

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201905080

www.dxhx.pku.edu.cn

铊先生和她的故事

宋鹏飞¹, 赖勇杰¹, 蔡易旻¹, 王垣予¹, 杨东昂¹, 彭运良¹, 张瑛², 王燕燕², 辛国斌², 李荀^{1,*}

¹ 山东大学药学院, 教育部天然产物与化学生物学重点实验室, 济南 250012

² 北京市公安局, 公安部法庭毒物分析重点实验室, 北京 100192

摘要: 将铊元素拟人化为铊先生, 以他和陈教授对话的形式论述了铊的发现、分布、理化性质、生理活性、中毒机理以及在临床上的诊疗策略。通过这种集科技性、知识性、趣味性于一体的科普方式, 让读者充分认识并了解铊元素及其化合物, 不再谈“铊”色变。

关键词: 铊; 理化性质; 生理功能; 中毒机理; 诊疗策略

中图分类号: G64; O6

Story of Mr. Thallium with Her

SONG Pengfei¹, LAI Yongjie¹, CAI Yifei¹, WANG Hengyu¹, YANG Dongang¹, PENG Yunliang¹, ZHANG Ying², WANG Yanyan², XIN Guobin², LI Xun^{1,*}

¹ Key Laboratory of Chemical Biology (Ministry of Education), School of Pharmaceutical Sciences, Shandong University, Ji'nan 250012, P. R. China.

² Key Laboratory of Forensic Toxicology, Ministry of Public Security, Beijing 100192, P. R. China.

Abstract: Herein, thallium is personified into Mr. Thallium in order to vividly demonstrate its discovery history, distribution, physicochemical properties, physiological functions, toxic mechanism, clinical diagnosis and treatment, in the form of his conversation with Professor Chen. This manuscript provides a scientific, intellectual and interesting way to help readers understand thallium and its associated compounds so as to avoid the feeling of fear at the mention of “thallium”.

Key Words: Thallium; Physicochemical property; Physiological functions; Toxic mechanism; Diagnosis and treatment strategy

“铊说他很爱她, 铊说会守护她, 铊送她玫瑰花, 一切美得不像话……”。当萧亚轩的这首《他和她的故事》回荡在大街小巷时, 就连一直躲在暗处的铊先生也不禁被这美妙的歌声所打动, 一时分不清歌词里说的是那个他还是他自己(注: “铊”作金属元素讲的时候, 读作“他”而不是“坨”), 也跟着小声哼唱起来^[1]。

铊先生本是一位内心淳朴、心地善良、诚实耿直的人(铊是银白色质软、无弹性、抗拉强度低的贫金属, 外表与锡相似), 他于1861年被英国化学家威廉·克鲁克斯(William Crookes)爵士首次发现。彼时德国人本生和基尔霍夫基于不同元素形成的光谱和颜色不一样这个事实, 共同发明了一种用于

收稿: 2019-05-28; 录用: 2019-06-13; 网络发表: 2019-06-19

*通讯作者, Email: tjlx2004@sdu.edu.cn

基金资助: 教育部在线教育研究基金(2017YB144); 公安部法庭毒物分析重点实验室开放课题(2019FTDWF01); 山东大学齐鲁医学院教改项目(qlyxjy-201723); 山东大学药学院教改项目(sy20172402)

分析物质成分的新方法——火焰光谱技术。克鲁克斯在研究如何从硫酸厂的烟道灰中提取硒时，就利用了这项技术，结果还真发现了一条新的嫩绿色谱线，经反复分析他断定这是一种新的元素，并给他起了个很美的名字——thallium (Tl)，取自希腊文“thallos”，意为“绿色的嫩枝”，这就是最早的铊先生啦。然而苦于手头制备铊的原料太少，直到翌年克鲁克斯才制得了很少量的一点铊粉末。

然而令克鲁克斯没想到的是，在海峡彼岸的法国，物理学家克洛德·奥古斯特·拉米(Claude-Auguste Lamy)几乎是与他同时发现了铊。原来，拉米也想从硫酸厂焙烧产生的黄铁矿烟尘中提取硒，他也利用火焰光谱技术独立观察到了那条嫩绿色的谱线。此后不久，拉米还用电解法制得了6克纯金属铊。

