

稀土生物无机化学

Bioinorganic Chemistry of Rare Earth Elements

倪嘉缙 主编



科学出版社

稀土生物无机化学

倪嘉缙 主编

科学出版社

内 容 简 介

本书内容主要分为两部分。第一部分论述稀土在农业及药疗保健中的应用,从而说明研究稀土生物无机化学的必要性及其应用背景;第二部分包括稀土元素与体内配体的作用以及稀土对细胞膜、细胞及大鼠体内激素系统的影响。

各章除了对国外的稀土生物无机化学现状作简要介绍外,着重反映了我国学者在该领域中的最近研究成果,从分子水平及细胞水平阐述了稀土元素对动物体的作用及其机理。

本书可供从事稀土在农业、畜牧业及医药中应用的研究人员、稀土生物无机化学及稀土生物化学的教学和科研人员参考。

稀土生物无机化学

倪嘉缙 主编

责任编辑 吕世权

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

长春市科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

* * *

1995年6月第一版 开本:850×1168 1/32

1995年6月第一次印刷 印张:12

印数:001—1000 字数 290 000

ISBN 7-03-004885-7/O·821

定价: 18 元

序

稀土元素的生物效应是最近才为人注意的。尤其在农业增产方面，更显突出。但也使人对其是否有毒性担心。这一情况吸引人们去研究稀土为什么能使粮食作物增产、稀土究竟能否被植物根系吸收、用过稀土的粮食中稀土以什么形态存在、吃了这种粮食的动物受到什么影响等问题。生物学、农学、医学各方面专家数年来孜孜不倦于此。所得结果固然足以借鉴，但从分子水平予以解释，则仍有距离。在1986年在长春召开第二届全国生物无机化学讨论会时，大家都认为应该以生物无机化学的概念和方法，从分子机理方面进行研究。在以后近十年中，做出了许多成绩。虽然对这些问题的最终解决还需做更多的工作，但我们已经看出一些端倪，比如，稀土能与细胞膜上的磷脂作用、稀土在某些情况下可以进攻细胞膜及细胞骨架、稀土对某些激素有促进作用等等。它们给生物无机化学研究做了很多提示。我们若能循这些结果追溯其机理，定能有更大进步，在我们这个稀土不稀的国家里会出现对稀土生物效应认识的重要突破。

1993年全国范围内从事稀土生物无机化学的专家再度集会于长春，交流所得，在此基础上编写成专著。倪嘉缵教授命为序，书以此志。

中国科学院院士，北京医科大学教授 王 夔

1994年盛暑

前 言

我国是稀土大国，稀土的储量及产量均占世界首位。过去认为稀土很稀，不可能进入环境及动植物。但随着对稀土的分析技术不断提高，目前已出现像 ICP-MS 等极为灵敏，能检测到 ppb 级单一稀土的分析方法。现已证明，无论在大气、水、土壤及食物中均含有稀土。随着稀土应用的日益扩大，特别是我国稀土已大量应用于农业，使作物增产，并正在试验用于饲养业作为饲料中的微量添加剂。稀土将有可能越来越多地进入环境，进入食物链，因而研究稀土对许多生物功能的作用及其机理，从而阐明稀土是否为人体的必需元素，稀土进入体内后是有毒？还是有益？将是一个迫切需要解决的基础研究课题。我国科学工作者为了配合稀土在农业中的应用，对稀土的毒理学已进行了大量的卓有成效的工作，但从分子水平、细胞水平了解稀土对许多生物效应的研究才刚刚起步，国家对该项目一直非常重视。“七五”期间国家自然科学基金会在“稀土化学基础及应用研究”重大项目中设有“稀土生物无机化学”的子课题；“八五”期间国家攀登计划“稀土科学的基础研究”中继续设置了有关稀土生物无机及生物化学方面的子课题，同时自然科学基金会还资助了许多关于稀土在动植物中含量及作用的课题。

为了及时交流在上述领域中的成果及经验，1992 年 8 月在长春召开了“第一次全国稀土生物无机化学”讨论会，与会同志建议在这次会议的基础上，组织撰写一本《稀土生物无机化学》的专

著, 强调该书除了要总结文献工作外, 应该突出我国的研究成果, 能达到体现资料性、科学性、创新性及导引性的要求; 每一章均由在该领域中从事研究工作的专家负责撰写. 于是, 成立了由吴兆明、钟淑琳、牛春吉、倪嘉缙、杨斌盛、聂毓秀、石春山、杨频组成的编委会, 并由我们二人担任主编及副主编.

