

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

陈彦宇, 关桦楠*

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150028)

摘要: 亚硝酸盐是最常用的食品添加剂之一, 其能赋予食品更好的风味、口感和香气, 保留肉的红粉色, 并防止腌制肉受到细菌污染的风险。但亚硝酸盐的滥用和潜在毒性对人类健康构成了巨大威胁, 因此, 开发有效且可靠的亚硝酸盐检测方法尤为重要。碳基纳米复合材料以其众多的优异性能在电化学传感器领域显示出巨大的发展潜力。该文介绍了碳基纳米复合材料电化学检测亚硝酸盐的机理, 随后综述了不同维度碳基纳米复合材料作为电催化剂在亚硝酸盐传感检测中的研究成果, 并提出碳基纳米复合材料电化学传感器在亚硝酸盐分析检测中的问题和挑战, 最后对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: 碳基纳米复合材料; 电催化剂; 亚硝酸盐; 传感检测

文章编号: 1673-9078(2025)04-359-372

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.0146

Research Progress on Carbon-based Nanocomposites as Electrocatalysts for Nitrite Detection Sensors

CHEN Yanyu, GUAN Hua'nán*

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: Nitrite is one of the most commonly used food additives, which imparts better flavour, texture and aroma to foods, preserves the reddish-pink colour of meat and prevents the risk of bacterial contamination of cured meat. However, the misuse and potential toxicity of nitrite pose a great threat to human health, so it is particularly important to develop effective and reliable methods for the detection of nitrite. Carbon-based nanocomposites have shown great potential in the field of electrochemical sensors due to their many excellent properties. In this paper, the mechanism of carbon-based nanocomposites for electrochemical detection of nitrite is introduced, the research results of carbon-based nanocomposites as electrocatalysts in nitrite sensing and detection were overviewed in different dimensions, the problems and challenges of electrochemical sensors of carbon matrix nanocomposites in nitrite analysis and detection are proposed, and finally, the future development trend of these materials is prospected.

Key words: carbon-based nanocomposites; electrocatalyst; nitrite; sensing detection

引文格式:

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): 359-372.

CHEN Yanyu, GUAN Hua'nán. Research progress on carbon-based nanocomposites as electrocatalysts for nitrite detection sensors [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 359-372.

收稿日期: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31201376); 黑龙江省自然科学基金项目(C2016034); 黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划项目(UNPYSC2016060); 中国博士后基金资助项目(2014T70304; 2013M531009); 黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z13002); 哈尔滨商业大学科研项目(17XN026); 哈尔滨商业大学研究生创新科研资金项目(YJSCX2017-462HSD; YJSCX2018-538HSD)

作者简介: 陈彦宇(2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品生物催化及检测分析, E-mail: chenyanu0219@163.com

通讯作者: 关桦楠(1983-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物催化及检测分析, E-mail: guanhuana3@163.com

亚硝酸盐(NO_2^-)是一种无机化合物,因其显著的杀菌或抑菌能力,被广泛用作食品添加剂^[1]。在日常生活中,各种腌制食品、熟食制品以及罐头中都有 NO_2^- 的存在,尤其是在腌制肉食类食品中,添加 NO_2^- 可以抑制微生物的繁殖,并且在酸性条件下, NO_2^- 可被微生物分解成不稳定的亚硝酸,亚硝酸极易分解成一氧化氮,然后,一氧化氮进一步与肌红蛋白反应生成鲜红色稳定的硝基肌红蛋白,从而起到保持肉类衍生食品特征色泽和风味的作用^[2]。然而,一旦摄入含过量 NO_2^- 的食品会对人类健康产生严重影响,例如引起中枢神经系统问题、胃癌、食道癌、蓝婴综合症和自然流产等^[3-7]。此外,人体血液中 NO_2^- 浓度过高会导致血红蛋白不可逆氧化为高铁血红蛋白,从而导致氧输送能力降低,危害生命健康^[8]。因此,有必要开发一种准确和灵敏的检测 NO_2^- 浓度的分析方法来监督亚硝酸盐的含量。最近的研究^[9-13]主要集中在基于色谱法、分光光度法、拉曼光谱法、毛细管电泳法和化学发光法来检测 NO_2^- ,但这些检测方法存在制备步骤复杂、费时费力以及需要专业的技能来操作先进的仪器等缺陷^[14]。相比之下,电化学方法具有灵敏度高、测量范围宽、设备简单、经济和适合现场应用等优点,已成为检测 NO_2^- 最广泛的分析工具之一^[15]。

