

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

李林¹, 赵敏², 鲍彦舟¹, 胡杰³, 颜家保^{1*}

- (1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;
2. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 湖北 武汉 430081;
3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要:通过改进的 hummers 法合成氧化石墨烯, 将氧化石墨烯(GO)分散液滴涂至玻碳电极表面, 然后利用电聚合将聚溴酚蓝(PBPB)修饰到电极上, 成功制备出 PBPB-GO 复合膜修饰的 NO₂⁻ 检测电极。利用扫描电镜对电极材料的形貌进行表征, 并对 NO₂⁻ 在复合材料上的电化学氧化机理进行了探讨。采用计时电流法对 NO₂⁻ 进行定量检测。结果表明, 制备的复合膜修饰电极响应电流与 NO₂⁻ 浓度在 1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻² mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检出限为 6.41×10⁻⁷ mol/L(S/N=3), 电极稳定性高、重现性好、抗干扰能力强。依据国标法提取榨菜中的亚硝酸盐, 用该复合电极对其进行加标回收实验, 加标回收率为 104.90%~112.80%, 与分光光度法相比, 该法的相对误差为 3.49%~9.43%。

关键词:亚硝酸盐; NO₂⁻ 传感器; 复合膜修饰电极; 氧化石墨烯; 聚溴酚蓝

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0150-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.028

Development of composite membrane modified electrode and its application in rapid detection of nitrites

LI Lin¹, ZHAO Min², BAO Yan-zhou¹, HU Jie³, YAN Jia-bao^{1*}

- (1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. School of Information Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, 430081, China;
3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) is synthesized through the modified Hummers method, and graphene oxide dispersed droplets are coated on the surface of glass carbon electrode, which are then modified by polybromophenol blue (PBPB) through electro-polymerization to obtain PBPB-GO composite membrane modified electrode for NO₂⁻ detection. The morphology of the electrode material is characterized by means of scanning electron microscope. The electrochemical oxidation mechanism of NO₂⁻ on the composite is explored. NO₂⁻ is quantitatively detected by means of chronoamperometry. Results show that the response current of the prepared composite membrane modified electrode shows a good linear relationship with NO₂⁻ concentration in the range of 1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻² mol·L⁻¹, and the detection limit is 6.41×10⁻⁷ mol·L⁻¹(S/N=3). The electrode has high stability, good reproducibility and strong anti-interference ability. According to China's national standard method, the nitrite in pickled mustard is extracted, and used to perform the spiked recovery test by the composite electrode. The recovery rates are in the range of 104.90%~112.80%, and the relative errors are in the range of 3.49%~9.43% compared with spectrophotometry.

Key words: nitrites; NO₂⁻ sensor; composite membrane modified electrode; graphene oxide; polybromophenol blue

亚硝酸盐广泛存在于食品、饮用水和自然环境中^[1], 摄入过量的亚硝酸盐对人体将会产生致毒、致癌、致畸等危害^[2-3]。亚硝酸盐对环境和食品安全所引起的危害越来越受到人们的重视和关注, 因此, 亚硝酸盐成为水质、食品分析等领域的重要监测指标。离子色谱法^[4-5]、分光光度法^[6-7]和化学发光法^[8]等传统的亚硝酸盐检测方法, 大多存在分析过

程复杂、费时且成本较高等缺点, 而电化学法具有分析过程简单、快速、经济且样品一般无需预处理等优点^[9], 目前成为快速检测亚硝酸盐极具潜力的一种分析方法。

氧化石墨烯(GO)是一种具有高比表面积、高电子迁移率等特点的新型碳纳米材料^[10], GO含有许多含氧官能团, 可以形成大量缺陷并为检测底物

收稿日期: 2024-01-25; 修回日期: 2024-08-18

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目(2017ACA179); 武汉科技大学“十四五”湖北省特色学科项目(2023B0501)

作者简介: 李林(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为电化学传感器, 1012924400@qq.com; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水生物强化、深度处理及在线监测, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

