基于泡沫镍载纳米材料的电化学传感器检测肉制品中亚硝酸盐

张 也， 马 亮， 李亚蕾， 王松磊*

（宁夏大学 食品与葡萄酒学院，宁夏 银川 750021）

摘要：为实现对肉制品中亚硝酸盐灵敏测定，以泡沫镍为载体，采用水热合成法和高温煅烧法制备泡沫镍基负载 Co_3O_4（Co_3O_4/Ni foam）纳米复合材料，用于构建高灵敏度亚硝酸盐电化学传感器。通过扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 X 射线衍射(XRD)对所制备的纳米复合材料的形貌和结构进行表征。利用循环伏安法(cyclic voltammetry，CV)和计时安培滴定法进一步研究该修饰电极快速检测亚硝酸盐的电化学行为和电催化机理。结果表明，亚硝酸盐浓度在 5~2 100 μmol/L 时，传感器的峰电流与 NO_2^-浓度呈现良好的线性关系，检测限为 3.14 μmol/L。以酱牛肉为样品，通过标准加入法测定亚硝酸盐质量分数，加标回收率为 97.9%~101.2%。该传感器具有容易制备、灵敏度高、易操作、稳定性好以及检测耗时短等优点，适用于肉制品中亚硝酸盐的快速检测。

关键词：亚硝酸盐；电化学传感器；纳米复合材料；泡沫镍

中图分类号：TS 2　　**文章编号**：1673-1689(2023)09-0090-09　　**DOI**：10.12441/spyswjs.20210407001

Electrochemical Sensor Based on Nickel-Foamed Nanocomposites for Detecting Nitrite in Meat Products

ZHANG Ye， *MA Liang*， *LI Yalei*， *WANG Songlei**

(School of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to achieve the sensitive detection of nitrite in meat products, this study used nickel foam as the carrier and prepared nickel foam supported Co_3O_4 composite material by hydrothermal method and high-temperature calcination method, which was used to construct a highly sensitive nitrite electrochemical sensor. The morphology and structure of the prepared nanocomposites were characterized by scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD). Meanwhile, cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometric titration were used to further study the electrochemical behavior and electrocatalytic mechanism of the modified electrode for rapid detection of NO_2^- ions. The results showed that the peak current of the sensor exhibited a good linear relationship with NO_2^- concentration in the range of 5~2 100 μmol/L, with a detection limit of 3.14 μmol/L. Using soy

收稿日期：2021-04-07　　**修回日期**：2021-05-12

基金项目：宁夏回族自治区重点研发计划项目(2019BEH03002)；国家自然科学基金项目(31660484)。

* **通信作者**：王松磊(1982—)，男，博士，副教授，硕士研究生导师，主要从事农产品无损检测研究。E-mail:wangsonglei163@126.com

sauce beef as the real sample, the content of nitrite was determined by standard addition method, with a recovery range of 97.9% to 101.2%. The sensor has the advantages of easy preparation, high sensitivity, easy operation, good stability and short detection time. It is suitable for the rapid detection of nitrite in meat products.

Keywords: nitrite, electrochemical sensor, nanocomposite, nickel foam

亚硝酸盐是指含有亚硝酸根阴离子(NO_2^-)的一类盐,被用作食品添加剂广泛应用于腌制肉类罐头及肉制品中,具有护色、增进风味和防腐等作用[1-3]。人体摄入过量亚硝酸盐,可使血红蛋白转化为高铁血红蛋白,失去携氧能力造成机体缺氧[2,4-5]。此外,亚硝酸盐还可与体内的胺类结合成具有致癌作用的亚硝胺,严重危害人体健康[1,4]。因此,建立准确、快速检测食品中亚硝酸盐的方法具有重要的研究意义。

检测食品中亚硝酸盐的方法主要有分光光度法[6-8]、离子色谱法[9-11]、毛细管电泳法[12]、荧光光谱法[13-14]和电化学法[5,15-17]等。对比传统方法,电化学方法具有操作简单、响应迅速和灵敏度较高等优点,在亚硝酸盐检测中具有广阔的应用前景[18]。电化学传感器的原理是电极敏感材料与目标物的相互作用和识别,对电极进行纳米材料的修饰,从而降低电极电势,提高电极催化性能,实现对待测物的准确和灵敏测定[2-3,19]。

过渡金属氧化物(如氧化铜[20-21]、氧化钴[22]和氧化镍[23]等)由于成本低、来源广和催化性出色等优点已经受到广泛关注。各种钴基催化剂被发现具有类似酶催化作用,其中钴氧化物被研究最多,与生物酶相比具备许多优势,如不易失活、成本低廉、易保存、催化性能稳定等[24]。泡沫镍因具有三维立体结构、大的表面积、低成本、优良导电性等优点而常被用作支撑材料[25-26],通过水热合成法可以在金属泡沫镍上生长出纳米材料,从而用于构建电化学传感器。

通过水热合成法在泡沫镍上生成钴基氢氧化物前驱体,然后将其放置管式炉中于空气中高温煅烧,制备泡沫镍基负载 Co_3O_4 纳米复合材料,构建电化学传感器,用于食品中亚硝酸盐的检测。通过电化学工作站研究该传感器的电催化机理和电化学性能,表明该修饰电极对亚硝酸盐的检测具有大的检测范围和高灵敏度。并进行了实际样品检测,所得结果与国家标准中方法检测结果基本一致,表明该传感器可用于快速检测食品中的亚硝酸盐。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硝酸钴($Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)、氟化铵(NH_4F)、脲(尿素,CH_4N_2O)、无水乙醇、丙酮、铁氰化钾、亚铁氰化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、氯化钾、亚硝酸钠、浓盐酸等(均为分析纯):上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;泡沫镍:天津艾维信化工科技有限公司产品;实验中清洗、配制溶液等均使用超纯水。

