

生物无机化学实验导论

生物无机化学实验导论

E. I. 奥西埃 D. R. 威廉斯 著

华东师范大学化学系
无机化学教研室翻译组

龚良初 校

华东师范大学出版社出版

(上海市中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 金坛印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.25 字数 120 千字

1983 年 5 月第一版 1983 年 5 月第一次印刷

印数: 1—5000 本

统一书号: 13135·010 定价: 0.50 元

Ei-Ichiro Ochiai and David R. Williams

Laboratory Introduction

to

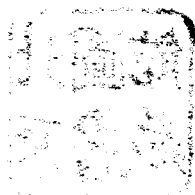
Bio-inorganic Chemistry

THE MACMILLAN PRESS LTD, 1979

内 容 简 介

生物无机化学是一门新兴的研究元素在生物体内作用的边缘学科。近年来，在一些大学中已陆续开设了这门课程，以适应这个领域迅速发展的需要。

本书是配合这方面教学而编写的实验教材，共收集了二十五个实验，内容包括痕量元素分析，无机生化，酶、蛋白质及其模型研究等等。在各个实验里，引进了目前研究中的许多先进技术并对有关的生物无机理论和实验原理也作了简明的介绍。本书既适用于综合性大学和高等师范院校化学系的专业实验教材，也是环境科学及生化、医、药专业人员有益的参考资料。



译 者 的 话

生物无机化学是一门研究元素在生物体内作用的边缘学科。近年来,为适应迅速发展的要求,在一些高等校中已开始设立这门课程;国外最近也已出版了四种教科书,为配合理论教学,加强基本技能的训练,1979年又出版了这本实验教材。

这本“生物无机化学实验导论”是目前有关领域公开发行的唯一较完整的实验课本。全书分三篇共八章,收集了二十五个实验。第一篇内容为:生物材料中的痕量元素分析;第二篇:与生物科学有关的无机化学;第三篇:酶、蛋白质及其模型研究。每篇中都对有关的生物无机化学理论作了叙述,同时,在每个实验前附有简要的提示。本书简明扼要,不仅实验内容丰富,也注意到在教学上应用的特殊性和系统性,可作为高等学校有关的课本和教学参考书,也可供从事有关研究或其他工作人员参考。

作者 E.-I. 奥西埃曾是加拿大不列颠哥伦比亚大学化学系实验室主任, D. R. 威廉斯先生也是国际上生物无机化学界知名的教授。

本书由华东师范大学化学系无机化学教研室部分教师根据英文第一版(1979年)翻译,其中译者为:彭仕齐(从序言到实验七)、乐美卿(从实验八到实验十)、钟山(从实验十一到实验十七)、金基红(从第三篇开头到实验二十一)和朱绮琴(从实验二十二到实验二十五)。全部译文由龚良初校核。在本书翻译和出版过程中,曾得到杨维达同志的大力支持并提出

宝贵意见,特此致以衷心的感谢。

由于译者水平有限,错误及不当之处,恐难避免,恳切希望本书的读者批评指正。

• 2 •

原 序

最近的二十年里，人们对元素在生物体内的作用的了解已大大增加。能够取得这样大的成就，是对许多学科，例如生物化学、无机反应机理、医学、药理学等进行大量艰苦研究的结果；这一领域的迅速发展，要求不断提供有关的研究人员，已反映出急需为大学生开设生物无机课程；这种趋势也反映在需要为医学专业学生及应用生物学工作者增加与此课程有关的各种内容。近年来已经出版了几种生物无机化学教科书，显然，为配合课堂讲授也迫切需要加强这方面的实验训练。本书是一本实验教材，它收集的实验能被用来加深对生物无机化学原理的理解。

如果有读者希望发现一些实验，例如让动物服用金属盐就能推断出反应机理的神奇过程，这样的读者一定会感到失望。因为本书中的许多实验，对无机化学或药理学来说是基本的东西，但现在被用来考虑生物材料及其存在的金属的情况。本书中的实验内容和生物无机原理之间的关系，在引言中已作了简单陈述。但是必须强调，要使这些实验与各专门的讲授课程密切配合，必须(也只能)得到课程指导者的帮助。