提供反应位点;聚溴酚蓝(PBPB)是一种含有许多不饱和基团以及共轭 π 键的导电聚合物,有助于提高修饰电极的选择性和灵敏度。碳纳米材料常与导电聚合物薄膜一起结合制备出性能更为优良的复合膜修饰电极,所制备的复合膜材料具有更大的比表面积和更强的导电性能,可以显著提高传感器的电催化活性和稳定性。

笔者以石墨粉为原料,采用改进的hummers法制备氧化石墨烯,将氧化石墨烯分散液滴涂到玻碳电极上,然后利用电聚合将聚溴酚蓝修饰至电极表面,成功制备出BPBP-GO复合膜修饰的玻碳电极。制备的复合膜修饰电极能实现对实际样品中 NO_2^- 的快速灵敏检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;场发射扫描电镜(SEM),美国生产;磁力搅拌器,常州苏瑞仪器有限公司生产;pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;紫外分光光度仪,日本岛津集团生产;超纯水机,深圳市亿利源科技有限公司生产;超声波清洗器,昆山美美超声仪器有限公司生产。

亚硝酸钠、硫酸、磷酸、盐酸、过氧化氢、高锰酸钾、铁氰化钾、亚铁氰化钾、溴酚蓝、石墨粉、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠,武汉欣申试化工科技有限公司生产;所有化学试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水。

1.2 GO的制备

采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(GO)^[11]:1.0 g石墨粉中加入45 mL浓硫酸,置于冰水浴中搅拌10 min,再加入5 mL浓磷酸,搅拌20 min直至体系温度低于5℃。小心缓慢地分批加入7.0 g KMnO_4 ,继续搅拌30 min。然后在磁力搅拌的作用下,加热升温至50℃反应10 h。待反应结束后将其转移至冰水浴中,加入适量的去离子水将产物进行稀释,边搅拌边逐滴加入30%的 H_2O_2 溶液。体系颜色逐渐由棕红色变为亮黄色,当滴入 H_2O_2 无明显气泡产生时停止滴加。用5%的盐酸将反应产物抽滤洗涤3次,然后用去离子水离心洗涤多次直至上清液pH接近6。将产物置于真空干燥箱内,60℃下恒温干燥。将干燥产物GO研磨至粉末状,以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,配制成2 mg/mL的GO分散液,超声后备用。

1.3 BPBP/GO/GCE复合膜电极的制备

BPBP/GO/GCE复合膜电极的制备包括打磨清洗、滴涂、电聚合和活化。

(1)打磨清洗:依次使用1.0、0.3、0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉对玻碳电极(GCE)表面进行抛光处理,然后在无水乙醇和去离子水中各超声清洗3 min;

(2)滴涂:取适量GO分散液均匀滴涂在洁净的GCE表面,于红外条件下干燥制得GO/GCE电极;

(3)电聚合:将GO/GCE电极置于含有 1.0×10^{-3} mol/L溴酚蓝的磷酸盐缓冲溶液(PBS, 0.1 mol/L, pH=5.0)中,于-1.2~2.5 V的电位区间,以100 mV/s的扫描速率循环伏安扫描15圈,制得BPBP/GO/GCE电极;

(4)活化:将BPBP/GO/GCE电极置于PBS(0.1 mol/L, pH=5.0)中,于-0.8~0.8 V的电位区间,以100 mV/s的扫描速率循环伏安扫描20圈。

1.4 电化学测试方法

以BPBP/GO/GCE电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂丝电极为对电极,在含一定浓度亚硝酸盐的0.1 mol/L PBS溶液中,采用差分脉冲伏安法(DPV)考察该电极对 NO_2^- 的电化学响应情况,利用计时电流法($I-t$)对 NO_2^- 进行定量检测,所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 电极材料的SEM表征