1.2 仪器与设备

CHI660E 电化学工作站、饱和甘汞电极、铂丝电极:上海辰华仪器有限公司产品;电热真空干燥箱:上海精宏实验设备有限公司产品;管式炉:合肥科晶技术有限公司产品;电子分析天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品;超声波清洗器:深圳洁盟清洗设备有限公司产品;磁力搅拌器:上海弗鲁克仪器有限公司产品;微量移液器:赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 电化学传感器制备 泡沫镍预处理[27]:用剪刀将泡沫镍裁剪为 1.0 cm×1.0 cm 的薄块,置于 3 mol/L 盐酸溶液中超声浸泡 30 min,然后依次用丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声清洗 8 min,以便除去泡沫镍表面的油污和氧化层等杂质,最后将清洗后的泡沫镍片放入电热真空干燥箱中,于 60 ℃下真空干燥 6 h 备用。

水热合成法制备钴基氢氧化物/泡沫镍[24]:分别称取 2 mmol 的 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、8 mmol 的 NH_4F、1 mmol 的 CH_4N_2O 溶于 40 mL 超纯水中,用磁力搅拌器以 5 000 r/min 搅拌 10 min 至为均匀溶液。然后将上述处理好的泡沫镍和混合溶液转移至100 mL 的水热反应釜中,置于电热真空干燥箱中于120 ℃

条件下反应 10 h,待反应结束后使反应釜自然冷却至室温,然后用镊子取出泡沫镍,用超纯水冲洗表面 2~3 次,再置于电热真空干燥箱中于 60 ℃下真空干燥 6 h。

钴基氢氧化物/泡沫镍转变为 Co_3O_4/Ni foam[24]:将干燥后的钴基氢氧化物/泡沫镍置于瓷舟中,再将瓷舟放入管式炉的石英管升温区中心,以 5 ℃/min 的升温速率升温至 350 ℃,并在空气的氛围下煅烧 2 h,自然冷却至室温得到 Co_3O_4/Ni foam。

Co_3O_4/Ni foam 的制备流程如图 1 所示。

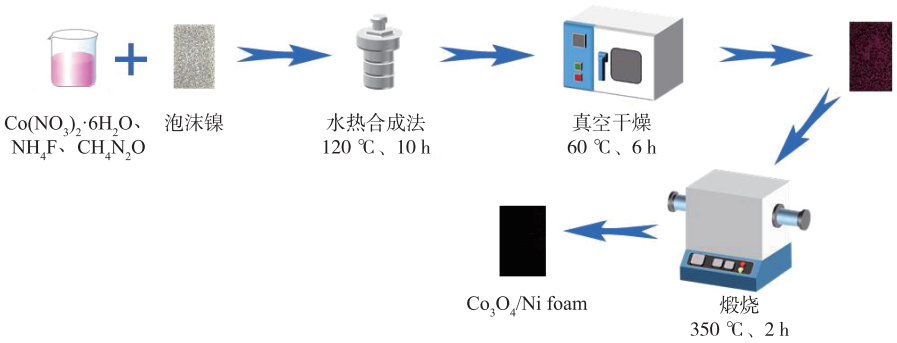


图 1 Co_3O_4/Ni foam 电极的制备过程

Fig. 1 Preparation process of Co_3O_4/Ni foam nanomaterials

1.3.2 电化学检测

所有电化学测量均在 CHI660E 电化学工作站上进行,将制备的 Co_3O_4/Ni foam 纳米复合材料用作工作电极,铂丝电极用作对电极,饱和甘汞电极用作参比电极。在室温下进行检测,以 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲液(PBS 缓冲液,pH 6.0)作为电解液,实验前需通氮气除去溶液中的氧气。采用循环伏安法分别设置不同的扫描速率(50、100、150、200、250、300 mV/s),扫描电压 0~1.2 V,研究 NO_2^-在 Co_3O_4/Ni foam 表面的电化学行为。采用计时安培滴定法研究电化学传感器的亚硝酸根(NO_2^-)检测范围及检测限,外加电压为 0.83 V。