人体内约含有一百万种不同溶液(即各种不同活细胞内部所含的溶液)，因此我们人为地把实验分成：某种细胞的组成分析，体内发生的无机化学和细胞内酶活性部位的微观环境中存在的金属——金属蛋白化学。当然可能也有其他的分类方法，因为生物无机化学与自然科学的许多分支有关。

本书的实验内容来源于多方面,在定稿以前,都经过我们的亲自试验,因此也包括了我们自己的经验。无论如何,我们感谢提供这些实验来源的许多原始发现者,特别是 A.G. Splittgerber 教授(实验十八(a)和(b)),W.H.Sawyer 教授(实验十八(c)),Y.Koga 博士(实验六(a)),J.T.Roos 博士(实验三——七),P.M.May 先生(实验十一和二十五) D.E.Fenton 博士(实验十八)和 K.Oliver 小姐(实验二十一)。我们也向在不列颠哥伦比亚大学拟定某些实验时所给予技术帮助的 B.Cliftord 先生致以谢意。为了改进第二版,我们欢迎同行的意见。

“我们从他人的花丛中采集一束,
而连结它们的线却是我们自己的。”

E.-I.O.

D.R.W.

1979

目 录

原序

第一篇 生物材料中痕量元素的分析

- 第一章 导论：生物无机化学的实验训练……………(1)
- 第二章 生物材料的处理……………(6)
- 第三章 实验内容……………(9)
 - 实验一 测温滴定法测定生物体液中的氯离子……………(9)
 - 实验二 用铜(II)离子选择电极测定铜……………(14)
 - 实验三 叶子中锰、锌的原子吸收分析……………(19)
 - 实验四 果汁中钙和镁的测定……………(23)
 - 实验五 海水中的痕量元素……………(24)
 - 实验六 头发和血液中的痕量元素……………(26)
 - 实验七 饮水中锂的测定……………(28)
 - 实验八 水污染的评价……………(30)
 - 实验九 空气污染的研究……………(33)

第二篇 与生物学有关的无机化学

- 第四章 配位化学的基本原理……………(37)
- 第五章 仪器测量法……………(48)
- 第六章 实验内容……………(52)
 - 实验十 药用活性金属络合物的制备、特性和筛选……………(52)
 - 实验十一 pH 电位滴定法研究镍(II) — 甘氨酸的相互作用(57)
 - 实验十二 钙 — ATP 络合物生成常数的测定……………(68)

实验十三	金属离子通过细胞膜的途径	(76)
实验十四	$\text{Co}^{\text{III}}(\text{trien}) \text{x}_2$ 的立体化学及其与甘氨酸酯配位的反应	(80)
实验十五	与血红蛋白等有关的四方平面金属络合物中轴向配位体的影响	(85)
实验十六	焦磷酸盐与金属离子的相互作用	(92)
实验十七	金属离子—蛋白质的相互作用	(96)

第三篇 酶、蛋白质及其模型研究

第七章	导论	(99)
第八章	实验内容	(104)
实验十八	血红蛋白—氧合作用及其磁性和分光光度研究	(104)
实验十九	一种血红蛋白模拟物— $\text{Co}(\text{Salen})$ 的氧合作用	(114)
实验二十	$\text{Co}(\text{Salen})$ 和 $\text{Co}(\text{Salen})\text{—O}_2$ 体系的电子顺磁共振研究	(119)
实验二十一	维生素 B_{12} 及其模型化合物	(126)
实验二十二	过氧化氢酶和它的模型化合物	(141)
实验二十三	己糖激酶——金属离子对该酶的影响	(145)
实验二十四	金属离子对多核苷酸 (DNA) 的影响	(148)
实验二十五	活体内络合体系的计算机模拟	(152)

第一篇

生物材料中痕量元素的分析

第一章

导论：生物无机化学的实验训练

在大学的化学、生物化学及医科的许多课程中,生物无机化学的内容已产生了根深蒂固的影响。目前,四本主要的生物无机化学教科书已经出版。本书是为配合这些教学而编写的实验部分,目的是通过有关的实验训练,更好地掌握课堂中所讲授的理论。

