

谷胱甘肽和三氧化钨表面微观结构的 AFM 表征 *

韩贤武¹ 陈小安¹ 杨学恒² 胡澎江¹

1. 重庆大学机械传动国家重点实验室 重庆 400044
2. 重庆大学数理学院 重庆 400044

摘要 用 AFM 表征了络合种的谷胱甘肽与三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜的表面分子结构, 结果表明: 络合种的谷胱甘肽的分子为七连环状结构, 七连环上的两个离子或离子基团与两条长链相连, 一个离子或离子基团与一条短链相连; 这解释了谷胱甘肽与 Zn^{2+} , Fe^{3+} 等过渡金属离子络合并使其被螯离, 消除了其氧化性, 从而提高了谷胱甘肽的抗氧化性. 三氧化钨溶胶掺铂薄膜经 460 ℃ 热处理后晶化, 其元胞为正六面体, 内含一个 WO_6 八面体, 氧离子位居六个面心, 钨离子处于体心, 自然生长面为 (002) 面, 晶格常数为 $(0.75 \pm 0.05) \text{nm}$, 氧离子的间距为 $(0.55 \pm 0.05) \text{nm}$. 解释了谷胱甘肽与 Zn^{2+} , Fe^{3+} 等过渡金属离子络合并使其被螯离, 从而消除了其氧化性, 以及掺铂一定含量的铂后改善了三氧化钨溶胶的氢敏特性的机理.

关键词 材料科学基础学科, 原子力显微镜, 谷胱甘肽, 三氧化钨, 分子结构形态

分类号 O766

文章编号 1005-3093(2007)02-0205-04

Characterization of surface microstructure of glutathione and WO_3 by AFM

HAN Xianwu¹ CHEN Xiao'an^{1**} YANG Xueheng² HU Pengjiang¹

1. State Key Laboratory of Mechanical Transmission, Chongqing University, Chongqing 400044

2. College of Science, Chongqing University, Chongqing 400044

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.59775069.

Manuscript received June 28, 2006; in revised form January 15, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(023)60606304, E-mail:xachen@cqu.edu.cn

ABSTRACT The molecular morphosis of glutathione adulterated with zinc and WO_3 sol crystal film adulterated with platinum were investigated by AFM.IPC-208B. The results show that the molecular structure of glutathione adulterated with zinc is heptagonal annularity, on which two ions (or ion groups) and one ion (or ion group) are connected with two long-chains and one short-chain, respectively; WO_3 sol film adulterated with platinum has been cubic crystal after annealing at 460 ℃, its crystal cell includes a WO_6 octahedron in which six oxygen ions locate in the center of six planes of cube and one tungsten ion locates in the center of cube, its natural growth surface is (002) plane, and its lattice parameter is about $(0.75 \pm 0.05) \text{nm}$ and the distance between adjacent oxygen ions is about $(0.55 \pm 0.05) \text{nm}$. The complexation between glutathione and the transitional metal ions(such as Zn^{2+} and Fe^{3+}) and the chelation of these transitional metal ions were explained, which removes their oxidizability. The property sensitive to hydrogen of WO_3 sol film is greatly improved by adulteration of platinum.

KEY WORDS foundational discipline in materials science, AFM, glutathione, WO_3 , molecular morphosis

谷胱甘肽是人体中具有重要生理意义的抗氧化剂, 对生物体的代谢、大分子的合成、维持细胞的正常生长及细胞免疫等起着重要作用^[1,2]. 生物体内的

多种金属离子与谷胱甘肽的相互作用与其抗氧化能力密切相关, 在谷胱甘肽中加入金属离子 (如 Zn^{2+} , Fe^{3+} 等) 可以提高其抗氧化能力. 国内外用 AFM 对谷胱甘肽作了一些检测^[3], 但对其金属离子络合物的分子结构形态及其络合机理尚未作深入的研究. 三氧化钨薄膜是典型的电致变色材料, 具有良好的电致变色、光致变色和气致变色等性能, 近几年备受关注^[4,5]. 作为氢敏元件, 对其作了深入研究, 但是对

* 国家自然科学基金 59775069 资助项目.

2006 年 6 月 28 日收到初稿; 2007 年 1 月 15 日收到修改稿.

本文联系人: 陈小安, 教授

其与变色特性密切相关的微观结构尚未进行深入系统的研究. 谷胱甘肽与三氧化钨的分子尺度约为 0.5 nm, 目前国内外商用 AFM 的横向分辨率为 0.2 nm, 用其表征络合锌的谷胱甘肽和三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜表面分子结构的空形态, 难度较大.

