• 研究论文 •

MnO₂ 纳米溶胶-甲醛化学发光体系及其分析应用研究

杜建修* 王 虹

(陕西省生命分析化学重点实验室 陕西师范大学化学化工学院 西安 710062)

摘要 Na₂S₂O₃ 在中性水溶液中还原 KMnO₄ 可制备得到暗棕色的可溶性 MnO₂ 溶胶. 所制备的 MnO₂ 溶胶透明、稳定, 最大吸收波长位于 357 nm 处, 平均粒径约 40 nm. 研究发现, 所制备的 MnO₂ 纳米溶胶在酸性介质中与甲醛反应可产生弱的化学发光. 考察了近 30 种药物分子在 MnO₂ 纳米溶胶-甲醛体系中的化学发光行为. 结果表明, 吩噻嗪类药物、氨基硫醇类药物等对该体系的化学发光信号具有显著的增强作用. 据此, 建立了利用这一化学发光体系测定五种吩噻嗪类药物和四种氨基硫醇类药物新的流动注射化学发光分析方法. 所建立的方法被成功地用于片剂中奋乃静含量和猪饲料中盐酸氯丙嗪含量的测定. 通过对化学发光光谱、荧光光谱、紫外可见吸收光谱等实验的研究, 提出了可能的化学发光反应机理. 所有反应的化学发光光谱的最大发射波长均位于 630~640 nm 间, 与分析物的种类无关. 当向反应体系中加入单线态氧清除剂叠氮化钠和三亚乙基二胺时, 反应的化学发光强度被不同程度的抑制, 这表明单线态氧可能是该化学发光反应的发光体.

关键词 化学发光; MnO₂ 纳米溶胶; 甲醛; 分析应用

Chemiluminescence of Nano-Colloidal MnO₂ with Formaldehyde and Its Analytical Application

Du, Jianxiu* Wang, Hong

(Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract Water-soluble forms of colloidal MnO₂ were prepared by the chemical reduction of KMnO₄ with Na₂S₂O₃ under neutral aqueous condition. The as-prepared colloidal MnO₂ solution is dark-brown, transparent, stable, and possesses the maximum absorption peak at 375 nm and an average diameter of 40 nm. The as-prepared nano-colloidal MnO₂ was found to react with formaldehyde to generate weak chemiluminescence (CL) under acidic condition. The effects of more than 30 pharmaceuticals on the nano-colloidal MnO₂-formaldehyde CL system were tested. Pharmaceuticals including phenothiazines and aminoethanethiols were observed to enhance the CL signal significantly. The experimental conditions were well optimized and the analytical figures for five phenothiazines and four aminoethanethiols were presented. The method was validated by the analysis of perphenazine in tablets and chlorpromazine hydrochloride in swine feed. The CL reaction mechanism was discussed by the study of CL spectra, fluorescence spectra, UV-vis absorption spectra, and other experiments. All of CL reactions had the same maximum emission wavelength about 640 nm, which suggested that the CL emitter was independent of analytes. The CL signal was inhibited obviously by single-state oxygen scavengers, sodium azide and 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, indicating that single-state oxygen dimer was the potential CL emitter for the present CL reaction.

* E-mail: jxdu@snnu.edu.cn

Received September 3, 2011; revised October 24, 2011; accepted November 1, 2011.

Project was supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 2011JM2004), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. GK200902012), Excellent Prereseach Projects of Science and Technology of Shaanxi Normal University (No. 200902016).

陕西省自然科学基金基础研究计划项目(No. 2011JM2004), 中央高校基本科研业务费专项资金(No. GK200902012)和陕西师范大学优秀科技预研项目(No. 200902016)资助项目.