1.4 数据统计

采用 Origin、Digital Micrograph、Jade 等软件对实验数据进行分析以及图形处理。

2 结果与分析

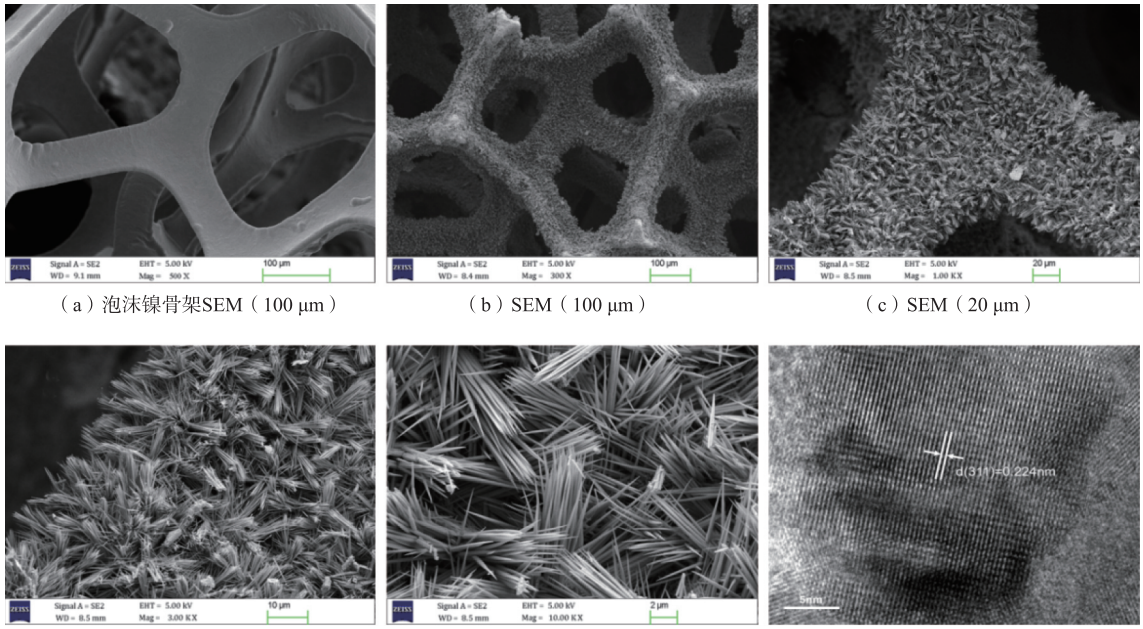
2.1 修饰电极材料的形貌表征

通过扫描电子显微镜(SEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对 Co_3O_4/Ni foam 纳米复合材料的形貌进行了表征。如图 2(a)所示,未生长金属氧化物的泡沫镍骨架表面平滑,可为纳米材料生长提供大的表面。由图 2(c)中可以看到在金属泡沫镍架构上均匀地嵌插生长着许多梭状颗粒;进一步放大观察倍数后(如图 2(e)所示),可以看到 Co_3O_4 纳米颗粒均匀地嵌插在泡沫镍架构上,由 3~5 μm 的针状团簇组成。这种特殊的结构能够使材料充分接触电解液,从而提高电子传输性能,利于电解液的渗透,使得催化剂能够与电解质有更多更大的接触面积,能够为催化反应提供更多的反应活性位点,有利于提高电催化性能。结合 HRTEM 图可以清晰地观察到晶格条纹,用 Digital Micrograph 软件测量晶格间距为 0.224 nm,对应立方晶相 Co_3O_4 的(311)晶面间距,与现有的研究结果一致[24],表明成功地合成了 Co_3O_4/Ni foam 纳米复合材料。

2.2 Co_3O_4/Ni foam 电极对亚硝酸盐的电化学行为

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy,EIS)法可以表征电极材料的电子传递电阻,阻抗图的直线部分表示电子转移过程受扩散控制,半圆部分表示受动力学控制,圆弧半径越大表明材料对电子阻碍作用越大[28]。Ni foam 电极和 Co_3O_4/Ni foam 电极在含 0.1 mol/L KCl 的 5 mmol/L $Fe(CN)_6^{3-/4-}$溶液中的电化学阻抗谱图如图 3 所示,设置电化学工作站参数,频率在 0.01~100.00 Hz,频率数为 50,振幅为 0.2 V。从图 3 中可以看出,与 Ni foam 电极相比,Co_3O_4/Ni foam 电极的半圆部分明显减小,表明 Co_3O_4/Ni foam 纳米复合材料导电性较好,利于电子传递,因此合成的 Co_3O_4/Ni foam 具有良好的导电性,表明该纳米复合材料适用于制备传感器。

以 0.1 mol/L、pH 6.0 的磷酸盐缓冲液(PBS 缓冲液)为电解液,加入 2 mmol/L $NaNO_2$ 溶液,测得



（a）泡沫镍骨架SEM（100 μm）　（b）SEM（100 μm）　（c）SEM（20 μm）

（d）SEM（10 μm）　（e）SEM（2 μm）　（f）HRTEM

图 2　Co_3O_4/Ni foam 复合材料的 SEM 图和 HRTEM 图

Fig. 2　SEM and HRTEM images of Co_3O_4/Ni foam composites

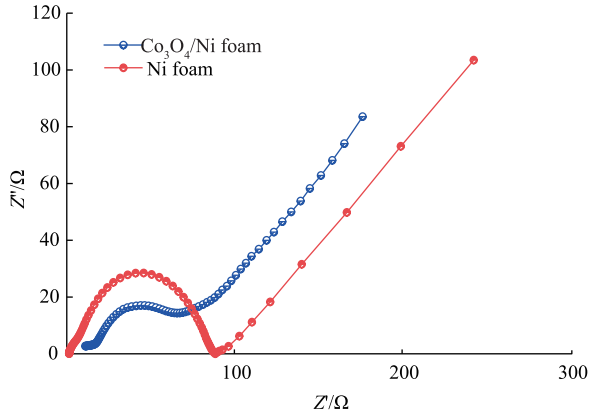


图 3　Ni foam 电极和 Co_3O_4/Ni foam 电极的电化学阻抗谱图

Fig. 3　Electrochemical impedance spectra of Ni foam electrodes and Co_3O_4/Ni foam electrodes

