\text{溶质的物质的量}}{\text{溶质和溶剂的物质的量之和}} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (1-5)$$

溶剂 A 的摩尔分数为：

$$x_A = \frac{\text{溶剂的物质的量}}{\text{溶质和溶剂的物质的量之和}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} \quad (1-6)$$

很容易得到， $x_A + x_B = 1$ ，即溶液中各物质的摩尔分数之和等于 1。

当需要着重描述某些性质与溶质及溶剂分子相对数量关系时，常用摩尔分数表示。

四、溶解的基本性质

温度、压力恒定时，在一定量溶剂中溶解的溶质量也是有限制的，当溶质的量增加到一定数量时，再增加溶质，溶质将不再溶解到溶剂中，再增加的溶质将析出，这时称为溶液达到饱和状态，一定数量的溶质的质量称为溶质在该溶剂中的溶解度。溶解度通常用一定温度下，形成饱和溶液时，100 克溶剂所溶解溶质的质量表示，比如 20℃ 100g 的水最多可溶 35.9g 的 NaCl，则溶解度为 35.9g。物质溶解度的大小主要取决于溶质和溶剂的性质、温度、压力。

1. 固体在液体中的溶解度

溶解过程由溶质分子（或离子）吸收热量克服了相互的作用力扩散到溶剂分子中的物理过程和溶质分子（或离子）与水分子结合放出热量形成水合分子（或水合离子）的化学过程组成，在溶解过程中常伴有温度、体积、颜色等变化，溶液温度上升或下降取决于物质溶解时吸收热量和放出热量之间的差值。吸收热量大于放出热量，溶液温度下降，比如 NH_4NO_3 ， NH_4Cl ， KNO_3 ， NH_4HCO_3 等溶于水时常伴随吸热现象；吸收热量等于放出热量，溶液温度基本不变，比如浓磷酸稀释， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl 等溶于水时没有明显的热效应；吸收热量小于放出热量，溶液温度上升，比如浓硫酸稀释，NaOH、无水 CuSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、无水 Na_2CO_3 等溶于水常伴随放热现象。由于大多数固体物质的溶解是需要吸收热量的，因此温度升高，有利于水合过程的进行，这就是大多数固体物质的溶解度随温度升高而增大的原因。极个别物质，如硫酸钙、醋酸钙、硫酸镁，溶解过程是放热过程，因此它们的溶解度随温度的升高反而减小。

改变温度，可以用实验的方法得到溶质的溶解度，将温度及溶解度的对应点代替直角坐标系的横坐标、纵坐标对应点，并分别描记在直角坐标系里，连接这些坐标点将得到一条平滑的曲线，通常将这条曲线称为该物质的溶解度曲线。用溶解度曲线表示的溶解度与温度关系非常直观，通过溶解度曲线也可以方便地查出某一温度下某溶质的溶解度，并且可以比较不同溶质在同一温度下溶解度的大小。大部分固体物质的溶解度随温度的升高而增加，其溶解度曲线左低右高；少数固体物质的溶解度受温度的影响小，如氯化钠，其溶解度曲线也较平缓；极少数固体物质的溶解度随温度的升高而降低，如熟石灰，其溶解度曲线左高右低。溶解度曲线上方的任意一点，表示在对应该点的温度下，溶液中溶质的质量超过了该物质的溶解度，此时溶液是过饱和的；溶解度曲线下方的任意一点，表示在对应该点的温度下，溶液中溶质的质量小于溶解度的量，还可以继续溶解溶质，此时溶液是不饱和的。

根据室温时溶解度的大小，通常用易溶、可溶、微溶、难溶定性地表示溶解程度，其中难溶物质习惯上叫做“不溶”物质。固体溶解程度分类见表 1-1。

有些物质的溶液，在温度降低时，虽然溶液中所含溶质的量超过了该温度下该物质饱和溶液所含溶质的量，溶质也不析出，这种溶液称为过饱和溶液。只有围绕结晶中心，原来作

无秩序运动的溶质质点按照一定的规律集合排列起来，才能够形成晶体。之所以可以形成过饱和溶液，那是在溶液中不容易形成该溶质的结晶中心——晶核造成的。有些晶体要经过很长的时间才能产生结晶中心，因此，其过饱和溶液比较稳定。总体来说，过饱和溶液是不稳定的体系，稍一振荡或投入一小颗粒结晶，多余的溶质立即从溶液中析出而成为饱和溶液。

