

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250103006

引用格式: 宋俊男, 王晨光, 刘丹丹, 等. 计时电流法检测食品中亚硝酸盐的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 109-115.

SONG JN, WANG CG, LIU DD, *et al.* Determination of nitrite content in food by chronoamperometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 109-115. (in Chinese with English abstract).

计时电流法检测食品中亚硝酸盐的含量

宋俊男¹, 王晨光², 刘丹丹^{1*}, 解倩倩^{1*}

[1. 斯坦德科创医药科技(青岛)有限公司, 青岛 266000; 2. 天津海关工业产品安全技术中心, 天津 300041]

摘要: **目的** 建立计时电流法精确测定食品中亚硝酸盐含量。**方法** 将钴纳米粒子、氧化石墨烯以及聚吡咯沉积于电极表面, 构建检验亚硝酸根的电化学传感器, 对检测条件进行优化, 确定了计时电流法检测亚硝酸盐的线性范围, 对检测方法的特异性进行验证后利用优化后的检测条件对样品进行检测。**结果** 制备出一种检测亚硝酸盐的电化学传感器, 其最优电位确定为0.85 V, 最优pH为8.0, 最优沉积时间为300 s, 干扰物质多巴胺、抗坏血酸、尿酸对于亚硝酸盐的检测结果影响较小, 且对样品进行检测发现, 所建立的方法准确度较高。**结论** 制备出检验亚硝酸根的电化学传感器, 该系统稳定性好、精确度高, 适用于食品中亚硝酸盐含量的测定。**关键词:** 钴纳米粒子; 氧化石墨烯; 亚硝酸盐; 电化学; 计时电流法

Determination of nitrite content in food by chronoamperometry

SONG Jun-Nan¹, WANG Chen-Guang², LIU Dan-Dan^{1*}, XIE Qian-Qian^{1*}

[1. Standard Sci-tech Innovation (Qingdao) Pharmaceutical Technology Co., Ltd., Qingdao 266000, China;
2. Tianjin Customs Industrial Product Safety Technology Center, Tianjin 300041, China]

ABSTRACT: Objective To establish a chronoamperometry detection method for accurately determining the nitrite content in food. **Methods** Cobalt nanoparticles, graphene oxide, and polypyrrole were electrodeposited on the electrode surface to construct an electrochemical sensor for nitrite detecting. The detection conditions were optimized, and the linear range of chronocurrent method for nitrite detection was determined. After the specificity of the detection method was verified, the samples were tested using the optimized detection conditions. **Results** An electrochemical sensor for nitrite detection was prepared. The optimal potential for this method was 0.85 V, the optimal pH was 8.0, and the optimal deposition time was 300 s. The interfering substances dopamine, ascorbic acid and uric acid had little impact on the detection of nitrite, and the detection of samples found that the established method had high accuracy. **Conclusion** An electrochemical sensor for detecting nitrite is prepared, which has good stability and high accuracy, and is suitable for the determination of nitrite content food.

KEY WORDS: cobalt nanoparticles; graphene oxide; nitrite; electrochemistry; chronoamperometry

收稿日期: 2025-01-03

第一作者: 宋俊男(1991—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: songjunnan@sitande.com

*通信作者: 刘丹丹(1990—), 女, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: liudandan@sitande.com

解倩倩(1989—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: xieqianqian0315@163.com

0 引言

亚硝酸盐主要是指 NaNO_2 , 即亚硝酸根与金属钠离子所形成的化合物; 在日常接触的粮食、蔬菜、肉类和鱼类, 特别是腌制食品中广泛分布, 其中, 在天然食物中少量存在, 但若因运输或储存不当, 微生物的作用会加速硝酸盐向亚硝酸盐的转化, 从而提高了亚硝酸盐的含量; 在加工食品中, 亚硝酸盐被作为一种常用的食品添加剂使用, 能够延长食品保质期, 特别是在一些低温/长期储存的加工食品中, 亚硝酸盐的使用更为普遍^[1-4], 其可有效抑制肉毒芽孢杆菌的繁殖, 进而可以防止肉类在空气中逐步被氧化成为灰褐色的变性蛋白^[5-6]。亚硝酸盐对人体有致癌的作用^[7-8], 世界卫生组织委员会规定, 当人体摄入的亚硝酸盐含量为 0~0.1 mg 时, 对人体不会构成伤害。如果过量的亚硝酸盐进入人体, 血液中的低铁血红蛋白将被氧化成为高铁血红蛋白, 携氧能力丧失, 导致器官组织缺氧, 从而使人体中毒^[4,7-8]。