Ni foam 电极和 Co_3O_4/Ni foam 电极的循环伏安曲线如图 4 所示。在 0~1.2 V 时,Ni foam 电极和 Co_3O_4/Ni foam 电极在空白缓冲液中都没有氧化峰。当 NO_2^-存在时,Ni foam 电极没有明显响应,Co_3O_4/Ni foam 电极在 0.83 V 处有一个明显的氧化峰,峰电流为 480 μA,且反向扫描无还原峰出现,表明 NO_2^-在电解液中发生了不可逆的氧化还原反应,从而表明 Co_3O_4/Ni foam 对亚硝酸盐的氧化具有良好的催化能力,能够增强电极的信号强度,有助于提高检测的灵敏度，对亚硝酸盐的检测有良好的电化学响应。NO_2^-失去电子被氧化成 NO_3^-,引起电流增大,形成电信号,从而被电化学工作站检测到,NO_2^-的电化学电解的机理[29-30]如下:

$$Co_3O_4/NF\cdot NO_2^- \longrightarrow Co_3O_4/NF+NO_2+e^-,$$

$$2NO_2+H_2O \longrightarrow NO_3^-+NO_2^-+2H^+,$$

$$NO_2^-+H_2O \longrightarrow NO_3^-+2H^++2e^-。$$

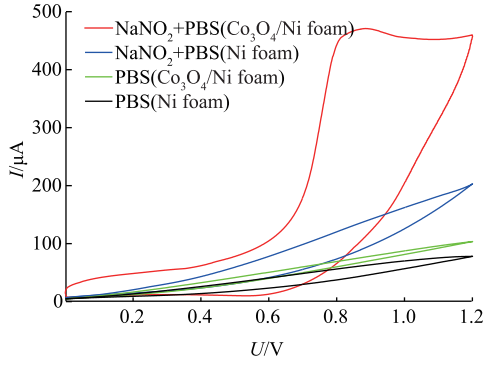


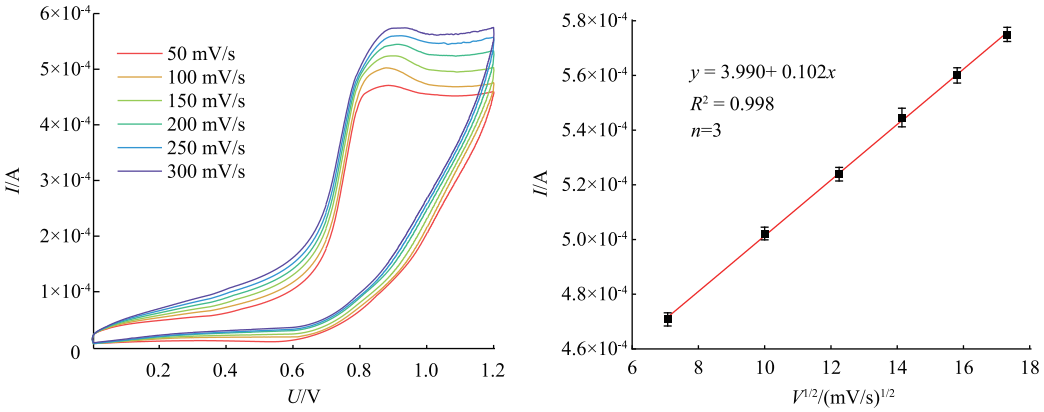
图 4　Ni foam 电极和Co_3O_4/Ni foam 电极在不同缓冲液中的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclical voltammetry of Ni foam and Co_3O_4/Ni foam in different solutions

2.3　扫描速率对Co_3O_4/Ni foam 电化学性能的影响

采用循环伏安法(CV)研究扫描速率(50、100、150、200、250、300 mV/s)对 Co_3O_4/Ni foam 电催化氧化 NO_2^-的影响,结果如图 5 所示,随着扫描速率的增加，氧化峰的峰电流逐渐增加，在 50~300 mV/s

时,峰电流与扫描速率的平方根($V^{1/2}$)呈良好的线性关系,所对应的线性方程为 y=3.990+0.102x (R^2=0.998),说明 NO_2^-在电极表面的电化学氧化反应是受扩散控制的电子转移过程。



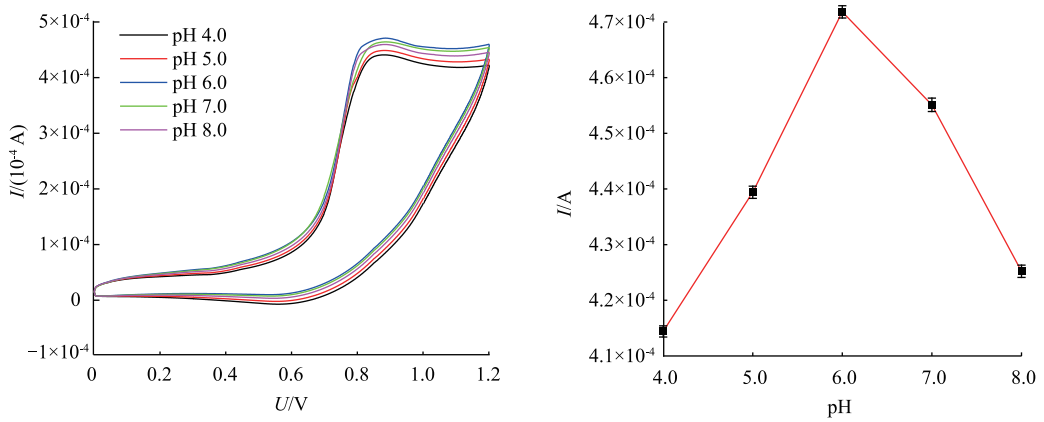
(a)循环伏安曲线　(b)峰电流与扫描速率的线性拟合图

图 5　不同扫描速率对 Co_3O_4/Ni foam 电催化氧化 NO_2^-的影响

Fig. 5　Effect of different scanning rates on the catelytic oxidation of NO_2^- by Co_3O_4/Ni foam