本书的编写分工为: 第一章倪嘉缙, 第二章吴兆明、郭伯生、邓汝温, 第三章钟淑琳、闵蔚宗, 第四章牛春吉、任吉民, 第五章和第九章杨频、杨斌盛, 第六章李新民、赵大庆、倪嘉缙, 第七章、第八章聂毓秀. 另外姚卡玲、吴集贵、邓汝温、马娴贤、曾正志撰写了“稀土在医药中的应用”, 史华红、杨燕生撰写了“镧系离子时间分辨荧光免疫分析技术”, 慈云祥撰写了“稀土用于核酸及核苷酸的荧光探针”, 孙洪业、王夔撰写了“稀土对膜及膜骨架蛋白的影响”, 孙景信撰写了“稀土元素在环境中的分布”, 钟广涛, 孙聘颜撰写了“稀土在人体和动物体内的分布”, 袁春波协助收集了关于稀土配合物稳定性的数据. 本书除第四章由杨频及第一章由牛春吉审阅外, 其余各章均由倪嘉缙审阅.

中国科学院长春应用化学研究所“稀土化学与物理开放实验室”及中国科学院长春分院为本书出版提供了全部经费, 《应用化学》编辑部部分同志承担了编辑及插图的绘制, 牛春吉同志承担了全书在编排过程中的校对等工作, 并承王夔院士为本书作序. 在此表示衷心的感谢.

我们期望本书对从事稀土生物无机化学及稀土生物化学的同志有所裨益, 但由于这方面的工作尚属初始阶段, 我们学识有限, 难免有漏误之处, 祈请读者予以指正.

倪嘉缙 杨 频

1994 年 10 月

目 录

第一章 稀土的性质及与钙比较	(1)
1.1 稀土与钙性质的比较	(2)
1.2 稀土离子的电子结构及其价态	(4)
1.3 稀土配合物的特点及其在血浆中的物种	(5)
1.4 稀土的光、磁性质及其放射性	(9)
第二章 稀土在农业及医药中的应用	(13)
2.1 稀土在农业中的应用及其作用机理	(13)
2.2 稀土在医药中的应用	(38)
2.3 结语	(55)
第三章 稀土元素在动、植物和环境中的分布	(59)
3.1 稀土元素在环境中的分布	(59)
3.2 稀土元素在植物体内的分布	(73)
3.3 稀土在人体和动物体内的分布	(96)
第四章 稀土与体内小分子配体的配合物	(115)
4.1 稀土与氨基酸的作用	(115)
4.2 稀土与肽的作用	(134)
4.3 稀土与其他生物小分子的作用	(144)
第五章 稀土与大分子配体的配合物	(172)
5.1 稀土离子与蛋白质的作用	(172)
5.2 稀土离子与酶的作用	(197)
5.3 稀土离子与核酸的作用	(213)
第六章 稀土对膜脂及膜蛋白的作用	(235)
6.1 磷脂的组成及作用	(235)
6.2 稀土与磷脂的作用	(237)

