

维生素 B₁ 对 B-Z 振荡反应的影响及反应动力学

范少华· 安从俊 庄 林 甘南琴 林智信

(武汉大学化学学院, 武汉 430072)

关键词: 维生素 B₁, 化学振荡反应, 机理

维生素是生物生长和代谢所必需的微量有机物, 和激素相似, 需要量很小, 但对生命活动却有重要作用, 缺少维生素生物会不能正常生长, 甚至发生疾病. 本文研究了维生素 B₁ (以下简称 Vit B₁) 对 B-Z 振荡反应的影响, 对揭示生命的奥秘, 推动医学、药学等方面的研究发展将有一定帮助. 实验结果表明, 不同 Vit B₁ 的浓度与振荡周期改变值 Δt_p 及振幅改变值 ΔA 均有良好的线性关系, 线性范围为 $5.10 \times 10^{-6} \sim 2.78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数分别为 0.995 和 0.993. 据此可为 Vit B₁ 的定量分析测试提供信息及依据.

1 实验

1.1 仪器与试剂

CS501 型超级恒温仪 (重庆试验设备厂); PHS-3C 数字式精密酸度计 (武汉仪器仪表研究所); Type 3056 垂直式划线记录仪 (四川仪表厂); 222 型饱和甘汞电极; 光亮铂电极 (自制). Vit B₁ 储备溶液: 用固体 Vit B₁ (生化试剂, 99.99%) 配成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液, 操作液由贮备液按实验要求用二次水配制. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, KBrO_3 均为分析纯, 试剂浓度用含有 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的二次蒸馏水按实验要求配置.

1.2 实验方法

在带有恒温夹套的玻璃反应器中, 将 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 混合均匀, 达到恒温后插入铂电极, 加入预先恒温好的 KBrO_3 溶液, 反应液总体积为 30 mL. 反应温度控制在 $304.00 \pm 0.20 \text{ K}$, 以甘汞电极为参比, 当振荡反应稳定出现第 5 个周期后, 加入不同浓度的 Vit B₁ 溶液 (如图 1B,C 小箭头所示).

2 结果与讨论

2.1 Vit B₁ 对 B-Z 振荡反应的影响

以加入 KBrO_3 为反应时间起点, 经过 5 分多钟的诱导期后, 体系便开始在无色和浅黄色之间交替地出现周期性的振荡, 电极电位 E 随时间 t 与反应溶液的颜色发生同步周期性的变化. 在振荡出现第五个周期后, 分别加入不同浓度的 Vit B₁ 溶液, B-Z 振荡曲线的形态、振幅、周期均相应发生变化, 在 $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.0408 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]_0 = 0.9 \times 10^{-3}$

1998-02-20 收到初稿, 1998-04-20 收到修改稿. 联系人: 安从俊. * 安徽阜阳师范学院访问学者

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度条件下, 加入 Vit B₁ 溶液后的振幅 ΔA , 振荡周期 Δt_p 的变化达到最大 (图 1 中 B.C). 由图 1 中 B.C 可知, Vit B₁ 对 B-Z 振荡反应的振幅有明显的抑制作用. 进一步实验结果表明, 如果加入的 Vit B₁ 浓度上限超过 $4.0\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 则整个振荡体系便被完全抑制, 无振荡现象发生; 如果加入的 Vit B₁ 浓度下限小于 $5.1\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 Vit B₁ 对 B-Z 振荡体系的影响很小, 以至难以监测. 重复实验, 线性回归结果表明, Vit B₁ 浓度在 $5.10\times 10^{-6} \sim 2.78\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 不同的 Vit B₁ 浓度与周期改变值 Δt_p 及振幅改变值 ΔA (分别为前三周期平均值) 均有良好的线性关系, 相关系数分别为 0.995 和 0.993 (图 2).