亚硝酸盐常用的检测方法主要有分光光度法^[9]、化学发光法^[10-12]、色谱法^[10,12-17]等, 然而这类方法在检测过程中存在一定的弊端, 如分光光度法, 检测结果容易受到被测物中其他物质的干扰, 产生较大误差^[18-19]。化学修饰电极是利用纳米材料修饰化学电极, 在电极表面修饰上所需的纳米材料, 从而使电极具有所需的检测特性功能, 建立化学传感器^[20-22]。通过电流的变化, 对应反应物的浓度变化, 从而得到检测结果, 因其检测灵敏度高, 成为研究的热点^[23-28]。近年来随着纳米材料的快速发展, 新纳米材料石墨烯由于具有更大的比表面积, 更有利于化学反应的进行^[29-34]。因此本研究结合钴纳米颗粒与石墨烯的优点, 首先将玻碳电极进行氧化预处理, 然后聚沉氧化石墨烯与吡咯纳米层, 最后在此基础上, 用恒电位法聚沉纳米钴颗粒, 制备出检测亚硝酸盐的电化学传感器, 本研究旨在开发一种电化学传感器, 实现对亚硝酸盐含量的精确、快速测定, 以期对食品开发、生产及质量控制等领域提供技术支持, 促进食品行业的健康发展。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

实验用泡菜、牛奶、鸡蛋均为市售。

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市登科化学试剂有限公司); $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇(分析纯)、盐酸多巴胺、氧化石墨烯、吡咯、磷酸盐缓冲溶液(phosphate buffered saline, PBS)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); NaNO_2 、 KCl (分析纯)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99%)(天津博迪化工有限公司); 抗坏血酸(国药集团化学试剂); 尿酸(纯度 99%, Acros Organics USA 公司); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (分析纯, 天

津市广成化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

AR224CN 型电子天平(精密度 0.0001 g, 上海奥豪斯仪器有限公司); CHI630C 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); KQ2200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); PHSJ-3F 型实验室 PH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司); ICS6000 型离子色谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 电极抛光

首先玻碳电极在粒径为 1.00、0.30、0.05 mm 的 Al_2O_3 粉泥浆中进行打磨抛光, 打磨完成后, 将玻碳电极(尤其是表面)浸入二次水中, 放入超声波清洗器中清洗 5 min, 将浸泡玻碳电极的二次水换成无水乙醇继续超声清洗, 5 min 后再换回二次水, 超声清洗 5 min。

1.3.2 电极氧化预处理

以甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为辅助电极, 玻碳电极为工作电极, 构成三电极系统。利用循环伏安法与恒电位法对工作电极表面进行氧化预处理, 预处理后会形成大量羟基等活性基团, 有利于下一步纳米材料的聚沉过程。具体操作为, 将 3 支电极浸入 10 mL pH=7.2 的 PBS 中, 在 -0.2~1.4 V 范围内做出 5 圈 *c-v* 曲线。将处理后的电极用二次水从侧面冲洗(注意不要直接冲洗电极表面), 用吸水纸将水拭干。然后将三电极系统浸入 10 mL pH=5.7 的 PBS 中, 处理 300 s。利用循环伏安法, 在 0.3~1.3 V 范围内, 做 15 圈 *c-v* 曲线, 直至得到稳定重叠的曲线。电极经过氧化预处理后, 电极表面由光亮的镜面变成淡蓝色的表面。

1.3.3 氧化石墨烯与吡咯的聚沉

准确称取 0.01 g 氧化石墨烯于称量瓶中, 加入 5 mL 二次水, 利用超声波清洗器使氧化石墨烯完全溶解, 溶液逐渐变为棕黄色, 然后准确移取 35 μL 吡咯, 利用超声波清洗器使吡咯完全溶解于溶液中。将氧化预处理后的电极与参比电极、辅助电极共同浸入配制好的氧化石墨烯与吡咯的混合液溶液中, 利用循环伏安法进行聚沉, 通过循环伏安图判定电极聚沉成功(图 1)。

1.3.4 Co 纳米粒子的聚沉

配制 0.01 mol/L 的 CoCl_2 溶液, 移取 10 mL, 将三电极系统浸入溶液, 通过条件优化, 找到最优还原电位 -1.0 V, 利用恒电位法将 Co 离子还原为纳米 Co 粒子, 使 Co 粒子沉积到电极表面, 通过 *i-t* 曲线判定 Co 粒子聚沉成功(图 2)。