两位素未谋面的科学家第一次碰面是1862年5月在英国举办的国际博览会上，克鲁克斯受邀参会并向世人首次展示了他制得的那一点铊粉末，当时他给的标注是“铊，一种新的金属元素”。巧的是，这届博览会上拉米也来了，还带来了那些银光闪闪的金属铊。那么问题来了，到底是谁最先发现了铊？要知道，发现新的化学元素，这可是科学家梦寐以求的最高荣耀啊！

克鲁克斯直到此刻才恍然大悟，拉米已抢先他一步获得了纯的金属铊，但他仍坚持自己才是铊的发现者，因为他首先发现了铊的那条绿色光谱，研究了铊元素的性质并对其进行命名。而拉米虽然承认自己晚于克鲁克斯看到铊的绿色谱线，但他坚称只有制得了纯金属才算真正的发现者，而由于克鲁克斯展出的并非真正的金属铊，因此他才是铊的发现者。两位科学家各执一词，争执不下，博览会评委会最后做出决定：授予克鲁克斯一枚金质奖章以表彰他首次发现并命名了铊；同时授予拉米另一块金质奖章，以表彰他成功提炼了第一块金属铊。

这个并未真正分出胜负的结果当然不能令两位科学家都满意。此后两人继续为谁首先发现的铊元素而争论不休，就连两国媒体也为了各自祖国的荣誉而加入了这场争论。直到1863年6月，由法拉第等人提名，克鲁克斯成功当选为英国皇家学会院士，其当选成就只简单列了一条：“铊的发现者”。随后法国巴黎科学院也做出决定：“克鲁克斯确定了铊的存在，拉米首先制得了金属铊”。至此克鲁克斯才不再和拉米争执，这场争执最终画上句号。

虽然克鲁克斯最终赢得了“铊的发现者”这场争议，但是拉米发现了铊的毒性倒是没有任何争议。克鲁克斯坚信铊无毒，而拉米曾用硫酸铊做试验，发现动物食用含硫酸铊的诱饵会死亡，吃了其尸体的其他动物也会死去，由此他认定铊有毒。随着人们对铊毒更深入的了解，铊最终被确认为世界上最毒的重金属元素，由此铊作为毒药的名声被逐渐传开。本性善良的铊先生为了不毒害众生，从此隐姓埋名，穿上了一层厚厚的蓝灰色氧化物外衣，低调地以同晶形杂质的方式与钾、铷等碱金属以及铁、铅、锌、砷、锑等金属的硫化物伴生，分散隐藏于地壳矿产资源中，逐渐被人们所淡忘，直到1994年11月的某一天……

这一天，清华大学化学系女生朱令出现了奇怪的中毒症状(肚子痛、掉头发)。直到她被确诊是铊中毒，铊先生才意识到他已经给这个花季高材生造成了不可逆转的终身后遗症……此时的铊先生一心只想为她做些补救，他赶紧披上外套，眼里噙着泪花，一路飞奔至医院，向权威专家陈振阳教授寻求帮助。

“教授！我犯下大错，我该怎么办？请您一定帮帮我！”铊先生气喘吁吁地冲进陈教授的办公室。

“怎么回事？慢慢说！请先告诉我你是谁？”陈教授习惯性地用左手推了推厚厚的眼镜框。

“抱歉教授，我是元素周期表中第6周期IIIA硼族最底部的元素‘铊’，我的原子序数为81。在自然界中我并不单独成矿(目前世界上唯一的独立铊矿在中国贵州省兴仁县，主要成分是红铊)。由于我的强亲硫性，通常我与多种金属的硫化物共生，于是人们常从这些金属硫矿冶炼的副产品中对我进行提取和回收。我的外层电子排布为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ ，因此我可形成+1和+3两种氧化态的化合物。但不同于大多数化合物是高价态稳定，我是+1价化合物最稳定，毒性也最大。同时我的熔点很低，只有304℃；硬度也不高，和铅很相似，这些特点使得人们发现我时曾一度认为我是一种

碱金属。”