6.3	稀土与磷脂的键合位置·····	(239)
6.4	稀土与磷脂作用后对其构象的影响·····	(241)
6.5	稀土对磷脂膜流动性的影响·····	(248)
6.6	稀土对磷脂脂质体多形性的影响·····	(253)
6.7	稀土对人红细胞膜流动性的影响·····	(255)
6.8	稀土离子对人红细胞膜上($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)-ATP 酶活性的影响	(257)
6.9	稀土与肌质网($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)-ATP 酶的作用·····	(258)
6.10	稀土离子与细胞膜及细胞骨架蛋白的作用 ·····	(266)
第七章	稀土元素及其化合物的细胞生物效应 ·····	(285)
7.1	稀土元素在动物体内的分布·····	(268)
7.2	稀土的毒性·····	(290)
7.3	稀土的细胞毒性·····	(299)
7.4	稀土对细胞内酶活性的影响·····	(304)
7.5	LnCl_3 对体外培养细胞 DNA 与 RNA 合成及对体外培养人 二倍体细胞与肿瘤细胞的作用 ·····	(307)
7.6	低剂量稀土氯化物对体外培养细胞的长期作用·····	(311)
7.7	稀土的抑瘤作用·····	(314)
7.8	稀土对肝脏的影响·····	(315)
7.9	稀土元素进入小鼠肝脏细胞及人红细胞的途径·····	(316)
7.10	小结与展望 ·····	(320)
第八章	稀土对动物内分泌及免疫系统的影响 ·····	(324)
8.1	稀土对动物内分泌系统的影响·····	(324)
8.2	低剂量 SmCl_3 、 PrCl_3 对小鼠免疫功能的调节作用 ·····	(333)
8.3	小结及展望·····	(336)
第九章	稀土探针及其应用 ·····	(338)
9.1	稀土核磁共振探针·····	(339)
9.2	稀土荧光探针·····	(342)
9.3	其他稀土光谱探针·····	(360)
附录	·····	(369)

第一章 稀土的性质及与钙的比较

元素周期表中从原子序数 57 至 71 共 15 种元素总称为“镧系元素”(Lanthanide, 以 Ln 表示), 它们是镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu), 其中 61 号元素 Pm 是从反应堆裂变产物中得到的人工放射性元素, 直到 1972 年人们才在处理高品位铀矿时发现. 这 15 种元素均能在自然界中找到, 由于它们的性质很相似, 因此共同占据周期表中第ⅢB 族第六周期的同一位置. 但 Pm 在稀土矿中并不存在, 故通常所称的“镧系元素”是指除了 Pm 以外的 14 种元素. 周期表中第ⅢB 族的 39 号元素钇(Y), 由于它的性质与镧系元素类似, 半径介于 Ho^{3+} 与 Er^{3+} 之间, 经常与稀土矿共生, 因此通常将它与镧系放在一起; 第ⅢB 族的 21 号元素钪 Sc, 虽性质并不像钇那样与镧系元素相似, 但它与镧系元素具有相同的特征氧化态, 与 Y^{3+} 和 La^{3+} 具有相同的外层电子结构, 因此长期以来人们也将它与镧系元素放在一起上述 16 种元素总称为稀土元素(rare earth

elements, REE).

稀土元素又可分成轻稀土和重稀土两组：轻稀土包括镧、铈、镨、钕、钷、铽、钆、铕、重稀土包括在钆以后的 8 个元素及铈。

关于稀土元素的性质与结构已有许多专著论述，在此不再赘述，本章只是向不熟悉稀土的生物无机化学或生物化学的研究人员概要地介绍与之有关的基本知识。

1. 1 稀土与钙性质的比较

在生物体内，钙离子对于维持细胞正常功能、肌肉收缩、信息传递、神经冲动传导及骨骼的形成等起着十分重要的作用，而稀土离子因与钙离子性质及半径相似，进入体内后将有可能占据或取代钙的位置而影响一系列的生物功能。为此需对稀土离子与钙离子的异同点进行比较，见表 1. 1。

表 1. 1 Ln^{3+} 与 Ca^{2+} 性质的比较

性质	Ln^{3+}	Ca^{2+}
电子构型	$[\text{Xe}]4f^{1-14}$	$[\text{Ar}]$
离子半径, pm	86~122(CN=6~9)	100~118(CN=6~9)
键型	离子键	离子键
配位数(CN)	6~12(常见为 8 及 9)	6~12(常见为 6 及 7)
优先配位原子	$\text{O} > \text{N} > \text{S}$	$\text{O} > \text{N} > \text{S}$
水合数	8 或 9	6
水的交换速率, s^{-1}	$\sim 5 \times 10^7$	$\sim 5 \times 10^8$
扩散系数	La^{3+} 1.30	1.34
晶场稳定化能	很小(421 kJ/mol)	0
电荷	3	2
光电性质	特征	无

