

Ru³⁺ 增敏的化学发光新体系测定呋塞米的研究

于翔^{1*}, 郝娟²

(1. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 陕西西安环保科技有限公司, 陕西 西安 710048)

摘要: Ru³⁺ 存在下, 呋塞米能够大幅度增强三(1, 10-菲咯啉)钌(II) (Ru(phen)₃²⁺) - Ce(IV) 体系的化学发光, 且当体系中 Ru³⁺ 的浓度从 0 增至 15 μmol/L 时, 呋塞米对体系发光的增强值提高 1 个数量级, 基于此, 建立了高灵敏测定呋塞米的 Ru(phen)₃²⁺ - Ce(IV) - Ru³⁺ 体系化学发光方法。在优化实验条件下, 该法测定呋塞米的线性范围为 5.0 × 10⁻⁹ ~ 2.0 × 10⁻⁶ mol/L, 检出限为 3.8 × 10⁻⁹ mol/L。方法具有较高的分析灵敏度, 将其应用于呋塞米片剂和呋塞米注射液的分析, 结果满意。结合紫外光谱的研究结果, 对化学发光反应机理进行了探讨。

关键词: 呋塞米; Ru³⁺; 三(1, 10-菲咯啉)钌(II); 化学发光

中图分类号: O657.3; R914.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2018)09-1076-06

Investigation of a Novel Ru³⁺ - Sensitized Chemiluminescence System for Furosemide Determination

YU Xiang^{1*}, XI Juan²

(1. Institute of Environmental & Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Shaanxi Tianan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Xi'an 710048, China)

Abstract: A novel Ru(phen)₃²⁺ - Ce(IV) - Ru³⁺ chemiluminescence (CL) method was developed for the determination of furosemide based on the phenomenon that in the presence of ruthenium(III) (Ru³⁺), furosemide could greatly enhance the CL intensity of tris-(1, 10-phenanthroline) ruthenium(II) (Ru(phen)₃²⁺) - cerium(IV) (Ce(IV)) system. With the increase of Ru³⁺ concentration from 0 to 15 μmol/L, the CL intensity of the system was enhanced by one order of magnitude, and the sensitization of Ru³⁺ was very significant. The CL reaction conditions were optimized, and the optimum concentrations for Ru³⁺, Ru(phen)₃²⁺, Ce(IV) and H₂SO₄ were 15 μmol/L, 0.10 mmol/L, 0.20 mmol/L and 15 mmol/L, respectively. Under the optimum conditions, the calibration curve was linear in the range of 5.0 × 10⁻⁹ - 2.0 × 10⁻⁶ mol/L with a detection limit of 3.8 × 10⁻⁹ mol/L. The proposed method had a wider linear range and lower detection limit than all other reported CL methods. The method was applied in the analysis of furosemide in furosemide tablets and furosemide injection with satisfactory results. Referring to the investigation of UV - spectra, the possible mechanism for CL reaction was proposed in this paper.

Key words: furosemide; Ru³⁺; tris-(1, 10-phenanthroline) ruthenium(II); chemiluminescence

利尿药是一类促进电解质和水从体内排出、增加尿量、消除水肿的药物, 临床上主要用于治疗各种原因引起的水肿, 也可用于某些非水肿性疾病(如高血压、肾结石、高血钙症等)的治疗^[1]。在体育比赛中, 运动员服用利尿药可稀释尿液, 从而掩盖其它违禁药物; 在涉及重量级别的体育比赛项目中(如举重、拳击等), 利尿药可帮助运动员临时迅速地降低体重, 以参加轻一级别的比赛^[2]。长期或过量使用利尿药会因过分利尿而导致血量下降, 引发低血压、休克、肾衰、猝死。1988年汉城奥运会上, 利尿药作为一类兴奋剂被国际奥委会列为禁用物质^[3]。因此, 利尿药的测定在药物研究和兴奋剂检测方面具有十分重要的意义。