1.3.5 条件优化及样品测定

分别对检测电位、溶液 pH、沉积时间进行优化, 确定最佳检测条件, 在最佳检测条件下绘制电流与浓度的

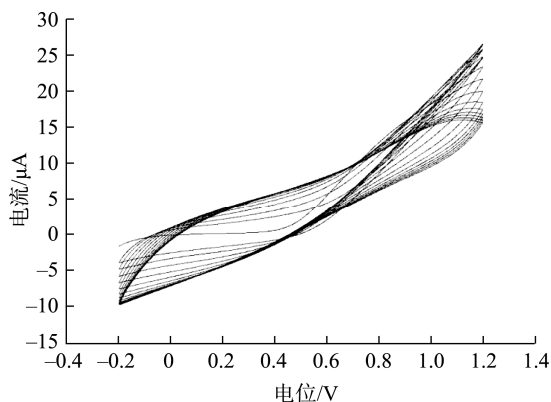


图 1 聚沉氧化石墨烯与吡咯的 *c-v* 曲线

Fig.1 *c-v* curves of polyprecipitated graphene oxide and pyrrole

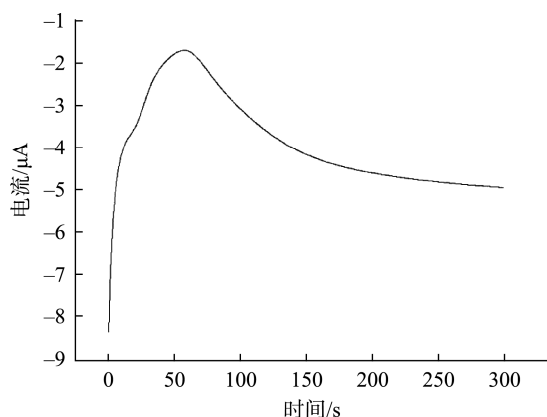
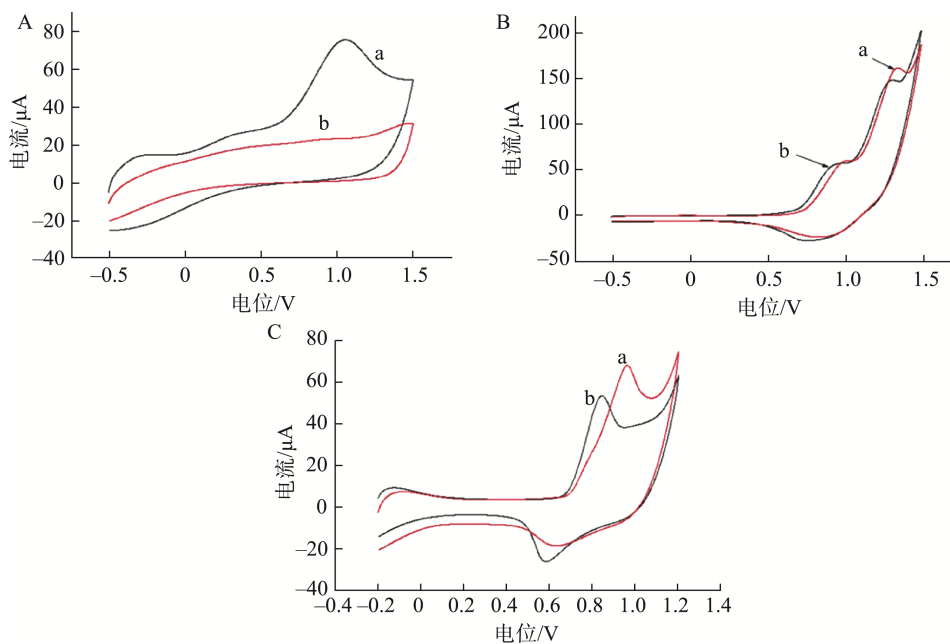


图 2 聚沉 Co 粒子的 *i-t* 曲线

Fig.2 *i-t* curve of condensation Co particles



注: A. 修饰氧化石墨烯与聚吡咯后的电极检测样品与空白组对比 *c-v* 曲线; B. 只修饰纳米 Co 粒子电极检测样品与空白组对比 *c-v* 曲线; C. 修饰氧化石墨烯、聚吡咯与纳米 Co 粒子的电极检测样品与空白组对比 *c-v* 曲线。a. PBS pH=8.0 与 0.1 mmol/L NaNO₂ 环境下所做的 *c-v* 曲线; b. PBS pH=8.0 环境下所做的 *c-v* 曲线。

图 3 电极修饰前后 *c-v* 曲线

Fig.3 *c-v* curves before and after electrode modification

线性关系曲线, 得到线性方程; 对检测方法的特异性进行验证后利用优化后的检测条件对样品进行检测, 对所建立检测方法在实际应用中的可行性进行验证。

1.4 数据处理

本研究中伏安特曲线由电化学工作站系统软件 (CHI630C) 生成, 用 *illustrator* 软件 (23.0) 对结果图进行注释。

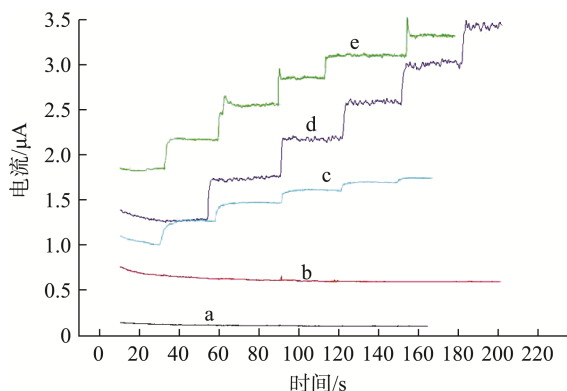
2 结果与分析

2.1 不同纳米材料修饰层的 *c-v* 曲线

利用循环伏安法, 依次对聚沉了氧化石墨烯+吡咯、Co 纳米粒子、石墨烯+吡咯+Co 纳米粒子电极的响应信号进行测定, 结果发现, 修饰了氧化石墨烯、吡咯和 Co 纳米粒子的电极对亚硝酸盐的响应最明显 (图 3)。

