

文章编号:1006-9941(2020)02-0164-06

## 利用 ZIF-8@Ag 复合材料构筑 SERS 基底及其对痕量 TNT 的检测

刘毅<sup>1,2</sup>,余数温<sup>2</sup>,何璇<sup>2</sup>,黄石亮<sup>2</sup>,刘渝<sup>2</sup>,李显寅<sup>1</sup>,王敦举<sup>1</sup>

(1.西南科技大学国防科技学院,四川绵阳621010;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

**摘要:**采用表面增强拉曼散射(SERS)技术检测痕量梯恩梯(TNT),采用光还原法合成的 ZIF-8@Ag 复合材料作为 SERS 基底,利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线粉末衍射(XRD)对复合材料的结构和性能进行表征。结果表明,银纳米颗粒(AgNPs)均匀分布在 ZIF-8 表面;复合材料具有良好的 SERS 增强活性,对奈尔兰(NBA)的增强因子为  $8.84 \times 10^3$ ;利用自组装技术将探针 4-巯基苯酚(4-ATP)修饰在基底表面,探针 4-ATP 与 TNT 的分子间  $\pi$ - $\pi$  作用使其对 TNT 有选择性识别效果,检测 TNT 的浓度低至  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**关键词:**表面增强拉曼散射(SERS);梯恩梯(TNT);痕量检测;复合材料;传感技术

中图分类号:TJ55;O65

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019075

### 1 引言

梯恩梯(TNT)是一种典型的单质炸药,原料易得,爆炸性能良好,成本低廉,经常被用于爆炸恐怖事件<sup>[1]</sup>。面对日益严峻的公共安全威胁,爆炸物检测技术的需求日益迫切,发展痕量炸药的检测和识别手段变得尤为重要。由于传统的离子迁移质谱、气相色谱质谱联用等大型仪器存在前处理复杂,设备昂贵,操作流程繁琐,无法满足现场快速检测的要求。因此,发展一种灵敏度高,检测速度快,成本低廉,可现场实时分析的检测方法尤为迫切<sup>[1-4]</sup>。

表面增强拉曼散射(SERS)技术是一种新型的痕量分析技术,它可以将待测物信号放大  $10^4 \sim 10^{14}$  倍,可实现超痕量的单分子探测。且该技术具有样品无需预处理,检测速度快,可透过玻璃等透明器皿检测的特

点,被圣地亚国家实验室定位为未来重点突破和持续推进的先进技术<sup>[5-8]</sup>。SERS 的增强效应主要有物理增强和化学增强<sup>[9-10]</sup>。传统的 SERS 基底主要有金、银、铜等贵金属材料,然而,单一的贵金属材料已经不能满足 SERS 基底的设计要求<sup>[11]</sup>。复合材料由于其性能突出,近年来受到热捧。将复合材料用作 SERS 基底也是研究热点之一,如银纳米和聚(苯乙烯-丙乙烯)复合材料<sup>[12]</sup>,银纳米和氧化石墨烯复合材料<sup>[13]</sup>,银纳米和氧化锌复合材料<sup>[14]</sup>等。虽然这些复合材料可以使 SERS 性能更加稳定,但在有机小分子的检测,如炸药的痕量检测方面仍面临巨大挑战。

金属有机框架(MOFs)是一类由金属离子与有机配体链接形成的纳米功能材料,具有可调节的孔洞结构和良好的光学性质,在化学传感领域具有非常广阔的应用前景<sup>[15-19]</sup>,可作为 SERS 基底,已报道 MIL-101 作为 SERS 基底用于检测对苯二胺和甲胎蛋白<sup>[20]</sup>,UiO-66 和 MOF-199 作为 SERS 基底其增强效应能稳定存在 40 天以上<sup>[21]</sup>。但是,目前利用 MOFs 作为基底检测炸药的文献还未见报道。

由于小分子自身微弱的散射信号无法通过贵金属材料的局域等离子体共振效应得到增强,导致无法采集到拉曼光谱的指纹谱图,从而使小分子在直接探测中表现出很低的响应灵敏性,因此,传统的 SERS 传感技术对于分子量小于 200 D(相当于分子量  $1.25 \times 10^{26} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

收稿日期:2019-03-22;修回日期:2019-04-17

网络出版日期:2019-07-03

基金项目:国家自然科学基金(21502179)

作者简介:刘毅(1994-),男,硕士研究生,主要从事传感技术研究。e-mail:2475137781@qq.com

通信联系人:何璇(1987-),女,助理研究员,主要从事传感技术研究。e-mail:xuan.hellen@gmail.com, xuan.hellen@caep.cn

王敦举(1979-),男,讲师,主要从事含能材料研究。

e-mail:wangdunju@swust.edu.cn

引用本文:刘毅,余数温,何璇,等.利用 ZIF-8@Ag 复合材料构筑 SERS 基底及其对痕量 TNT 的检测[J].含能材料,2020,28(2):164-169.

