

阴离子表面活性剂存在下氯化血红素光解动力学研究

刘二保¹, 韩素琴²

1 天津师范大学天津水资源与环境重点实验室, 天津 300084

2 山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004

摘要 利用罗丹明 B(RhB)-H₂O₂ 化学发光体系及流动注射技术, 研究了十二烷基磺酸钠(SDS)存在下, 氯化血红素在紫外光下的光解反应动力学规律, 并与不加入 SDS 时氯化血红素光解行为进行了对比。结果表明: SDS 存在与否, 氯化血红素的光解行为均符合一级动力学反应方程。但是加入 SDS 后所形成的胶束相, 减缓了氯化血红素的光解速度, 提高了其光稳定性。

主题词 氯化血红素; 光解动力学; 化学发光; SDS

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1206-03

引言

氯化血红素(Hemin)是一种从动物血中提取出来的生物制剂, 近年来用做食品添加剂, 替代以往的 HNO₂(致癌物); 在制药行业中, 氯化血红素可作为合成胆红素的原料, 还可制备抗癌药物^[1]。临床上, 氯化血红素补铁剂可直接被人体吸收, 是目前所知吸收率最高的生物铁, 治疗缺铁性贫血疗效显著, 已渐受人们的重视^[2]。对氯化血红素的分析研究包括其作为过氧化物模拟酶^[3-5]以及应用分光光度法^[6]、荧光分析法^[7]和化学发光法^[8]等方法对其分析测定。

目前, 尚未发现对氯化血红素光稳定性研究的报道。刘志贤等人^[9]研究发现水溶液中锌、镁卟啉在光照下分解。本研究发现氯化血红素在紫外光照射下发生分解。利用 RhB-H₂O₂ 化学发光体系及流动注射技术, 研究了表面活性剂 SDS 存在与否状况下, 氯化血红素的光解行为。结果表明: SDS 的存在与否, 氯化血红素的光解行为均符合一级动力学反应, 加入 SDS 形成的胶束相, 减缓了 Hemin 的光解速度, 提高了其光稳定性。这为氯化血红素的生产、储存和使用过程中光稳定性的检测及控制提供了实验依据, 并为其他药物的光稳定性研究提供方法上的参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IFFM-D 型流动注射化学发光分析仪(西安瑞科电子设

备有限公司)。30 W 紫外灯置于光照箱中。

氯化血红素储备液($1.72 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 准确称取 0.056 g 氯化血红素(北京伯奥生物科技公司), 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 助溶, 定容于 50 mL 容量瓶, 于 4 °C 下避光保存。H₂O₂ 溶液: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 罗丹明 B(RhB) 溶液: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SDS 溶液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; NaOH 溶液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所用试剂除特别指明外均为分析纯, 水为 18 M Ω 超纯水(Ultra-pure water system, Germany)。

1.2 实验方法

实验装置流程如图 1 所示, 一定浓度氯化血红素 100 mL 置于无色透明玻璃烧杯中, 在光照箱中用 30 W 紫外灯照射, 样品距紫外灯 30 cm, 对氯化血红素样品溶液进行光照实验, 利用 FIA-CL 测定 CL 信号随时间的变化。氯化血红素样品溶液由泵 P1 通过 S 通道输入 50 μL 的采样环 V 中, $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB- $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的混合溶液进入 R1 通道, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂O₂ 进入 R2 通道, R1 与 R2 通道中的溶液首先混合后, 再与由载液水推动的样品液或样品液与 SDS 混合溶液在流通池前混合, 然后进入流通池中, 反应产生的化学发光强度由计算机采集并处理。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

在 $0 \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 选择 RhB 的最佳浓度, 结果发现 RhB 浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系的发光强度最大, 故选择 RhB 的最佳浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