2.2 检测电位的优化

检测亚硝酸盐的过程中, 不同的电位选择将直接影响响应信号大小, 为了对最佳电位进行优化, 将三电极系统浸入 10 mL pH=8.0 的 PBS 溶液中, 利用恒电位法对亚硝酸盐进行检测, 每次加入亚硝酸盐溶液含量均为 20 mL, 浓度为 0.1 mol/L。通过改变每组样品的工作电位, 比较形成电流信号的大小, 结果发现, 当电位为 0.85 V 时, 电极对亚硝酸盐响应信号最明显 (图 4), 因此, 最优电位确定为 0.85 V。



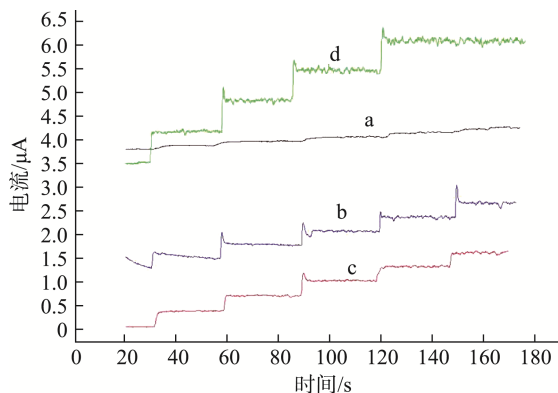
注: a. 电位为 0.40 V 条件下的 $i-t$ 曲线; b. 电位为 0.60 V 条件下的 $i-t$ 曲线; c. 电位为 0.80 V 条件下的 $i-t$ 曲线; d. 电位为 0.85 V 条件下的 $i-t$ 曲线; e. 电位为 0.90 V 条件下的 $i-t$ 曲线。

图 4 不同电位条件下电极对亚硝酸盐的响应信号

Fig.4 Response signal of electrode to nitrite under different potential conditions

2.3 检测溶液的 pH 的优化

电极在检测过程中,亚硝酸盐检测信号受 PBS 的 pH 影响,基于此,在确定最优电位的情况下,通过比较不同 pH 环境下,电极对亚硝酸盐的检测信号的大小,从而确定最优 pH 的大小。分别准备 pH=5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 的 PBS,在三电极系统中,利用恒电位法对亚硝酸盐进行检测,每次加入亚硝酸盐溶液含量均为 20 mL,浓度为 0.1 mol/L。结果发现,在 PBS pH 为 8.0 时,电极对亚硝酸盐响应信号最明显(图 5),因此,最优 pH 为 8.0。



注: a. pH=5.0 环境下测得的 $i-t$ 曲线; b. pH=6.0 环境下测得的 $i-t$ 曲线; c. pH=7.0 环境下测得的 $i-t$ 曲线; d. pH=8.0 环境下测得的 $i-t$ 曲线。由于 pH=9.0 环境下,曲线噪音过大,对信号影响太大,故不作考虑。

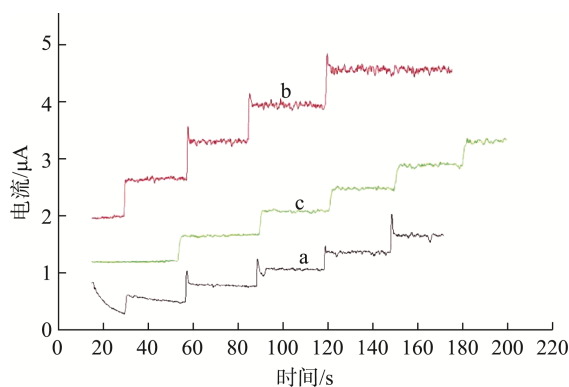
图 5 不同 pH 条件下电极对亚硝酸盐的响应信号

Fig.5 Response signals of electrode to nitrite under different pH conditions

2.4 沉积时间的优化

在聚沉 Co 纳米粒子过程中,采用不同的沉积时间直接决定电极表面所含的纳米金属离子的数量与密度,过多

或者过少的纳米金属离子都会对电极对亚硝酸盐的响应信号产生影响。所以,通过制作不同沉积时间的电极传感器,对比测定相同条件下的亚硝酸盐样品所产生的信号大小,能够找到最优沉积时间。分别制备沉积时间为 200、300、400 s 的玻碳电极,利用恒电位法,在 pH=8.0 的 PBS 中,设定检测点位为 0.85 V,对 NaNO_2 进行检测,每次加入的 NaNO_2 含量均为 20 mL,浓度为 0.1 mol/L。通过对比可以确定,当沉积时间为 300 s 时,电极对亚硝酸盐的响应信号最大(图 6),因此沉积 300 s 为最优沉积时间。



