卡托普利修饰电极测定血红蛋白

张荣丽

(化学教研室)

摘要 目的 用电化学分析方法测定人体血样中血红蛋白(Hb)的含量。方法 将卡托普利通过分子中的 硫原子修饰到银电极表面,利用该修饰电极对血红蛋白的电催化作用,建立了一个测定人体血样中血红蛋白的新方法。结果 在 $5.0\times10^{-7}\sim5.0\times10^{-6}$ mol/L 的浓度范围内,血红蛋白的峰电流与其浓度呈线性关系。结论 用这种方法测定人体血样中的血红蛋白,方法简单、快速、干扰小。

关键词 卡托普利 修饰电极 血红蛋白 中图法分类号 **0**657.1

近年来,蛋白质电化学研究引起了人们较大兴趣^[1~5]。用电化学方法检测蛋白质已成为可能。本文利用卡托普利分子中的巯基(一SH),将其修饰到银电极表面,形成了一种新的修饰电极,该电极对血红蛋白(Hb)有良好的催化氧化作用,此法具有快速、不破坏样品、易于自动化等优点,对人体血样的测定结果满意。

1 材料和方法

1.1 主要仪器与试剂

BAS-100B 型电化学分析仪(美国 BAS 公司),直径 2 mm 的银圆盘电极饱和甘汞电极,铂丝电极。Hb 为 SIGMA 公司产品; pH 6.0 HAc-NaAc 缓冲溶液, 5.0×10^{-3} mmol/L 卡托普利溶液,所用试剂均为分析纯,实验用水均为二次亚沸蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 修饰电极的制备 将直径为 2 mm 的银盘电极分别用 800 和 1200 号金相砂纸抛光成镜面,置于 pH 6.0 HAc - NaAc 缓冲溶液中在 $-0.1\sim0.4$ V 范围内反复扫描至基线平稳,取出用二次亚沸蒸馏水冲洗,再放入 5.0×10^{-3} mol/L 卡托普利溶液中浸泡 1 h,取出电极用二次亚沸蒸馏水冲洗干净,则电极被修饰完毕。

1.2.2 作工作曲线 室温条件下,在 10 ml 容量瓶中,加入一定量的 Hb 标准溶液,用 pH 6.0 HAc NaAc 缓冲溶液稀释至刻度,摇匀。转入电解池中,以修饰电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对电极,加 0.35 V 的电压富集 2 min 后,在 $0.35\sim0 \text{ V}$ 电位范围内进行示差脉冲扫描,图 1 为不同浓度 Hb 的示差脉冲响应图。随着 Hb 浓度的增加,其峰电流逐渐增大,并呈线性关系。用其峰电流与 Hb 浓度之间的关系作出工作曲线(图 2)。

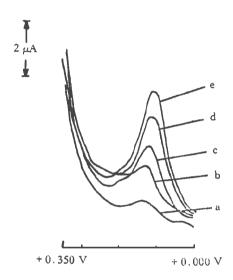


图 1 不同浓度 Hb 存在下, 修饰电极的示差脉冲图 Hb 浓度($\times 10^{-6}$ mol/L)a, 0.5, b, 1.0, c, 2.0, d, 3.0, e, 4.0 扫速, 20 mV/, 脉冲宽度, 0.06 s, 脉冲高度, 30 mV

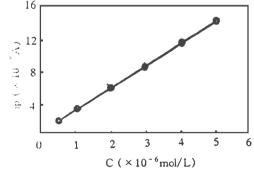


图 2 示差脉冲峰电流与 Hb 浓度的关系

2 结 果

取人体血样,用 pH 6.0 HAc - NaAc 缓冲溶液稀释 $1\,000$ 倍,在相同条件下,用同样的方法测定样品,根据峰电流从工作曲线查出 Hb 的含量。3 次测定平均结果为 2.5×10^{-6} mol/L。与标准光度法测量结果 2.4×10^{-6} mol/L 相近,说明本文的电化学

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All the his reserved. http://www.cnki.net