LIU Yi, YU Shu-wen, HE Xuan, et al. Construction of SERS Substrates by ZIF-8@Ag Composites and Detection of Trace TNT[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(2):164-169.

的小分子无法识别探测。TNT 是一种典型的小分子炸药,很难直接吸附到基底表面,获得增强信号。ZIF-8 由锌离子和二甲基咪唑组成,具有高的比表面积(大于  $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),多孔( $3.4 \text{ \AA}$ )和稳定的空腔( $11.6 \text{ \AA}$ ),已经被用于气体吸附和分离<sup>[22]</sup>。为此,本研究以 ZIF-8 作为 SERS 基底的基础材料,用光还原技术在 ZIF-8 上原位生长银纳米颗粒(AgNPs),获得 ZIF-8@Ag 复合材料作为 SERS 基底,并采用自组装修饰将探针 4-巯基苯酚(4-ATP)修饰在复合材料表面用于 TNT 检测。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:ZIF-8,化学纯,先丰纳米科技有限公司;  $\text{AgNO}_3$ ,99.99%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;4-ATP,98%,东京化成工业株式会社;奈尔兰(NBA),78%,阿拉丁生化科技股份有限公司;TNT,三硝基苯酚(PA),三硝基苯(TNB),二硝基苯(DNB),化学纯,中国工程物理研究院化工材料研究所;去离子水,实验室自制。

仪器:WFH-2038 三用紫外分析仪,上海驰唐电子有限公司;UV3150 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;In Via 显微共聚焦拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司;Ultra 55 场发射扫描电子显微镜和 Libra 200FE 场发射透射电子显微镜,德国蔡司仪器公司;D8 X 射线粉末衍射,德国 Bruker 公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 ZIF-8@Ag 复合材料的制备

称取 20 mg 的 ZIF-8(白色粉末)于 10 mL 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中,避光浸渍 10h;用紫外光照射 10 h 后,制得黑灰色的 ZIF-8@Ag 复合材料;离心(时间:10 min,速度: $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )去掉上层清液,保留底部黑灰色的 ZIF-8@Ag 复合材料,重复离心操作两次;最后将 ZIF-8@Ag 复合材料分散在 2 mL 的去离子水中备用。

#### 2.2.2 ZIF-8@Ag 复合材料的 SERS 性能评估

将 ZIF-8@Ag 复合材料制备为薄膜后作为 SERS 基底;将 NBA 溶液滴在 ZIF-8@Ag 复合材料薄膜上,利用共聚焦显微拉曼进行 SERS 性能评估。测试条件:激光波长 532 nm,功率 0.1%,积分时间 15 s,光斑大小直径约为 2 mm。每个样品至少测试 5 次。

#### 2.2.3 TNT 检测

将 ZIF-8@Ag 复合材料基底浸泡在 4-ATP 溶液中 4 h,用乙醇冲洗去除未吸附在 ZIF-8@Ag 复合材料表面的 4-ATP,得到 4-ATP 自组装修饰的 ZIF-8@Ag 复合

材料。分别取  $3 \mu\text{L}$  不同浓度的 TNT 滴在 4-ATP 修饰的 ZIF-8@Ag 复合材料上,利用共聚焦显微拉曼进行检测。测试条件:激光波长 532 nm,功率 0.1%,积分时间 15 s。每个样品至少测试 5 次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ZIF-8@Ag 复合材料形貌表征

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)对 ZIF-8@Ag 复合材料的形貌与结构进行表征,结果见图 1。从图 1a 可知,ZIF-8 颗粒附着着很多小颗粒。TEM 图清晰的显示 ZIF-8 表面均匀的包裹着 AgNPs,AgNPs 的大小约为 7 nm(图 1b)。如