收稿日期: 2004-11-08, 修订日期: 2005-02-20

基金项目: 山西省自然科学基金(20051022)项目和山西师范大学校基金项目资助

作者简介: 韩素琴, 女, 1965 年生, 山西师范大学化学与材料科学学院副教授, 博士

固定其他实验条件, 在 $0 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内研究 NaOH 浓度对发光信号的影响。结果表明, NaOH 的浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 发光信号最大; 大于 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 发光信号迅速下降, 因此, $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 为最佳浓度。

保持其他条件不变, 在 $0 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内研究了 H_2O_2 对发光信号的影响。结果表明, H_2O_2 的浓度在 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 发光信号最大, 且维持不变, 大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 发光信号迅速下降, 因此, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 为最佳选择浓度。

研究 SDS 在 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 对发光强度的影响。结果发现随着 SDS 浓度的增大, 发光强度增加, 在 $7.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 发光强度达到最大值, 且维持不变, 继续增加 SDS 的浓度, 发光信号迅速下降, 几乎失去增敏效果。这是由于 SDS 在接近其临界胶束浓度(CMC = $9.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 能为 Hemin 提供一个富集的微环境增大发光强度。当 SDS 的浓度大于

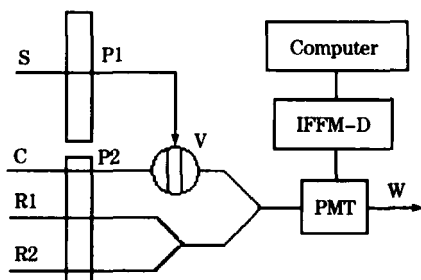


Fig 1 Schematic diagram of the FIA-CL

S: Sample solution in the presence and absence of SDS;
C: Carrier solution(water); R1: The mixture of RhB and NaOH solution; R2: H_2O_2 solution; P1, P2: Peristaltic pump;
V: Six-way injection valve; W: Waster water

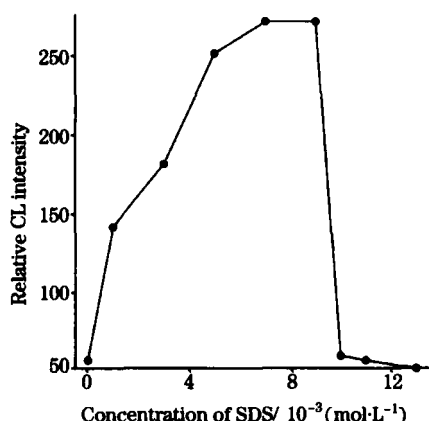


Fig 2 Effects of concentration of SDS on CL emission intensity

Hemin: $1.72 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 : $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
RhB: $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; NaOH: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

其 CMC 时, SDS 的存在阻隔了 Hemin 与发光体系的有效接触, 使发光强度迅速下降(见图 2)。

流速对化学发光强度也有很大的影响, 在 $0.5 \sim 4.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内, CL 强度随着流速的增大而增加, 大于 $4.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, CL 强度略有增加, 但试剂消耗量过大, 造成环境污染和成本提高, 因此, 选择 $4.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 作为最佳流速。

2.2 光解动力学

将溶液放置于 100 mL 烧杯中进行光照实验。在上述优化的发光条件下, 将氯化血红素溶液置于紫外灯照射下, 在加入或不加入 SDS 情况下, 连续监控其发光强度的衰减情况。结果发现二者都遵从一级反应动力学规律(见图 3)。加入 SDS 后, 氯化血红素的分解动力学方程是 $\ln c = -0.0166t - 15.69$ ($k_1 = 0.0166 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.9991$, 图 3(a); SDS 不存在时, 其分解动力学方程为 $\ln c = -0.0299t - 16.40$ ($k_2 = 0.0299 \text{ min}^{-1}$, $r = 0.9966$, 见图 3(b), 其中 c 是光照 t 时刻时氯化血红素的浓度, k 是速度常数, t 是氯化血红素暴露在紫外光下的时间。由其动力学方程可知, k_2 是 k_1 的 1.8 倍, 也就是说加入 SDS 后, 氯化血红素的分解速度比 SDS 不存在时降低了 1.8 倍, 原因可能是胶束相的形成改变了氯化血红素存在的微环境, 导致氯化血红素分解速度降低。