2.4　电解液 pH 对 Co_3O_4/Ni foam 电化学性能的影响

亚硝酸盐的电化学氧化反应过程中有氢离子(H^+)参与,溶液的 pH 是氢离子物质的量浓度的负对数,因此溶液的 pH 对亚硝酸盐的测定有重要影响。缓冲液 pH 对电极检测 NO_2^-的氧化峰电流的影响如图 6 所示,在 pH 从 5.0 增加到 6.0 过程中,氧化峰电流逐渐增大,这可能是由于亚硝酸钠在酸性条件下易于分解成 NO 和 NO_3^- [5]。当 pH 为 6.0~8.0 时,氧化峰电流逐渐减小,这可能是由于伴随 pH 逐渐增大,氢质子不断减少,导致电催化氧化 NO_2^-变得相对困难,电信号减小。因此,本实验选用 pH 6.0 作为后续研究的最优 pH。



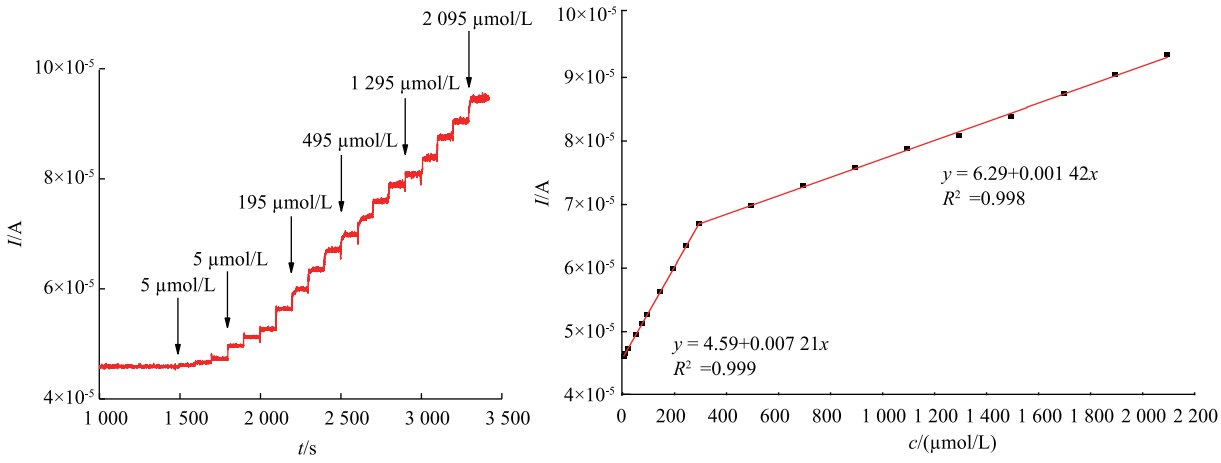
(a)循环伏安曲线　(b)峰电流强度与pH的线性拟合图

图 6　缓冲液 pH 对亚硝酸盐循环伏安响应的影响

Fig. 6　Effect of buffer pH on cyclic voltammetry response of nitrite

2.5　Co_3O_4/Ni foam 的工作曲线和检测限

采用计时安培滴定法对不同浓度$NaNO_2$进行测定,结果如图 7 所示。在磁力搅拌器均匀搅拌下,恒电压为 0.83 V,100 s 为间隔连续向0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH 6.0)中滴加 10 μL 不同浓度的$NaNO_2$溶液,得到电流-时间曲线和峰电流与 NO_2^-浓度的线性关系图。从图 7(a)中可以明显看出,当向 PBS 缓冲液中滴加了一定量的 $NaNO_2$ 时,响应电流迅速上升并在 3 s 左右达到稳定电流值,表明该传感器对 NO_2^-响应灵敏。随着 $NaNO_2$ 浓度的不断增加,响应电流逐渐增大,在 NO_2^-浓度 5~2 100 μmol/L 时,呈良好的线性关系,线性拟合方程分别为



（a）电流–时间曲线　（b）峰电流与NO_2^-浓度的线性拟合曲线

图 7　Co_3O_4/Ni foam 在 0.1 mol/L PBS（pH 6.0）缓冲液中对不同浓度的亚硝酸盐的计时电流响应

Fig. 7　Chronoamperometry response of Co_3O_4/Ni foam to nitrite of different concentrations in 0.1 mol /L PBS solution (pH 6.0)

y=6.29+0.001 42x（R^2=0.998），y=4.59+0.007 21x（R^2=0.999），Co_3O_4/Ni foam 对 NO_2^-的检测限为 3.14 μmol/L，低于已报道与泡沫镍相关的修饰电极的 NO_2^-电化学传感器[31−32]，说明制备用于检测 $NaNO_2$ 的 Co_3O_4/Ni foam 传感器具有灵敏度高、检测限低、线性范围宽的优点。