根据所教生物无机化学课程的深度和广度,或许还根据学生的思想中对有关概念的模糊程度,为加深对有关概念的理解,所要求的实验内容是不同的。因此我们提供了可供选择的实验内容,以便适合于不同对象的要求。另外,也没有对许多实验的精度和范围加以限定,这样,不同的研究者可引伸出许多基本的实验。考虑到生物无机化学是一门边缘学科,在实际的教学中,对教材的剪裁是必不可少的。显然,有些实验对于无机化学工作者可能过于简单,而对现代生化工作者,则是组成大学实验训练必不可少的一部分;反之也是一样。

已经出版的几本讨论生物无机化学基本原理和实验手段的书,阐述了体液和体内各部位存在的金属离子的浓度依赖

于下列因素：存在的阴离子浓度，溶度积，pH 和其他加强因素。因此，对临床、医学、药学专业的学生，能准确地分析金属离子的浓度显然是很需要的。

痕量元素为什么与人体健康有这样密切的关系？一切生命体都由地球的无机环境演化而来。在人类进化的几百万年期间，逐步地确立了生命与水圈中的物质构成和污染程度的依赖关系。近来(就演化的时间概念而言)，人类对自然界的开发及工业技术的发展，有时超过了人类所能适应自己环境的速度，因而产生了环境污染问题。除非对人体必需的无机元素的作用进行广泛的研究，否则这些环境问题将始终是无法解决的。而这种研究只能从实验室中开始，因为理论和实验必须协调一致地向前发展。

实际上，我们的兴趣主要是二十六种元素和另外几种几乎同等重要的元素。这些元素可分为四种不同的类型：(一)必需元素；(二)有益元素；(三)污染元素；(四)有害元素(见图I·1)。在生命进化期间，生物体总是利用水圈中最易得到的元素，它们是必需元素和有益元素。污染元素(因人而异，但每人体内都含有 20—30 种这样的元素)和有害元素(特别是铅、镉、汞)只存在于比较近期的环境中，是人为地产生的。

随着这些元素的含量不同，将对健康造成不同的影响(见图 I·2)。对于不同的器官和不同的动物来说，对健康最适合的元素浓度一般都不相同。在体内某个部位，如果某种必需元素或有益元素明显缺少(图中的 A—B)，就会出现某种病态；最适合于健康的浓度是 B—C；从 C 至 D 表示元素过多或“超过需要量”。也就是说，体内存在的元素经常处于一种正的、负的或零的某种平衡中。对于污染或者有害元素，一般认