呋塞米又名呋喃苯胺酸、速尿, 化学名称为 4-氯-N-糠基-5-氨基磺胺邻氨基苯甲酸, 属于袪利尿药。其利尿作用强而短, 是一种强效利尿药^[1]。呋塞米的分析方法包括滴定法、各种光化学分析法、电化学分析法、色谱法、毛细管电泳法等^[4-6]。化学发光(Chemiluminescence, CL)分析法是借助化学发光现象而建立的一类分析方法, 具有灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单等优点, 在药物分析中得到了广泛应用^[7-8]。已有多个化学发光体系或新合成的化学发光试剂被用于呋塞米的灵敏测定^[9-18]。

钌(II)多吡啶配合物主要有三(2, 2'-联吡啶)钌(II) ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$)、三(1, 10-菲咯啉)钌(II) ($\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$)和三(4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉二磺酸)钌(II) (RuBPS), 是典型的无机化合物化学发光试剂, 已被用于多种物质的化学发光或电致化学发光(Electrogenerated chemiluminescence, ECL)检测^[19-22]。本课题组基于 $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ 和 RuBPS , 建立了高灵敏测定呋塞米的化学发光分析方法, 推测了其反应机理^[12-13], 基于已有报道^[23], 本研究发现 Ru^{3+} 对于 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV})$ 化学发光体系检测呋塞米具有非常明显的增敏作用, 据此建立了 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 化学发光新体系, 并将其用于呋塞米的高灵敏测定。该方法已被用于呋塞米片剂和呋塞米注射液的分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BHP 9507 化学发光免疫分析仪(北京滨松光子技术有限公司); UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)。

呋塞米(东京化成工业株式会社), 氢氯噻嗪(Sigma 公司)。用 5 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液溶解呋塞米或氢氯噻嗪后, 再用水稀释至 100 mL, 配成 1.0×10^{-3} mol/L 的储备液, 置于 4 °C 冰箱中保存。水溶性三氯化钌 ($\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, J&K Scientific Ltd.) 用水配成 0.01 mol/L 的储备液。 $\text{Ru}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ (98%, Aldrich 公司) 用水配成 0.01 mol/L 的储备液。 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 配成 0.1 mol/L 储备液。其余试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

向样品管中依次加入 0.50 mmol/L $\text{Ru}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ 溶液 200 μL 、5.0 $\mu\text{mol/L}$ 呋塞米溶液 200 μL 、水 550 μL , 混合均匀后置于化学发光分析仪的检测室中。在“动力学曲线”模式下, 仪器中的注射泵自动将 50 μL 4.0 mmol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液(含 0.3 mol/L H_2SO_4 、0.3 mmol/L RuCl_3) 注入样品管中, 产生的化学发光信号立即被测量。连续记录化学发光强度 1 min, 得到体系的发光动力学曲线, 曲线的峰值用于定量分析。

1.3 样品的制备

1.3.1 呋塞米片样品 呋塞米片(Furosemide tablets)由天津力生制药股份有限公司生产, 标示值为 20 mg/片。随机取 20 片呋塞米片, 准确称重后于研钵中研磨成细粉。称取一定质量的呋塞米片粉末, 用 10 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液充分溶解后, 转入 100 mL 容量瓶中, 用水定容。所得溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后, 置于 4 °C 冰箱中保存。根据标示值和称量值计算, 该样品溶液中呋塞米的浓度为 2.0 mmol/L。

1.3.2 呋塞米注射液样品 呋塞米注射液(Furosemide injection)由山西晋新双鹤药业有限责任公司生产, 标示值为 20 mg/支, 每支 2 mL。从 5 盒注射液中随机取 10 支针剂, 混合均匀后置于 4 °C 冰箱中保存。根据标示值, 该样品溶液中呋塞米的质量浓度为 10 mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 体系的化学发光动力学曲线

$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 体系加入呋塞米前后的化学发光动力学曲线如图 1 所示。对比两条曲线可知, 在所采用的实验条件下, 该体系的发光较微弱, 呋塞米的加入大幅提高了其发光强度。相应的化学发光反应是快反应, 发光强度瞬间达到峰值, 并很快衰减。