从上述数据可以看出， Ln^{3+} 与 Ca^{2+} 无论性质及结构均很相

似，其不同之处是 Ln^{3+} 的电荷高于 Ca^{2+} ，因而离子势大。对以离子键为主的化合物，则 Ln^{3+} 的结合稳定性要高于 Ca^{2+} ，因而有人将稀土离子称为“超级钙”，它不但可以占据钙的位置，还将取代包括结合的 Ca^{2+} ；另一不同之处是，稀土离子因具有 $4f$ 电子而能产生一系列的光、磁效应，成为研究生物化学中含钙蛋白等的探针。

在配合物中不同配位数的金属离子的半径有所变化，而不同配位数的钙离子在镧系系列中均能找到配位数相同、半径相似的离子，数据列于表 1.2。该结果指出，不同配位数的钙可选择配位数相同、半径相似的稀土进行对钙的取代，例如钙的配位数为 6，则相同配位数而离子半径最接近的稀土元素为 Ce^{3+} 及 Pr^{4+} 。表 1.3 列出了不同配位数其半径最接近 Ca^{2+} 的稀土离子。

表 1.2 不同配位数时 Ca^{2+} 及 Ln^{3+} 的离子半径(pm)^[1]

元素	配位数					
	6	7	8	9	10	12
Ca^{2+}	100	106	112	118	123	134
La^{3+}	103.2	110	116	121.6	127	136
Ce^{3+}	101	107	114.3	119.6	125	134
Pr^{3+}	99	—	112.6	117.9	—	—
Nd^{3+}	98.3	—	110.9	116.3	—	127
Pm^{3+}	97	—	109.3	114.4	—	—
Sm^{3+}	95.8	102	107.9	113.2	—	124
Eu^{3+}	94.7	101	106.6	112	—	—
Gd^{3+}	93.8	100	105.3	110.7	—	—
Tb^{3+}	92.3	98	104	109.5	—	—
Dy^{3+}	91.2	97	102.7	108.3	—	—
Ho^{3+}	90.1	—	101.5	107.2	112	—
Er^{3+}	89	94.5	100.4	106.2	—	—
Tm^{3+}	88	—	99.4	105.2	—	—
Yb^{3+}	86.8	92.5	98.5	104.2	—	—
Lu^{3+}	86.1	—	97.7	103.2	—	—

表 1.3 不同配位数半径最接近 Ca^{2+} 的稀土离子

钙的配位数	镧系元素的配位数			
	6	7	8	9
6	$\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$	Er^{3+}	$< \text{Ln}^{3+}$
7	$> \text{La}^{3+}$	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Er^{3+}
8	$> \text{La}^{3+}$	La^{3+}	Pr^{3+}	Eu^{3+}
9	$> \text{La}^{3+}$	$> \text{La}^{3+}$	$> \text{La}^{3+}$	Pr^{3+}

上述数据系晶体状态时的半径，在溶液状态因稀土配合物的几何构型及配位数具有一定的可变性，同时存在着水合过程，因此会有一定的差异。

1.2 稀土离子的电子结构及其价态

镧系元素的结构特征是外层及次外层均已充满($6s^2 5s^2 5p^6$)，而 $5d$ 壳层还空着或仅有一个电子，处于内层的 $4f$ 壳层逐一得到充填，当失去外层电子后形成稳定的三价状态，其三价离子则非常规律地从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 逐一填满 $4f$ 壳层，

	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
4f 电子	0	1	2	3	4	5	6	7
	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	
4f 电子	8	9	10	11	12	13	14	