Keywords chemiluminescence; nano-colloidal MnO_2 ; formaldehyde; analytical application

高锰酸钾是液相化学发光反应中应用最广泛的氧化剂之一。在酸性条件下,高锰酸钾可氧化不同的物质产生化学发光,据此建立了100余种无机物和有机物的化学发光分析法^[1,2]。在高锰酸钾的还原过程中,常常伴随着锰(VI)、锰(IV)以及锰(III)等中间价态的产生。研究表明,锰的这些中间价态也可以作为化学发光反应的氧化剂^[3~7]。对以锰的这些中间价态为氧化剂的化学发光体系的深入研究对于全面理解高锰酸钾化学发光反应的机理,揭示高锰酸钾化学发光反应的历程具有十分重要的意义。

锰(IV)常以难溶的 MnO_2 形式存在,这限制了其在液相化学发光分析中的应用。Barnett^[5]和吕九如^[6]等曾将新沉淀的 MnO_2 溶解于3 mol/L H_3PO_4 中制备得到了可溶性锰(IV),构建了可溶性锰(IV)-甲醛化学发光体系,成功实现对一些物质的化学发光分析测定。但采用此方法制备的可溶性锰(IV)需以高浓度磷酸(3 mol/L H_3PO_4)为稳定剂,这在一定程度上仍然限制了锰(IV)在液相化学发光分析中的应用。

Perez-Benito 等^[8,9]的研究工作表明,在中性条件下,化学计量关系的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原 KMnO_4 可制备得到透明的 MnO_2 纳米溶胶,该溶胶在6个月内具有良好的稳定性。本工作研究了 Perez-Benito 法制备的 MnO_2 纳米溶胶作为液相化学发光反应氧化剂的可行性。实验表明,在酸性条件下,所制备的 MnO_2 纳米溶胶可以氧化甲醛产生弱的化学发光,吩噻嗪类药物、氨基硫醇类药物等对该体系的化学发光信号具有显著的增强作用。吩噻嗪类药物盐酸氯丙嗪为强安定药,临床上用于治疗精神分裂症、躁狂症、呕吐及人工冬眠等。该药已被列入农业部禁用兽药清单之中,不得在食用食品动物中使用。对盐酸氯丙嗪的测定,文献报道的方法有光度法^[10]、散射光谱法^[11]、化学发光法^[12,13]、电化学发光法^[14]、伏安法^[15]以及色谱法^[16]等。本工作以盐酸氯丙嗪为代表分析物,优化了 MnO_2 纳米溶胶-甲醛化学发光反应的条件,讨论了化学发光反应的机理,研究其相应的分析应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IFFM-E 型流动注射化学发光分析仪和 MPI-A 型多功能化学发光检测器(西安瑞迈电子科技有限公司); 970CRT 型荧光分光光度计(上海分析仪器厂); TU-1901

型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); JEM-2100 型透射电子显微镜(日本电子公司)。

盐酸氯丙嗪、盐酸硫利达嗪、盐酸氟奋乃静、盐酸三氟拉嗪、奋乃静和卡托普利(中国药品生物制品检定所); L-半胱氨酸(国药集团化学试剂有限公司); N-乙酰-L-半胱氨酸(西安舟鼎国生物技术有限责任公司); 谷胱甘肽(Sigma-Aldrich); 其它试剂(西安化学试剂厂)。盐酸氯丙嗪、盐酸硫利达嗪、盐酸氟奋乃静、盐酸三氟拉嗪、奋乃静、卡托普利、L-半胱氨酸、N-乙酰-L-半胱氨酸和谷胱甘肽标准溶液(1.0×10^{-3} g/mL)冰箱中低温避光保存,使用时用水逐级稀释至所需浓度。 KMnO_4 溶液(0.02 mol/L)使用前用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定以获得其准确浓度。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(0.1 mol/L)使用前用碘量法标定以获得其准确浓度。本实验所用试剂均为分析纯,水为二次去离子蒸馏水。

1.2 MnO_2 纳米溶胶的制备与表征

MnO_2 纳米溶胶的制备参照文献[8, 9]并稍作修改:在中性条件下,将浓度为化学计量比的 KMnO_4 溶液和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液等体积迅速混合均匀,由此可制得浓度不高于 5.0×10^{-3} mol/L 暗棕色透明的 MnO_2 纳米溶胶,反应方程式如下:

MnO_2 纳米溶胶浓度通过制备 MnO_2 纳米溶胶时所采用 KMnO_4 的浓度按以上反应方程式计算得出。

采用高锰酸钾反滴定法对所制备溶胶中锰的价态进行确定^[17],锰的价态按如下反应方程式计算:

借助于 TU-1901 型紫外可见分光光度计研究所制备锰溶胶的吸收性质及稳定性;利用 JEM-2100 型透射电子显微镜表征所制备锰溶胶的形貌和粒径。

1.3 化学发光检测

MnO_2 纳米溶胶与 HClO_4 溶液经蠕动泵泵入并在线混合,通过进样阀将待测溶液和甲醛的混合液注入上述合并流中引发化学发光反应,记录产生的化学发光信号。以相对化学发光强度 ΔI ($\Delta I = I_s - I_0$) 对分析物进行定量,其中 I_s 为分析物存在时的化学发光信号, I_0 为空白信号。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 纳米溶胶的制备与表征

将浓度为化学计量比的 KMnO_4 溶液和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液在中性水溶液中等体积混合后, 高锰酸钾溶液位于 545 和 525 nm 处的吸收峰完全消失, 反应产物为暗棕色透明溶液. 高锰酸钾返滴定法的结果表明, 所制备锰溶胶中锰的平均价态为 4.07. 因此, 所制备的可溶性锰溶胶是 MnO_2 溶胶. 所制备的 MnO_2 溶胶在紫外可见光区有一宽的吸收带, 最大吸收波长位于 357 nm 处, 与文献[9]报道的 MnO_2 溶胶的紫外可见吸收光谱一致. 在一个月內, 所制备的 MnO_2 溶胶位于 357 nm 处吸收峰的位置和强度均无明显变化, 这表明所制备的 MnO_2 溶胶具有良好的稳定性. 透射电子显微镜结果表明, 制备的 MnO_2 溶胶近似于球形, 平均粒径约为 40 nm(图 1).

2.2 MnO_2 纳米溶胶-甲醛化学发光体系及其分析应用研究

研究发现, 所制备的 MnO_2 纳米溶胶在酸性条件下可以氧化甲醛产生弱的化学发光信号. 为研究该化学发光体系用于分析应用的可能性, 考察了近 30 种药物分子对 MnO_2 纳米溶胶-甲醛化学发光体系的影响, 结果如表 1 所示. 由表 1 可知, 吩噻嗪类药物、氨基硫醇类药物对该化学发光体系具有显著的增强作用. 本工作选取盐酸氯丙嗪作为代表分析物, 研究了化学发光反应的

图 1 MnO_2 纳米溶胶的透射电子显微镜照片

Figure 1 TEM image of MnO_2 nano-colloidal solution

动力学性质, 优化了化学发光反应的实验条件.

2.2.1 化学发光反应的动力学性质

如图 2 所示, 当将 0.50 mL 5.0×10^{-4} mol/L MnO_2 纳米溶胶溶液注入 0.50 mL 3.8% 甲醛溶液和 0.50 mL 2.0 mol/L 高氯酸溶液的混合液中时, 产生一个明显的化学发光信号(曲线 a). 这说明 MnO_2 纳米溶胶在酸性条件下与甲醛之间发生了化学发光反应. 当 0.50 mL 5.0×10^{-7} g/mL 盐酸氯丙嗪存在于反应体系中时, 上述反应的化学发光信号被显著地增强(曲线 b). 这表明盐酸氯丙嗪对 MnO_2 纳米溶胶-甲醛体系具有明显的增敏作用. 当以盐析法除去 MnO_2 纳米颗粒的上清液代替 MnO_2 纳米溶胶进行实验时, 未检测到任何化学发光信号(曲线