对电极表面的2种修饰材料GO和BPBP进行SEM表征,结果如图1所示。从图1(a)中可以看出,制备的GO为片状,片层以成核位点为中心向四周延伸生长,具有褶皱与卷曲,石墨片层的有序结构被破坏,形成大量缺陷,使表面均匀性降低,活性位点增加。从图1(b)中可以看出,BPBP表面形成疏松多孔的粒状结晶三维结构,有效地增大了电极的比表面积,有利于待测物质进入到电极表面发生电化学反应,从而提高了电极的电催化性能。

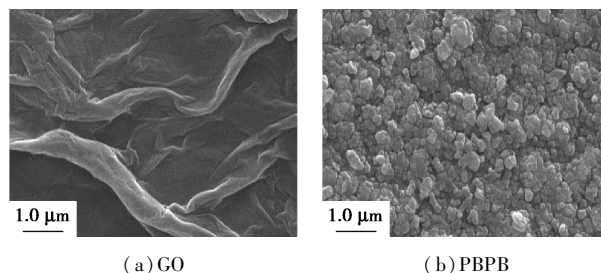


图1 GO与BPBP的SEM表征

2.2 实验条件的优化

2.2.1 GO 负载量对电极催化氧化 NO_2^- 的影响

通过滴涂法制备了 5 根不同 GO 负载量的复合膜修饰电极,采用 DPV 法考察制备电极检测 4.0 mmol/L 亚硝酸盐溶液的电化学响应情况,如图 2 所示。由图 2 中可以看出,当 GO 负载量小于 7 μL 时,氧化峰电流随着负载量的增加而增大,这是因为随着电极表面活性物质的增多,电化学活性位点也随之增加,电极的电催化能力得到相应提高;当 GO 负载量为大于 7 μL 时,氧化峰电流随着负载量的增加而减小,其原因是由于 GO 负载量过多造成电极表面活性物质的厚度过大,从而延长了 NO_2^- 与电极之间的电子传递距离,导致其电催化能力下降;当 GO 负载量为 7 μL 时,氧化峰电流最大,因此,GO 最优负载量为 7 μL 。

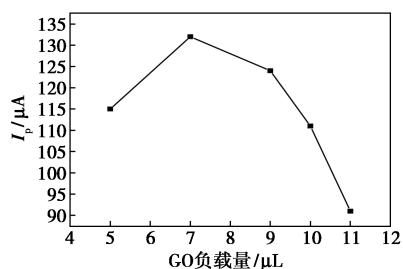
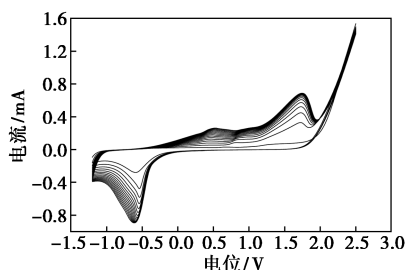


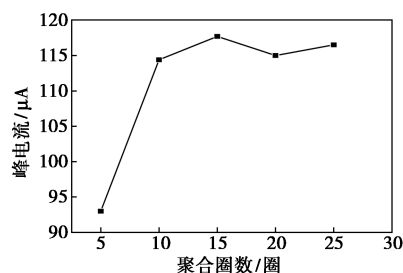
图 2 氧化峰电流与 GO 负载量之间的关系

2.2.2 PBPB 聚合圈数对电极催化氧化 NO_2^- 的影响

在 5 根 GO 负载量均为 7 μL 的电极表面电化学聚合不同圈数的聚溴酚蓝(PBPB),采用 DPV 法考察了电极对 4.0 mmol/L NO_2^- 的电化学响应情况,如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,随着扫描圈数的增加,氧化峰电流逐渐增大,表明聚溴酚蓝成功聚合到 GO/GCE 电极表面。从图 3(b)中可以看出,当聚合圈数小于 10 圈时,随着聚合圈数的增大,氧化峰电流显著增加,原因是随着电极表面活性物质的增多,导电活性和电化学活性位点也随之增加,电极的电催化能力也得到增强;当聚合圈数大于 10 圈时,氧化峰电流有所提高但总体变化幅度不明显,由



