文章编号: 1007-4252(2025)06-0423-13 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0035 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0035

用于痕量污染物检测的气凝胶材料研究进展

何林恒[1,2], 刘星宇[1,2], 王 荣[1,2], 刘 伟[1,2,*], 崔 升[1,2,*]

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 材料化学工程全国重点实验室, 南京 211816; 2. 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 南京 211816)

摘要: 人类活动的持续扩张以及不可持续的生产模式导致大量污染物被释放到环境中, 对生态环境和人类健康构成严重威胁。为实现持续的环境监测和及时的污染控制, 迫切需要开发针对痕量污染物的超灵敏检测技术。在过去的几十年中, 荧光法、电化学法以及表面增强拉曼散射法被广泛应用于炸药、农药、重金属离子和抗生素等污染物的检测。检测灵敏度与传感材料密切相关, 因此材料开发在这些技术中起到关键作用。相较于低维传感材料, 三维气凝胶凭借其高比表面积、低密度、高孔隙率以及可调控的组成单元, 在痕量污染物检测领域受到广泛关注。综述了基于气凝胶材料的痕量检测技术, 介绍了典型的气凝胶材料, 并探讨了其在不同类型环境污染物检测中的应用。结合当前的研究现状, 对用于痕量污染物检测的气凝胶材料发展面临的挑战和前景进行了展望。

关键词: 痕量检测; 气凝胶; 传感; 环境污染

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A

Research progress of aerogels for trace pollutant detection

HE Linheng[1,2], LIU Xingyu[1,2], WANG Rong[1,2], LIU Wei[1,2,*], CUI Sheng[1,2,*]

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing 211816, China)

Abstract: The ongoing expansion of human activities and unsustainable production practices have led to the extensive release of pollutants into the environment, posing a substantial threat to both ecological systems and human health. To facilitate continuous environmental monitoring and enable timely pollution control, there is an urgent demand for the development of ultrasensitive detection technologies for trace pollutants. Over recent decades, fluorescence, electrochemical, and surface-enhanced Raman scattering techniques have been widely utilized for detecting pollutants such as explosives, pesticides, heavy metal

收稿日期: 2025-05-25; **修订日期:** 2025-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 52272300); 江苏省重点研发计划项目(No. BE2023811).

作者简介: 何林恒(2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为电化学传感用气凝胶材料(E-mail: leehe@njtech.edu.cn).

通信作者: 刘 伟(1996—), 男, 博士, 研究方向为痕量检测用气凝胶材料(E-mail: newwe@njtech.edu.cn);

崔 升(1980—), 男, 博士, 教授, 研究方向为气凝胶材料(E-mail: scui@njtech.edu.cn).

ions, and antibiotics. Among these methods, detection sensitivity is highly dependent on the sensing material, underscoring the critical importance of material development in advancing these technologies. In comparison to low-dimensional sensing materials, three-dimensional aerogels exhibit advantageous properties such as high specific surface area, low density, and high porosity. Additionally, their tunable constituent units have attracted considerable attention in the field of trace pollutant detection. This paper reviews detection technologies based on aerogel materials, highlighting several typical aerogel materials and discussing their applications in detecting various types of environmental pollutants. Considering the current state of research, the challenges and future prospects for the development of aerogel materials are discussed.

Key words: trace detection; aerogel; sensing; environmental pollution

0 引言

保护与改善环境是维护人类安全与可持续发展的前提。然而，随着军事、工业及农业等领域的快速发展，不可避免地会产生炸药[1-2]、农药[3-4]、抗生素[5-6]等污染物。这些污染物极易在生产和生活过程中被释放至自然界，严重破坏环境并威胁人类健康。炸药通常为含硝基的有毒有机化合物，其制造和使用过程中产生的废水对人类健康构成重大威胁[7]。例如，三硝基甲苯（TNT）是常见的军用炸药，也是全球未爆地雷的主要成分，具有剧毒，被归类为一类致癌物。此外，由于 TNT 的 3 个硝基具有电子吸收特性，其芳香环对微生物氧化攻击和环裂解表现出显著抗性，因而 TNT 可在环境中持久存在，污染了全球数万平方千米的土地。与此同时，随着农业耕作方式的变化和集约化农业的发展，过去几十年全球农药的使用量显著增加，导致了空气、土壤和水体中杀虫剂残留物的存在。值得注意的是，许多农药分子不易降解，在自然界中形成持久性污染[8]。因此，开发环境污染物检测技术对实时监测环境质量和保护人类健康具有重要意义[9-10]。

在环境中，这类污染物通常具有极低的浓度，往往接近或低于常规分析方法的检测限。现有技术已实现对太安、黑索今和 TNT 等炸药的识别与检测，其检测限分别低至 3.76×10^{-6} mol·L^{-1}、1.22×10^{-5} mol·L^{-1} 和 1.3×10^{-5} mol·L^{-1}，而基于光诱导原理的硝基炸药检测限可低至 5×10^{-9} mol·L^{-1}[1]。然而，这样的检测精度仍难以满足部分检测需求。此外，不同领域中“痕量”所对应的具体质量浓度存在差异。例如，重金属中铅的痕量范围为<1.0 μg·L^{-1}，汞的痕量范围为<0.1 μg·L^{-1}。微塑料的检测难度随样品质量浓度的降低而增加，目前最低检测限为 200 mg·L^{-1}[11]。

当前污染物检测方法主要包括荧光法、电化学法和表面增强拉曼散射（surface-enhanced Raman scattering, SERS）法。在这些方法中，检测灵敏度均依赖于传感材料的性能[12-14]。传感材料包括最初的零维纳米颗粒、一维碳纳米管和碳纤维以及被广泛研究的二维石墨烯。这些材料均表现出优异的传感性能，但也存在制备繁琐、均匀性不佳的缺点。例如，石墨烯片之间存在的分子间作用力导致难以实现均匀分散[15]。作为一种具有新型结构形式的传感材料，气凝胶凭借其极大的比表面积和高孔隙率，展现出显著优势。同时，气凝胶结构具有灵活性和可控性，纳米颗粒的尺寸和形态可以定制，这为其在吸附、催化和传感等领域的应用带来了广阔前景。

近年来，基于气凝胶材料的痕量污染物检测技术取得了显著进展。本文对近几年气凝胶材料在痕量农药[16]、炸药[17-18]、重金属离子[19]和抗生素[20-21]等污染物检测中的应用（图 1）展开综述。首先，简要介绍污染物检测技术及其机理；然后，结合本课题组近几年在痕量污染物检测领域的研究工作，详细论述气凝胶传感材料在污染物痕量检测中的应用；最后，讨论气凝胶材料在污染物痕量检测领域面临的挑战及未来的发展前景。

1 污染物痕量检测方法概述

如前所述，痕量检测技术主要包括荧光法、电化学法以及 SERS 法等。这些方法被广泛应用于农药、炸药、重金属离子、染料、抗生素等污染物的检测[22-23]。近年来，随着痕量检测技术研究的不断深入，基于气凝胶材料的检测方法逐渐显示出独