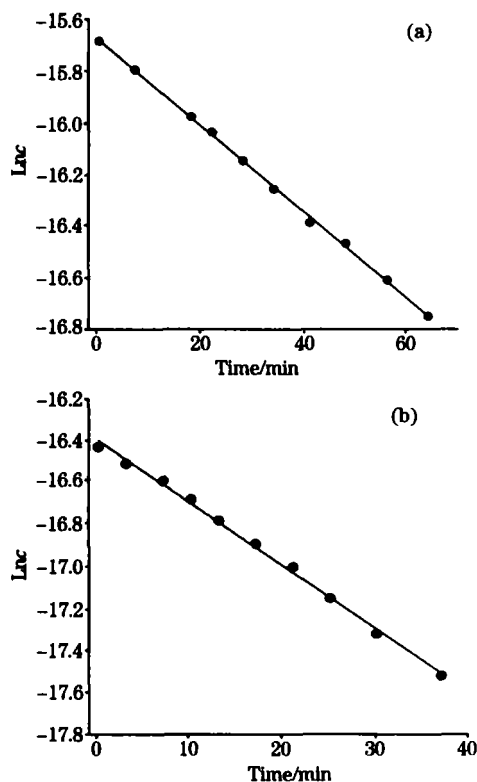


Fig 3 First order plots for photodecomposition under ultraviolet light irradiation of hemin in the presence of SDS (a) and absence of SDS (b), other conditions as in Fig 2

参 考 文 献

- [1] GULI Kezi, WU Rong(古丽克孜, 吴 蓉). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 350.
- [2] YUAN Xi, HONG Qing(袁 曦, 洪 清). Chinese Pharmaceutical Journal(中国药学杂志), 1997, 32(6): 360.
- [3] CHEN Li-hua, HUANG Fei, LIU Liu-zhan, et al(陈莉华, 黄 飞, 刘六战, 等). Chinese Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(10): 1237.
- [4] Zhu Q Z, Li Q G, Lu J Z, et al. Anal. Lett., 1996, 29(10): 1729.
- [5] SHEN Han-xi, GUO Zhong-xian, LI Li(沈含熙, 郭忠先, 李 利). Chinese Analytical Chemistry(分析化学), 1998, 26(12): 1451.
- [6] LI Qing-ge(李庆阁). Chinese Analytical Chemistry(分析化学), 1996, 24(12): 1375.
- [7] Chen G N, Zhang L, Lin R E, et al. Talanta, 2000, 50: 1275.
- [8] YUAN Ding, HE Zhi-ke, LUO Qing-yao, et al(袁 丁, 何治柯, 罗庆尧, 等). Journal South-Central College for Nationalities(中南民族学院学报), 1998, 17(2): 24.
- [9] LIU Zhi-xian, MU Lin-jing, SHI Shuang-qun, et al(刘志贤, 穆林静, 石双群, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(10): 1504.

Study on Photo-Degradation Kinetics of Hemin in the Presence of Anion Surfactant

LIU Er-bao¹, HAN Su-qin²

1. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300084, China

2. School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China

Abstract A novel photodecomposition behavior of hemin was described. With RhB-H₂O₂ system a flow injection chemiluminescence method has been applied to the study of the photolytic kinetics of hemin under ultraviolet light. And the sodium dodecyl sulfonate (SDS) was added as a photostability-stabilizer. The results showed that the decomposition reaction of hemin in the presence and absence of SDS corresponded to a first-order reaction. Furthermore, the presence of SDS in the system decreased the photolytic rate of hemin by 1.8 times compared to that in the absence of SDS.

Keywords Hemin; Photo-degradation kinetics; Luminescence; SDS

(Received Nov. 8, 2004; accepted Feb. 20, 2005)