2.2 实验条件的优化

2.2.1 Ru^{3+} 加入方式的选择 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV})$ 化学发光体系测定被分析物时, 是先将发光试剂和被分析物加至样品管中, 再通过注射泵向样品管中加入氧化剂, 同时开始测量发光强度^[24]。 Ru^{3+} 的加入方式有两种: ①将 Ru^{3+} 与发光试剂 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 和被分析物呋塞米一同加入样品管中; ②将 Ru^{3+} 与 $\text{Ce}(\text{IV})$ 通过注射泵注入反应体系中。在上述两种方式下, 分别测定空白 (I_0) 和呋塞米存在时 (I) 体系的发光强度, 并计算其差值 ($\Delta I = I - I_0$)。结果表明, 将 Ru^{3+} 加至 $\text{Ce}(\text{IV})$ 溶液中时, 体系的发光强度几乎为加至样品管中时的两倍, 且空白值更低。因此, 实验选择加入方式②, 即通过注射泵将 Ru^{3+} 和 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的混合溶液注入发光体系中。

2.2.2 Ru^{3+} 浓度的选择 考察了 Ru^{3+} 浓度 (0 ~ 30 $\mu\text{mol/L}$) 对呋塞米测定的影响, 结果表明, 随着 Ru^{3+} 的加入, 体系的发光强度大幅提高。当体系中的 Ru^{3+} 浓度从 0 增至 15 $\mu\text{mol/L}$ 时, ΔI 值提高了 1 个数量级, 表明 Ru^{3+} 具有十分显著的增敏作用。当 Ru^{3+} 浓度超过 15 $\mu\text{mol/L}$ 后, 其发光猝灭, ΔI 值逐渐减小, 可能是因为黑灰色的 Ru^{3+} 吸收了体系的橙色化学发光发射所致。因此实验选择 Ru^{3+} 浓度为 15 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.2.3 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 浓度的选择 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 是化学发光体系中的发光物质, 其浓度会影响被分析物的测定^[24]。考察了 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 浓度 (0.01 ~ 0.15 mmol/L) 对呋塞米检测的影响, 发现随着发光试剂浓度的增加, 呋塞米对 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 体系发光的增强值 ΔI 逐渐增大。当 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 浓度超过 0.10 mmol/L 后, ΔI 的增幅明显趋缓。为减少发光试剂用量和降低空白信号, 实验选择 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 的浓度为 0.10 mmol/L。

2.2.4 $\text{Ce}(\text{IV})$ 浓度的选择 考察了氧化剂 $\text{Ce}(\text{IV})$ 浓度 (0.05 ~ 0.30 mmol/L) 对呋塞米检测的影响, 结果表明, ΔI 值随着 $\text{Ce}(\text{IV})$ 浓度的增大而增大; 当 $\text{Ce}(\text{IV})$ 浓度大于 0.20 mmol/L 后, ΔI 值逐渐降低。这是由于 $\text{Ce}(\text{IV})$ 浓度超过 0.20 mmol/L 后, 过量的绿色 $\text{Ce}(\text{IV})$ 会吸收体系的橙色化学发光发射, 从而使发光强度降低。因此, 实验选择 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的最佳浓度为 0.20 mmol/L。

2.2.5 H_2SO_4 浓度的选择 在稀 H_2SO_4 介质中, $\text{Ce}(\text{IV})$ 主要以硫酸根配合物的形式存在, 如 $\text{Ce}(\text{SO}_4)^{2+}$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})(\text{SO}_4)^+$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^-$ 、 $\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-$ 、 $\text{HCe}(\text{SO}_4)_4^{3-}$ 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ 等, 而只有 Ce^{4+} 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-$ 形式具有氧化活性^[24]。溶液中的 H_2SO_4 通过参与各存在型体之间的化学平衡来影响活性氧化剂的含量, 从而影响体系的发光强度。实验研究了 H_2SO_4 浓度 (2.5 ~ 30 mmol/L) 对呋塞米检测的影响, 结果显示, H_2SO_4 浓度从 2.5 mmol/L 增至 10 mmol/L 时, ΔI 值急剧增大; H_2SO_4 浓度为 10 ~ 15 mmol/L 时, ΔI 值增幅变缓; 而当 H_2SO_4 浓度大于 15 mmol/L 后, ΔI 值逐渐降低。 H_2SO_4 浓度为 15 mmol/L 时 ΔI 值最大, 说明此时体系中的活性氧化剂最多。因此实验选择 H_2SO_4 的最佳浓度为 15 mmol/L。