(a) 溴酚蓝在 GO/GCE 电极上的电聚合图



(b) 氧化峰电流与聚合圈数之间的关系

图 3 溴酚蓝的电聚合图及峰电流与聚合圈数的关系

于聚合圈数为 15 圈时的峰电流最大,因此,PBPB 最优聚合圈数为 15 圈。

2.2.3 电解液 pH 对电极催化氧化 NO_2^- 的影响

PBPB/GO/GCE 电极在 pH 为 4.0~7.5 的电解质溶液中对 4.0 mmol/L NO_2^- 的电化学响应情况如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当溶液 pH 小于 5.0 时,pH 越小,氧化峰电流越低,这是因为溶液酸性过强时, NO_2^- 不稳定容易转化为 NO 和 NO_3^- ,致使氧化峰电流降低;当溶液 pH 大于 5.0 时,pH 越大,氧化峰电流越低,其原因是质子 H^+ 因 pH 的增大而愈发短缺,使 NO_2^- 氧化困难,导致氧化峰电流下降;当溶液 pH 为 5.0 时,氧化峰电流最大,因此,电解液最优 pH 为 5.0。

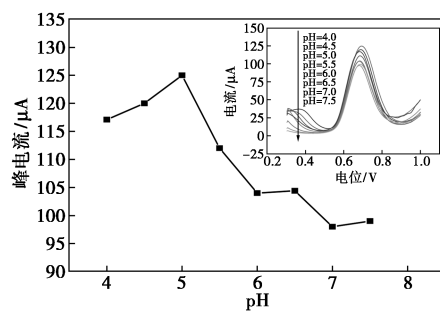
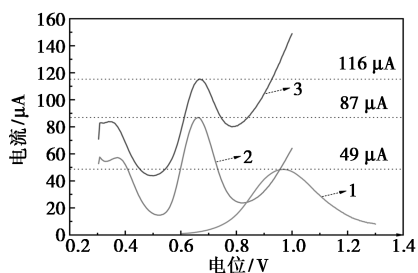


图 4 氧化峰电流与电解液 pH 之间的关系

2.3 亚硝酸盐在不同电极上的电化学响应

不同电极对 4.0 mmol/L NO_2^- 的电化学响应情况如图 5 所示。由图 5 中可以看出,3 种电极均对亚硝酸盐产生电化学响应,出现不同形态的响应曲线,其中,裸 GCE 电极在 0.96 V 处出现了峰形较宽、信号较弱的氧化峰电流。PBPB 修饰 GCE 后,其亚硝酸盐的氧化峰电位相较于裸 GCE 明显负移,响应电流明显提升,说明 PBPB 修饰电极具有良好的电化学性能。PBPB/GO/GCE 电极则显示出最强的响应电流信号,达到了 116 μA ,与裸 GCE 电极和 PBPB/GCE 电极相比,电流分别增加了 137% 和 33%,表明复合膜修饰电极 PBPB/GO/GCE 具有更

为优越的电催化能力,能更好地实现对亚硝酸盐的电催化氧化。

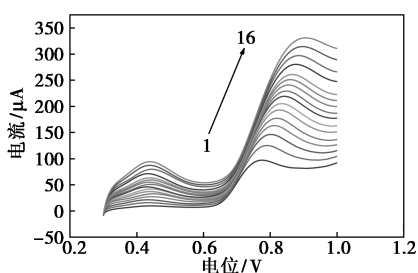


1—裸 GCE;2—PBPB/GCE;3—PBPB/GO/GCE

图 5 NO₂⁻ 在不同电极上的 DPV 曲线

2.4 NO₂⁻ 在电极上的电化学氧化机理

采用线性伏安扫描法(LSV)对亚硝酸盐在复合膜修饰电极表面的电化学反应过程进行了研究,测试了不同扫描速率下 PBPB/GO/GCE 电极电催化氧化 4.0 mmol/L NO₂⁻ 的能力,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着扫描速率的增大,NO₂⁻ 的氧化峰电流呈现规律性的增大,对应的峰电位也随之正移。