表 1 药物分子(1.0×10^{-5} g/mL)对 MnO_2 纳米溶胶-甲醛化学发光体系的影响

Table 1 Effects of pharmaceuticals (1.0×10^{-5} g/mL) on the nano-colloidal MnO_2 -formaldehyde CL system

Species	CL signal (<i>I</i>)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	Species	CL signal (<i>I</i>)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
Blank (<i>I</i> ₀)	15	1.0	Pioglitazone HCl	61	4.1
Chlorpromazine HCl	411	27.4	Sulfaguandine	54	3.6
Perphenazine	580	38.7	Cyproheptadine HCl	46	3.1
Fluphenazine HCl	309	20.6	Amoxicillin	44	2.9
Thioridazine HCl	97	6.5	Verapamil HCl	39	2.6
Trifluoperazine HCl	269	17.9	Trimetazidine dihydrochloride	40	2.7
<i>L</i> -Cysteine	258	17.2	Ofloxacin	31	2.1
<i>N</i> -Acetyl- <i>L</i> -cysteine	893	59.5	Gatifloxacin	26	1.7
Glutathione	333	22.2	Chlorphenamine maleate	31	2.1
Captopril	386	25.7	Acetylkidasamycin	43	2.9
Ceftriaxone sodium	122	8.1	Ibuprofen	22	1.5
Cefoperazone sodium	164	10.9	Aminophylline	15	1.0
Cefazolin sodium	138	9.2	Metformin HCl	15	1.0
Cefixime	201	13.4	Pyrazinamide	15	1.0
Ascorbic acid	392	26.1	Erythromycin	15	1.0
Folic acid	231	14.4	Amiodarone HCl	15	1.0
Kanamycin sulfate	278	17.5	Phenytoin sodium	15	1.0
Bromohexine HCl	63	3.2	Lisinopril	15	1.0

c). 这表明在反应中起作用的是 MnO_2 纳米溶胶而不是其他物质.

图2 化学发光反应的动力学曲线

Figure 2 Kinetic curves of the CL reactions

2.2.2 实验条件的选择

MnO_2 纳米溶胶的氧化能力依赖于反应酸性介质的种类及其浓度. 分别考察了 HClO_4 , HCl , H_2SO_4 和 HNO_3 在 $0.5\sim 2.5\text{ mol/L}$ 浓度范围内对化学发光反应的影响. 如图3所示, 当反应介质为 HClO_4 时, 反应有最高的相对化学发光强度, 且当 HClO_4 溶液浓度为 2.0 mol/L 时, 相对化学发光强度有最大值. 因此, 选择 2.0 mol/L HClO_4 溶液为反应介质.

图3 不同的酸性介质及其浓度对相对化学发光强度的影响

Figure 3 Effect of different acids and their concentrations on the relative CL intensity

$5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ nano-colloidal MnO_2 , 3.8% formaldehyde, $5.0\times 10^{-7}\text{ g/mL}$ chlorpromazine HCl

考察了甲醛浓度在 $0.95\%\sim 6.67\%$ 范围内对相对化学发光强度的影响. 当甲醛浓度为 3.8% 时, 反应有最大的相对化学发光强度和最高的信噪比. 因此, 选择甲醛的浓度为 3.8% .

在 $5.0\times 10^{-5}\sim 7.5\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 范围内考察了 MnO_2 纳米溶胶浓度对相对化学发光强度的影响. 结果表明, 当 MnO_2 纳米溶胶浓度为 $5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时, 相对化学发光强度有最大值. 故选择 $5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ MnO_2 纳米溶胶.

考察了试剂流速在 $0.55\sim 1.30\text{ mL/min}$ (i.d. 0.8 mm) 范围内对相对化学发光强度的影响. 结果表明, 试剂流速对该体系的相对化学发光强度无明显影响. 本工作选择试剂流速为 0.74 mL/min .