2.3 方法的线性范围、检出限与精密度

在优化实验条件下, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 体系化学发光强度的增加值 (ΔI) 与呋塞米的浓度 (c , mol/L) 在 $5.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为 $\Delta I = 77\,222 + 1.1 \times 10^{12} c$, 相关系数 (r) 为 0.992 6。平行测定 11 份空白样的发光强度, 计算其标准偏差 (σ), 用 3 倍的标准偏差 (3σ) 除以校正曲线的斜率, 得到该方法的检出限为 3.8×10^{-9} mol/L。平行测定 11 份含

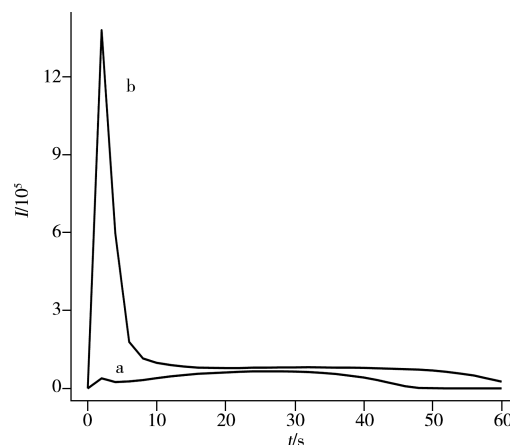


图1 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 体系加入呋塞米前(a)、后(b)的化学发光动力学曲线

Fig. 1 CL kinetic curves of $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ system in the absence(a) and presence(b) of furosemide
1.0 $\mu\text{mol/L}$ furosemide, 15 $\mu\text{mol/L}$ Ru^{3+} ,
0.10 mmol/L $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, 0.20 mmol/L
 $\text{Ce}(\text{IV})$, 15 mmol/L H_2SO_4

5.0×10^{-8} mol/L 和 5.0×10^{-7} mol/L 呋塞米的标准溶液, 所得结果的相对标准偏差(RSD)分别为4.2%和3.1%, 说明本方法具有较好的精密度。

2.4 与其它化学发光方法的比较

表1 将本方法的线性范围和检出限与文献方法进行对比。相较于文献方法, 本方法具有更高的分析灵敏度及较宽的线性范围。

表1 本方法与文献方法的比较
Table 1 Comparison of the proposed CL method and other reported CL methods

CL/ECL system	Linear range (mol/L)	Detection limit (mol/L)	Reference
Ce(IV) - Rhodamine 6G	$1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5}$	2.2×10^{-7}	[9]
Ce(IV) - Na ₂ SO ₃	$3.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-8}	[10]
Ce(IV) - Na ₂ S ₂ O ₄	$3.0 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-5}$	1.7×10^{-8}	[11]
KMnO ₄ - Na ₂ S ₂ O ₄	$3.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6}$	1.7×10^{-8}	[12]
Ru(bipy) ₃ ²⁺ - Ce(IV) (Batch)	$1.5 \times 10^{-8} \sim 4.5 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-8}	[13]
Ru(bipy) ₃ ²⁺ - Ce(IV) (FIA)	- *	8.0×10^{-9}	[15]
Ru(bipy) ₃ ²⁺ - (PbO ₂) ₃ ²⁺ (FIA)	-	6.0×10^{-9}	[15]
Ru(BPS) ₃ ⁴⁻ - Ce(IV) (Batch)	$3.0 \times 10^{-8} \sim 1.2 \times 10^{-5}$	2.7×10^{-8}	[14]
Ru(BPS) ₃ ⁴⁻ - Ce(IV) (FIA)	-	1.2×10^{-8}	[15]
[Ru ₂ (bipy) ₄ (L)] ⁴⁺ - TPrA	$2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-8}	[16]
[(df-ppy) ₂ Ir(BPS)] ⁻ - Ce(IV)	-	1.1×10^{-8}	[17]
[Ir(df-ppy) ₂ (pt-TEG)] ⁺ - Ce(IV)	$3.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6}$	1.0×10^{-8}	[18]
Ru(phen) ₃ ²⁺ - Ce(IV) - Ru ³⁺	$5.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-6}$	3.8×10^{-9}	This work