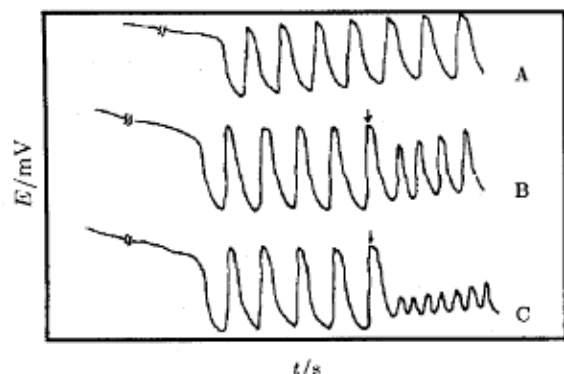


图 1 加入不同 [Vit B₁] 的振荡曲线
Fig.1 Typical oscillating wave at different concentration of Vit B₁
($T=304.00\pm 0.20 \text{ K}$)
 $10^4[\text{Vit B}_1]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: A, 0; B, 2.3; C, 3.27

2.2 其它影响因素

2.2.1 温度的影响

Körös 等曾发现 B-Z 振荡反应本身有周期性放热现象, 即温度对振荡体系有显著的影响. 温度的改变, 灵敏的动力学体系反馈出来的 $E-t$ 曲线的特征 (如诱导期, 振荡周期等) 将随之有较大的变化. 因此, 在对 Vit B₁ 进行分析测试时, 控制体系的温度是至关重要的, 本振荡体系温度控制在 $304.00\pm 0.20 \text{ K}$.

2.2.2 自由基抑制剂的影响

向正在振荡的体系中加入少量乙醇, 体系立即停止振荡. 若加入 H_2O_2 和丙烯腈, 电势立即下降后又回升, 然后平缓下降后停止振荡, 振荡体系完全受到抑制. 表明该振荡体系有自由基参加了反应.

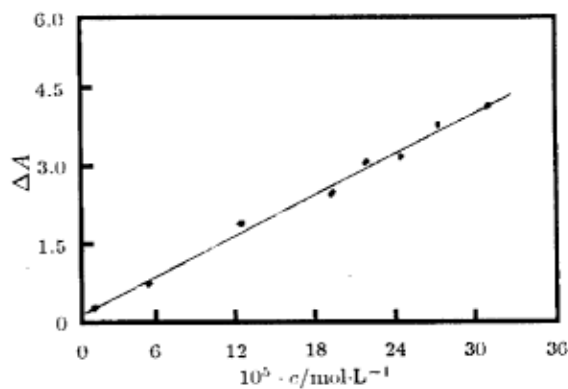
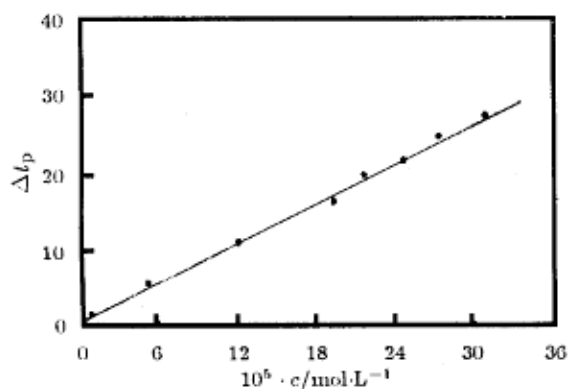


图 2 Δt_p , ΔA 与 [Vit B₁] 的关系曲线

Fig.2 Curve of $\Delta t_p \sim c_{\text{vit B}_1}$ and $\Delta A \sim c_{\text{vit B}_1}$

$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]_0=0.900 0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0=0.078 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KBrO}_3]_0=0.040 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