2.6　电极的选择性和稳定性研究

为了研究 Co_3O_4/Ni foam 电极对 NO_2^-的选择性和抗干扰性，选择食品中常见存在的离子（包括 K^+、Na^+、NO_3^-、S^{2-}、Cl^-、CO_3^{2-}、苯甲酸根、山梨酸根）作为干扰物质代表，干扰离子浓度为 0.2 mol/L（NO_2^-浓度的 100 倍）。在磁力搅拌器均匀搅拌的条件下，分别取上述离子加入到 2 mmol/L $NaNO_2$ 溶液中，通过计时安培滴定法获得电流–时间曲线，从图 8 中可以明显看出 NO_2^-的氧化峰电流没有明显变化，是因为制备的 Co_3O_4/Ni foam 电极对 NO_2^-具有特异性，当干扰离子存在时只对 NO_2^-有催化氧化的作用，表明该传感器有良好的选择性，可用于实际样品的检测。

为了考察 Co_3O_4/Ni foam 电极的稳定性，在含有 2 mmol/L $NaNO_2$ 的 0.1 mol/L PBS 缓冲液中连续循环扫描 30 圈，氧化峰电流基本不变，说明该传感器稳定性好。将制备的 Co_3O_4/Ni foam 电极放置于自封袋中，在室温、干燥的条件下保存，并使用该 Co_3O_4/Ni foam 电极作为工作电极，对 NO_2^-进行检测，连续记录每天获得的循环伏安曲线，20 d 后电流信号为最初响应电流信号的 96.5%（见图 9），表明 Co_3O_4/Ni foam 电极长期储藏后也是稳定的。以上结果表明

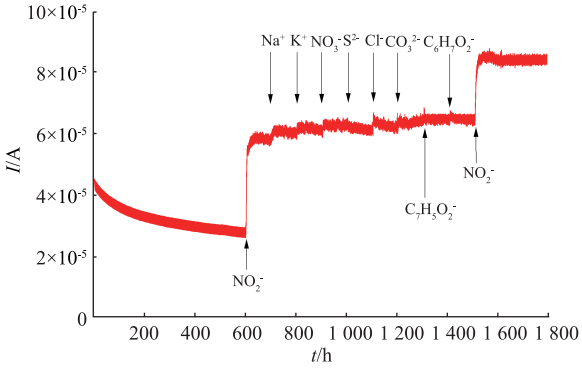


图 8　Co_3O_4/Ni foam 在不同离子存在下对 2 mmol/L NO_2^-检测的计时电流响应

Fig. 8　Chronoamperometry response of Co_3O_4/Ni foam to 2 mmol/L NO_2^- detection in the presence of different ions

Co_3O_4/Ni foam 电极具有良好的稳定性。

2.7　对实际样品的检测

购买酱牛肉作为待测样品，进行加标回收检测。各取 2 g 上述样品捣碎置于 50 mL 离心管中，加入 25 mL 缓冲液，涡旋振荡混匀 2 min，再超声 10 min，保证固相分散均匀，加入硫酸锌使蛋白质沉淀，然后置于 75 ℃水浴 20 min，取出冷却至室温过滤，保留滤液待用，然后加入亚硝酸盐标准品进行 3 次平行检测（n=3）。Co_3O_4/Ni foam 传感器检测滤液中亚硝酸盐质量分数为 18.8 mg/kg，低于国家标准 GB 2760—2014 规定的最大残留量 30 mg/kg，如表 1 所示，根据研究结果计算可得相对标准偏差

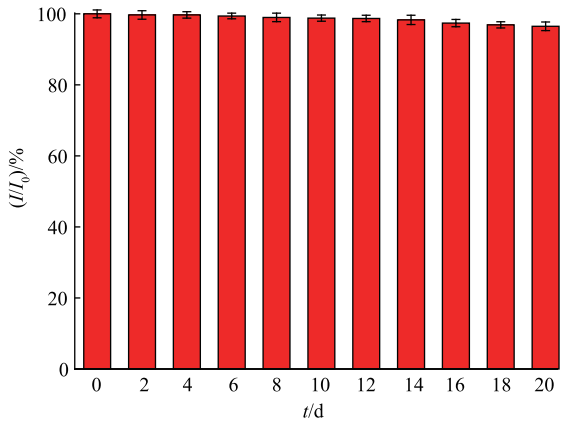


图 9　连续记录存放 20 d 的 Co_3O_4/Ni foam 在含有 2 mmol/L NO_2^-的缓冲液中的循环伏安曲线

Fig. 9　Continuous record of the cyclic voltammetry curves of Co_3O_4/Ni foam stored for 20 days in buffer solution containing 2 mmol/L NO_2^-

(RSD) 为 3.82%~4.74%，加标回收率为 97.9%~101.2%。研究结果表明，基于 Co_3O_4/Ni foam 构建亚硝酸盐电化学传感器成功应用于实际食品中亚硝酸盐的检测。采用国家标准 GB 5009.33—2016 规定的分光光度法(盐酸萘乙二胺法)测得样品中的亚硝酸盐含量[33]，两种方法的检测结果基本一致，验证了实验结果的准确性，说明基于 Co_3O_4/Ni foam 构建的电化学传感器用于检测肉制品亚硝酸盐具有准确性好和稳定性高的优点。