根据 Hund 规则，当同一亚层电子处于全空，半充满，及全充满状态时为稳定状态。

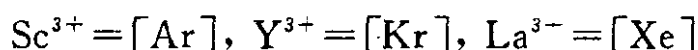
$$[\text{Xe}]4f^0 = \text{La}^{3+}$$

$$[\text{Xe}]4f^7 = \text{Gd}^{3+}$$

$$[\text{Xe}]4f^{14} = \text{Lu}^{3+}$$

因而处于它们右侧的元素因比稳定态多 1 或 2 个电子，容易失去

电子而形成高价状态, 如 Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} , 位于其左侧的元素因比稳定态少 1~2 个电子, 而容易还原成 2 价状态如 Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} , 故镧系元素的正常价态为 +3, 非正常价态即形成高价(四价)及低价(二价)状态. 稀土家族中的 Sc^{3+} 及 Y^{3+} 的电子结构为



其外层电子分别为 $3s^2 3p^6$, $4s^2 4p^6$, $5s^2 5p^6$, 半径有规律地增大, $\text{Sc}^{3+} = 68\text{pm}$, $\text{Y}^{3+} = 88\text{pm}$, $\text{La}^{3+} = 106.1\text{pm}$. 从上述稀土元素有规律电子排列可以作为验证结构与性能关系的理论模型, 如合成一系列相同结构, 相同配体从镧到镨的化合物, 再测定其光、磁等效应, 则可以了解当 $4f$ 电子逐一填充, 半径有规律地缩小时对性质的变化规律, 如要验证电子壳层逐渐增大对性质的影响, 可将 Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} 化合物作为研究对象.

1.3 稀土配合物的特点及其在血浆中的物种

稀土离子与钙相似属于硬酸类, 即为不易极化变形的离子, 因而与属于硬碱的配位原子有较强的配位能力, 与几种配位原子配位能力的次序为



因此, 稀土离子经常是与含氧配体形成配合物. 许多体内配体如氨基酸、多肽、蛋白质及各种羧酸均含有与 Ln^{3+} 特征配位的氧原子. 同时水对稀土离子也是很强的配体, 在水溶液中稀土经常是以水合离子形式而存在, 例如当 RECl_3 溶于水即形成 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, 当配体的络合能力比水强时能取代水分子而直接与稀土离子配位. 在这类配合物中水分子和阴离子到底哪个位于内

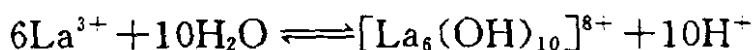
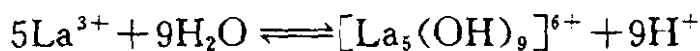
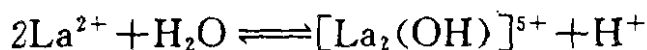
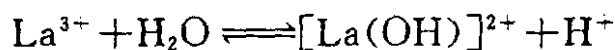
配位层, 取决于阴离子的络合能力及浓度等, 例如 $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, 其中 Gd^{3+} 与 6 个水分子及二个阴离子 Cl^- 配位, 形成带正电荷络阳离子, 而与第三个 Cl^- 则相距较远, 保持离子性. 稀土离子的水解反应可以看成水合离子中部分配位水分子电离生成氢氧根的配合物:



当溶液中有质子接受体存在时(如 OH^- , NH_3), 上述反应也可写为



其水解的倾向, 随离子半径的减小而增大, 开始沉淀的 pH 值由 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 减小即水解倾向增大. 例如 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 开始沉淀的 pH 值为 7.82, 而 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 则为 6.30, Y^{3+} 的水解 pH 值接近 Sm^{3+} , 而 Sc^{3+} 的水解倾向最强, 对 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 则在 $\text{pH}=4.9$ 时即开始沉淀. 稀土的水解反应比较复杂, 它与浓度、温度等因素有关, 除了形成多羟基的配合物外还可形成多核、二聚、多聚等配合物, 当 La^{3+} 浓度从 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$ 时除了形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 外, 可能产生下列一系列反应



四价稀土离子如 Ce^{4+} 更容易水解, 其水解过程亦较复杂.