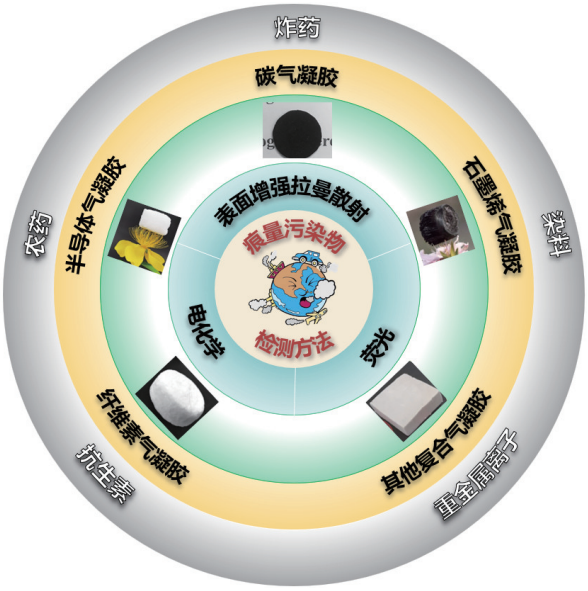

图 1　痕量检测方法与检测材料

Fig. 1　Methods of trace detection and detection materials

特优势。本节对这些方法进行详细介绍。

1.1　荧光法

荧光法基于荧光探针与目标污染物之间的特异性反应, 通过荧光信号的变化反映污染物的存在及其浓度, 从而实现快速、灵敏的检测[24]。该方法的关键检测指标包括高荧光量子效率、对目标分子的特异性识别能力、抗光漂白性以及快速扩散通道(以缩短响应时间)。Suhendra 等[25]开发了一种用于痕量炸药苦味酸检测的荧光共聚物, 利用聚合物的溶剂变色效应和聚集诱导发射特性, 在多种溶剂环境和温度条件下实现了对苦味酸的高效检测。针对痕量重金属离子检测, Bayrak 等[26]提出了一种功能化荧光孢粉素, 用于 Hg^{2+}的灵敏检测, 检出限达到 4.87×10^{-6} mol·L^{-1}。

然而, 荧光法在实际应用中仍存在测量结果稳定性与准确性不足的问题[27]。气凝胶中存在微孔、介孔和大孔组合的多级孔结构, 可通过表面修饰显著提高检测选择性与抗干扰能力, 其开放孔结构也有助于污染物的快速扩散, 从而显著缩短荧光预处理时间[28]。

1.2　电化学检测法

电化学检测法依托电极材料与污染物分子之间的电化学反应, 通过电流或电位等电化学参数的变化反映目标元素或污染物的信息[29]。电极传感材料的特性是决定电化学传感器性能的关键, 一般要求具备良好的导电性、化学稳定性以及丰富的活性位点以满足选择性要求。此外, 电极还需具备足够的比表面积、均匀的颗粒度以及适当的亲水/亲油性[30]。Shu 等[31]制备了 Co_3O_4-C/Fe-MOF 电化学传感器用于检测除草剂阿特拉津, 在超低浓度(0.6×10^{-13} mol·L^{-1})和超宽浓度范围(1.0×10^{-12}~5.0×10^{-3} mol·L^{-1})内均表现出优异的性能。

电化学传感器具有制造工艺简单、成本低廉及易于微型化的优势, 适用于痕量污染物检测领域[32]。然而, 与其他技术相比, 电化学技术在灵敏度和检测限方面存在一定局限, 虽可检测 1.0×10^{-9}~1.0×10^{-6} mol·L^{-1} 浓度范围内的重金属离子, 但对于浓度在 1.0×10^{-9} mol·L^{-1} 以下污染物的检测仍面临挑战[33]。金属基或石墨烯/MXene 基复合气凝胶材料凭借其超高比表面积和多孔结构, 在保持良好导电性的同时, 可显著提高检测灵敏度、降低检测限并缩短响应时间[34]。

1.3　表面增强拉曼散射光谱法

SERS 技术通过电磁和化学机制增强分子的拉曼信号, 具备快速、高灵敏度、原位无损和无标记检测的优势, 已被广泛应用于生化分析、食品安全[35]及环境监测领域。拉曼信号可通过电磁或化学机制在 SERS 基底材料上得到显著增强, 因此高密度“热点”(电磁场增强区域)、高化学稳定性(如抗氧化性)以及均匀基底的构建成为 SERS 研究的重点领域。近年来, 贵金属材料(如 Au 和 Ag)在 SERS 研究中得到了广泛应用。Zhao 等[36]将金纳米颗粒原位沉积在氢键有机框架纳米棒上, 实现了检测限为 10^{-10} mol·L^{-1} 的痕量环丙沙星 SERS 检测。

然而, 贵金属材料存在成本高、稳定性差等缺陷。非贵金属材料因种类繁多、易于获取且具有多方面可调性, 被视为理想的 SERS 材料。但非贵金属材料存在拉曼增强效果弱的缺点[37]。气凝胶材料中的热点分布密集, 有助于增强拉曼信号; 同时, 其有序的孔径结构和优良的机械稳定性有助于提高基底的均匀性与稳定性, 并显著降低基底材料的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。传统基底材料的 RSD 一般大于 20%, 而气凝胶基底材料的 RSD 小于 5%[38]。

2 痕量污染物检测用材料的分类

多种类型的传感材料均可实现痕量污染物的超灵敏检测，包括零维纳米材料（如 Au/Ag 纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒）、一维纳米材料（如金属氧化物纳米线）、二维纳米材料（如石墨烯）以及三维纳米材料，如图 2 和表 1 所示。

图 2 传感材料的分类

Fig. 2 Classification of Sensing Materials

表 1 不同种类纳米材料对比

Table 1 Comparison of different types of nanomaterials

纳米材料	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔隙率/%	吸附位点	传质阻力	使用重复性	参考文献
零维	50~300	＜30.0	表面	高	差	[39-40]
一维	100~500	30.0~70.0	轴向	中等	一般	[41-42]
二维	100~3 000	10.0~50.0	平面	较低	较好	[43-44]
三维	200~3 200	80.0~99.8	三维立体	极低	优异	[45-46]

2.1 低维纳米材料

低维纳米材料包括零维、一维和二维纳米材料。零维纳米颗粒指三维空间尺度均处于纳米级别的物质，如 Au/Ag 纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒等。通过调控纳米颗粒的尺寸及颗粒间隙，可实现超灵敏检测。一维纳米材料指在两个维度上尺寸在 0.1~100 nm 范围而第三个维度超过 100 nm 的材料，包括纳米线、纳米棒和纳米管。Zhu 等[37] 开发了一种金纳米线，成功用于三磷酸腺苷的超灵敏 SERS 检测。二维纳米材料指厚度在单原子层到几个原子层范围内的材料，包括纳米片和纳米板等。Kumar 等[47] 报道了一种基于高灵敏度三角形银纳米片的 SERS 基底设计方法。

然而，低维纳米材料的固有特性限制了其在污染物检测中的表现。例如，在实际应用中，低维纳米材料易发生团聚，导致其稳定性和可重复性受到限制。此外，低维纳米材料的吸附位点主要集中在 *x*-*y* 平面，这进一步削弱了检测灵敏度。