为对健康的最适量应该是零或接近零。

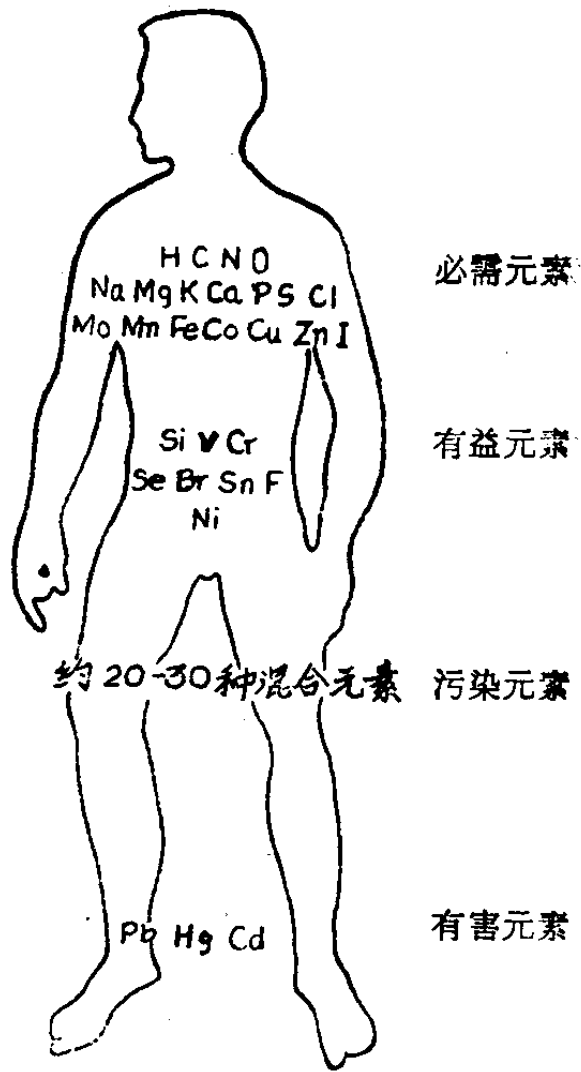


图 I.1 影响人体健康的元素

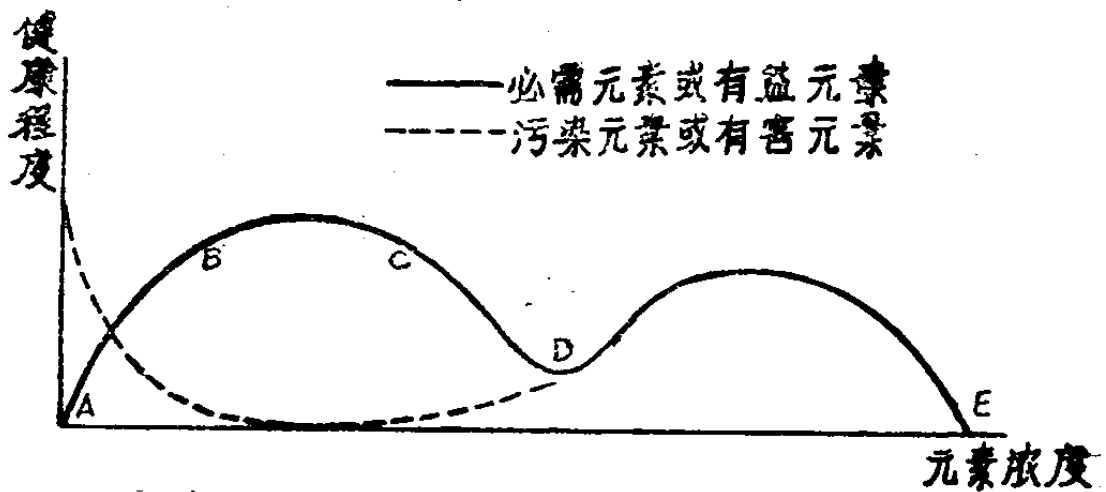


图 I.2 健康与元素浓度的关系曲线

图 I·2 中曲线的第二个峰(D—E),更难于用通常的概念来说明,它描述了当给予一种元素时(属于这四大类元素中的任何一种),将能促进体内某种防护性机能,从而影响肿瘤细胞的繁殖(如 Pt、Pd 的化合物),创伤的愈合(如 Zn 的化合物),或者肠溃疡(如 Bi 的化合物)等。第一个峰(最佳健康状况)是在人的一生中起作用的,而第二个峰(药物作用)只是一个短暂的时期(如几天)。图右面的 E 点是极限浓度,表明由于该元素过量而引起死亡。曲线所包含的其他意义请参阅有关教科书,它们是元素之间的相互依赖关系(如 Mg 与 Ca)和每天体内出现最佳浓度的周期性变化(体内化学物质的生理节律)。

在本书中,对那些在一般文献中比较容易看到的有关理论,我们没有再作详细叙述,因为重复的结果只会使篇幅大大增加。但是,我们仍恳切希望,在进行实验以前,必须强调对有关原理的了解。历史已告诉我们,一门学科的发展,只能在理论和实验的并肩前进中才可能得到保证。为此,在每个实验前,我们都附有一段前言,对有关的原理作简要的提示。

本书的许多实验,都是为学生们的练习而设计的,试图通过这些实验,促使学生思考生物无机的有关术语。这些实验并不研究活的生物分子,因为后者的实验可能需要做几周,这就是说,一个孤立的实验和人体内多相、多组分现象之间存在着很大的差别。我们希望,这门学科的错综复杂性能激励学生们去钻研而不是把他们吓倒。

进一步阅读(生物无机教科书)