表 1　Co_3O_4/Ni foam 电极对酱牛肉中亚硝酸盐的检测

Table 1　Detection of nitrite in soy sauce beef with Co_3O_4/Ni foam electrode

样品	样品含亚硝酸钠质量分数/(mg/kg)	加标量(mg/kg)	检测量/(mg/kg)	加标回收率/%	相对标准偏差(RSD)/%
1	18.8	5	23.3	97.9	3.82
2	18.8	10	28.9	100.3	4.74
3	18.8	15	34.2	101.2	4.22

3 结　语

通过水热合成法和高温煅烧法成功地制备了泡沫镍基负载 Co_3O_4 纳米复合材料，构建高灵敏度亚硝酸盐电化学传感器。利用 SEM 和 HRTEM 对材料的结构和形貌进行表征，发现 Co_3O_4 纳米颗粒呈针状均匀覆盖在泡沫镍上，能够加快反应时的电子传输速率，增强电化学信号。通过循环伏安法、计时安培滴定法等电化学方法研究了 Co_3O_4/Ni foam 传感器对 NO_2^-检测性能。Co_3O_4 与泡沫镍有协同作用，能提高对 NO_2^-电催化活性，同时提高电信号传输速率，传感器的线性响应范围为 5~2 100 μmol/L，最低检测限为 3.14 μmol/L，该修饰电极制备的亚硝酸盐电化学传感器具有灵敏度高、选择性好、稳定性高和可以长期存放等优点，可用于肉制品中亚硝酸盐快速检测。本研究中基于三维多孔材料与过渡金属氧化物结合制备的 Co_3O_4/Ni foam 传感器，为食品中亚硝酸盐的快速检测提供了新思路。

参考文献：

[1] 李致霆，张雨琪，邹晨，等. AgNPs/聚萘二胺/碳纳米管复合电极对亚硝酸盐的电化学检测[J]. 环境化学，2020，39(7)：1904-1912.
LI Z T，ZHANG Y Q，ZOU C，et al. Electrochemical detection of nitrite based on silver nanoparticles/poly(naphthalenediamine)/carbon nanotubes composites electrode[J]. **Environmental Chemistry**，2020，39(7)：1904-1912. (in Chinese)

[2] ZHE T T，LI R X，WANG Q Z，et al. *In situ* preparation of FeSe nanorods-functionalized carbon cloth for efficient and stable electrochemical detection of nitrite[J]. **Sensors and Actuators B：Chemical**，2020，321：128452.

[3] LI X J，PING J F，YING Y B. Recent developments in carbon nanomaterial-enabled electrochemical sensors for nitrite detection [J]. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**，2019，113：1-12.

[4] 刘晓伟，王静静，郭芳. 基于 AuNPs-多孔碳-IL 复合材料的电化学法检测亚硝酸盐[J]. 分析试验室，2018，37(10)：1193-1196.
LIU X W，WANG J J，GUO F. Detection of nitrite by the electrochemical method based on AuNPs-porous carbon-IL composite

materials[J]. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**,2018,37(10):1193-1196.(in Chinese)

[5] ABDEL H R M,MEDANY S S. Construction of core-shell structured nickel@platinum nanoparticles on graphene sheets for electrochemical determination of nitrite in drinking water samples[J]. **Microchemical Journal**,2019,145:354-366.

[6] 钟晓永,施文健,陈肖云,等. 磺胺 - 氨基萘磺酸光度法测定食品中亚硝酸盐[J]. 食品与生物技术学报,2009,28(2):206-209.
ZHONG X Y,SHI W J,CHEN X Y,et al. Spectrophotometric determination of nitrite in food with sulfanilamide and 8-naphthylamine-1-sulfonic acid[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2009,28(2):206-209.(in Chinese)

[7] ALTUNAY N,ELIK A. A green and efficient vortex-assisted liquid-phase microextraction based on supramolecular solvent for UV-VIS determination of nitrite in processed meat and chicken products[J]. **Food Chemistry**,2020,332:127395.

[8] ZHAO J,LU Y H,FAN C Y,et al. Development of a cloud point extraction and spectrophotometry-based microplate method for the determination of nitrite in human urine and blood[J]. **Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy**,2015,136:802-807.

[9] 黄雪婷,金小玲,NESTERENKO P N,等. 阀切换循环离子色谱法测定高盐基体中的亚硝酸盐[J]. 分析试验室,2020,39(11):1328-1333.
HUANG X T,JIN X L,NESTERENKO P N,et al. Determination of nitrite in brines by using heart-cut/recycling ion chromatographic system with conductivity detection[J]. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**,2020,39(11):1328-1333.(in Chinese)

[10] HU J L,CHRISTISON T,ROHRER J. Determination of dimethylamine and nitrite in pharmaceuticals by ion chromatography to assess the likelihood of nitrosamine formation[J]. **Heliyon**,2021,7(2):e06179.

[11] MURRAY E,ROCHE P,BRIET M,et al. Fully automated,low-cost ion chromatography system for in-situ analysis of nitrite and nitrate in natural waters[J]. **Talanta**,2020,216:120955.

[12] DELLA B F,VITALI L,FETT R,et al. Development and validation of a sub-minute capillary zone electrophoresis method for determination of nitrate and nitrite in baby foods[J]. **Talanta**,2014,122:23-29.

[13] 史永强. 二硫化钼荧光探针快速检测腌渍蔬菜中亚硝酸盐含量研究[D]. 镇江:江苏大学,2019.

[14] SUN L L,ZHANG H M,WANG Y S,et al. Chitosan-derived N-doped carbon dots for fluorescent determination of nitrite and bacteria imaging[J]. **Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy**,2021,251:119468.