* no data

2.5 干扰物质的影响

考察了常见离子、化合物对呋塞米检测的影响。结果表明, 对于1.0 μmol/L的呋塞米, 1000倍的Cl⁻、NO₃⁻、CH₃COO⁻、CO₃²⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺, 500倍的Cu²⁺, 250倍的Mn²⁺, 100倍的Cr³⁺、Fe³⁺、PO₄³⁻, 50倍的Br⁻, 25倍的Fe²⁺, 均不干扰测定。考察了常见赋形剂对呋塞米检测的影响, 结果表明, 对于0.25 mg/L的呋塞米, 100倍的葡萄糖、蔗糖、乳糖、邻苯二甲酸, 10倍的淀粉、SDS、EDTA, 均不干扰测定。

2.6 实际样品的分析

应用本方法分析呋塞米片剂和呋塞米注射液样品, 并将测定结果与标示值对比, 相对误差(E_r)分别为1.0%和-2.0%。在0.10、0.25 mg/L水平下对含0.25 mg/L呋塞米的样品进行加标回收实验, 回收率为98.0%~101% (见表2)。由此可见, 本文所建立的化学发光方法完全能够满足呋塞米片剂和呋塞米注射液的分析要求。

表2 样品分析结果($n=5$)
Table 2 Analysis results of the samples($n=5$)

Sample	Claimed	Determined	E_r (%)	Original (mg/L)	Added (mg/L)	Found (mg/L)	Recovery (%)
Furosemide tablets	20 mg/tablet	20.2 mg/tablet	1.0	0.25	0.10	0.100	100
					0.25	0.253	101
Furosemide injection	20 mg/injection	19.6 mg/injection	-2.0	0.25	0.10	0.098	98.0
					0.25	0.250	100

2.7 化学发光反应机理

本课题组已基于呋塞米和氢氯噻嗪对Ru(BPS)₃⁴⁻ - Ce(IV)体系化学发光的增强作用, 对这两种利尿药进行了灵敏测定, 并提出了可能的反应机理, 详见文献[14]。而Ru(phen)₃²⁺与Ru(BPS)₃⁴⁻同属于钌(II)多吡啶配合物化学发光试剂, 二者的化学发光性质类似。测试了Ru³⁺ - Ce(IV)、呋塞米 - Ru³⁺ - Ce(IV)、氢氯噻嗪 - Ru³⁺ - Ce(IV)各自相互作用的紫外光谱(图2), 由图可知Ru³⁺和Ce(IV)发生了相互作用, 1.0 μmol/L呋塞米的加入明显增强了该相互作用, 而1.0 μmol/L氢氯噻嗪的加入对该相互作用几乎无影响。

综合文献[14]和紫外光谱的研究结果,对 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 化学发光新体系检测咪塞米的反应机理进行了初步讨论。首先, Ru^{3+} 和 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的反应产物与咪塞米作用,生成某强活性的还原性中间体,同时, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 被氧化剂氧化成 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{3+}$ 。然后, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{3+}$ 被上述强活性的还原性中间体还原到二价激发态 $[\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}]^*$ 。由于 $[\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}]^*$ 不稳定,很快回到基态,产生化学发光发射。 Ru^{3+} 敏化作用的关键在于,待测物能否与 Ru^{3+} 和 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的反应产物作用并生成强活性的还原性中间体。对比咪塞米和氢氯噻嗪的结构,推测咪塞米结构中的羧基起了关键作用,而本文“2.2.1”部分的实验结果在一定程度上支持此反应机理。