2.2 三维纳米材料

2.2.1 常规三维纳米材料

与低维纳米材料相比，三维纳米材料的制作条件更为苛刻。因具有独特的三维立体结构，三维纳米材料在实际应用中表现出更优异的稳定性。Yang 等[48] 通过电化学刻蚀和磁控溅射技术制备了负载银纳米颗粒的三维多孔硅 SERS 基底，对赭曲霉毒素 A 的检出限达到 0.001 $ng \cdot mL^{-1}$。此外，三维柱状/锥状纳米结构、泡沫镍、海绵、聚合物薄膜等也常被用作三维传感材料。然而，这类材料的比表面积较低，不利于污染物的富集，难以实现对低浓度分子的检测。金属有机框架（metal organic framework, MOF）材料作为三维材料，具有很高的比表面积和孔隙率，可在孔道内富集高浓度的目标分子，从而提升检测灵敏度。此外，MOF 材料具有

开放的金属节点与分子配位能力, 并可进行功能化修饰。但粉末状形态和极易氧化的特性限制了其实际应用。

将材料的固有特性与气凝胶的高比表面积和孔隙率相结合, 可改善现有材料的缺陷, 为三维传感材料的设计提供新的方向。

2.2.2　气凝胶材料

气凝胶材料是利用溶胶凝胶法并结合一定干燥手段制备而成的纳米级多孔固体材料[49]。与活性炭、硅胶、树脂等传统吸附材料相比, 气凝胶材料在痕量污染物检测中展现出显著优势。主要原因在于: 尽管活性炭具有较高的比表面积(通常为 500~1 500 $m^2 \cdot g^{-1}$), 但其孔径分布不可控, 且孔隙连通性较差; 而气凝胶不仅具备更高的比表面积(可达 3 000 $m^2 \cdot g^{-1}$ 以上), 其三维互联的多级孔道结构更有助于污染物的快速扩散与富集。以 TNT 检测为例, 商用活性炭的吸附容量约为 50~100 $mg \cdot g^{-1}$, 而石墨烯气凝胶的吸附容量可达 450 $mg \cdot g^{-1}$ 以上。此外, 气凝胶可作为荧光探针的载体, 用于提高负载量、分散性及稳定性, 并在特定条件下实现荧光增强或荧光猝灭, 从而提高检测灵敏度与准确性[50]。作为三维 SERS 基底时, 气凝胶在 z 轴方向上的热点有助于实现激光散焦, 从而提供更高质量的检测效果[51-52]。气凝胶的高比表面积有助于增强对待测分子的富集能力, 从而进一步提升检测灵敏度。例如, 将石墨烯组装成三维气凝胶结构, 可防止石墨烯片层堆叠, 维持高比表面积, 并增强与污染物分子的相互作用, 进而提高检测性能[53-54]。

气凝胶按化学成分可分为有机气凝胶、无机气凝胶和杂化气凝胶。无机气凝胶包括 SiO_2 气凝胶、ZnO 气凝胶、TiO_2 气凝胶、石墨烯气凝胶、碳纳米管气凝胶等; 有机气凝胶涵盖基于多糖、酚类、多元醇和蛋白质的气凝胶; 杂化气凝胶则有有机-无机、有机-有机和无机-无机等不同组合形式[55]。

气凝胶的制备方法主要为结合超临界干燥[56-57]、冷冻干燥[58]或常压干燥[59]的溶胶-凝胶法。超临界干燥技术应用最为广泛, 所制备的气凝胶具有更丰富的多孔结构(以介孔为主)和更高的比表面积, 适用于各类气凝胶的干燥[54]。冷冻干燥通过冰晶升华形成孔隙, 所制备的气凝胶孔隙较大且机械强度较低, 更适用于有机气凝胶或生物质气凝胶[53, 59-61]。常压干燥是一种针对工业大规模生产开发的新型干燥方式, 其制备的气凝胶比表面积较低, 部分微孔易发生塌陷, 导致性能下降。

下面以硼酸锌(ZB)/羧甲基壳聚糖(CCS)复合气凝胶为例, 介绍复合气凝胶的制备过程。CCS 气凝胶的制备通常包括 3 个关键步骤: 首先, 将 CCS 颗粒溶解于去离子水中并搅拌均匀; 随后, 通过催化剂引发凝胶化反应, 形成具有连续网络结构的湿凝胶; 最后, 采用冷冻干燥或超临界干燥技术制备 CCS 气凝胶。将 CCS 气凝胶浸入物质的量之比为 1∶1 的四硼酸钠/硝酸锌溶液中并进行干燥, 即可获得 ZB/CCS 复合气凝胶(图 3)[62]。

图 3　ZB/CCS 复合气凝胶的制备步骤[62]

Fig. 3　Preparation steps of ZB/CCS composite aerogel[62]

3　气凝胶在痕量污染物检测中的应用

3.1　农药检测

在农业生产过程中, 害虫、病害和杂草严重影响了农业的可持续发展。为减少这些因素造成的损失并提高作物产量, 使用农药是必要的[63]。但农药残留会对环境和人体健康造成危害。因此, 开

发快速、灵敏且简便的农药残留分析方法成为目前的研究重点。Liang 等[64] 针对水生态环境中的农药污染问题，选取对常见农药具有优异吸附性能的 MOF 材料 UiO-66 和氨基功能化 UiO-66(UiO-66/NH_2)作为研究对象，并将其与碳纳米管气凝胶(MPCA)复合，成功制备了两种新型气凝胶材料。MPCA 不仅本身对杀虫剂具有良好的吸附能力，其三维网络结构还可为 MOF 颗粒提供理想的生长支架。所制备的气凝胶表现出亲水性高、抗压缩弹性优异、热稳定性良好以及轻质等优点，对二甲四氯和甲草胺具有高效的吸附能力。同时，这些气凝胶所具有的优异的弹性和结构稳定性，使其易于被回收和重复使用，有效降低了金属离子溶解带来的二次污染风险。此外，Liang 等[64] 通过水稻实验评估了 ZIF-8@MPCA 和 UiO66-NH_2@MPCA 的生物安全性，结果(图 4(a)、(b))表明：与 ZIF-8 纳米颗粒相比，ZIF-8@MPCA 显著降低了水稻根叶中 Zn^{2+}的积累；与 UiO66-NH_2 纳米颗粒相比，UiO66-NH_2@MPCA 降低了水稻根叶中 Zr^{4+}的积累。

Mahpishanian 等[16] 开发了一种三维石墨烯基磁性纳米复合气凝胶(3D-G-Fe_3O_4)，用于检测水果和蔬菜表面附着的有机磷农药(OPP)。实验结果表明，在相同条件下，3D-G-Fe_3O_4 对 OPP 的提取回收率显著高于 2D-G-Fe_3O_4 和 Fe_3O_4(图 4(c))，这主要得益于其极高的比表面积和独特的三维纳米孔结构(图 4(d))。这种气凝胶的多孔结构不仅能够有效促进分析物在其表面的传质过程，还能避免石墨烯纳米片的重新堆叠。数据表明，传统固相萃取材料 C18 硅胶对有机磷农药的回收率为 65%~80%，而 3D-G-Fe_3O_4 气凝胶的回收率可达 92%~98%。另外，值得注意的是，该气凝胶可通过磁性分离在 30 s 内实现快速回收，而传统离心分离则需要 15 min 以上。