2.2.3 分析参数

在选择的实验条件下, 分别对五种吩噻嗪类药物和四种氨基硫醇类药物绘制了校准曲线. 校准曲线的基本参数及计算的检出限列于表2. 对浓度分别为 $5.0\times 10^{-7}\text{ g/mL}$ 盐酸氯丙嗪溶液、奋乃静溶液、盐酸硫利达嗪溶液、盐酸氟奋乃静溶液和 $1.0\times 10^{-6}\text{ g/mL}$ 盐酸三氟拉嗪溶液、 L -半胱氨酸溶液、谷胱甘肽、 N -乙酰- L -半胱氨酸和卡托普利溶液分别进行 11 次平行测定, 相对标准偏差分别为 3.7%, 2.3%, 1.9%, 3.7%, 2.7%, 3.6%, 2.0%, 2.3% 和 2.9%.

2.2.4 干扰研究

在选择的实验条件下, 对 $5.0\times 10^{-7}\text{ g/mL}$ 盐酸氯丙嗪溶液进行了干扰试验. 在保持相对测量误差在 $\pm 5\%$ 范围内, 1000 倍的 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , 葡萄糖、苯甲酸钠、脲、淀粉; 500 倍的 SO_3^{2-} 、果糖、酒石酸、乳糖; 100 倍的 Cu^{2+} , Br^- , Fe^{3+} , 环糊精、 L -谷氨酸; 10 倍的 CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 、柠檬酸; 1 倍的 Mn^{2+} ; 0.5 倍的谷胱甘肽、 L -半胱氨酸; 0.1 倍的抗坏血酸; 0.01 倍的 Fe^{2+} 和 N -乙酰- L -半胱氨酸均不产生干扰.

2.2.5 样品分析

取三种不同批号的奋乃静片剂各 20 片, 参照药典方法^[18]进行处理后, 进行化学发光强度测定, 结果列于表3. 对本方法的测定结果与药典方法^[18]的测定结果进行了 t 检验, 结果表明, 在 95% 的置信水平上, 两种方法的测定结果无显著性差异.

对市售的两种猪饲料进行了加标回收试验. 称取猪饲料 1.0 g 于 10 mL 离心管中, 加入已知量的盐酸氯丙嗪标准溶液, 混匀. 混合物经超声震荡 30 min , 10000 r/min 离心 15 min 后^[19], 取上清液 4.0 mL 稀释至线性范围内, 测定相对化学发光强度, 计算回收率, 结果列于表4. 对回收率进行了 t 检验, 结果表明, 在 95% 的置信水平上, 所得回收率与 100% 无显著性差异.

表 2 校准曲线的基本参数及计算的检出限

Table 2 Parameters of calibration curves and detection limits

Species	Linear range/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Regression equation/($10^{-7} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Correlation coefficient	Detection limit/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Chlorpromazine HCl	$1.0\times 10^{-8}\sim 5.0\times 10^{-6}$	$\Delta I=6.57c+8.63$	0.9991	8×10^{-9}
Thioridazine HCl	$5.0\times 10^{-8}\sim 5.0\times 10^{-6}$	$\Delta I=7.16c+11.48$	0.9965	4×10^{-8}
Trifluoperazine HCl	$1.0\times 10^{-7}\sim 9.0\times 10^{-6}$	$\Delta I=6.21c+16.31$	0.9988	5×10^{-8}
Perphenazine	$5.0\times 10^{-8}\sim 5.0\times 10^{-6}$	$\Delta I=8.39c+8.31$	0.9965	5×10^{-8}
Fluphenazine HCl	$1.0\times 10^{-8}\sim 1.0\times 10^{-5}$	$\Delta I=6.23c+13.79$	0.9970	7×10^{-9}
L-Cysteine	$1.0\times 10^{-7}\sim 3.0\times 10^{-5}$	$\Delta I=4.96c+10.89$	0.9914	7×10^{-8}
N-Acetyl-L-cysteine	$1.0\times 10^{-7}\sim 1.0\times 10^{-5}$	$\Delta I=3.53c+8.63$	0.9952	4×10^{-8}
Glutathione	$1.0\times 10^{-7}\sim 3.0\times 10^{-5}$	$\Delta I=6.57c+8.03$	0.9942	3×10^{-8}
Captopril	$5.0\times 10^{-8}\sim 1.0\times 10^{-5}$	$\Delta I=2.74c+5.66$	0.9966	2×10^{-8}