重庆大学研制的高精度原子力显微镜 AFM.IPC-208B, 其横向分辨率为 0.1 nm, 纵向分辨率为 0.01 nm^[6,7]. 本文用 AFM.IPC-208B 观测络合锌的谷胱甘肽和三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜表面, 表征其微观结构.

1 实验方法

将络合锌的谷胱甘肽与蒸馏水按 1:100 的比例溶解, 取其溶液滴在表面非常平整的镀金片表面, 自然风干后进行测量. 镀金片为在载玻片表面上镀金膜.

采用钨粉过氧化聚钨酸法制备三氧化钨溶胶薄膜: 将纯度为 99.8% 的 5 g 黑色钨粉与浓度为 30% 的 20 ml 双氧水混合反应; 过滤掉未反应的钨粉和杂质, 向滤液中加入一定量的无水乙醇, 于 80 ℃ 下搅拌加热蒸发溶液至橙色透明状溶胶, 冷却溶液; 将制备好的溶胶滴于 K9 玻璃片上, 旋转匀胶机 (KW-4A 型台式匀胶机) 即可获得三氧化钨溶胶薄膜; 再用 WG2-9073BC-1 电热鼓风干燥箱在 100 ℃ 下烘干样品; 在全氩气环境和室温下, 用 JGP450 型高真空磁控溅射仪在三氧化钨溶胶薄膜上面溅射适量的铂, 溅射参数为: 压力 1.3 Pa, 靶距 7 cm, 溅射电流 0.12 A, 溅射电压 450 V, 溅射时间 1~2 s; 最后将三氧化钨溶胶薄膜样品在 460 ℃ 下热处理约 0.5 h.

镀金片表面的 AFM 观测, 偏压: 60 mV, 扫描范围: 10 nm×10 nm, 像素: 1000×1000. 络合锌的谷胱甘肽的 AFM 观测, 偏压: 60 mV, 扫描范围: 9 nm×9 nm, 像素: 800×800. 三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜的 AFM 观测, 偏压: 200 mV, 扫描范围: 9 nm×9 nm, 像素: 800×800. 利用 AFM.IPC-208B 在大气环境和室温条件下对两种样品的表面微观结构进行观测, 并用 XRD-600 型 X 射线衍射仪对三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜进行 XRD 谱分析. X 射线靶: Cu 靶, 步宽为 0.02°, 扫描速度 4°/min, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA.

2 结果与讨论

从图 1 中能够清楚地看到镀金片表面呈平行线状结构, 排列较为整齐, 且长程有序.

谷胱甘肽是由谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸形成的三肽化合物, 其分子式为: C₁₀H₁₇O₆N₃S. 在谷胱甘肽分子中具有配位原子很多, 其中 O、N、S 原子容易与锌离子产生络合作用. 文献 [8] 用 NMRT₁ 法给出