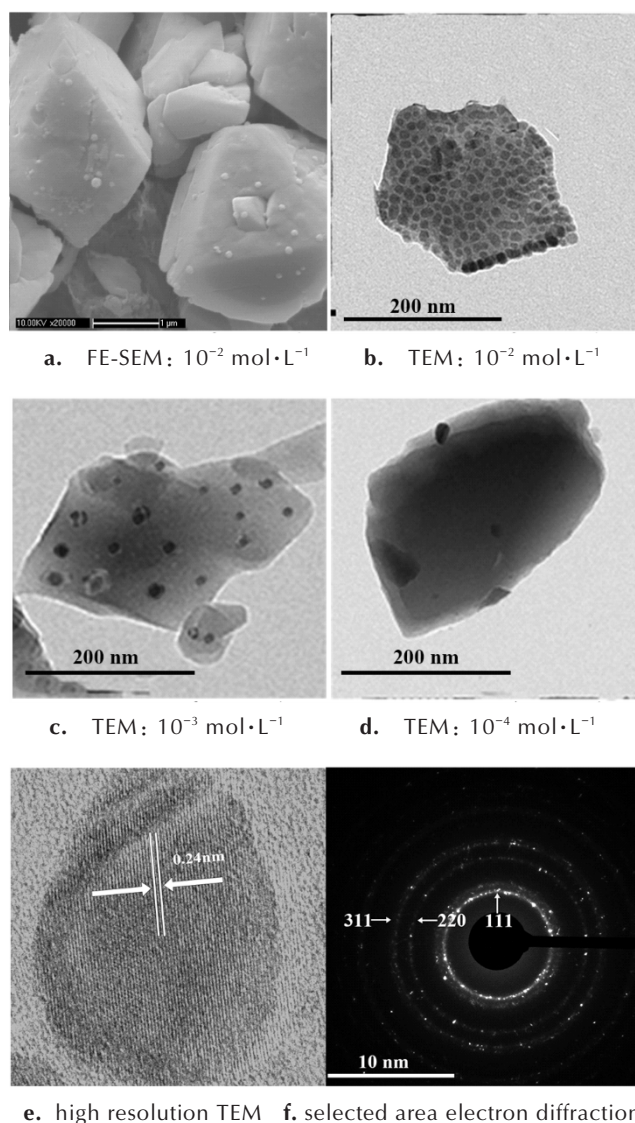


图 1 ZIF-8@Ag 复合材料的 FE-SEM 和 TEM 图

Fig.1 FE-SEM and TEM images of ZIF-8@Ag composites

图 1b~图 1d 所示,随着  $\text{AgNO}_3$  浓度的增加,AgNPs 分布密集程度也随之增加。为了证明 TEM 图谱上的颗粒为高纯银颗粒,本研究进一步开展了高分辨 TEM 和选区电子衍射表征,图 1e 得到纳米颗粒晶格间距为 0.24 nm,为 Ag 的 (1 1 1) 晶面<sup>[23]</sup>。选区电子衍射图能清晰显示复合材料上 AgNPs 的 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1) 三个晶面衍射圆环(图 1f),这表明 AgNPs 具有很好的纯度和结晶性。

ZIF-8 和 ZIF-8@Ag 复合材料 XRD 表征结果如图 2 所示。由图 2 可知,38°和 44°两个衍射峰归属于 Ag 的 (1 1 1) 晶面和 (2 0 0) 晶面(PDF 卡片号:87-0597),表明成功制备 ZIF-8@Ag 复合材料,且材料纯净,结晶性好。