表 3 片剂中奋乃静的测定结果

Table 3 Results of determination of perphenazine in tablets

Sample	Labeled/(mg/tablet)	This method/(mg/tablet)	RSD ($n=5$)	Pharmacopoeia method/(mg/tablet)
No 091126	2	2.02	1.2%	1.95
No 091203	2	2.01	1.6%	1.97
No 090807	2	2.10	2.0%	2.10

表 4 猪饲料中盐酸氯丙嗪的加标回收实验结果

Table 4 Determination of chlorpromazine hydrochloride in spiked swine feeds

Sample	Added/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Found/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recovery
Swine feed 1	4.0×10^{-7}	3.50×10^{-7}	87.5%
	6.0×10^{-7}	6.00×10^{-7}	100.0%
	8.0×10^{-7}	7.00×10^{-7}	87.5%
Swine feed 2	4.0×10^{-7}	3.78×10^{-7}	94.5%
	6.0×10^{-7}	6.45×10^{-7}	107.4%
	8.0×10^{-7}	7.80×10^{-7}	97.5%

2.2.6 化学发光反应机理

为了确定化学发光反应的发光体,借助于干涉滤光片,绘制了 MnO_2 纳米溶胶-甲醛- HClO_4 -分析物反应的化学发光光谱,如图 4 所示.所有反应的化学发光光谱的最大发射波长均位于 630~640 nm 之间,与分析物的种类无关.同时绘制了各个反应物和反应产物的荧光光谱,结果表明,除盐酸氯丙嗪溶液和 MnO_2 纳米溶胶-甲醛- HClO_4 -盐酸氯丙嗪反应的混合液(盐酸氯丙嗪的氧化产物^[20])有荧光外,最大发射波长分别位于 460 和 386 nm,其它物质均无荧光.根据以上实验事实推断, MnO_2 纳米溶胶-甲醛- HClO_4 -分析物化学发光反应的发光体既不是反应物也不是反应产物,只可能是中间产物.

文献[3]报道,锰(IV)参与的化学发光反应的发射光一般为近红外光区的宽谱带发射,对其发光体的推测主要有两种: Mn(II)在 730 nm 左右的光发射^[15]和单线态氧

在 630 nm 附近的光发射^[6].本文检测到的化学发光光谱的最大发射波长均在 630~640 nm 之间,与文献^[6,21]报道单线态氧二分子复合物的发射波长一致.因此,初步推测该化学发光体系的发光体可能是单线态氧二分子复合物.

图 4 反应的化学发光光谱

Figure 4 CL spectra of the reactions

5.0×10^{-4} mol/L nano-colloidal MnO_2 ; 3.8% formaldehyde; 1.0×10^{-5} g/mL analyte

三亚乙基二胺(DABCO)和叠氮化钠(NaN_3)是单线态氧常用的清除剂. DABCO 中孤电子对的电子转移过程能够猝灭单线态氧的发光^[22]. NaN_3 中的 N_3^- 对单线态氧的产生有抑制作用^[23].为了证实该化学发光反应中是否有单线态氧的产生,考察了两种单线态清除剂

表5 单线态氧清除剂对 MnO_2 纳米溶胶-甲醛化学发光反应的影响Table 5 Effect of scavengers (1.0×10^{-6} g/mL) of singlet oxygen on the nano-colloidal MnO_2 -HCHO CL reaction