- [1] D.R. Williams (1971). *The Metals of Life*, Van Nostrand, London

- [2] *An Introduction to Bio-inorganic Chemistry*, Ed. D.R. Williams, C.C.Thomas, Springfield, Illinois (1976)
- [3] E.-I. Ochiai (1977). *Bio-inorganic Chemistry, An Introduction*, Allyn and Bacon, Boston
- [4] A.M.Fiabane and D.R. Williams (1977). *The principles of Bio-inorganic Chemistry*, The Chemical society, London, Monographs for Teachers No. 31

第二章

生物材料的处理

目前，生物体系中元素浓度的测定已经采用了各种可能利用的分析技术，有些方法比较有用，有些方法较差。其中最普遍的两种主要技术是中子活化分析（可惜低年级的生物无机学生不能应用这一技术）和原子分光光度技术（发射光度计、荧光光度计、吸收光度计等）。元素在动、植物体内的分布反映出地球水圈中有关元素的情况。在对每种元素进行分析的过程中，都可能由于操作者手指、呼吸、头发、衣服等所带入的痕量元素而使样品污染，这一点是并非不可思议的。这种工作者及其材料之间的相互作用叫做“操作障碍”。因此临床和病理学上的实验研究要求有可靠的方法、熟练的技术和适当的仪器。

这类定量分析，样品常常相当少，有时对一些特殊的样品不能进行重复分析（特别是法学上的样品），因此进行样品分析以前，对空白样品或某些不重要的材料进行操作训练是必不可少的。在这些实验中，灵敏度和精密度并不是唯一的影响因素，常规分析应用的一切方法都应当足够“可靠”，使移液管、波长等读数，不同操作者等引起的最小误差不影响分析结果。不言而喻，在研究中有用的方法在常规分析中并不一定适用。

生物无机化学所采用的许多技术，仍然是无机或分析化学中的湿法操作——样品以较强的酸（直至王水）消化直到样

品全部溶解、全部燃烧或者滴定到终点。在生物无机化学实验中,对有关操作原理的理解,甚至显得更为重要。一些实验的原理、技术和方法的细节在很多标准无机实用参考书中都已经提供,但是,我们请你做一个无机分析实验,分析海水和血液等的同一元素,你就会明显地看到,大量其他元素的竞争会产生许多固有的困难。

在生物无机化学实验中,对所使用的一切材料、样品、仪器和试剂等净化操作,都必须严格注意,或者宁可一点也不处理。来自动物的材料可分成两部分:大部分是“湿”样,而皮肤、毛发和指甲等表面样品则被称为“干”样。湿组织一般都不是由分析者本人直接从生物体中取出,这种时候造成污染的危险性很大。主要的污染物来自与样品接触的各种物体——粘附在身体表面的各种化合物(灰尘、工业润滑油和化学品、化妆品等),解剖者的手套(滑石粉、消毒剂、橡皮手套中的填料),使用的仪器(金属的溶解或碎屑)和解剖台(灰尘、消毒剂、洗涤剂)。然后这些样品必须密封存放在聚乙烯的容器中,而不是保存在防腐剂中(甲醛等是极大的污染源)。

分析者拿到样品后,利用二氧化硅或塑料仪器(例如,不含待查元素的小刀)尽可能地为中心切出一块不被污染的组织。这时,不仅需要可以使用的可靠的分析方法,还必须预先进行空白操作试验和了解已知材料的有关数据。样品到达之后再行进行技术准备是太迟了。分析工作者必须受到训练,仪器必须用普通的易得的样品调试到正常。这些要求中的一部份可以通过“保证实验”来达到。

建议进一步阅读

- [1] G.S. Fell and H. Smith (1976). 'General Analy-

tical Methods', in *An Introduction to Bio-inorganic chemistry*, Ed. D. R. Williams, C. C. Thomas, Springfield, Illinois, 254—280

[2] T. A. Hyde and T. F. Draisey (1974). *Principles of Chemical pathology*, Butterworths, London

[3] A. I. Vogel (1966). *A Textbook of Quantitative inorganic Analysis*, Longmans, London, 3rd edn.