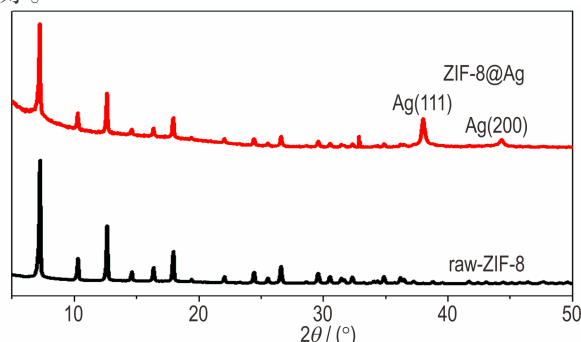


图 2 ZIF-8 和 ZIF-8@Ag 复合材料的 XRD 图

Fig.2 XRD of ZIF-8 and ZIF-8@Ag composites

### 3.2 ZIF-8@Ag 复合材料的 SERS 性能评估

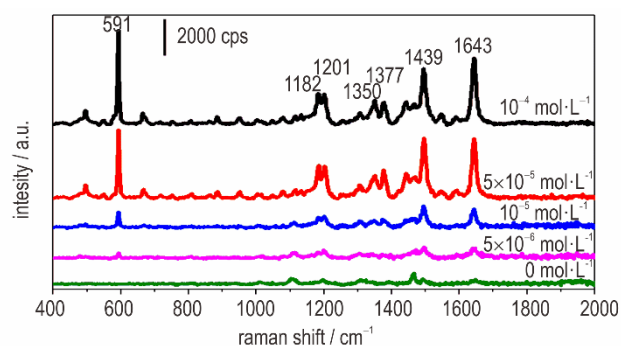
用  $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NBA 溶液吸附在 ZIF-8@Ag 复合材料上,其 SERS 性能如图 3a 所示。由图 3a 可知,即使浓度低至  $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,也能明显观察到 NBA 的三个特征峰( $591, 1377, 1643 \text{ cm}^{-1}$ )。此外,在相同测试条件下随机测试吸附有 NBA( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 ZIF-8@Ag 复合材料的 10 个 SERS 谱图,用于检验复合材料作为 SERS 基底时的信号均匀性,结果如图 3b 所示。由图 3b 可知, $591 \text{ cm}^{-1}$  处特征峰的强度相对标准偏差(RSD)为 6.24%,这可能是因为:(1)ZIF-8@Ag 复合材料上的 AgNPs 提供的电磁增强;(2)ZIF-8 具有裸露的锌离子,具有一定的电子补偿作用,ZIF-8 的半导体效应为基底提供化学增强,并保证了银纳米颗粒的稳定<sup>[24]</sup>。

为了计算 ZIF-8@Ag 复合材料的增强因子(EF),分别滴加  $1 \mu\text{L}$  的 NBA 在 ZIF-8@Ag 复合材料和硅片表面,其 SERS 谱图和拉曼谱图如图 4 所示。根据 SERS 的增强因子(EF)计算公式<sup>[25]</sup>:

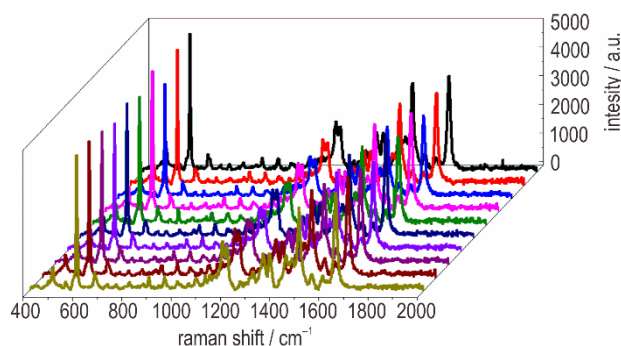
$$EF = \frac{I_{\text{SERS}} N_{\text{Ref}}}{I_{\text{Ref}} N_{\text{SERS}}} \quad (1)$$

式中, $I_{\text{SERS}}$ 是  $591 \text{ cm}^{-1}$  处  $10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NBA 在 ZIF-8@Ag

复合材料的强度, $I_{\text{Ref}}$ 是  $591 \text{ cm}^{-1}$  处  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NBA 在硅片上的强度, $N_{\text{SERS}}$ 是激光光斑照射在 ZIF-8@Ag 复合材料上所含 NBA 的分子数, $N_{\text{Ref}}$ 是激光光斑照射在硅片所含 NBA 的分子数。 $1 \mu\text{L}$  的 NBA 溶液在 ZIF-8@Ag 复合材料上扩散区域约为  $10 \text{ mm}^2$ , $1 \mu\text{L}$  的 NBA 溶液滴在硅片上形成直径大约为  $2 \text{ mm}$  的圆。计算得到 NBA 对 ZIF-8@Ag 复合材料的 EF 值为  $8.84 \times 10^3$ 。



a. SERS spectra of NBA



b. signal uniformity

图 3 NBA 吸附在 ZIF-8@Ag 复合材料的 SERS 谱图

Fig.3 SERS spectra of NBA on ZIF-8@Ag composites

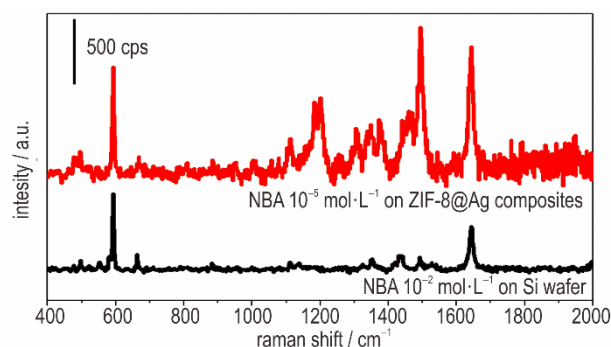


图 4 NBA 吸附在 ZIF-8@Ag 复合材料的 SERS 谱图和硅片的拉曼谱图

Fig.4 SERS spectra of NBA on ZIF-8@Ag composites and Raman spectra of NBA on silicon wafer