Specie	NaN_3			DABCO		
	Without	With	Inhibitory ^a	Without	With	Inhibitory ^a
Chlorpromazine HCl	76.2	0	100%	8.6	7.7	10.5%
Thioridazine HCl	143.1	0	100%	11.7	1.1	90.6%
Trifluoperazine HCl	20.7	0	100%	20.4	19.9	2.5%
Perphenazine	63.5	0	100%	56.7	36.7	35.2%
Fluphenazine HCl	26.7	0	100%	86.0	73.6	14.4%
L-Cysteine	15.0	13.8	8.0%	20.4	9.5	53.4%
N-Acetyl-L-cysteine	13.7	1.8	86.6%	14.7	4.6	68.7%
Glutathione	39.8	33.6	15.6%	39.8	28.2	29.1%
Captopril	22.0	8.5	61.4%	17.6	9.9	43.7%

^a The inhibitory was defined as the ratio of CL signal in the presence of scavengers of singlet oxygen to that of in the absence of scavengers of singlet oxygen.

DABCO 和 NaN_3 对该体系的影响, NaN_3 和 DABCO 浓度分别为 2 和 0.1 mol/L^[24,25]. 加入单线态氧清除剂前后的化学发光信号如表 5 所示. 可以看出, 加入 NaN_3 和 DABCO 对化学发光反应信号具有不同的抑制作用. 这表明在 MnO_2 纳米溶胶-甲醛- HClO_4 -分析物化学发光反应中确实有单线态氧的产生.

据文献[26]报道, MnO_2 纳米溶胶反应过程中有中间产物 Mn(III) 的存在. 为了验证 MnO_2 纳米溶胶-甲醛化学发光体系中是否有 Mn(III) 产生, 利用焦磷酸钠作为 Mn(III) 的捕捉剂^[27], 扫描加入焦磷酸钠后反应混合液的紫外可见吸收光谱, 如图 5 所示. MnO_2 纳米溶胶的吸收峰位于 357.0 nm 处(曲线 a), 盐酸氯丙嗪溶液的吸收峰位于 305.0 nm 处(曲线 b). 将 MnO_2 纳米溶胶与甲醛、 HClO_4 混合后, MnO_2 纳米溶胶的位于 357.0 nm 处的吸收峰消失(曲线 c). 这表明, MnO_2 纳米溶胶在酸性介质中可以氧化甲醛. 在 MnO_2 纳米溶胶、甲醛和 HClO_4 混

合液中加入盐酸氯丙嗪后, 该混合液紫外可见吸收光谱中 MnO_2 纳米溶胶和盐酸氯丙嗪位于 357.0 和 305.0 nm 处的吸收峰均消失(曲线 d). 这表明盐酸氯丙嗪参与了反应. 当将焦磷酸钠溶液加入 MnO_2 纳米溶胶、甲醛和 HClO_4 混合液中时, 在 503.0 nm 检测到一新的吸收峰(曲线 e). 这一新的吸收峰与文献[26]报道 $\text{Mn(III)}-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 复合物的紫外可见吸收峰相吻合, 说明 MnO_2 纳米溶胶氧化甲醛反应过程中有 Mn(III) 产生. 然而在盐酸氯丙嗪存在下, 这一新的吸收峰发生了蓝移, 从 503.0 nm 移至 472.0 nm 处(曲线 e), 其原因可能是反应生成的 Mn(III) 迅速与盐酸氯丙嗪反应, 使得 Mn(III) -磷酸钠复合物无法形成.

根据以上实验事实和讨论, 可能的化学发光反应机理可表示如下:

分析物不存在时:

分析物存在时:

图4 紫外可见吸收光谱图

Figure 4 UV-vis absorption spectra

(a) 2.5×10^{-4} mol/L nano-colloidal MnO_2 ; (b) 5.0×10^{-6} g/mL chlorpromazine HCl; (c) the mixture of 2.5×10^{-4} mol/L nano-colloidal MnO_2 with 3.8% formaldehyde in 2.0 mol/L HClO_4 ; (d) b + c; (e) c + 1.0×10^{-3} mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; (f) d + 1.0×10^{-3} mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

3 结论

发现通过 Perez-Benito 法所制备的 MnO₂ 纳米溶胶在酸性介质中与甲醛之间的化学发光反应, 吩噻嗪类、氨基硫醇类等药物对 MnO₂ 纳米溶胶-甲醛具有显著的增强作用, 建立了利用这一化学发光体系测定这些物质的新方法, 提出了比较可能的化学发光反应机理. 表明以 Perez-Benito 法制备的 MnO₂ 纳米溶胶作为液相化学发光反应氧化剂是可行的.