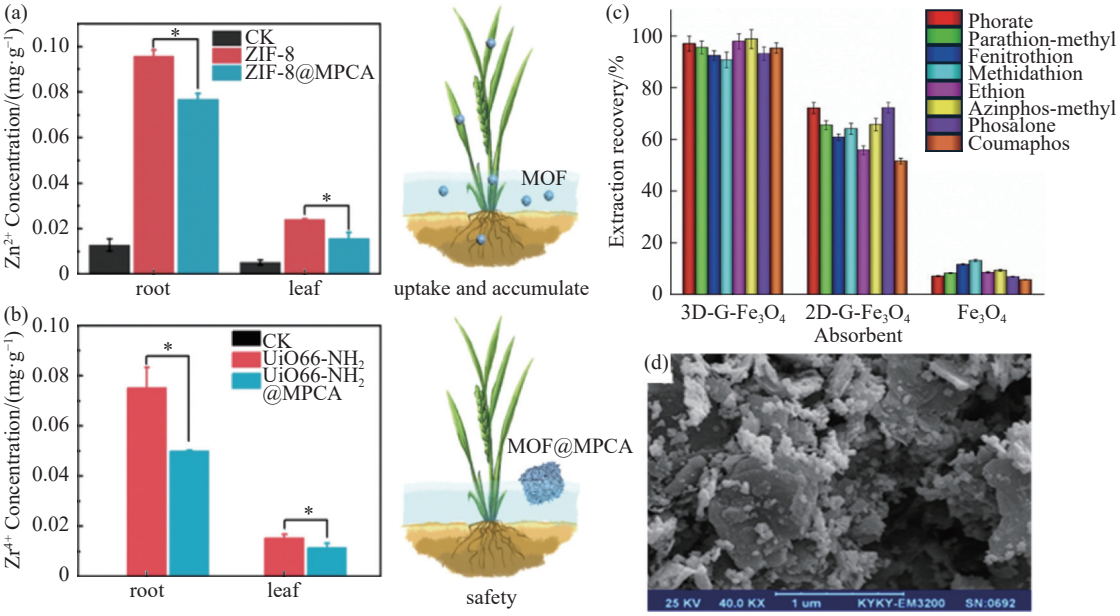

图 4 (a)ZIF-8 和 ZIF-8@MPCA 处理的水稻对水中 Zn^{2+}的吸收情况；(b)UiO66-NH_2 和 UiO66-NH_2@MPCA 处理的水稻对水中 Zr^{4+}的吸收情况[64]；(c)3D-G-Fe_3O_4、2D-G-Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 对有机磷酸酯(OPP)萃取回收率的对比；(d)3D-G-Fe_3O_4 的扫描电子显微镜(SEM)图像[16]

Fig. 4 (a) Absorption of Zn^{2+} in water by rice treated with ZIF-8 nanoparticles and ZIF-8@MPCA; (b) absorption of Zr^{4+} in water by rice treated with UiO66-NH_2 nanoparticles and UiO66-NH_2@MPCA[64]; (c) comparison of OPP extraction recovery rates of 3D-G-Fe_3O_4, 2D-G-Fe_3O_4, and Fe_3O_4; (d) SEM image of 3D-G-Fe_3O_4[16]

3.2 炸药检测

硝基芳香化合物(NB)被认为是水中毒性最强的污染物之一[65]，因此，开发一种低成本且高稳定性的 NB 检测技术已成为当前亟待解决的问题。Karthik 等[17] 利用氮掺杂还原氧化石墨烯(N-rGO)与半导体金属氧化物微纤维的协同效应，显著提高了检测材料的活性位点数、电导率以及更大的电极-电解质接触面积，从而提升了电化学性能和稳定性(电荷转移阻抗 R_{ct} 值低至 89.7 Ω)，检测限达 2.1×10^{-9} mol·L^{-1}。针对荧光型炸药在 SERS 检测中存在荧光背景干扰

的问题, Shi 等[66] 开发了一种负载银纳米颗粒的氧化石墨烯气凝胶, 用于高荧光硝基苯炸药的检测。均匀分散的银纳米颗粒显著提高了对硝基苯的检测灵敏度, 最低检测限可达 10^{-7} mol·L^{-1}。为进一步解决银纳米颗粒氧化问题并提高检测灵敏度, Liu 等[67] 在负载银纳米颗粒的柔性二氧化硅气凝胶基底的基础上, 设计了一种 SiO_2-TiO_2-Ag 复合气凝胶(STAHA), 为爆炸物现场检测提供了性能稳定的柔性 SERS 基底。与商业 SERS 基底相比, 该复合气凝胶展现出显著优势: 其增强因子提高了 10^3 倍, 对炸药 NTO 的检出限低至 2.28×10^{-13} mol·L^{-1}。研究表明, 普通银纳米颗粒基底在空气中暴露 3 d 即会因氧化而失活, 但采用气凝胶保护的银纳米颗粒在 30 d 后仍能保持 90% 的活性, 如图 5(a)、(b)所示。

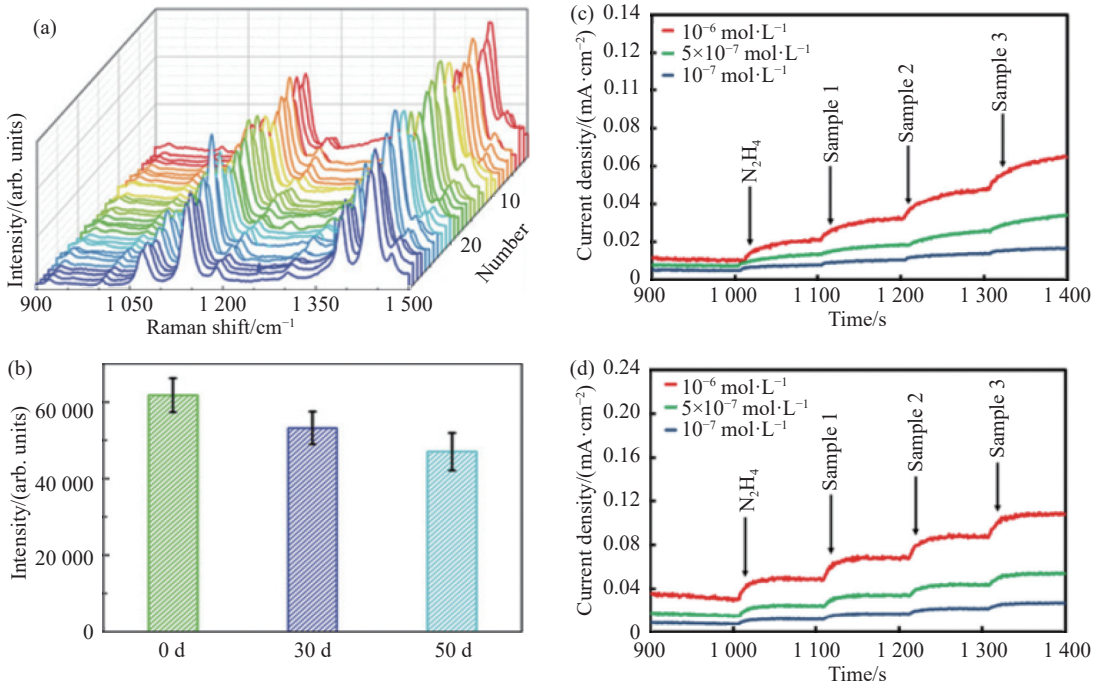

图 5　(a)在随机选取的 30 个 STAHA 基底点收集的 4-氨基苯硫酚(4-ATP)乙醇溶液(1×10^{-6} m)的系列 SERS 光谱。(b)不同储存时间下 SERS 强度的对比[67]。MnO_2/3D N-rGO/GC 用于检测真实样品中痕量肼的电流信号图(0.65 V): (c)饮用水; (d)湖水[68]