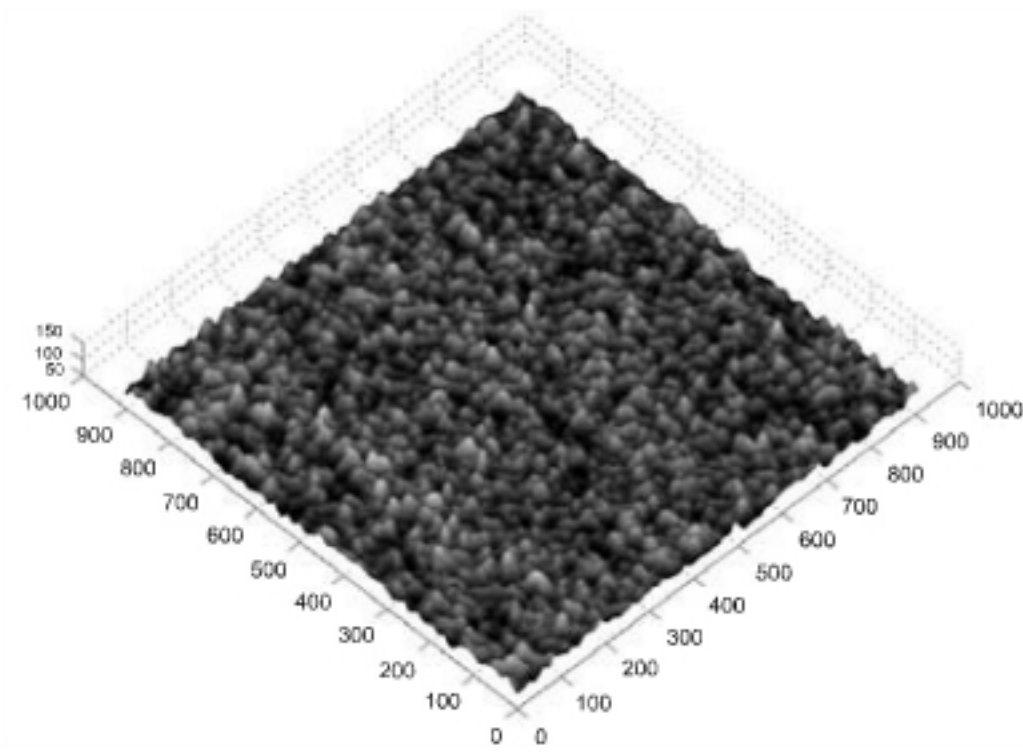


图 1 镀金片表面的 AFM 图像

Fig.1 AFM image of Au film

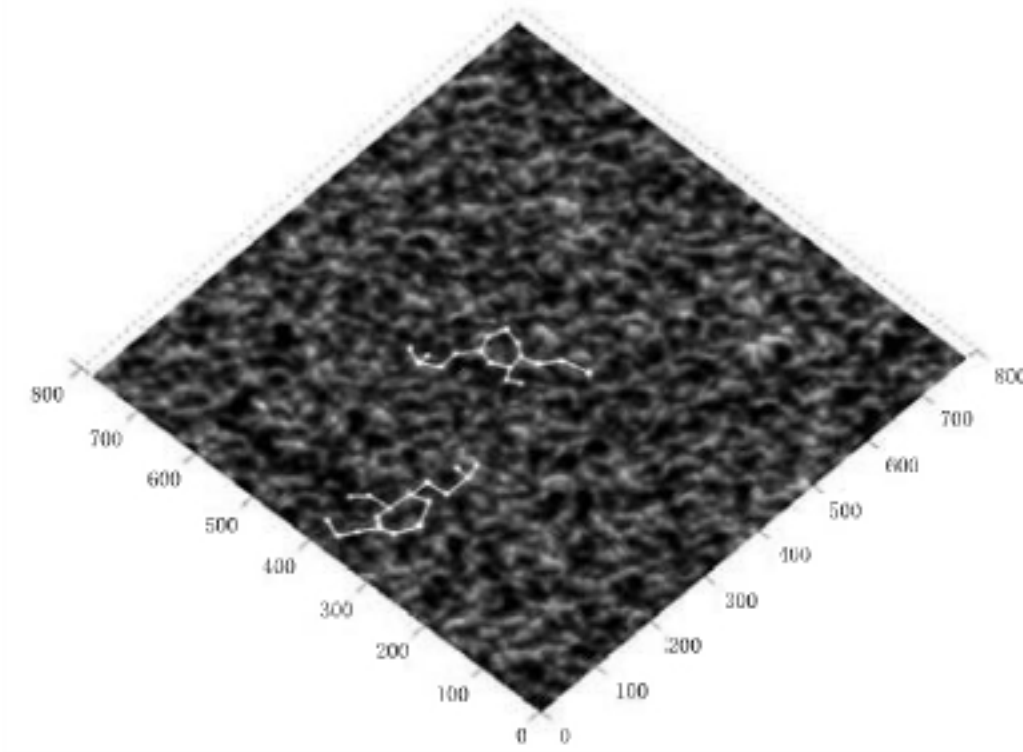


图 2 谷胱甘肽加锌络合物的 AFM 图像

Fig.2 AFM image of glutathione adulterated with zinc

的结果表明, 谷胱甘肽分子中与锌离子产生络合作用的配位原子是两个肽链上羰基中的氧离子, 其络合物结构呈七连环状结构. 络合锌的谷胱甘肽的 AFM 图像如图 2 所示. 可以看出, 络合锌的谷胱甘肽的七连环状结构, 七连环上的两个离子或离子基团与两条长链相连, 一个离子或离子基团与一条短链相连 (如图中白线标示出的单元, 小白点代表离子或离子基团), 这与前面分析得到的结论相一致. 图 1 中未观察到类似的七连环状结构, 表明图 2 正是络合锌的谷胱甘肽表面的微观结构.