注: a. 沉积时间 200 s 时测得的 $i-t$ 图像; b. 沉积时间 300 s 时测得的 $i-t$ 图像; c. 沉积时间 400 s 时测得的 $i-t$ 图像。

图 6 不同金属纳米粒子沉积时间条件下电极对亚硝酸盐的响应信号

Fig.6 Response signal of electrode to nitrite under different deposition time of metal nanoparticles

2.5 线性范围测定

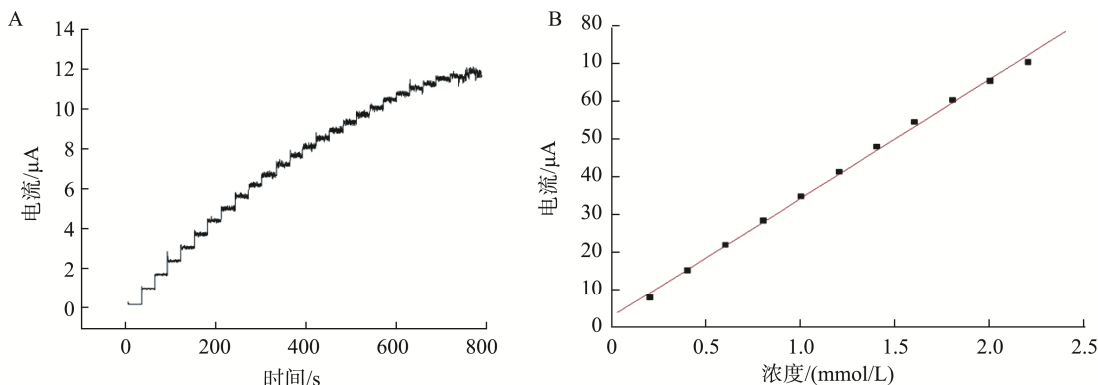
确定最优条件后,在最优条件下,通过加入等浓度、等量的 NaNO_2 ,得到一系列响应信号,利用信号的累积与浓度累积的对照,得到对应的电流与浓度的线性关系,结果如图 7 所示,求得线性方程为 $i=2.67273+31.68886c$, $r^2=0.99893$ 。

2.6 干扰实验

由于检测的样品中可能含有的一些化合物会对传感器产生响应信号,对潜在干扰物质多巴胺、抗坏血酸、尿酸产生的响应信号与亚硝酸盐的响应信号进行对比,其中,加入的 NaNO_2 与干扰物的浓度比例为 20:1,结果发现,干扰物质产生的相应信号可忽略不计(图 8),证明该系统在干扰物质共存的情况下具有较高的特异性和稳定性,可用于对实际样品的检测。

2.7 样品检测

为了验证计时电流法在实际应用的可行性,对不同样品中硝酸盐含量进行测定。首先参考 GB 5009.33—2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》



注: A. 加入等浓度 NaNO₂ 所得到的 *i-t* 曲线, 将每一次加入 NaNO₂ 所得到的信号进行累加, 对应溶液中浓度的累加, 能够得到一系列对应的点, 将数据整理后, 取出其中成线性关系的点, 作出线性关系; B. 样品浓度与电流信号对应曲线。

图 7 线性范围测定结果

Fig.7 Measurement results of linear range

对不同样品进行处理, 分别使用离子色谱法及本研究建立的计时电流法对亚硝酸盐含量进行测定, 表 1 中的结果表明, 所建立的方法准确度较高, 具有实际应用的潜力。

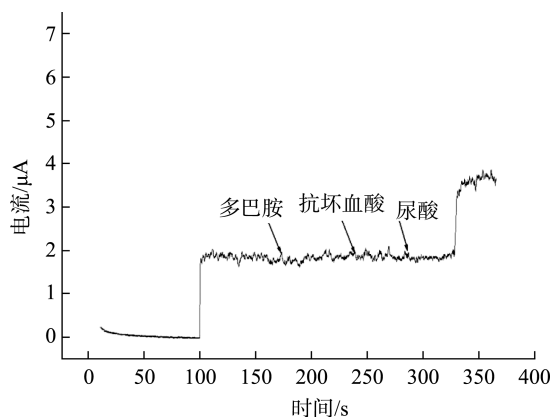


图 8 抗干扰实验的 *i-t* 曲线

Fig.8 *i-t* curve of anti-interference experiment

表 1 样品检测结果(mg/kg)
Table 1 Test results of sample (mg/kg)