[15] SHEN Y L,MA C,ZHANG S P,et al. Nanosilver and protonated carbon nitride co-coated carbon cloth fibers based non-enzymatic electrochemical sensor for determination of carcinogenic nitrite[J]. **Science of the Total Environment**,2020,742:140622.

[16] ZHU F D,SHI H L,WANG C L,et al. Disposable carbon electrodes modified by a bismuth selenide/carboxylic multiwalled carbon nanotubes composite for the effective electrocatalytic analysis of nitrite[J]. **Sensors and Actuators B:Chemical**,2021,332:129454.

[17] 许春莉,刘斌,王许云. 基于硫掺杂石墨烯离子液体复合物的亚硝酸盐电化学传感器[J]. 高校化学工程学报,2019,33(6):1541-1548.
XU C L,LIU B,WANG X Y. Preparation of a nitrite electrochemical sensor based on a sulfur-doped graphene ionic liquid composite[J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**,2019,33(6):1541-1548.(in Chinese)

[18] 陈林林,韩可,李伟,等. 亚硝酸盐检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(11):3430-3435.
CHEN L L,HAN K,LI W,et al. Research progress in nitrite detection methods[J]. **Journal of Food Safety & Quality**,2019,10(11):3430-3435.(in Chinese)

[19] 李莹,孙秀兰,张银志. 基于量子点 / 抗体探针采用电化学方法检测水中微囊藻毒素[J]. 食品与生物技术学报,2017,36(2):136-142.
LI Y,SUN X L,ZHANG Y Z. Determination of microcystin in water using electrochemical method based on quantum dot/antibody probe[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2017,36(2):136-142.(in Chinese)

[20] 陈猛,杨万亮,段英男,等. CuO@HHSS 催化剂制备及催化还原对硝基苯酚性能[J]. 无机盐工业,2020,52(12):92-97.

CHEN M,YANG W L,DUAN Y N,et al. Preparation of CuO@HHSS catalyst and its catalytic properties for reduction of *p*-nitrophenol[J]. **Inorganic Chemicals Industry**,2020,52(12):92-97. (in Chinese)

[21] ZHANG G L,PAN P,YANG Z C,et al. Rapid synthesis of cypress-like CuO nanomaterials and CuO/MWCNTs composites for ultra-high sensitivity electrochemical sensing of nitrite[J]. **Microchemical Journal**,2020,159:105439.

[22] 麦诗欣,程高,余林,等. 碳纸负载钴氧化物的制备及电催化析氧性能研究[J]. 无机盐工业,2020,52(1):87-92.
MAI S X,CHENG G,YU L,et al. Preparation of cobalt oxides on carbon fiber paper and its application in electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. **Inorganic Chemicals Industry**,2020,52(1):87-92. (in Chinese)

[23] GUO Z K,CHEN W,SONG Y F,et al. Efficient methane electrocatalytic conversion over a Ni-based hollow fiber electrode[J]. **Chinese Journal of Catalysis**,2020,41(7):1067-1072.

[24] 梁青满. 泡沫钴基复合材料的制备及电解水性能研究[D]. 岳阳:湖南理工学院,2019.

[25] SAIDI M,FOURCADE F,BELLAKHAL N,et al. Nickel foam as a new material for chlortetracycline electrochemical oxidation: biodegradability improvement and biological treatment[J]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,2020,878:114543.

[26] LIU M M,AN M L,XU J Q,et al. Three-dimensional carbon foam supported NiO nanosheets as non-enzymatic electrochemical H_2O_2 sensors[J]. **Applied Surface Science**,2021,542:148699.

[27] KAMYABI M A,MOHARRAMNEZHAD M. Nickel foam decorated with ZnO nanocrystals using mesoporous silica templates for ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence determination of diazinon[J]. **Microchemical Journal**,2020,154:104540.

[28] SARDINHA A F,ALMEIDA D A L,FERREIRA N G. Electrochemical impedance spectroscopy correlation among graphene oxide/carbon fibers (GO/CF) composites and GO structural parameters produced at different oxidation degrees[J]. **Journal of Materials Research and Technology**,2020,9(5):10841-10853.

[29] NEWBERY J E,DE HADDAD M P L. Amperometric determination of nitrite by oxidation at a glassy carbon electrode[J]. **Analyst**,1985,110(1):81-82.

[30] BADEA M,AMINE A,PALLESCHI G,et al. New electrochemical sensors for detection of nitrites and nitrates[J]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,2001,509(1):66-72.

[31] WANG W L,WANG K X,XU L,et al. Raney nickel coupled nascent hydrogen as a novel strategy for enhanced reduction of nitrate and nitrite[J]. **Chemosphere**,2021,263:128187.

[32] LIN X R,ZHENG Y F,SONG X C. Fe_2O_3/MWCNTs nanocomposite decorated glassy carbon electrode for the determination of nitrite[J]. **Bulletin of Materials Science**,2018,41(2):1-7.

[33] 徐艺伟,朱丹,石吉勇,等. 原位合成铜基金属有机框架差分脉冲伏安法快速检测肉制品中亚硝酸盐[J]. 食品科学,2021,42(16):267-272.
XU Y W,ZHU D,SHI J Y,et al. Rapid detection of nitrite in meat products by *in situ* synthesized Cu-based metal organic frameworks coupled with differential pulse voltammetry[J]. **Food Science**,2021,42(16):267-272. (in Chinese)