稀土配合物的热力学稳定性紧密与稀土对动物的毒性及作用机理有关. 稀土离子很容易取代体内钙的位置而影响钙的功能, 但稳定的稀土配合物一般不容易对钙产生取代, 这类配位物能较快地通过肾脏经尿排出体外, 因而毒性较低, 例如 GdCl_3 的 LD_{50}

为 0.5mmol/kg，而 $\text{Na}_2[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]$ 的 LD_{50} 为 $\sim 20\text{mmol/kg}$ 。配合物进入体内后的毒性与自由金属离子、自由配体及配合物本身的毒性有关，如配合物本身的毒性很小，又具有高的热力学稳定性，则毒性较低，如 $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 的 $\log K_{\text{ML}}$ 达 22.5，因而用作核磁共振成像的造影剂具有较好的安全性。镧系配合物在溶液中除了应考虑其热力学稳定性外，还应研究动力学的稳定性，其动力学性质是比较活泼的(Labile)，即经常产生快交换反应。当稀土离子或化合物进入血液后，其毒性与作用机理与多种络合平衡有关，除了上述的热力学稳定性及动力学稳定性外，因血浆中含有大量磷酸根，碳酸根等对稀土将产生沉淀。以 Gd^{3+} 化合物为例，在血浆条件下其溶度积 K_{sp} 及自由离子浓度 $[\text{M}]$ 列于表 1.4^[2]

表 1.4 从 Gd^{3+} 化合物的溶度积计算血浆条件下自由离子浓度

化合物	$\log K_{\text{sp}}, 25^\circ\text{C}, \mu=0$	$[\text{M}], \text{mol/L}$
GdPO_4	-22.26	4×10^{-15}
$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$	-32.2	5×10^{-10}
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	-25.6	2×10^{-6}

对有可能形成难溶稀土盐的体系中沉淀溶解，络合平衡及自由金属离子的浓度等关系 Martell^[2] 曾引入了溶解度常数(solubilization constant) K_{sol} ：

$$\begin{aligned}
 K_{\text{sol}} &= [\text{ML}]/T_{\text{L}} \\
 \log K_{\text{sol}} &= \log K_{\text{ML}} + \log [\text{M}]_{\text{自由}} - \log (\alpha_{\text{L}}^{-1} + \alpha_{\text{Ca}}^{-1}) \\
 \alpha_{\text{L}} &= (1 + [\text{H}^+] \beta_1^{\text{H}} + [\text{H}^+]^2 \beta_2^{\text{H}} + \dots + [\text{H}^+]^n \beta_n^{\text{H}})^{-1} \\
 \alpha_{\text{Ca}} &= ([\text{Ca}] K_{\text{cal}})^{-1}
 \end{aligned}$$

式中 T_{L} 为配体的总浓度， α_{L} 及 α_{Ca} 为配体与质子及 Ca^{2+} 的竞争平衡，从而可以计算将 Gd^{3+} 在血浆条件下解离常数 K_{ML} 及 K_{sol} ，对

配体，如 DTPA 则

$$\log K_{ML}(Ca^{2+})=10.75$$

$$\log K_{ML}(Gd^{3+})=22.46$$

$$\log K_{sol}(Gd^{3+})=-5.4$$

稀土离子在体内的作用与其存在的物种有关. 血浆中存在着种类繁多的金属离子及配体, 血浆中主要配体的稀土配合物的稳定常数列于附录. 但当稀土进入体内后如何确切地测定其在血液中的物种及其浓度分布, 长期以来并未得到解决目前常用的方法是以各种配合物的热力学稳定常数为基础进行计算机模拟计算; Jackson^[3]为了阐明 Gd^{3+} 化合物在体内的物种分布, 曾利用 EC-CLES 程序模拟计算了稀土进入血液后与体内各种配体形成配合物的物种分布, 提出当 Gd^{3+} 的浓度小于 10^{-4} mol/L 时, 主要与