### 3.3 ZIF-8@Ag 复合材料对痕量爆炸物的检测应用

ZIF-8@Ag 复合材料的具有 SERS 增强效果,可以

作为 SERS 基底应用。由于 TNT 等系列同系物炸药的分子量小,无法直接吸附到基底表面。根据本课题组对痕量 TNT 的前期研究<sup>[25]</sup>,选取 4-ATP 作为探针分子。一方面,该分子可以通过 S-Ag 键,在银颗粒表面形成稳定的单分子层;另一方面,待测物 TNT 及其同系物(如 DNB, PA),由于硝基的强吸电子作用,硝基芳香环呈现缺电子性,是良好的电子受体。4-ATP 分子中的氨基是良好的电子给体,两者产生的分子间作用不仅可以使 TNT“拉”到基底表面,产生拉曼信号。也能使 TNT 的 SERS 信号增强,从而实现灵敏检测的效果。ZIF-8 和 4-ATP 的拉曼谱图与 ZIF-8@Ag 和 ZIF-8@Ag@4-ATP 的 SERS 谱图如图 5 所示,用 4-ATP 标记 ZIF-8@Ag 复合材料后,可以观察到 4-ATP 的 1070  $\text{cm}^{-1}$  和 1577  $\text{cm}^{-1}$  处的峰。在激光的作用下,4-ATP 发生偶氮反应变为 *p, p'*-二甲基偶氮苯(DMAB)在 1392  $\text{cm}^{-1}$  和 1439  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的拉曼峰,这说明 4-ATP 吸附在基底表面。

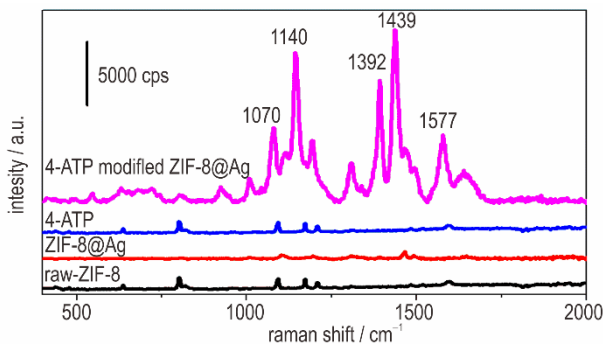


图 5 ZIF-8 和 4-ATP 的拉曼谱图与 ZIF-8@Ag 和 ZIF-8@Ag@4-ATP 的 SERS 谱图

Fig. 5 Raman spectra of ZIF-8 and 4-ATP, SERS spectra of ZIF-8@Ag and ZIF-8@Ag@4-ATP

如图 6 所示,将复合材料浸泡在  $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 4-ATP 溶液,4-ATP 的峰强度随着浓度增加而增加,  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度下也能明显观察到 4-ATP 的特征峰,选择浓度为  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 4-ATP 溶液作为 ZIF-8@Ag 复合材料功能化浓度。图 7a 是 4-ATP 功能化的 ZIF-8@Ag 复合材料检测不同浓度 TNT ( $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 SERS 谱图,随着 TNT 浓度的增加,4-ATP 的拉曼信号也随之增加。在 4-ATP 的 1392  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰的左肩出现一个小的弱峰(1378  $\text{cm}^{-1}$ ),是 TNT 的  $-\text{NO}_2$  的峰,检测 TNT 的浓度可以低至  $10^{-9} \text{ M}$ 。图 7b 是 1439  $\text{cm}^{-1}$  处强度和 TNT 浓度的线性拟合曲线,由图 7b 可知,4-ATP 的拉曼信号与 TNT 浓度有好的线性关系,  $R^2$  值为 0.9843,其线性公式  $Y=3.9064+0.2895\lg X$ 。