样本	离子色谱法	计时电流法
泡菜	11.87±0.04	11.36±0.12
牛奶	0	0
鸡蛋	1.06±0.03	0.98±0.04

注: 离子色谱法 $n=2$, 计时电流法 $n=3$ 。

3 结论与讨论

食品中亚硝酸盐的快速准确检测对保障食品安全具有重要意义。计时电流法因其响应速度快、成本低且灵敏度高, 在检测过程中具有广泛的发展前景。纳米材料修饰电极具有独特的微结构与化学性质, 在电化学传感领域应用广泛^[24]。本研究建立了计时电流法检测食品中亚硝酸盐

的含量的检测方法, 结合钴纳米颗粒与石墨烯的优点, 选择电化学沉积法来进行纳米材料的修饰, 制备出检验亚硝酸根电化学传感器, 该系统具有稳定性好、精确度高等优点。建立的亚硝酸盐含量的测定方法, 该方法最优电位确定为 0.85 V, 最优 pH 为 8.0, 最优沉积时间为 300 s; 对电极每一步的实验都进行了电极阻抗的测定实验, 证实对于电极的每一步处理都使阻抗减小, 更有利于实验测定。电极材料氧化或腐蚀一直是影响电化学传感器可靠性及准确性的因素, 本研究中在电极材料的选择上, 采用了石墨烯作为电极材料, 其具有独特的单层电子结构和六边形微结构, 比表面积大、吸附能力强, 相比传统材料具有不可比拟的优势^[35-36], 然后计时电流法的长期稳定性仍是研究的重点, 在实际应用特别是大规模应用过程仍需定期校准, 确保其检测精确度和稳定性。

多巴胺、抗坏血酸、尿酸为果蔬、蛋奶、肉质品等食物中常见成分, 本研究为排除不同干扰物质对亚硝酸盐测定的干扰, 对上述干扰物质所产生的响应信号与亚硝酸盐的响应信号进行了对比, 结果发现多巴胺、抗坏血酸、尿酸对于亚硝酸盐的检测都没有造成明显的干扰, 说明该系统在干扰物质共存的情况下具有较高的特异性和稳定性。基于此, 本研究进一步选取不同种类食品样品—泡菜、牛奶及鸡蛋, 首先参考 GB 5009.33 采用离子色谱法对其中亚硝酸盐含量进行测定, 之后利用本研究建立的计时电流法同样对亚硝酸盐含量进行测定, 结果发现, 两种检测方法测得的亚硝酸盐含量基本一致, 所建立的检测方法在不同种类食品中具有潜在的实际应用价值。

参考文献

[1] FERREIRA IMP, SILVA S. Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse-phase high performance liquid chromatography/diode array detector [J]. Talanta, 2008, 74(5): 1598-1602.
[2] 李宜平, 彭燕. 食品中的亚硝酸盐及其对人体健康的影响[J]. 中国食品工业, 2024(6): 140-142.