由图 3 可见, 在 $2\theta=23.2^\circ$ 处有一个强度很大的尖峰, 说明制备的三氧化钨溶胶掺铂薄膜已经晶化, 具有良好的 c 轴取向, 其晶格常数可由 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 求得, 经计算和查表得晶格常数为: $a=0.731$ nm; $b=0.7524$ nm; $c=0.7685$ nm; $\alpha=88.85^\circ$; $\beta=90.91^\circ$; $\gamma=90.93^\circ$, 晶面取向为 (002) 面.

三氧化钨薄膜的结构一般认为是 ReO_3 结构, 在 ReO_3 结构中, 每个钨离子与六个氧离子紧密相邻, 每个氧离子与两个钨离子紧密相邻 [5], 即在三氧化钨晶体的元胞内包含一个 WO_6 八面体, 六个氧离子处在

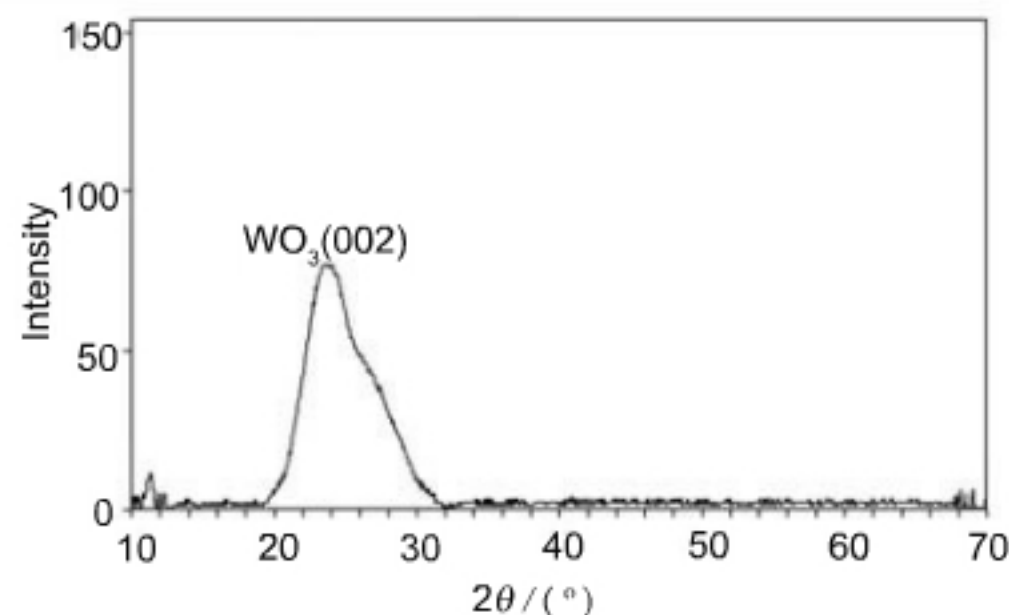


图 3 掺铂三氧化钨溶胶晶化薄膜表面的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectrum of WO_3 sol film adulterated with platinum