3 计论

- 3.1 修饰电极的稳定性 表面拉曼光谱证明 336 cm^{-1} 处有 Aq - S 键的吸收峰,阻抗分析表明,修饰 后的电极阻抗增大,说明卡托普利在 Ag 表面形成 了单分子层。该修饰电极在 Hb 溶液中连续测定 300次, Hb 在电极上的示差脉冲峰电流不变, 说明 该电极有良好的稳定性。
- 溶液酸度的影响 支持电解质溶液的 pH 值 会影响该修饰电极对 Hb 的电催化作用。在 pH 5.5 \sim 6.5 的范围内, Hb 在修饰电极上的峰电流和浓度 有良好的线性关系。本实验选用 pH 6.0 HAc-NaAc 缓冲溶液作为支持电解质溶液。
- 3.3 干扰实验 在本实验条件下,实际样品中其它 蛋白质,如白蛋白和球蛋白对 Hb 的测定无干扰。 线性范围 实验表明,在 $5.0\times10^{-7}\sim5.0\times$ 10^{-6} mol/L 的浓度范围内, 血红蛋白的峰电流与其

浓度呈线性关系。虽然线性范围仅为一个数量级, 但由于正常人体血样中 Hb 浓度范围为 2.2~2.6 mmol/L,所以此法适用于人体血样的测定。

参考文献

- 1 曲晓刚, 乔专虹, 陆天虹, 等. 细胞色素 CS 的电化学行为. 分析化 学,1994,22(12),1267
- 2 Tominaga M., Kumegai T., Takita S., et al. Effect of surface hydrophilicity of an indium oxide electrode on direct electron transfer of myoglobins. Chem Lett, 1993, 1771
- 3 于秀娟, 曲晓刚, 陆天虹, 等. 维生素 B₁ 对细胞色素 C 电化学反应 的影响. 分析化学, 1994, 22(11), 1111
- Zhou J. Wang E. Catalitic reduction of hemoglobin at thionine chemically modified electrode and fia applications. Electrochim Acta, 1992, 37(4), 595
- 5 何亚楠,李根喜,史海蓉,等.测定血红蛋白的一种电化学方法.分 析化学,1997,25(1).49

(收稿,1997-12-29 修回,1998-04-20) (本文编辑.孙立杰)

香豆素衍生物合成的研究(Ⅲ.7—羟基香豆素衍生物的合成)

彭震云

(化学教研室)

摘要 目的 探讨3-取代氨基乙基-4-甲基-7-羟基香豆素衍生物合成的简便方法。方法 间苯二酚 和 $2-(\beta-2)$ 五氢基乙基乙酰乙酸乙酯经Pechmann 反应得 $3-(\beta-2)$ 五氢基) 乙基-4- 甲基-7- 羟基香豆素, 再经 Williamson 反应, 生成 7一羟基香豆素的衍生物。结果 元素分析表明实验值与计算值相符。结论 该法是 合成7一羟基香豆素的简便方法。

关键词 3(β-2Z = 3)Z = 4 - 4 - 4 = 4 - 7 - 5 = 5Pechmann 反应 Williamson 反应 中图法分类号 O621.3 R914.5

香豆素类化合物的生物活性和临床用途早为人 们所熟知,近年来又发现7一羟基香豆素的某些衍 生物还具有扩张冠状动脉作用,如延痛心,作为治疗 心绞痛药物已用于临床多年,其化学结构属于3一(β 一二乙氨基)乙基一4一甲基一7一羟基香豆素的衍 生物[1]。为寻找具有药理活性的化合物及探讨7一 羟基香豆素合成的便利方法,我们合成了若干3-(β 一二乙氨基)乙基-4-甲基-7-羟基香豆素的衍 生物。国内外文献报道过许多合成这类化合物的方 法。我们选择以间苯二酚和 $2-(\beta-1)$ 二乙氨基)乙基 乙酰乙酸乙酯为原料,以95%的硫酸为脱水剂进行 Pechmann 反应, 得中间体 $3-(\beta-1)$ 乙基-4-甲基-7-羟基香豆素,其盐酸盐为白色结晶,性 种取代基置换7位羟基上的氢,即在含有无水碳酸 钾的丁酮中,以少量的碘化钾为催化剂,使7一羟基 香豆素与活泼的氯代烷反应。此法是制备醚链的经 典方法,产率较高,反应条件温和,反应式如下。

材料和方法

质稳定。便于保存,i然后更经Williamson反应,用各ublishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net