3 结论

本文建立了 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ru}^{3+}$ 化学发光新体系,用于咪塞米的高灵敏测定。应用本方法分析咪塞米片剂和咪塞米注射液,结果满意。结合文献以及紫外光谱研究结果,对相关的化学发光反应机理进行了初步讨论。本工作提供了一种高灵敏的咪塞米测定方法,将其与分离技术联用,例如毛细管电泳技术,可以实现复杂样品中咪塞米含量的测定。

参考文献:

- [1] Zhu Y Z, Yin M, Wang K W, Zou L B, Du J R, Liu K X. *Pharmacology* (8th Ed.). Beijing: People's Medical Publishing House (朱依淳, 殷明, 王克威, 邹莉波, 杜俊蓉, 刘克辛. 药理学(8版). 北京: 人民卫生出版社), 2016.
- [2] Qin Y, Zhu S T, Zhang C J. *J. Instrum. Anal.* (秦咏, 朱绍棠, 张长久. 分析测试学报), 2001, 20(2): 82-86.
- [3] Li Y R. *Chin. J. Chem. Edu.* (李远蓉. 化学教育), 1995, 16(12): 1-4.
- [4] Bosch M E, Sanchez A J R, Rojas F S, Ojeda C B. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2008, 48: 519-532.
- [5] Ruiz-Angel M J, Berthod A, Carda-Broch S, Garcia-Alvarez-Coque M C. *Sep. Purif. Rev.*, 2006, 35: 39-58.
- [6] Wu R, Tian B T, Ma S N, Chen J W, Gao Z N. *J. Instrum. Anal.* (吴锐, 田碧桃, 马少宁, 陈纪文, 高作宁. 分析测试学报), 2017, 36(11): 1333-1338.
- [7] Lin J M. *Chemiluminescence - Basic Principles and Applications*. Beijing: Chemical Industry Press (林金明. 化学发光基础理论与应用. 北京: 化学工业出版社), 2004.
- [8] Qu L B, Wu Y J. *Chemiluminescence Analytical Technology and its Applications in Pharmaceutical & Food Analysis*. Beijing: Chemical Industry Press (屈凌波, 吴拥军. 化学发光分析技术及其在药品食品分析中的应用. 北京: 化学工业出版社), 2012.
- [9] Rao Y, Zhang X R, Luo G A, Baeyens W R G. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 396: 273-277.
- [10] Jia L P, Zhang Y T, Yu H, Qi G C, Liu Z Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (贾亮平, 张琰图, 于浩, 齐广才, 刘珍叶. 分析实验室), 2009, 28(12): 48-50.
- [11] He S H, Li C Y, Tian K J, Jiang H. *J. Chongqing Normal Univ. : Nat. Sci. Ed.* (何树华, 李超英, 田开江, 江虹. 重庆师范大学学报: 自然科学版), 2006, 23(2): 57-59.
- [12] He S H, Li C Y. *J. Sichuan Normal Univ. : Nat. Sci.* (何树华, 李超英. 四川师范大学学报: 自然科学版), 2007, 30(6): 787-789.
- [13] Zhang S H, Xi J, He Z K. *Chin. J. Anal. Chem.* (张韶虹, 郗娟, 何治柯. 分析化学), 2005, 33(9): 1269-1271.
- [14] Xi J, Ji X H, Zhang S H, Ai X P, He Z K. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 541: 193-198.
- [15] McDermott G P, Zammit E M, Bowen E K, Cooke M M, Adcock J L, Conlan X A, Pfeiffer F M, Barnett N W, Dyson G A, Francis P S. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 634: 222-227.