Fig. 5 (a) A series of SERS spectra (1×10^{-6} m) of 4-ATP ethanol solution were acquired at 30 random STAHA base points. (b) Comparison of SERS intensity under different storage durations[67]. The current signal diagram of MnO_2/3D N-rGO/GC at 0.65 V is utilized for detecting trace amounts of hydrazine in real samples: (c) drinking water and (d) lake water[68]

人们在复杂水环境中的炸药检测方面也开展了探索。Wuamprakhon 等[68] 在氮掺杂石墨烯气凝胶上涂覆层状氧化锰纳米片(MnO_2/3D N-rGO/GC), 利用 3D N-rGO 对离子传输性能的显著提升, 实现了对实际污染物低至 8.5×10^{-7} mol·L^{-1} 的检测限。如图 5(c)、(d)所示, 所有实际样品的电流信号与相同浓度(10^{-7} mol·L^{-1}、5×10^{-7} mol·L^{-1} 和 10^{-6} mol·L^{-1})下纯肼的信号相当; 两个水样的回收率均为 99.19%~101.04%, RSD 小于 2.65%。结果表明, 该方法在微量肼检测中具有实际应用价值。

3.3　抗生素检测

抗生素在帮助人类战胜疾病的同时也导致了耐药性提升的问题, 从而带来潜在的健康风险[69]。为提高自然环境下抗生素检测材料的选择性、可再生性和检测灵敏度, Li 等[70] 针对共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)材料的分离难题, 制备出具有独特切片层结构的 COFs 气凝胶(图 6(a)、6(b))。该气凝胶具有轻质、高比表面积和大孔隙率的特点, 可用于超微量抗生素的检测与预处理。实验表明, 该材料在 5 周内的回收率保持在 90% 以上, 在 6 个月内回收率的下降幅度在可接受范围内。

MOF 作为一种三维材料, 能够有效解决水环境中的抗生素问题, 但仍需克服分散性差和分离困难的问题。为此, Chen 等[71] 将沸石咪唑骨架-

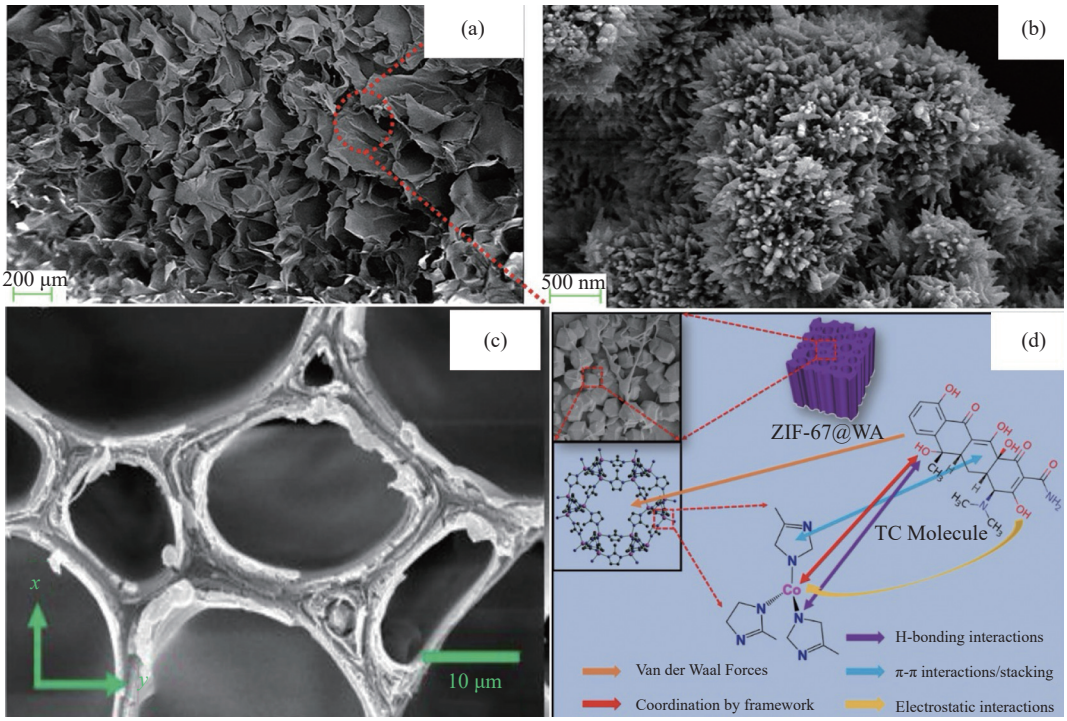

图 6 (a)COFs 气凝胶和(b)TAPB-DMTP-COFs 的 SEM 显微照片[70]; (c)ZIF-67@WA 的 SEM 图像; (d)ZIF-67@WA 对四环素的吸附机制示意图[71]

Fig. 6 (a) SEM micrographs of COFs-aerogel and (b) TAPB-DMTP-COFs[70]; (c) SEM image of ZIF-67@WA; (d) schematic diagram of the adsorption mechanism of tetracycline by ZIF-67@WA[71]

67(ZIF-67)负载于木材气凝胶上,制备出多孔结构的 ZIF-67@木材气凝胶(ZIF-67@WA),用于吸附水中的四环素。SEM 图像显示,材料表面分布有直径为 1 μm 的颗粒(图 6(c))。研究表明,ZIF-67@WA 对四环素的吸附涉及 5 种相互作用形式,包括范德华力、静电相互作用、框架配位、氢键作用以及 π-π 相互作用/堆叠(图 6(d))。此外,Sharma 等[20] 利用半纤维素和荧光凝胶实现了对砷酸离子和环丙沙星的痕量检测,其检出限分别为 3.529×10^{-12} mol·L^{-1} 和 5.52×10^{-8} mol·L^{-1}。

3.4 重金属离子检测

与有机化合物不同,重金属离子无法通过生物降解清除,并且在微量浓度下也表现出显著的毒性[72]。近年来,电化学传感器因成本低、操作简便、响应快速等优势,被广泛用于对重金属离子的检测[33]。然而,由于金属离子形成主合金的倾向以及活性位点的竞争性,同时检测多种重金属离子仍面临较大挑战。因此,开发一种便携且高效的多金属离子检测技术显得尤为重要。为实现对食品样和水样中的 Zn^{2+}、Cd^{2+}和 Pb^{2+}的同步电化学测定,Chen 等[73] 制备了一种独特的三聚氰胺掺杂还原石墨烯(rGO)/MXene 复合气凝胶(MGMA)。通过将二维 MXene 与三维气凝胶相结合,该材料的比表面积和有效化学位点数目得到了显著提升,其导电性和对重金属离子的吸附能力也得到了增强。实验结果显示,该材料对 Zn^{2+}、Cd^{2+}和 Pb^{2+}的检出限分别为 0.44 mg·L^{-1}、0.33 mg·L^{-1} 和 0.28 mg·L^{-1}。其中,MXene 复合气凝胶对 Pb^{2+}的检出限(0.28 mg·L^{-1})是传统玻碳电极(5.6 mg·L^{-1})的 1/20。此外,其独特的层间通道使离子扩散系数提高了两个数量级,响应时间缩短至传统电极的 1/5。