1—25 mV/s;2—50 mV/s;3—75 mV/s;4—100 mV/s;
5—125 mV/s;6—150 mV/s;7—175 mV/s;8—200 mV/s;
9—225 mV/s;10—250 mV/s;11—275 mV/s;12—300 mV/s;
13—350 mV/s;14—400 mV/s;15—450 mV/s;16—500 mV/s

图 6 不同扫描速率下 NO₂⁻ 的 LSV 图

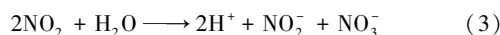
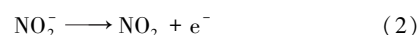
峰电流与扫描速率平方根的线性拟合曲线如图 7(a)所示。从图 7(a)中可以看出,其线性相关度为 0.999 8,表明 NO₂⁻ 在复合膜修饰电极表面上的伏安行为受电扩散过程控制。峰电位与扫描速率对数的二次拟合关系如图 7(b)所示,分别在低扫速和高扫速范围对峰电位和扫描速率对数作线性拟合,根据 Laviron 公式:

$$E_p = [2.303RT/(1-\alpha)nF] \log v + K \quad (1)$$

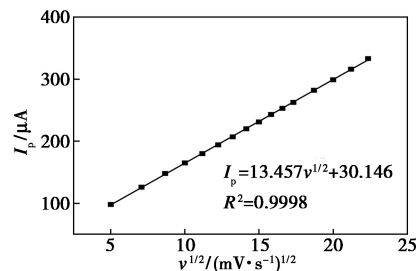
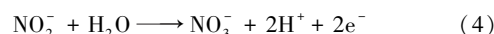
式中: E_p 为峰电位; R 为阿伏伽德罗常数; T 为热力学温度; α 为电子转移系数; n 为速率控制步骤的电子转移数; F 为法拉第常数; v 为扫描速率; K 为常数。

由 E_p 与 $\log v$ 的关系可知,斜率为 $2.303RT/(1-\alpha)nF$,其中, $T=298\text{ K}$, $\alpha=0.5$ 。根据低扫速和高扫速范围线性拟合,曲线的斜率分别为 0.054 和 0.168,可以分别计算出电子转移数 $n \approx 2$ 和 $n \approx 1$,表明亚硝酸盐的电化学氧化在低扫速下为 2 电子转移过程,由式(2)和式(3)共同控制,即由式(4)总反应控制;在高扫速下为 1 电子转移过程,式(3)无充分时间发生反应,主要由式(2)控制。由此可见,随着扫描速率的增大,亚硝酸盐在电极表面的电催化氧化过程由 2 电子转移逐渐转变为 1 电子转移。

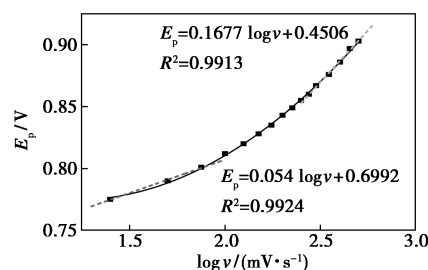
亚硝酸盐氧化机理为:



总反应:



(a) 峰电流与扫描速率平方根之间的关系



(b) 峰电位与扫描速率对数之间的关系

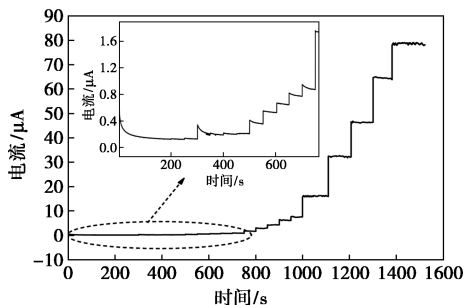
图 7 峰电流、峰电位分别与扫描速率之间的关系

2.5 电极性能参数

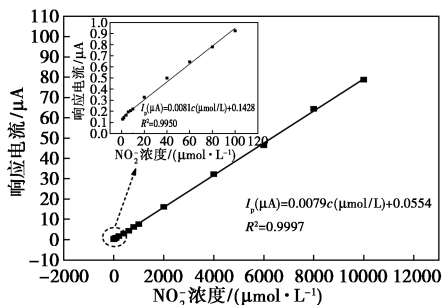
2.5.1 线性范围与检出限

采用计时电流法在工作电位为 0.76 V 的条件下,每隔 50 s 向 PBS 溶液 (0.1 mol/L, pH = 5.0) 中加入不同浓度的亚硝酸盐溶液,测定 PBPB/GO/GCE 电极对不同浓度 NO₂⁻ 的电流响应曲线,如图 8(a)所示。从图 8(a)中可以观察到电流-时间曲线随着亚硝酸盐浓度的增加呈现出显著的电流阶跃。响应电流与 NO₂⁻ 浓度的线性拟合曲线如图 8(b)所示。由图 8(b)可知,响应电流与 NO₂⁻ 浓度在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 的范围内呈现出良好的线性关系,线性回归方程为 $I_p (\mu\text{A}) = 7.9c (\text{mmol/L}) +$

0.055 4 ($R^2=0.9997$), 检出限为 6.41×10^{-7} mol/L ($S/N=3$)。结果表明, PBPB/GO/GCE 电极具有较宽的线性检测范围和较低的检出限, 可以实现对亚硝酸盐的快速灵敏检测。



(a) 不同浓度 NO_2^- 在 PBPB/GO/GCE 上的电流响应图



(b) 响应电流与 NO_2^- 浓度的线性拟合曲线

图 8 不同浓度 NO_2^- 在电极上的 $I-t$ 曲线及响应电流与 NO_2^- 浓度的拟合曲线

2.5.2 电极的抗干扰能力

在 1.0 mmol/L NO_2^- 中加入 5 倍浓度的不同干扰物质, PBPB/GO/GCE 电极检测 NO_2^- 电流信号变化的结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 除 Na_2SO_3 外, 其余干扰物质引起的电流信号变化均在 $\pm 5\%$ 以内, 对电极检测 NO_2^- 的影响较小, 证明 PBPB/GO/GCE 电极具有良好的抗干扰能力。

表 1 干扰物质对电极检测 NO_2^- 的影响

干扰物质	信号变化/%	干扰物质	信号变化/%
CaCl_2	+2.01	BaCl_2	+0.45
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-4.47	FeCl_3	+4.57
K_2SO_4	+3.32	KNO_3	+3.07
CuSO_4	+3.14	ZnSO_4	-1.17
NaCl	-3.56	KCl	+3.06
NH_4HCO_3	-4.09	K_2CO_3	-4.72
Na_2SO_3	+48.79		

PBS 溶液中依次加入 1.0 mmol/L NO_2^- 、5 倍浓度的 Na_2SO_3 、20 μL 37% 的甲醛得到的计时电流图如图 9 所示。由图 9 可知, Na_2SO_3 的加入对 NO_2^- 的检测产生了明显的干扰, 使响应电流相较于纯亚硝

酸盐溶液升高了 48.79%, 这是因为 Na_2SO_3 同 NO_2^- 一样具有还原性, 也可被电极催化氧化。加入甲醛后的电流基本重新回到未加 Na_2SO_3 时的位置, 原因是 Na_2SO_3 与甲醛反应生成了羟甲基亚磺酸盐失去了电催化作用, 因此, 通过加入适量的 37% 甲醛溶液可以消除 Na_2SO_3 对 NO_2^- 检测造成的干扰。