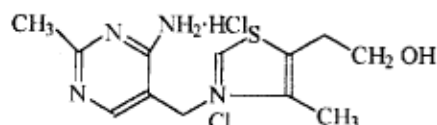
2.2.3 组份浓度的影响及测试条件的选择

振荡体系的组份浓度对 B-Z 振荡反应有显著的影响. 增大 KBrO_3 的浓度时, 体系振荡周期缩短, 诱导期加长. 增大 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 浓度时, 则诱导期缩短. 如体系中含有微量的 Vit B₁ 时, 就对 B-Z 反应的振荡曲线产生显著影响. 为了得到一个 Vit B₁ 加入后的稳定而较大的振幅及周期改变

值, 我们做了 KBrO_3 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 的浓度对周期及振幅的影响. 结果表明, 测定 Vit B₁ 的反应物最佳浓度条件为 $[\text{KBrO}_3]=0.0408 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.9000 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]=0.078 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此得到了 Vit B₁ 的浓度随 Δt_p 及 ΔA 变化的关系曲线 (图 2).

2.3 共存离子的干扰

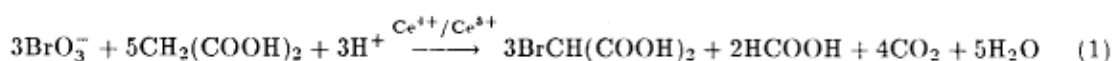
Vit B₁ 又称硫胺素, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OSCl}_2$, 结构式为



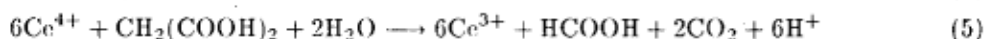
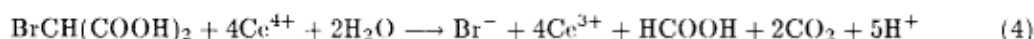
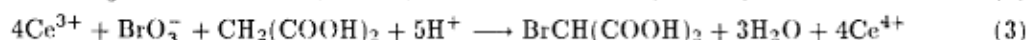
其辅酶形式是硫胺素焦磷酸, 是复合维生素的主要成份, 富含于米糠、谷类酵母中, 用于治疗多种疾病. 分析测试 Vit B₁ 方法有微生物法, 液相色谱法, 分光光度法, FIA 荧光法和速差动力学等方法^[1-3]. 本文所研究的不同浓度的 Vit B₁ 对 B-Z 振荡反应的周期、振幅均有较大的影响, 同时利用其线性关系和本身所具有的仪器设备简单, 操作方便, 以及可以忽略离子强度及一些共存离子干扰影响的优点, 无疑将会为 Vit B₁ 的定量分析测试另辟蹊径. 如在上述选定的各振荡组份浓度范围内, Vit B₁ 的加入量均为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 进行干扰试验. 结果表明, 8 倍量的 Mg^{2+} 、 Co^{2+} ; 3 倍量的 Ca^{2+} ; 3.2 倍量的 Zn^{2+} ; 8 倍量的 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 0.3 倍量的 SCN^- ; 2 倍量的 Vit B₂、Vit B₆ 均不干扰测定. Hg^{2+} 可与 Vit B₁ 生成无色络合物, 且与振荡体系中的 Br^- 生成 $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ 配离子; Ag^+ 与振荡体系中的 Br^- 生成 AgBr 沉淀, 故二者均干扰测定. 微量的 Cl^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 可使振荡反应受到抑制, 故也干扰测定.

2.4 Vit B₁ 对 B-Z 振荡反应机理的影响及其可能的机理

经典的 B-Z 振荡反应是丙二酸在铈离子催化作用下进行的, 其总包反应为

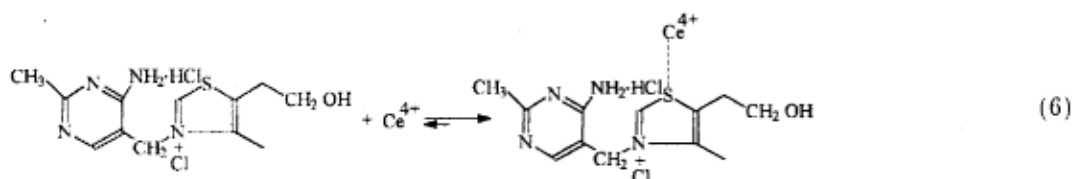


1972 年 Field 等人提出著名的 FKN 机理^[4], 虽然该机理多次被修正、更改与扩展, 但至今因其主要方面的正确性与合理性而被广泛接受. 按一般对这种反应机理的认识, 可以描述该振荡过程的主要反应为