利用在不同温度下物质的溶解度不同这一性质，可以进行物质的提纯以除去其中的杂质。如纯的物质 KNO_3 中含有杂质 NaCl ，由于 NaCl 的溶解度随温度升高增加很小，而 KNO_3 的溶解度随温度升高而迅速增大，在提纯工作中，首先将 KNO_3 纯的物质加热溶解于适当的水中，使其成为饱和或接近饱和溶液，趁热滤去不溶性杂质，然后将溶液冷却，这时因物质的溶解度减小，势必从溶液中析出 KNO_3 结晶，而可溶性杂质 NaCl 由于含量少及溶解度随温度变化小，远未达到饱和而留在母液中。最后过滤，使析出的结晶与母液分离而得到较纯物质 KNO_3 ，这种操作称为重结晶。

2. 气体在液体中的溶解度

常温、常压下气体的溶解度大小，主要取决于气体的性质，大致可分为易溶、可溶、微溶、难溶等类。气体的溶解平衡是指在密闭容器中，溶解在液体中的气体分子与液体上面的气体分子保持平衡。溶解达平衡时，气体在液体中的浓度就是气体的溶解度。通常用 1 体积液体中所能溶解气体的体积表示。常见气体溶解程度见表 1-2。表 1-3 是一些气体在水中的溶解度。

表 1-1 固体溶解程度分类

固体溶解度 /g	<0.01	0.01~1	1~10	>10
分类	难溶	微溶	可溶	易溶

表 1-2 气体溶解程度分类

气体溶解度	<0.03	0.03~0.3	0.3~3	>3
分类	难溶	微溶	可溶	易溶
常见气体及溶解度	氢气、氮气、一氧化碳	氧气、甲烷、一氧化氮	二氧化碳、一氧化二氮	氨气、氯化氢、二氧化硫

表 1-3 一些气体在水中的溶解度

温度/℃	O_2	H_2	N_2	CO_2	CO	HCl	NH_3
0	0.0489	0.0217	0.0235	1.713	0.0354	507	1176
10	0.0380	0.0198	0.0186	1.190	0.0282	—	—
20	0.0310	0.0182	0.0155	0.878	0.0232	442	702
30	0.0261	0.0170	0.0134	0.665	0.0200	413	586 (28℃)
35	0.0244	0.0167	0.0126	0.592	—	—	—
40	0.0231	0.0166	0.0118	0.530	0.0178	—	—
50	0.0209	0.0163	0.0109	0.436	0.0162	—	—
60	0.0195	0.0162	0.0102	0.359	0.0149	—	—

由于气体溶于水中是放热过程，因此温度升高，其溶解度会降低，表 1-3 的气体溶解度实测数据也证明了这点。很明显，不同气体在水中的溶解度相差很大，这与气体及溶剂的

本性有关。CO, H₂, O₂, N₂ 等气体在水中的溶解度较小, 因为这些气体在溶解过程中不与水发生化学反应, 称为物理溶解。而 CO₂, HCl, NH₃ 等气体在水中的溶解度较大, 因为这些气体在溶解过程中与水发生了化学反应, 称为化学溶解。

气体在液体中的溶解, 除与气体的本性、温度有关外, 压力对气体的溶解度的影响也比较大。

(1) 分压定律

一定温度下, 容器内的每一组分气体将均匀地分布在整個容器内, 各组分单独占有混合气体的总体积时所呈现的压强称为组分气体的分压。1801 年约翰·道尔顿 (Dalton) 根据实验指出: 恒温时, 在组分之间不发生化学反应的前提下, 某一组分气体在气体混合物中产生的分压等于它单独占有整个容器时所产生的压力, 理想混合气体的总压强等于各组分气体分压强之和, 这一定律称为道尔顿分压定律, 简称为分压定律。分压定律的数学表达式为:

$$p_{\text{总}} = \sum p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \quad (1-7)$$

式中, $p_{\text{总}}$ 是混合气体的总压力; $p_1, p_2, p_3, \cdots p_i$ 等是各组分气体的分压力。

相同温度下, 组分气体具有和混合气体相同压力时所占的体积称为组分气体的分体积, 分体积用 V_i 表示。由气体的状态方程很容易得到, 混合气体的总体积等于各组分气体分体积之合, 即:

$$V_{\text{总}} = \sum V_i = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i \quad (1-8)$$