铊先生顿了顿，继续说道：“我不喜欢碱，因而不易溶于碱溶液；也不太喜欢盐酸和稀硫酸，所以和他们在一起的时候我溶解得非常缓慢。但在硝酸中我就溶解得特别迅速，形成可溶于水的无色硝酸亚铊(TINO_3)，继续加入碘化钾时，会立即生成橙黄色碘化亚铊(TII)沉淀，这可用于鉴定硝酸亚铊。我尤其喜欢形成氧化物、硫化物、卤化物、硫酸铊盐等。别看我的这些铊盐小伙伴都有毒，它们的用处可大着呢！例如碘化铊填充的高压汞铊灯会发出绿色光源，可用于信号灯和特殊发光光源；而碘化铊与溴化铊的混合物可以制成光学晶体，所发出的红外光能完美地通过或者折射该晶体，用于制作各种高精密的光学校镜、透镜和特殊光学仪器零件^[2]。当混合物制成光纤后，对激光的透过性比石英光纤要好很多，非常适合于远距离通讯和无中断多路通讯。最有意思的是，也可以用于光学器件和激光设备中的氯化铊并不溶于水，这一点跟氯化银很相似。此外，我的好朋友氧化铊在 $-148\text{ }^\circ\text{C}$ 时会变成超导体，可用于高温超导体的制造，而我自己本身还是继铋和铟之后，于1988年被发现的第三种超高温导体^[3]。另外，因为我具有很好的熔融性，把我掺融入合金后，能提高合金的强度、改善合金硬度、增强耐腐蚀性，这极大地推动了高新材料的研制……”

“只不过……”铊先生低下头，压低了声音：“虽然我们造福人类的优点不少，但因为我和小伙伴们的毒性名声实在太大了，人们往往‘谈铊色变’，见到我们唯恐避之不及，反倒把我们的优点给忽略了。其实，我们铊家族还有医疗价值！”铊先生平复了一下心情，继续娓娓道来。

“20世纪30年代的时候，我和我的化合物小伙伴们就开始致力于药学事业，希望能做一味有价值的药，借助我们的医疗价值去帮助更多的人。那时我经常跟着医生去治疗头癣等疾病，只不过那个时候人类对我的秉性了解还不够，在我治病救人的时候，医生们通常很难把控好我的剂量，导致接受我治疗的病人中有近40%出现了脱发和神经损伤等中毒症状。这就是你们医生常说的‘医源性铊中毒’^[4,5]。后来我还被用作脱发剂以及农业上杀鼠、杀虫和防霉的重要药品，尤其是硫酸铊作为鼠药曾一度在世界各地广泛使用，但这种鼠药被误食后同样能毒死人。可我一直想不明白，我怎么会对人体产生这么大的毒性呢？甚至超过铅、汞和砷！那些犯罪分子又怎么会想到利用我去投毒？这真的困扰我很久了！”

“是这样的，铊先生”，陈教授耐心听完铊先生的自述后，停顿了一下：“由于铊中毒的机制复杂，目前尚未完全明确。但研究证实，与大多数重金属相似，你们通过结合蛋白质中的二硫键、巯基等使蛋白质变性，并且会形成连锁反应，从而破坏其正常生理功能，导致人体中毒甚至死亡。此外，由于你的一价离子半径与 K^+ 半径过于接近，且电荷相同，因此你进入人体后可以与 $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-ATP}$ 酶竞争性结合而抑制 K^+ 的生理作用进而产生毒性。还有研究表明，你可以扩散进入神经系统，引起脑部脂质过氧化，造成严重的神经毒性^[6]。由于你的铊盐伙伴无色、无味且易溶于水，用很小的剂量(约1g)就可以致死，不易被人察觉，而且铊中毒起病隐匿，症状与流感或支气管肺炎很像，这使得铊中毒很容易与别的疾病混淆而难以确诊甚至误诊，这些特征就给了不法分子以可乘之机，利用你去犯罪！”

陈教授轻轻叹了口气，继续说道：“你知道吗？其实你对环境的破坏力一点也不比你的毒性小！虽然你在自然界中含量极少，但你的诸多工业用途促使人们为了追逐经济利益而对铊矿进行了过度开采。在采矿和工业废水、废渣排放过程中，你会随着尾砂排放至空气、水体和土壤中，不仅造成严重的环境污染，还会通过生物富集和生物甲基化等作用经食物链进入人体，引发慢性铊中毒。不仅如此，你还会与人体内维生素B辅酶等作用而破坏 Ca^{2+} 在体内的平衡，成为人类健康的潜在杀手。更糟糕的是，由于你的环境循环和毒性富集时间可长达20-30年，因此你对环境和人体健康造成的潜在危害往往容易被人忽视！^[7]”

听到这些，铊先生不禁张大嘴，露出惊讶的表情。“好在人们已经开始注意到你的潜在危害，各个国家也都采取了相应措施，禁止在工业化生产中对你进行随意排放。事实上，平日里人们能接触到你的机会并不多。你通常是被放置于实验室内进行科学研究，由于你在空气中易被氧化，因此