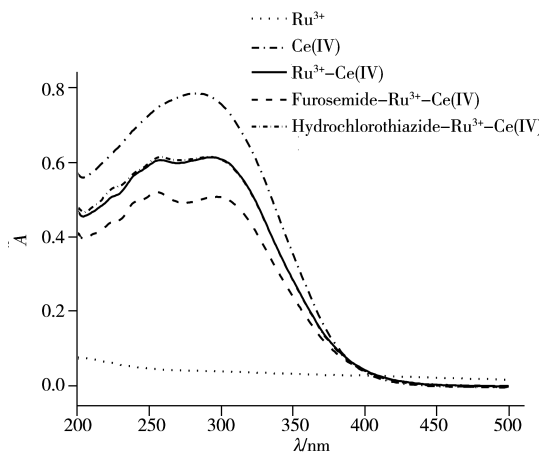


图2 不同体系的紫外光谱

Fig. 2 UV spectra of different systems

1.0 $\mu\text{mol/L}$ furosemide or hydrochlorothiazide, 15 $\mu\text{mol/L}$ Ru^{3+} , 0.20 mmol/L $\text{Ce}(\text{IV})$, 15 mmol/L H_2SO_4

- [16] Wei Q H, Lei Y F, Duan Y N, Xiao F N, Li M J, Chen G N. *Dalton Trans.*, **2011**, 40: 11636 – 11642.
- [17] Zammit E M, Barnett N W, Henderson L C, Dyson G A, Zhou M, Francis P S. *Analyst*, **2011**, 136: 3069 – 3072.
- [18] Smith Z M, Kerr E, Doeven E H, Connell T U, Barnett N W, Donnelly P S, Haswell S J, Francis P S. *Analyst*, **2016**, 141: 2140 – 2144.
- [19] Gerardi R D, Barnett N W, Lewis S W. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 378: 1 – 41.
- [20] Yin X B, Dong S J, Wang E K. *Trends Anal. Chem.*, **2004**, 23: 432 – 441.
- [21] Gorman B A, Francis P S, Barnett N W. *Analyst*, **2006**, 131: 616 – 639.
- [22] Li H J, Han S, Hu L Z, Xu G B. *Chin. J. Anal. Chem.* (李海娟, 韩双, 胡连哲, 徐国宝. 分析化学), **2009**, 37 (11): 1557 – 1565.
- [23] Jiang Q M. *Kinetics and Mechanism of Transition Metal Ions Catalysed Oxidation of Organic Compound by Ce(IV) in Aqueous Sulfuric Acid Media*, MA. Baoding: Hebei University (降青梅. 过渡金属离子催化 Ce(IV)氧化的反应动力学机理. 保定: 河北大学), **2005**.
- [24] Xi J, Ai X P, He Z K. *Talanta*, **2003**, 59: 1045 – 1051.

化学键研究取得重要成果

复旦大学化学系教授周鸣飞课题组实验发现主族的碱土金属元素钙、锶和钡可以形成稳定的八羰基化合物分子, 满足 18 电子规则, 表现出了典型的过渡金属成键特性。该研究发现表明碱土金属元素或具有与一般认知相比更为丰富的化学性质, 而主族元素与过渡金属元素之间的界限, 亦较元素周期表的简晰划分更为暧昧。

8 月 31 日, 相关研究成果在线发表于《科学》(Science)。据悉, 该项研究由周鸣飞课题组联合南京工业大学和德国马德堡大学教授 Gernot Frenking 课题组共同完成。相关实验显示, 不仅钡, 比钡更轻的碱土金属钙和锶也能够在低温氦基质条件下形成八羰基化合物。这一结果与 Frenking 课题组的量子化学理论计算相符。除了中性化合物以外, 课题组还利用气相选质量红外光解离光谱实验确认了相应的 17 电子碱土金属八羰基化合物正离子 $[M(CO)_8]^+$ ($M = Ca, Sr, Ba$) 的存在。

“这一配合物的发现, 表明钙、锶和钡同时也在一定程度上具有过渡金属元素的化学性质。”周鸣飞表示, 这一模糊了主族元素与过渡金属元素界限的新认知, 将有助于更好地理解碱土金属化合物的相关物理化学性质, 意味着它们或拥有较现有了解更为丰富的化学。

(信息来源: 科学网)