4-ATP 功能化 ZIF-8@Ag 复合材料对 TNT 具有良好的检测灵敏性。

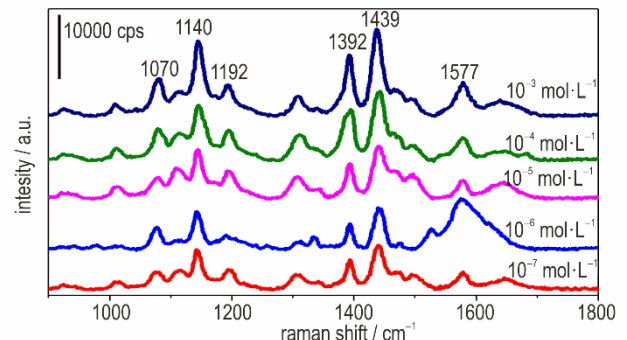
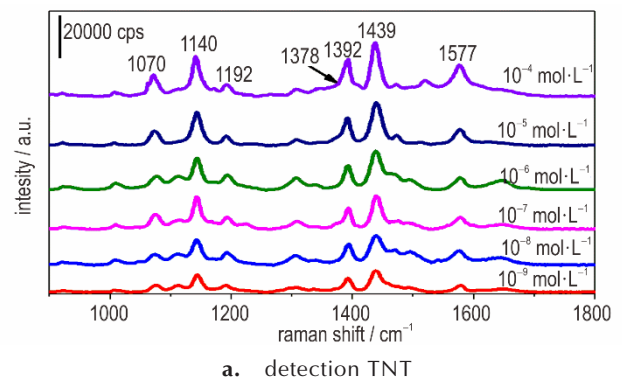
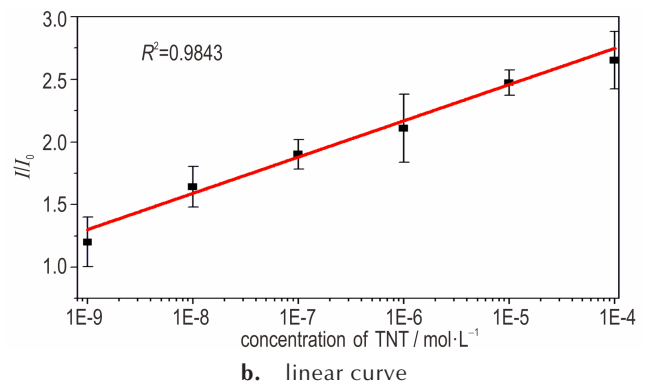


图 6 不同浓度 4-ATP 吸附在 ZIF-8@Ag 复合材料的 SERS 谱图

Fig. 6 SERS spectra of 4-ATP on ZIF-8@Ag composites



a. detection TNT



b. linear curve

图 7 4-ATP 功能化 ZIF-8@Ag 复合材料检测 TNT 的 SERS 谱图

Fig. 7 SERS spectra of detection TNT by 4-ATP functionalized ZIF-8@Ag composites

进一步探究 4-ATP 功能化的 ZIF-8@Ag 复合材料对 TNT 是否具有选择性,测试与 TNT 有相似结构的爆炸物 ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , TNB, DNB 和 PA) 如图 8a 所示。虽然 TNB, DNB 和 PA 也与探针 4-ATP 有作用,使 4-ATP 的信号增强,但增强的幅度低于 TNT。如图 8b 所示是在 1439  $\text{cm}^{-1}$  处加爆炸物信号强度比空白信号强度图, TNT 增强了 2.65 倍,但 TNB, DNB 和 PA 增强最高的也就增强了 1.71 倍。结果表明 4-ATP 功能化

的 ZIF-8@Ag 复合材料对 TNT 具有一定的选择性。

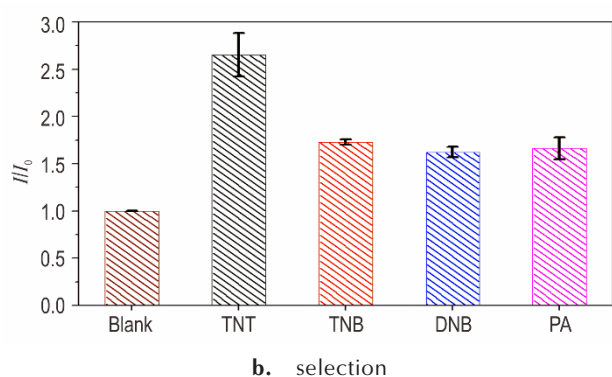
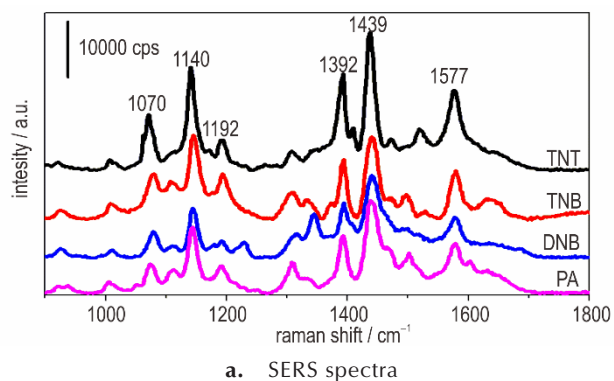