References

- Hindson, B. J.; Barnett, N. W. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *445*, 1.
- Adcock, J. L.; Francis, P. S.; Barnett, N. W. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *601*, 36.
- Brown, A. J.; Francis, P. S.; Adcock, J. L.; Lima, K. F.; Barnett, N. W. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *624*, 175.
- Du, J.-X.; Liu, W.-X.; Lü, J.-R. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1323 (in Chinese).
(杜建修, 刘文侠, 吕九如, 化学学报, **2004**, *62*, 1323.)
- Barnett, N. W.; Hindson, B. J.; Lewis, S. W.; Jones, P.; Worsfold, P. J. *Analyst* **2001**, *126*, 1636.
- He, Y.-H.; Lü, J.-R.; Zhu, X.-H.; Du, J.-X. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 729 (in Chinese).
(何云华, 吕九如, 祝兴华, 杜建修, 化学学报, **2005**, *63*, 729.)
- Zheng, X.-W.; Zhang, Z.-J. *Sens. Actuators, B* **2002**, *84*, 142.
- Perez-Benito, J. F. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 390.
- Perez-Benito, J. F.; Arias, C.; Amat, E. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 288.
- Mallapu, R. E.; Abdul Ahad, H.; Sreenivasulu, R.; Kishore, K. R. B.; Mahendra, K. P.; Kranthi, G.; Ramya, S. P. *J. Pharm. Res.* **2011**, *4*, 735.
- Chen, P.-L.; Hu, X.-L.; Liu, S.-P.; Liu, Z.-F.; Song, Y.-Q. *Spectrochim. Acta, A* **2010**, *77*, 207.
- Mokhtari, A.; Rezaei, B. *Anal. Methods* **2011**, *3*, 996.
- Li, Y.-H.; Niu, W.-F.; Lu, J.-R. *Talanta* **2007**, *71*, 1124.
- Hwang, R. Y.; Xu, G.-R.; Han, J.; Lee, J. Y.; Choi, H. N.; Lee, W.-Y. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 258.
- Parvin, M. H. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 366.
- Xiao, Q.; Hu, B. *J. Chromatogr. B* **2010**, *878*, 1599.
- Ma, Q.-W.; Wang, J.-X.; Li, Y.-L.; Li, L.-X.; Guo, H.-J. *Shandong Metallurgy* **2009**, *31*, 150 (in Chinese).
(马清文, 王俊秀, 李艳丽, 李龙霞, 国红杰, 山东冶金, **2009**, *31*, 150.)
- China Pharmacopoeias Committee, *Chinese Pharmacopoeia*, Vol. II, Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, p. 328 (in Chinese).
(中华人民共和国药典委员会, 中华人民共和国药典(二部), 化学工业出版社, 北京, **2005**, p. 328.)
- Niu, W.-F.; Feng, N.; Nie, F.; Lu, J.-R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 153.
- Mellinger, T. J.; Keeler, C. E. *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 554.
- Khan, A. U.; Kasha, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3293.
- Ouannes, C.; Wilson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6527.
- Harbour, J. R.; Issler, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 903.
- Chen, J.-W.; Hu, T.-X. *Chin. J. Lumin.* **1995**, *16*, 273 (in Chinese).
(陈季武, 胡天喜, 发光学报, **1995**, *16*, 273.)
- Kazakov, D. V.; Kazakov, V. P.; Maistrenko, G. Y.; Malzev, D. V.; Schmidt, R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4267.
- Perez-Benito, J. F. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 130.
- Khan, Z.; Din, K. *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 481.

(A1109031 Zhao, C.)