- LI YP, PENG Y. Nitrite in food and its influence on human health [J]. *China Food Industry*, 2024(6): 140–142.
- [3] 赵燕. 食品中亚硝酸盐含量的检测与安全性分析[J]. *食品界*, 2024(11): 127–129.
- ZHAO Y. Detection and safety analysis of nitrite content in food [J]. *Food Industry*, 2024(11): 127–129.
- [4] 陈梦婷, 罗秉俊, 杨芳芳. 食品行业控制硝酸盐及亚硝酸盐含量的重要性及相关研究[J]. *广东化工*, 2022, 49(8): 72–73, 105.
- CHEN MT, LUO BJ, YANG FF. The Importance and related research of controlling nitrate and nitrite content in food industry [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(8): 72–73, 105.
- [5] 王冀宁, 赵梦秋. 食品防腐剂生产使用过程中的安全风险及对策建议[J]. *内蒙古科技与经济*, 2021(14): 24–26, 28.
- WANG YN, ZHAO MQ. Safety risks and countermeasures in the production and use of food preservatives [J]. *Inner Mongolia Science Technology & Economy*, 2021(14): 24–26, 28.
- [6] 王琼, 唐俊妮, 汤承, 等. 6种食品防腐剂对金黄色葡萄球菌抑菌效果及肠毒素基因表达的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(21): 151–156.
- WANG Q, TANG JN, TANG C, *et al.* Inhibitory effect of six food antiseptics on the growth and staphylococcal enterotoxin (SE) gene expression of *Staphylococcus aureus* [J]. *Food Science*, 2016, 37(21): 151–156.
- [7] 徐森, 张倩男, 杨辉, 等. 亚硝胺及前体化合物的致癌效应及其食用安全性研究进展[J]. *癌变·畸变·突变*, 2018, 30(1): 76–79.
- XU M, ZHANG QN, YANG H, *et al.* Research progress on carcinogenic effects and edible safety of nitrosamines and their precursor compounds [J]. *Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis*, 2018, 30(1): 76–79.
- [8] 皇甫超申, 史齐, 李延红, 等. 亚硝酸盐对人体健康的利害分析[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(8): 733–736.
- HUANGFU CS, SHI Q, LI YH, *et al.* Harm-benefit analysis of nitrite relative to human health [J]. *Journal of Environ Health*, 2010, 27(8): 733–736.
- [9] 范超, 赵涛, 贺思璐, 等. 荧光光度法测定婴幼儿米粉中的亚硝酸盐[J]. *现代食品*, 2024, 30(5): 183–187, 204.
- FAN C, ZHAO T, HE SM, *et al.* Determination of nitrite in infant rice flour by fluorescence spectrophotometry [J]. *Modern Food*, 2024, 30(5): 183–187, 204.
- [10] 李富兰, 颜杰, 郭金全, 等. 水质中微量亚硝酸盐的测定[J]. *中国酿造*, 2010, 219(6): 160–162.
- LI FL, YAN J, GUO JQ, *et al.* Determination of trace nitrite in water [J]. *China Brewing*, 2010, 219(6): 160–162.
- [11] JIANG ZL, KANG CY. A new and sensitive resonance-scattering method for determination of trace nitrite in water with rhodamine 6G [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(4): 896–900.
- [12] 陈瑶瑶, 虞驰. 泡菜中亚硝酸盐含量测定方法的改良与应用[J]. *生物学通报*, 2023, 58(11): 54–57.
- CHEN YY, YU C. Improvement and application of the method for determination of nitrite content in pickles [J]. *Bulletin of Biology*, 2023, 58(11): 54–57.
- [13] 邹沫君. 离子色谱法测定牛奶及奶制品中硝酸盐和亚硝酸盐[J]. *食品工业*, 2023, 44(7): 304–308.
- ZOU MJ. Determination of nitrate and nitrite in milk and dairy products by ion chromatography [J]. *Food Industry*, 2023, 44(7): 304–308.
- [14] 于帅, 周旭东, 周婧, 等. UPLC-MS/MS 同位素内标法同时测定尿液中高氯酸盐、硫氰酸盐、硝酸盐含量[J]. *环境卫生学杂志*, 2024, 14(10): 860–865, 876.
- YU S, ZHOU XD, ZHOU J, *et al.* Simultaneous determination of perchlorate, thiocyanate, and nitrate contents in urine by UPLC-MS/MS with isotope internal standards [J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2024, 14(10): 860–865, 876.
- [15] 唐从文. 基于离子色谱法测定饮用水中硝酸盐[J]. *中外食品工业*, 2024(16): 69–71.
- TANG CW. Determination of nitrate in drinking water by ion chromatography [J]. *Chinese and Foreign Food Industry*, 2024(16): 69–71.
- [16] ITO K, TAKAYAMA Y, MAKABE N, *et al.* Ion chromatography for determination of nitrite and nitrate in seawater using monolithic ODS columns [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1083(1-2): 63–67.
- [17] ZUO YG, WANG C J, VAN T. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in dew, rain, snow and lake water samples by ion-high-performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2006, 70(2): 281–285.
- [18] 陈小清. 紫外可见分光光度计在环保检测领域的应用及其存在的问题[J]. *清洗世界*, 2021, 37(11): 127–128.
- CHEN XQ. The application and problems of ultraviolet visible spectrophotometer in the field of environmental protection detection [J]. *Cleaning World*, 2021, 37(11): 127–128.
- [19] 张梦索. 紫外可见分光光度计在环保检测领域的应用及使用问题分析[J]. *皮革制作与环保科技*, 2022, 3(5): 93–95.
- ZHANG MS. Application of ultraviolet visible spectrophotometer in the field of environmental protection detection and analysis of application problems [J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2022, 3(5): 93–95.
- [20] 赖亨润, 舒慧, 杨智超, 等. 电化学传感器在食品检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6424–6430.
- LAI TR, SHU H, YANG ZC, *et al.* Applications of electrochemical sensor in food detection [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(16): 6424–6430.
- [21] 李林, 赵敏, 鲍彦舟, 等. PBPB-GO 复合膜修饰电极的研制及其在快速检测亚硝酸盐中的应用[J]. *现代化工*, 2024, 44(10): 150–155.
- LI L, ZHAO M, BAO YZ, *et al.* Development of composite membrane modified electrode and its application in rapid detection of nitrites [J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(10): 150–155.
- [22] 张赫扬, 薄韬. 修饰技术在电化学传感器领域的研究文献综述[J]. *中阿科技论坛(中英文)*, 2024(10): 69–73.
- ZHANG HY, BO T. Literature review on modification techniques in electrochemical sensors [J]. *China-arab States Science and Technology Forum*, 2024(10): 69–73.
- [23] 刘贵铭, 吕奔阳, 丁圣修, 等. 基于纳米材料的电化学传感器检测食品包装材料中双酚类物质的研究进展[J]. *牡丹江医学院学报*, 2024, 45(4): 154–158, 161.
- LIU GM, LV BY, DING SX, *et al.* Research progress of electrochemical sensors based on nanomaterials for the detection of bisphenol in food packaging materials [J]. *Journal of Mudanjiang Medical University*, 2024, 45(4): 154–158, 161.
- [24] 米雪. 电化学传感器在食品添加剂检测中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2024(21): 148–150.
- MI X. Application of electrochemical sensor in the detection of food