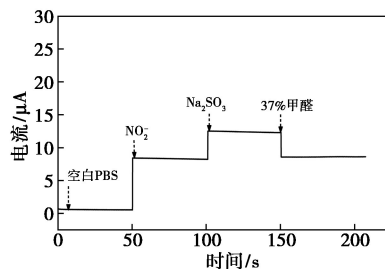
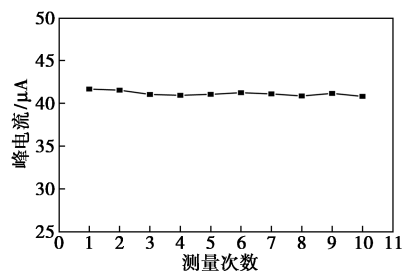


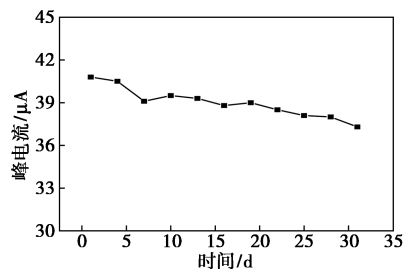
图 9 Na_2SO_3 对电极测定 NO_2^- 的影响及消除

2.5.3 重现性与稳定性

采用 DPV 法对 2.0 mmol/L 亚硝酸盐溶液平行检测 10 次, 电极重现性的测试结果如图 10(a) 所示。由图 10(a) 可知, 10 次响应电流非常接近, RSD 为 0.68%, 证明电极具有良好的重现性; 将电极置于 PBS 溶液中存放 1 个月, 每隔 2 d 对 2.0 mmol/L NO_2^- 溶液进行 DPV 检测, 电极的稳定性测试结果如图 10(b) 所示。从图 10(b) 中可以看出, 第 31 d 的响应电流为第 1 d 初始测定的 91.42%, 表明电极的稳定性较好。



(a) 电极的重现性



(b) 电极的稳定性

图 10 PBPB/GO/GCE 电极的重现性与稳定性

2.5.4 实际样品的检测

榨菜作为一种常见的酱腌菜, 在其腌制过程中, 蔬菜本身含有的硝酸盐会在微生物的作用下被还原

成亚硝酸盐^[12-13],导致亚硝酸盐质量分数的增高,因此,对榨菜中亚硝酸盐的质量分数进行检测具有实际意义。榨菜中亚硝酸盐的提取依据 GB 5009.33—2016《食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》^[14]。BPBP/GO/GCE 电极对榨菜中的亚硝酸盐进行加标回收实验的检测结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,复合膜修饰电极测定 NO₂⁻ 的加标回收率为 104.90%~112.80%,与分光光度法相比,其相对误差为 3.49%~9.43%,证明 BPBP/GO/GCE 电极对实际样品中亚硝酸盐的检测具有较高的准确性。

表 2 榨菜中亚硝酸盐的加标回收实验检测结果

分光光度法 测量值/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg· kg ⁻¹)	总含量/ (mg· kg ⁻¹)	电极法 测量值/ (mg·kg ⁻¹)	加标 回收率/ %	相对 误差/ %
4.03	0	4.03	4.41	—	9.43
	5	9.03	9.67	112.80	7.09
	10	14.03	14.52	104.90	3.49
	15	19.03	20.35	108.80	6.94

3 结论

(1)采用改进的 hummers 法制备出氧化石墨烯,与聚溴酚蓝共同构建的复合膜修饰电极 BPBP/GO/GCE 对 NO₂⁻ 具有良好的电催化作用。氧化机理的研究实验表明,NO₂⁻ 在复合电极上的电化学氧化反应受扩散过程控制,随着扫描速率的增大,由 2 电子转移逐渐转变为 1 电子转移。

(2)制备的 BPBP/GO/GCE 电极的线性响应范围为 1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻² mol/L,检出限为 6.41×10⁻⁷ mol/L(S/N=3)。该电极具有良好的稳定性、重现性和抗干扰性。