人们将你封存于甘油(丙三醇)或石蜡油中,而多数投毒者也正是从实验室中获取的铊盐。”

“嗯嗯,我就是为这件事来找您的,教授。”铊羞愧地低下了头,一副做错事孩子的模样。“在您医院收治的那个中毒女孩,投毒者很可能就是从实验室拿到我,分次给她投的毒,现在大家都很焦急,想知道她还有希望治好吗?”听到这,陈教授的表情顿时严肃起来,长叹一口气,语气中充满了无奈和惋惜:“哎,太可惜了,希望很渺茫!从她被投毒到确诊,耽搁的时间太长了,已经错过了最佳抢救时间!她还这么年轻,大好前程可能就此毁于一旦呀!”

教授端起茶杯抿了口茶,继续说道:“在国外,虽然不法分子利用你来投毒害人的案例很多,但在国内,铊中毒的事还是首例。显然,投毒者非常了解你的秉性,作案过程中并未留下任何线索,这也让警方非常头疼。我们目前正竭力救治,但很难说往后会怎么样……”

铊猛地抬起头,整张脸因震惊而变得扭曲:“不!不!……请您告诉我不是真的……这不可能!我怎么会给她造成如此大的伤害!”铊先生尖叫起来,声音也跟着变得急促而尖锐。

“很抱歉,很多事情的真相就是这么残酷。”

教授眉头紧蹙,继续耐心给铊先生解释:“不可否认,你确实为人类做过很多贡献,但你自身有剧毒,不仅对生态系统破坏严重,一旦进入人体便无法控制自己,因此给人们带来的灾难可不比你的贡献少。”

铊没有争辩,只是把头埋得更低了,无尽的羞愧与悔恨让它无地自容,恨不能找个地缝钻进去。

陈教授望着满是愧疚的铊先生,安慰道:“希望这个事件能引起国家和社会的高度重视,对你采取更严格的管理,也希望在铊中毒的诊疗水平上不断提升。如果她被早一点诊断,使用金属络合剂类解毒药物,比如说普鲁士蓝、二巯基丙酸钠、硫代硫酸钠等,与你或你的伙伴们通过络合反应产生共价结合,可使你们快速经肾脏排出体外^[8]。再配以强力利尿剂和血液透析,还是有希望治愈的……而且随着科技的进步和社会的发展,我相信不久的将来,铊中毒的诊疗水平会得到更大的发展。”

陈教授的一番话让铊先生宽慰不少,但他心中的罪恶感并未减少。“这都是我的错……”铊小声地啜嚅着。

“你也不必太过自责,毕竟你天性如此,而真正恶毒的,是那些利用你的犯罪者啊!”

“她会活下去的,是吗?”铊先生的眼中闪着泪光,却饱含渴望和希冀。

陈教授没有忍心看他,而是转过身,望向窗外:“会的,一定会……”

朱令最终利用普鲁士蓝排出了铊毒而活下来,但她也因中毒太深而落下了终身残疾的后遗症……在这之后,随着铊先生逐步被人们所了解和认识,人们不再谈“铊”色变,而是尽其所能使铊先生的优势发挥出来!我国不仅加强了对实验室铊化合物的管理,而且针对铊的检测、分离富集、无害化祛除、早期中毒诊断和临床治疗方面得以飞速发展。而这,正是陈教授所希望的结果。

参 考 文 献

- [1] 蔡恬菲,朱一凡. 大学化学, **2018**, 33 (7), 40.
- [2] 王晶. 溴化铊晶体生长与电极材料研究(M). 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [3] Nakayama, S.; Sakamoto, M. *Thermochim. Acta* **2017**, 647, 81.
- [4] 黄林, 许露曦, 钟格梅. 应用预防医学, **2017**, 23 (2), 170.
- [5] 于嫒. 中国医药指南, **2018**, 16 (35), 286.
- [6] Almassri, I.; Sekkarie, M. *Avicenna. J. Med.* **2018**, 8 (3), 78.
- [7] 许世龙, 陈秋平, 石国宁. 微量元素与健康研究, **2015**, 32 (3), 67.
- [8] 沈伟, 邱泽武, 彭晓波. 药物不良反应杂志, **2010**, 12 (6), 419.