图8 ZIF-8@Ag 复合材料选择性检测 TNT

Fig.8 Selective detection of TNT in ZIF-8@Ag composites

### 3.4 ZIF-8@Ag 复合材料为 SERS 基底对 TNT 的检测机理

TNT 属于缺电子结构体系, 4-ATP 探针上具有丰富的电子结构, 两者能产生  $\pi$ - $\pi$  共轭相互作用。图 9 为 TNT, 4-ATP 和 TNT 与 4-ATP 混合溶液的紫外图, 由图 9 可知, 加入 TNT 后, TNT 加入 4-ATP 后溶液颜色从无色变为暗红色 (见图 9 插图), 并且在 529 nm 处出现了一个明显的吸收信号, 说明 TNT 与 4-ATP 形成 Meisenheimer 复合物。表明两者的分子间相互作用

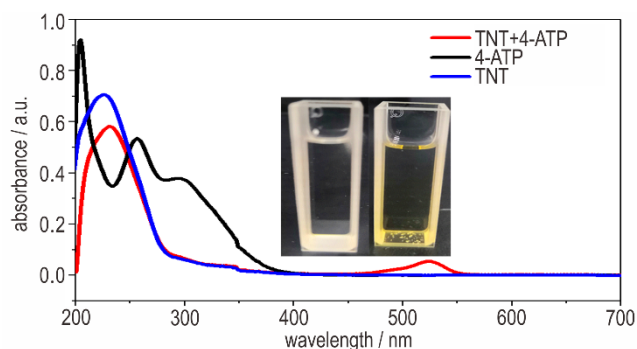


图9 TNT, 4-ATP 和 TNT 与 4-ATP 混合溶液的紫外图

Fig.9 UV-vis absorption spectra of TNT, 4-ATP, TNT and 4-ATP complex

可以提供化学增强, 当加入 TNT 后, 4-ATP 拉曼信号增强, 从而达到间接检测 TNT 的目的。

## 4 结论

(1) 通过 FE-SEM 和 TEM 表征表明光还原制备的复合材料, 通过光照条件的控制和硝酸银浓度的调控, AgNPs 均匀分布在 ZIF-8 表面, 形成均匀的 ZIF-8@Ag 复合材料;

(2) ZIF-8@Ag 复合材料对 NBA 的 SERS 增强因子为  $8.84 \times 10^3$ , 表明其具有一定的 SERS 活性, 可以作为 SERS 基底进行传感应用。

(3) 4-ATP 通过 S-Ag 键自组装均匀吸附在 AgNPs 表面, TNT 与 4-ATP 作用后能形成 Meisenheimer 复合物, 产生的分子间相互作用使 4-ATP 的拉曼信号增强, 达到间接检测 TNT 的目的。4-ATP 功能化 ZIF-8@Ag 复合材料能对 TNT 产生一定的选择性响应, 检测 TNT 的浓度可以低至  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在  $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的线性曲线公式是  $Y = 3.9064 + 0.2895 \lg X$ 。

### 参考文献:

- [1] 杜仕国, 闫军, 汪明球, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$ /碳纳米管复合颗粒的制备及光催化降解 TNT 废水 [J]. 含能材料, 2014, 22(6): 862-866.  
DU Shi-guo, YAN Jun, WANG Ming-qiu, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$ /CNT composite particles and application in the photocatalytic degradation of TNT wastewater [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 826-866.
- [2] 方玉凤, 程新路, 张朝阳, 等. 石墨烯基炸药传感器的研究进展 [J]. 含能材料, 2014, 22(1): 116-123.  
FANG Yu-feng, CHENG Xin-lu, ZHANG Chao-yang, et al. Review on graphene based explosive sensor [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 116-123.
- [3] Tian Xi-ke, Peng Hui, Li Yong, et al. Highly sensitive and selective paper sensor based on carbon quantum dots for visual detection of TNT residues in groundwater [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 1002-1009.
- [4] Aparna R S, Anjali Devi J S, Sachidanandan P, et al. Polyethylene imine capped copper nanoclusters- fluorescent and colorimetric onsite sensor for the trace level detection of TNT [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 254: 811-819.
- [5] Cardinal M F, Ende E V, Hackler R A, et al. Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 3886-3903.
- [6] LIU Guang-qiang, CAI Wei-ping, KONG Ling-ce, et al. Standing Ag nanoplate-built hollow microsphere arrays: controllable structural parameters and strong SERS performances [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 3177-3184.
- [7] JIA Li-chao, CAI Wei-ping. Micro/Nanostructured ordered porous films and their structurally induced control of the gas sensing performances [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(21): 3765-3773.