为进一步提高检测的精确度,Hao 等[74] 基于石墨烯气凝胶优异的传感性能与 Co_3O_4 的催化活性,制备了纳米 Co_3O_4 包埋氮掺杂石墨烯气凝胶。Co_3O_4 纳米线与多孔氮掺杂石墨烯的协同作用显著缩短了重金属离子从外部电解质到内部表面的扩散距离,将 Pb^{2+}和 Cd^{2+}的检出限分别提升到 7.20×10^{-9} mol·L^{-1} 和 1.006×10^{-8} mol·L^{-1},Pb^{2+}和 Cd^{2+}的捕获率均维持在 94%~102% 之间(相对标准偏差均小于 4.5%)(图 7(a));同时,在 28 d 内能够保持对 Pb^{2+}和 Cd^{2+}的检测重复性和稳定性(图 7(b)、

(c))。为进一步提升 MOF 的电子导电性和水稳定性, Lu 等[75] 将 MOF 嵌入石墨烯气凝胶基质中, 利用石墨烯气凝胶的独特结构所提供的与 MOF 耦合的多种位点, 实现了对多种重金属离子的同时检测。如图 7(d)所示, 经石墨烯气凝胶和 UiO-66-NH_2(GAs-UiO-66-NH_2)复合材料修饰的玻碳电极(GCE)能够同时检测水中的 Cd^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}和 Hg^{2+}, 表现出很高的灵敏度和选择性。该材料可实现对河水、土壤和蔬菜浸出液高准确性和可靠性的检测, 为同时检测多种重金属离子提供了新的策略。

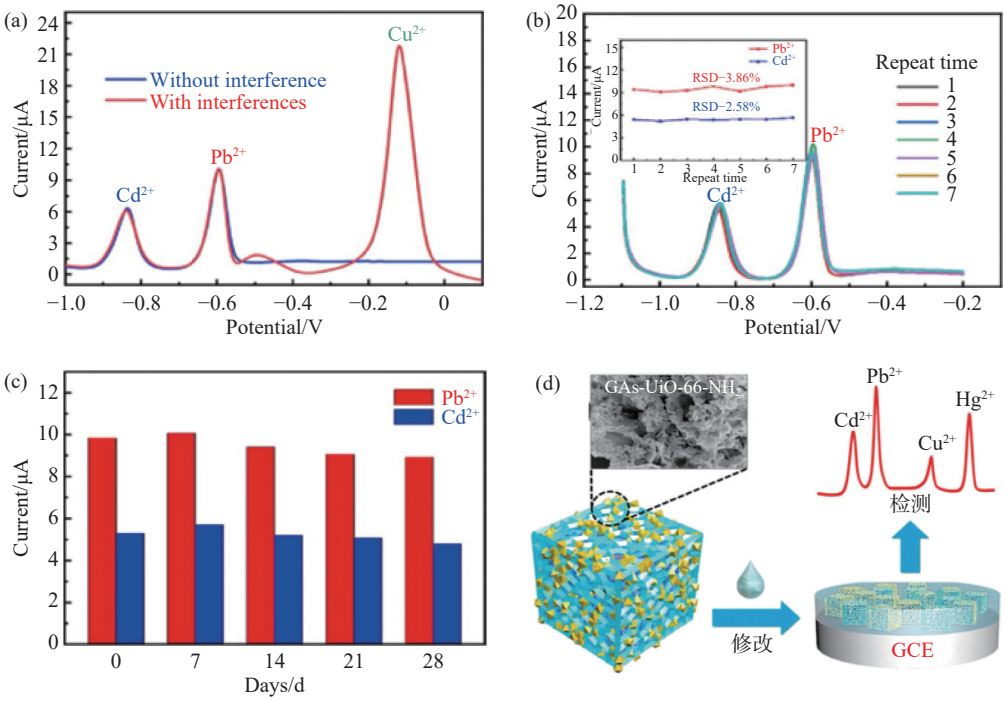

图 7　Co_3O_4@NGA-180/GCE 的(a)选择性、(b)重复性和(c)稳定性[74]; (d)基于石墨烯气凝胶-金属-有机框架的多重重金属离子同时检测的电化学方法[75]

Fig. 7　(a) Selectivity, (b) repeatability, and (c) stability of Co_3O_4@NGA-180/GCE[74]; (d) electrochemical method for the simultaneous detection of multiple heavy metal ions based on a graphene aerogel metal-organic framework[75]

4　总结与展望

痕量污染物检测需要依赖多孔、高比表面积、化学性质稳定且可重复使用的材料。不同组分的气凝胶材料凭借其独特的纳米级多孔结构和优异的性能, 能够与多种因素(如不同环境条件、表面修饰等)产生协同效应, 在农药、重金属离子、炸药及抗生素等痕量污染物检测领域具有显著优势, 但仍面临明显挑战, 下一步需从如下几个方面开展进一步的研究。

(1)开发适用于多种污染物检测的新材料。目前的检测材料通常针对单一污染物设计, 但在实际中污染物往往以多种形态共存, 彼此之间可能产生干扰, 因此开发能够一次性检测多种污染物的材料具有重要意义。例如, 可采用空间梯度功能化方法在气凝胶内部构建具有不同化学修饰的层级区域(如上层捕获重金属, 下层吸附有机物), 或设计对外界刺激(如光热、pH 值等)具有动态响应性的探针材料。

(2)设计环保、可回收且低成本的传感器。传感器制备的最终目标是用于检测环境中的污染物, 而这些污染物将直接与环境介质接触。理想的传感材料不应造成二次污染。此外, 提升传感器的可回收性以降低实际使用成本, 也是未来研究的重点。

(3)未来还需进一步优化气凝胶材料的合成方法, 降低生产成本, 提高其稳定性和使用重复性, 以满足实际应用需求。

总而言之, 基于气凝胶材料的痕量检测技术为环境污染物的快速、灵敏检测提供了强有力的工具。通过将气凝胶与固定检测器、便携式穿戴设备、智能手机等新兴技术融合, 有望在环境监测与治理中实现更广泛的应用。

参考文献：

[1] LEHNERT A L, KEARFOTT K J. The detection of explosive materials: review of considerations and methods[J]. Nuclear Technology, 2010, 172(3): 325-334.

[2] ASAD M, ANWAR M I, MIAO B J, et al. Recent advances in luminescent metal-organic frameworks (L-MOFs) as sustainable materials for sensing of potentially toxic environmental ubiquitous explosive contaminants[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 42: e01155.

[3] GAO J X, ZHANG T Y, FANG Y H, et al. On-site rapid detection of multiple pesticide residues in tea leaves by lateral flow immunoassay[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2024, 14(2): 276-283.

[4] YAN S, LI M J, JIANG Q H, et al. Self-assembled co-delivery nanoplatform for increasing the broad-spectrum susceptibility of fall armyworm toward insecticides[J]. Journal of Advanced Research, 2025, 67: 93-104.