(3)用复合电极对榨菜中的亚硝酸盐进行加标回收实验,测得加标回收率为 104.90%~112.80%,与分光光度法相比,其相对误差为 3.49%~9.43%,

该电极对实际样品中亚硝酸盐的检测具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 毛燕,包宇,韩冬雪,等.亚硝酸盐电化学传感器研究进展[J].分析化学,2018,46(2):147-156.
- [2] Hord N G, Tang Y, Bryan N S. Food sources of nitrates and nitrites: The physiologic context for potential health benefits[J]. Am J Clin Nutr, 2009, 90: 1-10.
- [3] Miller A B, Linseisen J. Achievements and future of nutritional cancer epidemiology[J]. International Journal of Cancer, 2010, 126(7): 1531-1537.
- [4] Koch, William F. Complication in the determination of nitrite by ion-chromatography[J]. Analytical Chemistry, 2002, 51(9): 1571-1573.
- [5] 邹沫君,陈诚.离子色谱法测定包装饮用水中的亚硝酸盐[J].饮料工业,2020,23(4):16-19.
- [6] Altunay N, Gurkan R, Olgac E. Development of a new methodology for indirect determination of nitrite, nitrate, and total nitrite in the selected two groups of foods by spectrophotometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(7): 2194-2206.
- [7] 任琴.分光光度法测定蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的探究[J].农家参谋,2021,(4):81-82.
- [8] Singh P, Singh M K, Beg Y R, et al. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples[J]. Talanta, 2019, 191: 364-381.
- [9] 单筱寒.新型电化学传感器检测水环境中的亚硝酸盐[D].北京:中国地质大学(北京),2021.
- [10] Abhijeet Ojha, Samriti, Sahil Thakur, et al. Graphene family nanomaterials as emerging sole layered nanomaterials for wastewater treatment: Recent developments, potential hazards, prevention and future prospects[J]. Environmental Advances, 2023, 13: 100402.
- [11] 孙瑞敏,郝延蔚,周永恒,等.端羟基超支化聚(胺-酯)接枝氧化石墨烯及在环氧树脂中的应用[J].高分子材料科学与工程,2021,37(11):69-76.
- [12] 肖付才,刘凯,陈凤仪,等.有机酸对泡菜亚硝酸盐和生物胺的抑制作用[J].中国调味品,2020,45(10):80-84.
- [13] 燕平梅,王炫月,赵文婧.泡菜中亚硝酸盐形成、还原相关微生物的研究[J].中国调味品,2020,45(9):77-80,94.
- [14] 国家卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局. 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[S].北京:中国标准出版社,2016-12-23

(上接第 149 页)

- [5] Anna J, Huang S M. Pd/Al₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of polystyrene block-polybutadiene-block-polystyrene Thermoplastic Elastomers [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(4): 1220-1227.
- [6] Nakatani H, Nitta K H, Uozumi T, et al. Preparation and characterization of hydrogenated syndiotactic polystyrene [J]. Polymer, 1999, 40(6): 1623-1626.
- [7] 钱俊峰,郭欣荣,刘平,等. Pd/C 催化聚苯乙烯加氢制聚环己烷基乙烯的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(8): 141-145.
- [8] 韩凯悦. 聚苯乙烯催化氢化制备聚环己烷基乙烯新型高分子材料的基础研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [9] Xu D, Carbonell R G, Kiserow D J, et al. Kinetic and transport

processes in the heterogeneous catalytic hydrogenation of polystyrene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(15): 3509-3515.

- [10] 刘振宇,郭欣荣,刘平,等. Ni 掺杂的 Pd/CNT 催化聚苯乙烯加氢反应研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(12): 148-153.
- [11] Yang L W N R S R T. Unique hydrogen adsorption properties of graphene [J]. Aiche Journal, 2011, 57(10): 2902-2908.
- [12] Liu Y X, Jun. A highly efficient Pd/graphene oxide catalyst with abundant oxygen groups for the hydrogenation of olefins [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, 116(2): 409-419.
- [13] Du W, Qi S, Zhu Y, et al. A simple and practical route to prepare useable pristine graphene for electrochemical applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 658-664.