- [8] PAN Ru-hao, YANG Yang, WANG Yu-jin, et al. Nanocracking and metallization doubly defined large-scale 3D plasmonic sub-10 nm-gap arrays as extremely sensitive SERS substrates [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(7): 3171–3180.
- [9] HE Xuan, LIU Yu, XUE Xiang-gui, et al. Ultrasensitive detection of explosives via hydrophobic condensation effect on biomimetic SERS platforms [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(47): 12384–12392.
- [10] Reguera J, Langer J, Jiménez de Aberasturi D, et al. Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced raman scattering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 3866–3885.
- [11] JIANG Zhong-wei, GAO Peng-fei, YANG Lin, et al. Facile in situ synthesis of silver nanoparticles on the surface of metal-organic framework for ultrasensitive surface-enhanced raman scattering detection of dopamine [J]. *Analytical chemistry*, 2015, 87(24): 12177–12182.
- [12] LI Ju-mei, MA Wan-fu, WEI Chuan, et al. Detecting trace melamine in solution by SERS using Ag nanoparticle coated poly(styrene-co-acrylic acid) nanospheres as novel active substrates [J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14539–14544.
- [13] LIU Xiao-juan, CAO Lin-yuan, SONG Wei, et al. Functionalizing metal nanostructured film with graphene oxide for ultrasensitive detection of aromatic molecules by surface-enhanced raman spectroscopy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 2944–2952.
- [14] HE Xuan, WANG Hui, ZHANG Qi, et al. Exotic 3D hierarchical ZnO-Ag hybrids as recyclable surface-enhanced raman scattering substrates for multifold organic pollutant detection [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014(14): 2432–2439.
- [15] Panella B, Hirscher M, Pütter H, et al. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 520–524.
- [16] ZHANG Zhi-juan, ZHAO Yong-guang, GONG Qi-han, et al. MOFs for CO<sub>2</sub> capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(7): 653–661.
- [17] ZHOU Jing-min, LI Huan-huan, ZHANG Huan, et al. A bimetallic lanthanide metal-organic material as a self-calibrating color-gradient luminescent sensor [J]. *Advance Materials*, 2015, 27(44): 7072–7077.
- [18] Hwang Y K, Hong D, Chang J, et al. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120(22): 4212–4216.
- [19] Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging [J]. *Nature Materials*, 2009, 9: 172.
- [20] HU Yu-ling, LIAO Jia, WANG Dong-mei, et al. Fabrication of gold nanoparticle-embedded metal-organic framework for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering detection [J]. *Analytical chemistry*, 2014, 86(8): 3955–3963.
- [21] LEI Jian-ping, QIAN Ruo-can, LING Ping-hua, et al. Design and sensing applications of metal-organic framework composites [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 58: 71–78.
- [22] ZHENG Guang-chao, Sarah de Marchi, Vanesa López-Puente, et al. Encapsulation of single plasmonic nanoparticles within ZIF-8 and SERS analysis of the MOF flexibility [J]. *Small*, 2016, 12(29): 3935–3943.
- [23] HE Xuan, WANG Hui, LI Zhong-bo, et al. Ultrasensitive SERS detection of trinitrotoluene through capillarity-constructed reversible hot spots based on ZnO-Ag nanorod hybrids [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(18): 8619–8626.
- [24] ZHAO Xiao-yu, WEN Jia-hong, ZHANG Meng-ning, et al. Design of hybrid nanostructural arrays to manipulate SERS-active substrates by nanosphere lithography [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7710–7716.
- [25] HE Xuan, WANG Hui, LI Zhong-bo, et al. ZnO-Ag hybrids for ultrasensitive detection of trinitrotoluene by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(28): 14706–14712.

## Construction of SERS Substrates by ZIF-8@Ag Composites and Detection of Trace TNT

LIU Yi<sup>1,2</sup>, YU Shu-wen<sup>2</sup>, HE Xuan<sup>2</sup>, HUANG Shi-liang<sup>2</sup>, LIU Yu<sup>2</sup>, LI Xian-yin<sup>1</sup>, WANG Dun-ju<sup>1</sup>

(1. School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The detection of trace trinitrotoluene (TNT) explosives by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) was studied. A novel organic metal framework ZIF-8@Ag composites material prepared by *in situ* growth was used as SERS substrates. Meanwhile, the structure and properties of the composites were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD). Results show that the ZIF-8@Ag composites material has good SERS activity, and the enhancement factor is calculated as  $8.84 \times 10^3$ . The probe 4-ATP is self-assembled on the surface of AgNPs. And it could selectively recognize TNT by the interaction of probe 4-ATP and TNT molecules. The detection limit is as low as  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . In addition, the mechanism of the interaction between the probe 4-ATP and TNT was studied by ultraviolet spectroscopy, which found that TNT and 4-ATP formed Meisenheimer complex.

**Key words:** Surface Enhanced Raman Scattering (SERS); trinitrotoluene (TNT); trace detection; composites materials; sensing technology

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019075

(责编: 张 琪)