混合气体中每一种气体的分压强, 可由总压力和该气体在混合气体中所占的体积分数 φ 或摩尔分数的乘积来计算:

$$p_i = p\varphi \quad (1-9)$$

$$p_i = px_i \quad (1-10)$$

式中, p 为气体总压强; φ 为气体 i 的体积分数; x_i 为气体 i 的摩尔分数。

同样道理可以得到:

$$V_i = x_i V_{\text{总}} \quad (1-11)$$

应该指出, 实际气体与道尔顿分压定律还是略有不同的。在高压下这种偏离情况更大, 这是由于当压力很高时, 分子之间的间隙和分子所占的体积具有可比性; 同时, 分子间距离的变短使得分子间作用力增强, 也会使各组分的分压力改变。

(2) 亨利定律

在 1803 年英国化学家 W. 亨利 (Henry) 根据对稀溶液的实验研究总结出一条规律: “在一定温度下, 气体溶解达到平衡时, 气体在液体中的溶解度和气相中该气体的分压成正比。”这一规律称为亨利定律。可用数学式 (1-12) 表示:

$$m = kp \quad (1-12)$$

式中, m 为气体在液体中溶解度, 一般是指 1kg 水中溶解气体的质量 (g); p 为液面上气体的平衡分压; k 为常数, 是该气-液体系的特征常数。

必须注意, 亨利定律适用于气体的平衡分压不大 (一般为 202.3~303.9kPa) 的情况, 同时, 要求气体在溶液中不与溶剂发生化学反应, 即溶质分子在溶液中没有离解、缔合等,

溶质在气相和液相中的分子状态必须是相同的，而且溶解度很小的气体。温度越高或压力越低，在稀溶液中应用亨利定律越能得到较准确的结果。在总压力不大时，若多种气体同时溶于同一个液体中，亨利定律可分别适用于其中的任一种气体。

(3) 气体吸收系数

由于气体的体积比质量容易测定，所以气体的溶解度通常采用溶解气体的体积来表示。为了方便比较各种气体在不同温度和分压下的溶解度大小，规定将不同状态下所测得的溶解气体的体积值，均换算成标准状况下的体积值。

在一定温度下，1个单位体积的液体在该气体分压为 101.3kPa 时所能溶解该气体的体积值称为该气体的吸收系数。这里的气体体积值是指换算成标准状况（0℃，101.3kPa）下的体积值。比如在 20℃ 时测量氢气的吸收系数，得到氢气分压为 101.3kPa 时 1L 水能溶解氢气 0.0195L，这时可以根据查理定律将其 20℃ 时的体积换算为标准状况下的体积，即： $0.0195\text{L} \times 273\text{K} / (273 + 20)\text{K} = 0.0182\text{L}$ 。0.0182 就是在 20℃ 时 101.3kPa 下，氢气在水中的吸收系数，常见气体的吸收系数见表 1-4。

表 1-4 常见气体的吸收系数

气体	溶解度符号	温度/℃								
		0	10	20	30	40	50	60	80	100
H ₂	$\alpha \times 10^2$	2.17	1.98	1.82	1.72	1.66	1.63	1.62	1.60	1.60
	$q \times 10^4$	1.92	1.74	1.60	1.47	1.39	1.29	1.18	0.79	0
He	$\alpha \times 10^2$	0.97	0.991	0.994	1.003	1.021	1.07	—	—	—
	$q \times 10^4$	—	1.75	1.74	1.72	1.70	1.69	—	—	—
Ar	$\alpha \times 10^2$	5.28	4.13	3.37	2.88	2.51	—	2.09	1.84	—
Kr	α	0.111	0.081	0.063	0.051	0.043	—	0.036	—	—
Xe	α	0.242	0.174	0.123	0.098	0.082	—	—	—	—
Rn	α	0.510	0.326	0.222	0.162	0.126	—	0.085	—	—
O ₂	$\alpha \times 10^2$	4.89	3.80	3.10	2.61	2.31	2.09	1.95	1.76	1.70
	$q \times 10^3$	6.95	5.37	4.34	3.59	3.08	2.66	2.27	1.38	0
N ₂	$\alpha \times 10^2$	2.35	1.86	1.55	1.34	1.18	1.09	1.02	0.958	0.947
	$q \times 10^3$	2.94	2.31	1.89	1.62	1.39	1.21	1.05	0.660	0
Cl ₂	l	4.61	3.15	2.30	1.80	1.44	1.23	1.02	0.683	0
	q	1.46	0.997	0.729	0.572	0.459	0.393	0.329	0.223	0
Br ₂ (蒸气)	α	60.5	35.1	21.3	13.8	—	—	—	—	—
	q	42.9	24.8	14.9	9.5	—	—	—	—	—
空气	$l \times 10^2$	2.918	2.284	1.868	1.564	—	—	—	—	—
NH ₃	q	89.5	79.6	72.0	65.1	63.6	58.7	53.1	48.2	44.0
H ₂ S	α	4.67	3.40	2.58	2.04	1.66	1.39	1.19	0.917	0.81
	q	0.707	0.511	0.385	0.289	0.236	0.188	0.148	0.077	0
HCl	l	507	474	442	412	386	362	339	—	—
	q	82.5	72.2	72.1	67.3	63.3	59.6	56.1	—	—