- additives [J]. *China Food Safety Magazine*, 2024(21): 148–150.
- [25] 周环, 郑晓杰, 邹盈, 等. 纳米材料在电化学检测亚硝酸盐的应用研究进展[J]. *浙江农业科学*, 2024, 65(6): 1468–1475.
- ZHOU H, ZHENG XJ, ZOU Y, *et al.* Research progress on the application of nanomaterials in electrochemical detection of nitrite [J]. *Journal of Zhejiang University*, 2024, 65(6): 1468–1475.
- [26] 占绣萍, 李建勇, 方朝阳, 等. 蔬菜中硝酸盐、亚硝酸盐残留状况及调控对策[J]. *上海农业学报*, 2024, 40(2): 89–93.
- ZHAN XP, LI JY, FANG CY, *et al.* Residual status and regulation strategies of nitrate and nitrite in vegetables [J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2024, 40(2): 89–93.
- [27] 李卉. 纳米银检测食品中亚硝酸盐的研究及应用[D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
- LI H. Research and application of AgNPs to detect nitrite in food [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.
- [28] 陈彦宇, 关桦楠. 碳基纳米复合材料作为电催化剂的亚硝酸盐检测传感器研究进展[J]. *现代食品科技*, 2025, 41(4): 1–14.
- CHEN YY, GUAN HN. Advances in carbon based nanocomposites as electrocatalysts for nitrite detection sensors [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2025, 41(4): 1–14.
- [29] 郭伟华, 徐惠玲, 徐杭林, 等. 功能化石墨烯-二硫化钼复合材料修饰电极对亚硝酸盐的电化学传感研究[J]. *分析化学*, 2024, 52(11): 1766–1774.
- GUO WH, XU HL, XU HL, *et al.* Electrochemical sensing of nitrite by functional graphene-molybdenum disulfide composite electrode [J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 52(11): 1766–1774.
- [30] 赵风年, 赵华, 王敏. 前沿科研成果融入仪器分析实验教学—激光诱导石墨烯电化学传感器的制备及应用[J]. *广东化工*, 2024, 51(14): 169–171, 179.
- ZHAO FN, ZHAO H, WANG M. Integrating frontier scientific research into instrumental analysis experiment teaching: Preparation and applications of laser-induced graphene enabled electrochemical sensor [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(14): 169–171, 179.
- [31] 叶颖, 叶健忠, 张然, 等. 基于石墨烯纳米材料的电化学传感器在传染病检测中的应用[J]. *国际检验医学杂志*, 2024, 45(12): 1511–1515.
- YE Y, YE JZ, ZHANG R, *et al.* Application of electrochemical sensors based on graphene nanomaterials in the infectious diseases detection [J]. *International Journal of Laboratory Medicine*, 2024, 45(12): 1511–1515.
- [32] 马立国. 协同组装 MnO₂/石墨烯薄膜材料及其电化学性能[J]. *合成纤维*, 2024, 53(10): 47–53.
- MA LG. Co-assembled MnO₂/Graphene film materials and their electrochemical properties [J]. *Synthetic Fibre*, 2024, 53(10): 47–53.
- [33] 赵卫芳. 探究石墨烯复合纳米材料在电化学传感中的应用[J]. *化工设计通讯*, 2024, 50(9): 9–11.
- ZHAO WF. Exploring the application of graphene composite nanomaterials in electrochemical sensing [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2024, 50(9): 9–11.
- [34] 王汝灵, 蔡志伟, 潘俊宇, 等. 基于金/三维石墨烯水凝胶复合材料修饰的石墨烯电化学晶体管高灵敏检测多巴胺[J]. *分析化学*, 2024, 52(9): 1307–1321.
- WANG RL, CAI ZW, PAN JZ, *et al.* Au/three-dimensional graphene hydrogel modified graphene electrochemical transistor for highly sensitive detection of dopamine [J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 52(9): 1307–1321.
- [35] 李佳文, 时凯, 苏俊宏, 等. 石墨烯材料在人体感知监测领域的研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2025, 62(2): 1–11.
- LI JW, SHI K, SU JH, *et al.* Research progress of graphene materials in the field of human perception monitoring [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2025, 62(2): 1–11.
- [36] 王晨宇, 李肖然, 全珂, 等. 纳米材料修饰电化学传感器检测四环素的研究进展[J]. *食品与机械*, 2024, 40(11): 200–210.
- WANG CY, LI XR, QUAN K, *et al.* Study on the detection of tetracycline by electrochemical sensors modified with nanomaterials [J]. *Food and Machinery*, 2024, 40(11): 200–210.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)