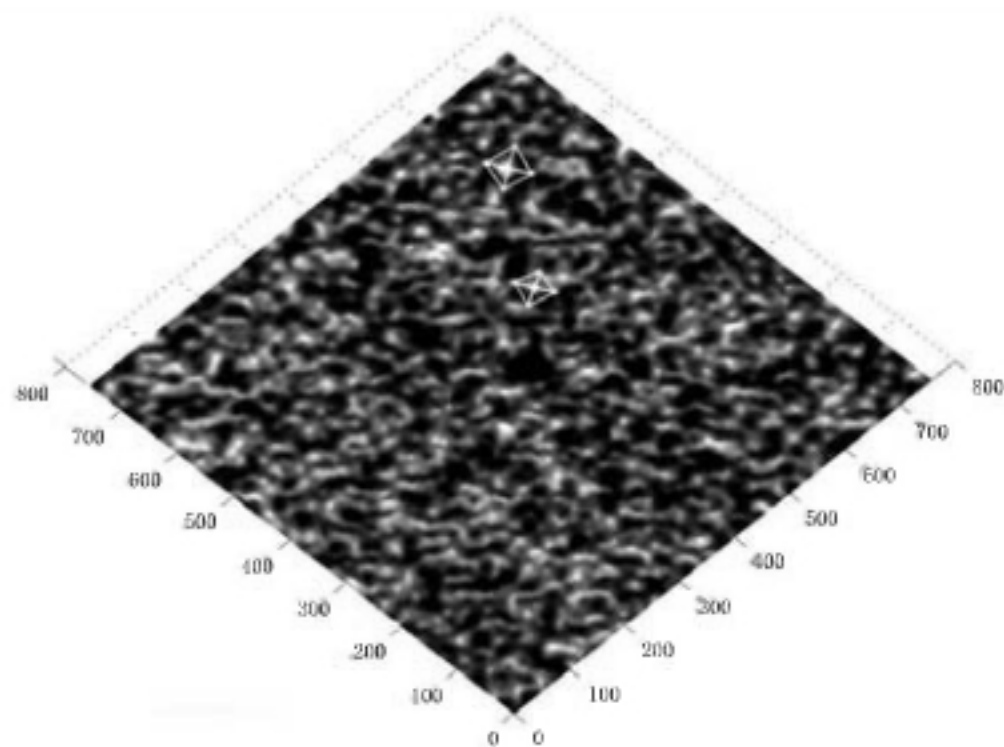


图 4 掺铂三氧化钨溶胶薄膜的 AFM 图像

Fig.4 AFM image of WO_3 sol film adulterated with platinum

立方体的六个面心, 钨离子位居体心。

从图 4 可清晰看到, 热处理后的三氧化钨溶胶掺铂薄膜已经晶化, 三氧化钨的结构由四面体变成了正四边形中间有一点, 也即已经形成立方结构。在自然生长面上, 元胞内有五个离子, 四个氧离子构成近似的正方形, 一个钨离子位于其中心 (如图中白线标示单元, 小白点代表氧离子和钨离子), 这正是三氧化钨立方晶体的元胞在 (002) 面所呈现的结构。由图 4 可测得三氧化钨 (002) 面氧离子间距为 $(0.55 \pm 0.05) \text{ nm}$, 晶格常数为 $a = (0.75 \pm 0.05) \text{ nm}$, $b = (0.75 \pm 0.05) \text{ nm}$, 这与 XRD 结果吻合。同时还可以看到, 三氧化钨溶胶掺铂薄膜表面具有丰富的微孔。

文献 [3] 用 AFM 测得了谷胱甘肽的颗粒的高约 10~13 nm, 半高直径约 20 nm, 文献 [9,10] 用 TEM 与 SEM 测量了三氧化钨纳米颗粒为球形或类球形, 粒度均匀, 平均粒径约 40 nm, 但是不能表征它们的分子结构。本文用 AFM-IPC-20B 表征了络合锌的谷胱甘肽和三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜表面的分子结构。结果表明: 络合锌的谷胱甘肽两个肽链上巯基中的氧离子与锌离子络合形成七连环状结构。从而可

以推断: 在络合过程中, 谷胱甘肽两个巯基中的氧离子各提供一个具有配对倾向的未成对电子与锌离子络合, 将锌离子螯离, 消除了其氧化性, 从而提高了谷胱甘肽的抗氧化能力。三氧化钨溶胶掺铂晶化薄膜为正六面体, 在其 (002) 面上, 元胞内呈现 5 个离子, 其中四个氧离子位居正四边形的四个顶点, 钨离子处于正四边形的中心, 氧离子间距为 $(0.55 \pm 0.05) \text{ nm}$, 薄膜表面还具有丰富的微孔为离子的进出提供了便捷的通道。在三氧化钨溶胶薄膜表面掺铂作为催化剂, 可以提高其灵敏度、选择性、使用寿命和防止元件中毒 [11]。铂在三氧化钨溶胶薄膜表面提供了丰富的活动中心, 对反应气体择优吸附, 提供低激活能的反应途径, 从而对目标气体提高了反应速度。在常温下, 铂能加速分解氧和氢, 并使它们发生稳态反应, 从而提高了薄膜的灵敏度。

3 结 论

用 AFM-IPC-208B 观测到: 络合锌的谷胱甘肽两个肽链上巯基中的氧离子与锌离子络合, 其络合物呈七连环状结构, 七连环上的两个离子或离子基团与两条长链相连, 一个离子或离子基团与一条短链相连。 Zn^{2+} 离子与生物体内的生物大分子发生氧化作用, 使生物大分子发生病变。而谷胱甘肽与 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 等过渡金属离子络合, 使其被螯离, 消除了其氧化性; 三氧化钨溶胶掺铂薄膜经 460°C 热处理后晶化为正六面体, 自然生长面为 (002) 面, 在 (002) 面上, 元胞内呈现 5 个离子, 其中四个氧离子位居正四边形的四个顶点, 钨离子处于正四边形的中心, 氧离子间距为 $(0.55 \pm 0.05) \text{ nm}$ 。掺杂一定含量的铂后改善了三氧化钨溶胶的氢敏特性, 使其同时具有高灵敏度、常温化和快速响应性能。