这里每一个反应都可能包含若干个基元反应, 此机理的核心是由 BrO_2^* 实现的自催化及其相应的正反馈, 催化剂是 HBrO_2 , 同时 Br^- 浓度大小决定了某一特定时刻某基元反应速率, 使其成为整个反应的控制步骤. 反应 (2) 与反应 (3) 是平行竞争反应, 故对 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 及 BrO_3^- 来说, 当 Br^- 浓度较大时, 有利于反应 (2) 的进行而不利于反应 (3) 的进行, 结果 Br^- 浓度不断下降, 终使体系中反应 (3) 占优势, 而通过反应 (4) 使 Br^- 再生. 同时 Ce^{3+} 可通过反应 (4) 与反应 (5) 再生, 这样体系中反应 (2) 与反应 (3) 交替占优势, 导致了 $[\text{Br}^-]$ 或 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 之间出现周期性的振荡变化. 值得注意的是, Vit B₁ 是含硫试剂, 因而具有强烈的亲核作用, 当向体系中加入

Vit B₁ 时, 在一定浓度范围内, 振荡体系中的 Ce⁴⁺ 可能与 Vit B₁ 形成配合物^[5], 其过程可表示为



从而使振荡反应体系中 $\ln([Ce^{4+}]/[Ce^{3+}])$ 的比值变小, 导致了振荡反应 (4)、(5) 向右进行的速率减慢, 因而也导致了 Br⁻ 生成速率的减慢, 致使反应 (2) 受到抑制, 而反应 (3) 却占了优势. 因此, 反应 (6) 进行的结果导致了振幅的降低和振荡周期的缩短. 若向振荡反应体系中加入的 Vit B₁ 的浓度大于 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 则反应 (6) 向右进行的反应速度加快. 此时, 溶液的 Ce⁴⁺ 的浓度变小, 致使振荡反应很难继续进行, 最终整个振荡体系完全受到抑制.

参 考 文 献

- 1 Strochecker R, Henning H M. Vitamin Assay Tested Methods, Verlag Chemie, Weinheim, 1965
- 2 "Methods of Vitamin Assay", Association of Vitamin Chemists, New York: Interscience, 1966
- 3 Davidson I E, in English, W F, Editor, Porlarography of Biological Significance, London: Academic Press, 1979
- 4 Field R J, Körös E, Noyes R M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94:8649
- 5 Huang Houping(黄厚评), Cai Ruxiu(蔡汝秀). *Henliang Fenxi(痕量分析)*, 1992, 8(2): 40

The Effect of Concentration of Vitamin B₁ on the B-Z Oscillating Chemical Reaction and the Kinetics

Fan Shaohua An Congjun Zhuang Lin Gan Nanqin Lin Zhixin
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The effect of concentration of Vitamin B₁ on the B-Z oscillating reaction, the use of the analysis and the possible mechanism have been studied. Experiment indicated that Vit B₁ has an effect on the shape, amplitude and period of the B-Z oscillating wave. The best reaction condition and the reactant's concentrations are reported. The results showed linear relationship between the changes in the oscillation period and amplitude of the chemical system with the concentration of Vit B₁ in the range of $5.10 \times 10^{-6} \sim 2.78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the related coefficients are 0.995 and 0.993. The possible mechanism of this reaction has been studied in detail.

Keywords: Vitamin B₁, Oscillating chemical reaction, Mechanism

Received 1998-02-20, revised 1998-04-20. Correspondent: An Congjun.