[5] DENG H, WU Y L, LI L Y, et al. Synergistic mechanisms for efficient and safe antibiotic removal: Effective adsorption and photocatalytic degradation using aerogels[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129455.

[6] AL-HAZMI G H, ALBEDAIR L A, ALATAWI R A S, et al. Enhancing trimethoprim pollutant removal from wastewater using magnetic metal-organic framework encapsulated with poly (itaconic acid)-grafted crosslinked chitosan composite sponge: Optimization through Box-Behnken design and thermodynamics of adsorption parameters[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 268(Pt 2): 131947.

[7] GAO Y, JIN H, ZHANG X W, et al. Ultrahigh-sensitivity and damage-free detection of single nanometer-sized particle[J]. ACS Omega, 2024, 9(36): 37672-37677.

[8] MALI H, SHAH C, RAGHUNANDAN B H, et al. Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: Pollution, toxicity, bioremediation progress, and remaining challenges[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 127: 234-250.

[9] 王子寒, 刘伟, 施玲艳, 等. 基于生物传感的痕量炸药检测方法研究进展 [J]. 含能材料, 2022, 30(10): 1047-1054.

[10] KARADURMUS L, BILGE S, SINAĞ A, et al. Molecularly imprinted polymer (MIP)-Based sensing for detection of explosives: Current perspectives and future applications[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2022, 155: 116694.

[11] PEI W, HU R, LIU H, et al. Advanced Raman spectroscopy for nanoplastics analysis: Progress and perspective[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2023, 166: 117188.

[12] YILMAZ D, GÜNAYDIN B N, YÜCE M. Nanotechnology in food and water security: on-site detection of agricultural pollutants through surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Emergent Materials, 2022, 5(1): 105-132.

[13] MA W H, XIE W Y, FANG S X, et al. Nanopore electrochemical sensors for emerging hazardous pollutants detection[J]. Electrochimica Acta, 2024, 475: 143678.

[14] ABDEL-LATEEF M A. Utilization of the peroxidase-like activity of silver nanoparticles nanozyme on O-phenylenediamine/H_2O_2 system for fluorescence detection of mercury (II) ions[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 6953.

[15] LI K M, NI X P, WU Q Q, et al. Carbon-based fibers: fabrication, characterization and application[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(4): 631-682.

[16] MAHPISHANIAN S, SERESHTI H. Three-dimensional graphene aerogel-supported iron oxide nanoparticles as an efficient adsorbent for magnetic solid phase extraction of organophosphorus pesticide residues in fruit juices followed by gas chromatographic determination[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1443: 43-53

[17] KARTHIK R, CHAVAN P R, SUKANYA R, et al. Flower-like strontium molybdate anchored on 3D N-rich reduced graphene oxide aerogel composite: An efficient catalyst for the detection of lethal pollutant nitrobenzene in water samples[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 256: 110649.

[18] WU J, FENG Y, ZHANG L, et al. Nanocellulose-based surface-enhanced Raman spectroscopy sensor for highly sensitive detection of TNT[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 248: 116766.

[19] YIN L, YAN L, HAO C, et al. Adsorption and trace detection of copper ion by three-dimensional porous graphene composite gel[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(4): 1966-1976.

[20] SHARMA K, KAUR M, TEWATIA P, et al. Ultra-sensitive detection and scavenging of arsenic ions and ciprofloxacin using 3D multipurpose hemicellulose based aerogel: Adsorption mechanism and RSM optimization[J]. Bioresource Technology, 2023, 389: 129825.

[21] XU Y, YU Y, XUE S, et al. Innovative electrochemical sensor based on graphene oxide aerogel wrapped copper centered metal-organic framework to detect catechol[J].

Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 899: 115686.

[22] WANG X, LIU X, LI F, et al. Multifunctional 3D magnetic carbon aerogel for adsorption separation and highly sensitive SERS detection of malachite green[J]. Chemosphere, 2023, 339: 139654.

[23] LI J, XU Q, SHAO H, et al. All-in-one superelastic amino-functionalized nanofibers reinforced chitosan aerogel for fast adsorption, visual detection of Cu^{2+} and sequential reutilization as a photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 505: 159186.

[24] WANG J F, MENG Q Y, YANG Y Y, et al. Schiff base aggregation-induced emission luminogens for sensing applications: a review[J]. ACS Sensors, 2022, 7(9): 2521-2536.

[25] SUHENDRA N F, SHARMA R, LEE H I. Thermally versatile maleimide-based polymeric thin film for detection and separation of picric acid from polluted areas[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 418: 136345.

[26] BAYRAK M, CIMEN A, BILGIC A. Synthesis, characterization, and application of novel fluorescent sporopollenin for effective detection of mercury (II) ions from aqueous media[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 135754.

[27] WANG P C, YAN Y, ZHANG Y, et al. An improved synthesis of water-soluble dual fluorescence emission carbon dots from holly leaves for accurate detection of mercury ions in living cells[J]. International Journal of Nanomedicine, 2021, 16: 2045-2058.

[28] ZONG P P, QIN W D, LUO J L, et al. Construction of a multifunctional polysaccharide-based aerogel for highly efficient fluorescence detection and removal of formaldehyde[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 380: 133391.

[29] KAYA H O, CETIN A E, AZIMZADEH M, et al. Pathogen detection with electrochemical biosensors: Advantages, challenges and future perspectives[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 882: 114989.

[30] ZHAO L, RAN F. Electrolyte-philicity of electrode materials[J]. Chemical Communications, 2023, 59(46): 6969-6986.

[31] SHU H, LAI T, YAO B, et al. Synergistic effect between p-n heterojunction and oxygen vacancies of Co_3O_4-C/Fe-MOF for highly sensitive detection of trace atrazine[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151652.

[32] RAHMAWATI I, EINAGA Y, IVANDINI T A, et al. Enzymatic biosensors with electrochemiluminescence transduction[J]. ChemElectroChem, 2022, 9(12): e202200175.

[33] BANSOD B, KUMAR T, THAKUR R, et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 94: 443-455.

[34] WU X S, CHAI F, YANG J, et al. Artificial aluminum-doped SiO_2 aerogel coating layer regulating zinc ions flow for highly reversible dendrite-free zinc anodes[J]. Electrochimica Acta, 2024, 501: 144799.

[35] NILGHAZ A, MAHDI MOUSAVI S, AMIRI A, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for food safety and quality analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(18): 5463-5476.

[36] ZHAO B C, PAN Y Y, LIAO S J, et al. Gold nanoparticles decorated hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) as self-cleaning SERS substrates[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154454.

[37] ZHU Y, QIU X, CHEN X, et al. Single gold nanowire-based nanosensor for adenosine triphosphate sensing by using in-situ surface-enhanced Raman scattering technique[J]. Talanta, 2022, 249: 123675.

[38] SPISKE F, JAKOB L S, LIPPOLD M, et al. Aerogel-lined capillaries as liquid-core waveguides for Raman signal gain of aqueous samples: advanced manufacturing and performance characterization[J]. Sensors, 2024, 24(18): 5979.

[39] MA J, WANG L, WU Y, et al. Facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with a high specific surface area[J]. Materials Transactions, 2014, 55(12): 1900-1902.

[40] MANIVASAKAN P, KARTHIK A, RAJENDRAN V. Mass production of Al_2O_3 and ZrO_2 nanoparticles by hot-air spray pyrolysis[J]. Powder Technology, 2013, 234: 84-90.