衷心感谢重庆大学周小华教授和重庆科技学院唐一科教授在实验中所提供的帮助。

参 考 文 献

- 1 Nebert D. W., Vasiliou V., Analysis of the glutathione S-transferase (GST) gene family, *Hum Genomics*, **1**, 460(2004)
- 2 ZHANG Zhigang, YANG Pin, A Study of the interaction between titanocene glycine complex and DNA, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **18**, 1259(1997) (张志刚, 杨 频, 二茂铁二甘氨酸盐与 DNA 作用机理的研究, *高等学校化学学报*, **18**, 1259(1997))
- 3 RUAN Xiangyuan, PENG Ming, XU Jingwei, JIANG Zhicheng, CHEN Xiaoming, LI Yiheng, Studies on adsorbing and self-assembling properties of glutathione at mercury with atomic force microscope, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **33**, 1587(2005) (阮翔元, 彭 敏, 徐经纬, 蒋致成, 陈小明, 李益恒, 谷胱甘肽在汞表面吸附与自组装行为的原子力显微镜研究, *分析化学研究简报*, **33**, 1587(2005))

- 4 TANG Yike, XU Yan, XU Jing, WEI Lifan, Current status and developmental trend of preparation of WO_3 thin-film, Journal of Chongqing University of Science and Technology, **7**, 1(2005)
(唐一科, 徐艳, 许静, 韦立凡, 三氧化钨薄膜材料制备的现状
及研究趋势, 重庆科技学院学报, **7**, 1(2005))
- 5 FAN Zhixin, PAN Liangyu, HE Liangming, The theoretical calculation of optimum doping content in tungsten trioxide electrochromic films, Acta Optica Sinica, **22**, 1303(2002)
(范志新, 潘良玉, 何良明, 三氧化钨电致变色薄膜最佳掺杂含量的理论计算, 光学学报, **22**, 1303(2002))
- 6 YANG Xueheng, CHEN Hongbin, FEI Deguo, XIE Chao, JIN Ping, YANG Hui, Design and application of a high-resolution AFM, China Mechanical Engineering, **15**, 1909(2004)
(杨学恒, 陈红兵, 费德国, 谢超, 靳平, 杨慧, 一种高精度原子力显微镜的设计及应用, 中国机械工程, **15**, 1909(2004))
- 7 YANG Xueheng, ZHONG Hongjie, TANG Taiguo, BAI Haihui, LIU Anping, WANG Yinfeng, HAN Xainwu, SU Xiaoping, Study on space morphology of molecular structure by AFM, Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 575(2006)
- 8 HU Jiehan, QU Ming, HAN Xiuwen, XU Yongting, YANG Kaihai, The NMR studies on diamagnetic ions coordinated to some amino acids, Chinese Journal of Magnetic Resonance, **11**, 49(1994)
(胡洁汉, 屈明, 韩秀文, 许永廷, 杨开海, 抗磁离子与氨基酸络合的 NMR 研究, 波谱学杂志, **11**, 49(1994))
- 9 WEI Shaohong, NIU Xiaoyu, CHENG Zhansheng, NIU Xinshu, Gas-sensing properties of TiO_2 -doped WO_3 nanosized powder, Electronic Components & Materials, **23**, 12(2004)
(魏少红, 牛晓玉, 成战胜, 牛新书, 溶胶-凝胶法 WO_3 纳米粉体的气敏性能研究, 电子元件与材料, **23**, 12(2004))
- 10 LIU Shikai, YANG Haibin, WU Cunxi, LI Xiang, Study on preparation of tungsten trioxide nanoparticles by ultrasonic-chemical precipitation method, China Tungsten Industry, **21**, 23(2006)
(刘世凯, 杨海滨, 武存喜, 李享, 超声-化学沉淀法制备 WO_3 纳米颗粒研究, 中国钨业, **21**, 23(2006))
- 11 JIANG Miao, HOU Feng, XU Tingxian, XU Mingxia, Gas sensing properties of WO_3 thin films, Journal of the Chinese Ceramic Society, **32**, 1064(2004)
(姜淼, 侯峰, 徐廷先, 徐明霞, WO_3 薄膜材料的气敏性能, 硅酸盐学报, **32**, 1064(2004))