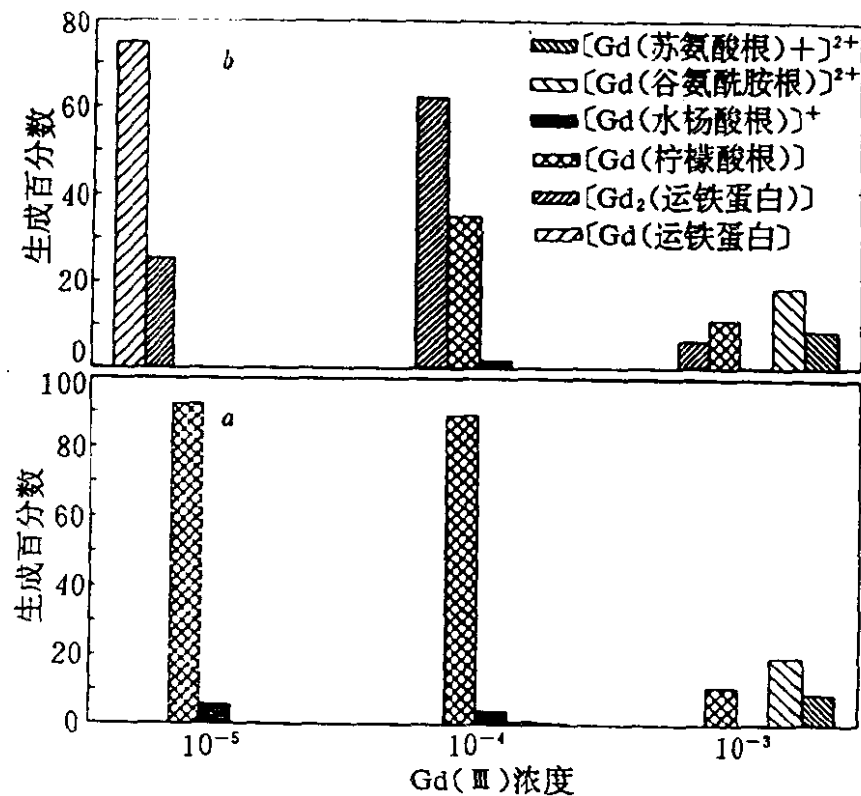


图 1.1 Gd^{3+} 配合物的物种在血浆中的分布
a. 无运铁蛋白; b. 有运铁蛋白

要与运铁蛋白结合，而当 Gd^{3+} 的浓度高于 10^{-4} mol/L 时，主要与柠檬酸、水杨酸结合，见图 1.1. 但计算的结果是否符合实际情况，目前尚缺乏可靠的方法进行验证，因检测血浆中各种微量的稀土配合物的物种分布，尚有待于高压毛细管电泳、电喷雾高灵敏度质谱等新的分析手段的发展，才有可能实现用实验方法进行物种的检测.

1.4 稀土的光、磁性质及其放射性

稀土离子的光、磁性质是稀土作为研究含钙等金属蛋白、金属酶、及 DNA、RNA 等结构探针的基础. 镧系离子发光的特点，首先是其光谱丰富，除了 La^{3+} 和 Lu^{3+} 外，其余镧系元素的 $4f$ 电子可在 7 个 $4f$ 轨道之间任意分布，从而产生各种光谱项和能级，对未充满 f 电子壳层的原子或离子可观察到的谱线多达三万条，因此，可以吸收或发射从紫外、可见到红外区的各种波长的电磁辐射；其次是因 Ln^{3+} 的 $4f$ 亚层外面还有 $5s^2 5p^6$ 电子的屏蔽，故周围环境(晶场或配位场)对它的影响小. 因此，镧系化合物的吸收光谱与自由离子光谱相似均呈现很锐的谱线，这些离子在不同波长的射线如 X 射线、阴极射线及紫外线等激发下，可以从基态跃迁到激发态，然后从激发态跃迁到较低的能级而发射不同波长的可见光. 这种现象称为荧光. 解析在不同环境中的荧光光谱可以为确定结构提供重要的参数. 稀土离子发光性质的另一特征是其激发态平均寿命长，因此，荧光寿命的测定亦可用以研究许多结构问题. 同样，由于稀土离子具有未成对 $4f$ 电子而产生特殊的磁学性质. 对 d 过渡元素因发生轨道矩的冻结，主要的贡献来源于自旋矩. 而镧系元素因 $4f$ 电子受晶体场或配位场的影响很小，它们的轨道的磁矩(L)和自旋磁矩均参与磁化，轻稀土的 $J =$