续表

气体	溶解度符号	温度/℃								
		0	10	20	30	40	50	60	80	100
CO	$\alpha \times 10^2$	3.54	2.82	2.32	2.00	1.78	1.62	1.49	1.43	1.41
	$q \times 10^3$	4.40	3.48	2.84	2.41	2.08	1.80	1.52	0.98	0
CO ₂	α	1.71	1.19	0.878	0.665	0.53	0.436	0.359	—	—
	q	0.335	0.232	0.169	0.125	0.097	0.076	0.058	—	—
NO	$\alpha \times 10^2$	7.38	5.71	4.71	4.00	3.51	3.15	2.95	2.70	2.63
	$q \times 10^3$	9.83	7.56	6.17	5.17	4.39	3.76	3.24	1.98	0
SO ₂	l	79.8	56.7	39.4	27.2	18.8	—	—	—	—
	q	22.8	16.2	11.3	7.80	5.41	—	—	—	—
CH ₄	$\alpha \times 10^2$	5.56	4.18	3.31	2.76	2.37	2.13	1.95	1.77	1.70
	$q \times 10^3$	3.95	2.96	2.32	1.90	1.59	1.36	1.14	0.695	0
C ₂ H ₆	$\alpha \times 10^2$	9.87	6.56	4.72	3.62	2.92	2.46	2.18	1.83	1.72
	$q \times 10^3$	1.32	0.87	0.62	0.468	0.366	0.294	0.239	0.134	0
C ₂ H ₄	α	0.226	0.162	0.122	0.098	—	—	—	—	—
	$q \times 10^2$	2.81	2.00	1.49	1.18	—	—	—	—	—
C ₂ H ₂	α	1.73	1.31	1.03	0.840	—	—	—	—	—
	q	0.200	0.150	0.117	0.094	—	—	—	—	—

注： α ——吸收系数，指在气体分压等于 101.325kPa 时，被一体积水所吸收的该气体体积（已折合成标准状况）；
 l ——气体在总压力（气体及水气）等于 101.325kPa 时溶解于 1 体积水中的该气体体积；
 q ——气体在总压力（气体及水气）等于 101.325kPa 时溶解于 100g 水中的气体质量（单位：g）。

与医学有关的气体在水和血浆中的吸收系数列于表 1-5。

表 1-5 37℃ 时气体在水和血浆中的吸收系数

气 体	在水中的吸收系数	在血浆中的吸收系数
O ₂	0.0239	0.0214
CO ₂	0.567	0.515
N ₂	0.0123	0.0118

从表 1-5 可以看出，气体在血浆中的溶解度明显小于在水中的溶解度，这是由于血浆中含有盐类和蛋白质等物质，尤其是盐类这些物质的存在，其离子会与水分子形成水合离子，影响气体在水中的溶解度。

五、渗透压

渗透作用是自然界的一种普遍现象，它对于人体保持正常的生理功能有着十分重要的意义。

1. 渗透现象和渗透压

如将一滴墨水滴入到一杯清水中，过一段时间整杯水就会变为均匀的淡墨色。再如在蔗糖浓溶液上慢慢加入一层清水，开始时，上层水并无甜味，但过一段时间，水分子即从上面