[41] SHOJI E, HATANO H, HATASHITA M. Fabrication and electrochemical instrumentation of redox-active nanofiber mat for polyaniline incorporated with poly (imide sulfonate)[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(5): 980-987.

[42] LU Y, WU Z H, LI M F, et al. Hydrophilic PVA-co-PE nanofiber membrane functionalized with iminodiacetic acid by solid-phase synthesis for heavy metal ions removal[J]. Reactive & Functional Polymers, 2014, 82: 98-102.

[43] XIAO Y W, CHEN C, WU Y L, et al. Fabrication of two-dimensional metal-organic framework nanosheets through crystal dissolution-growth kinetics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(5): 7192-7199.

[44] SARAVANI H, FARSADROOH M, MOLLASHAHI M S, et al. Two-dimensional engineering of Pd nanosheets as advanced electrocatalysts toward formic acid oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(41): 21232-21240.

[45] DOLAI S, BHUNIA S K, BEGLARYAN S S, et al. Colorimetric polydiacetylene-aerogel detector for volatile organic compounds (VOCs)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(3): 2891-2898.

[46] WORSLEY M A, KUNTZ J D, SATCHER J H, et al. Synthesis and characterization of monolithic, high surface area SiO_2/C and SiC/C composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 4840-4844.

[47] KUMAR G, SONI R K. Trace-level detection of explosive molecules with triangular silver nanoplates-based SERS substrates[J]. Plasmonics, 2022, 17(2): 559-573.

[48] YANG J, LI W, LI H, et al. Highly sensitive microarray immunoassay for multiple mycotoxins on engineered 3D porous silicon SERS substrate with silver nanoparticle magnetron sputtering[J]. Analytical Chemistry, 2024, 96(6): 2425-2434.

[49] 张思佳, 司伟. SiO_2 气凝胶的制备及其在污水处理方面的研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2024, 30(1): 1-8.

[50] MA Y, CHEN X, BAI J, et al. Highly selective fluorescence chemosensor based on carbon-dot-aerogel for detection of aniline gas[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 100: 64-69.

[51] HAN Y, WU S R, TIAN X D, et al. Optimizing the SERS performance of 3D substrates through tunable 3D plasmonic coupling toward label-free liver cancer cell classification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(26): 28965-28974.

[52] HU W, XIA L, HU Y, et al. Recent progress on three-dimensional substrates for surface-enhanced Raman spectroscopic analysis[J]. Microchemical Journal, 2022, 172: 106908.

[53] XIAO H, LV J B, TAN W, et al. Ultrasound-assisted freeze-drying process for polyimide aerogels[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138344.

[54] WANG Z, ZHU W, HUANG R, et al. Fabrication and characterization of cellulose nanofiber aerogels prepared *via* two different drying techniques[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2583.

[55] CHEMERE E B, MHLABENI T L, MHIKE W, et al. A comprehensive review of types, synthesis strategies, advanced designing and applications of aerogels[J]. Royal Society Open Science, 2025, 12(5): 241975.

[56] DHUA S, MISHRA P. Microwave drying: A novel technique in the sustainable development of corn starch-based aerogel and its comparison with traditional freeze dried aerogel[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 720: 137135.

[57] SONG Z H, LIU W Q, HUANG L J, et al. Novel atmospheric pressure drying method for silica-based aerogel insulation: Inspired with the adult process of damselflies[J]. Ceramics International, 2024, 50(18): 34205-34217.

[58] GUASTAFERRO M, BALDINO L, REVERCHON E, et al. Production of porous agarose-based structures: freeze-drying *vs*. supercritical CO_2 drying[J]. Gels, 2021, 7(4): 198.

[59] LI C G, DANG Q, YANG Q Q, et al. Study of the microstructure of chitosan aerogel beads prepared by supercritical CO_2 drying and the effect of long-term storage[J]. RSC Advances, 2022, 12(33): 21041-21049.

[60] BARAKA F, GANESAN K, MILOW B, et al. Cellulose nanofiber aerogels: effect of the composition and the drying method[J]. Cellulose, 2024, 31(16): 9699-9713.

[61] MERIVAARA A, KEKKONEN J, MONOLA J, et al. Near-infrared analysis of nanofibrillated cellulose aerogel manufacturing[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2022, 617: 121581.

[62] LI T T, ZANG K, WANG X, et al. Zinc borate nanoparticle-loaded carboxymethyl chitosan aerogels for flame retardancy and acoustic absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(21): 20149-20160.

[63] CHUNG Y L, HOU Y C, WANG I K, et al. Organophosphate pesticides and new-onset diabetes mellitus: From molecular mechanisms to a possible therapeutic perspective[J]. World Journal of Diabetes, 2021, 12(11): 1818-1831.

[64] LIANG W L, WANG B, CHENG J L, et al. 3D, eco-friendly metal-organic frameworks@carbon nanotube aerogels composite materials for removal of pesticides in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123718.

[65] CHEN B, HUANG W. Effect of background electrolytes on the adsorption of nitroaromatic compounds onto

bentonite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(8): 1044-1052.

[66] SHI L Y, LIU W, HE X, et al. Highly sensitive fluorescent explosives detection *via* SERS: based on fluorescence quenching of graphene oxide@Ag composite aerogels[J]. Analytical Methods, 2024, 16(10): 1489-1495.

[67] LIU W, WANG X, ZHAO Z Y, et al. Tailored SiO_2-TiO_2 aerogel/Ag flexible films as stable SERS substrates for hazardous materials detection[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(6): 2101169.

[68] WUAMPRAKHON P, KRITTAYAVATHANANON A, MA N, et al. Layered manganese oxide nanosheets coated on N-doped graphene aerogel for hydrazine detection: Reaction mechanism investigated by in situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 808: 124-132.

[69] ZHANG Z, ZHANG H, TIAN D, et al. Luminescent sensors for residual antibiotics detection in food: Recent advances and perspectives[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 498: 215455.

[70] LI Q L, ZHU S M, WU F, et al. Slice-layer COFs-aerogel: A regenerative dispersive solid-phase extraction adsorbent for determination of ultra-trace quinolone antibiotics[J]. Microchimica Acta, 2023, 190(9): 369.

[71] CHEN G Y, HE S, SHI G B, et al. In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of tetracycline from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130184.

[72] SI L X, WU Q, JIN Y L, et al. Research progress in the detection of trace heavy metal ions in food samples[J]. Frontiers in Chemistry, 2024, 12: 1423666.

[73] CHEN Y Y, ZHAO P, LIANG Y, et al. A sensitive electrochemical sensor based on 3D porous melamine-doped rGO/MXene composite aerogel for the detection of heavy metal ions in the environment[J]. Talanta, 2023, 256: 124294.

[74] HAO Y, ZHAO Y, CHEN S, et al. Nanoarchitectonics of nest-like Co_3O_4 nanowires embedded nitrogen-doped graphene aerogel as electrochemical sensing platform for Pb^{2+} and Cd^{2+} trace detection[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 137: 110132.

[75] LU M X, DENG Y J, LUO Y, et al. Graphene aerogel-metal-organic framework-based electrochemical method for simultaneous detection of multiple heavy-metal ions[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(1): 888-895.