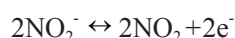
电催化剂是指能够参与电极反应并加快反应速率,从而使电化学性能提高的一种物质^[16]。当分析物与电催化剂相互作用时,体系发生氧化还原反应并产生相应的电信号,以此对分析物进行定性和定量检测^[17]。目前,铂、铱、金和钌等贵金属已表现出良好的反应动力学,具有较高的活性和效率^[18-21]。然而,这些贵金属存在着价格高、资源少和稳定性差等固有缺陷^[22]。因此,开发新型高效且具有成本效益的电催化剂来提高现有材料的电催化活性和稳定性是一个迫切需要解决的问题^[23]。碳基纳米材料是指一类具有不同杂化态(sp^1 、 sp^2 、 sp^3)的碳原子形成的不同同素异形体结构的物质^[24]。在这些物质中,碳原子可以与其他碳原子或与大量金属和非金属元素形成牢固的共价键,从而产生从小分子、长链至固体的大量化合物^[25]。相比于其他电催化剂,合成的碳基纳米复合材料具有表面积大、电导率高、可调控性强、稳定性好、价格低廉、易修饰和功能化等优点,被广泛应用于传感、能源、生物医药和环境等领域^[26-28]。

该文阐述了碳基纳米复合材料电化学检测 NO_2^-

的机理,并详细讨论了按照维度划分的碳基纳米复合材料作为电催化剂在 NO_2^- 传感检测中的研究进展,提出了碳基纳米复合材料及其作为电催化剂传感检测 NO_2^- 现有的问题和挑战,并对其未来发展趋势进行了展望。

1 碳基纳米复合材料作为电催化剂电化学检测亚硝酸盐机理

电化学传感器是一种用于检测特定化学物质氧化还原反应电流的装置^[29]。通常情况下,由固定化传感元件(识别系统)和传感器(转换系统)两部分组成^[30]。其工作原理是通过测量化学反应过程中发生的电荷转移特性来检测待测物的浓度^[31]。将电化学传感器应用于 NO_2^- 的检测中,首先,在电极表面, NO_2^- 会直接电氧化并转化为 NO_3^- ,电极表面的响应参数转化为导电系统产生的传感信号^[32]。然后,传感信号被转换系统的换能器接收,并转换成可测量的电化学信号^[33]。最后,电化学信号经电子系统二次放大后输出,由仪器显示和记录^[34]。由于二次放大的电化学信号与一定范围内的 NO_2^- 浓度成正比关系,因此可以在线性的基础上实现 NO_2^- 的定量分析^[35]。其反应式如下:



然而传统的电化学传感器检测 NO_2^- 仍存在灵敏度低、电流响应差和易受干扰等固有缺陷,因此,研究人员开始通过利用酶、DNA或导电纳米材料(如碳基、金属基、贵金属及其聚合物)作为催化剂,来改善电化学传感器的分析性能^[36,37]。其中,碳基纳米材料因其具有可调的分子结构、丰富的表面化学性质以及对酸碱环境的强耐受性而受到广泛关注^[38]。碳基纳米材料的电催化活性主要源于破坏 π 共轭的完整性而激活碳的 π 电子。在此基础上,可以直观地认为,通过界面构建工程可以破坏 sp^2 碳中 π 共轭物的完整性,因此使得碳基纳米材料具备良好的电催化活性^[39]。基于此,将碳基纳米材料用于 NO_2^- 的检测中,由于碳基纳米材料不同组分之间的强耦合相互作用,界面结构理论上可以作为 NO_2^- 电催化反应中间体或电子的传输通道。这不仅有利于提高 NO_2^- 检测的电导率,而且有利于 NO_2^- 电催化过程中中间物质的吸附/解吸,从而提

高碳基电催化剂对 NO_2^- 检测的电化学性能^[40]。此外,碳基纳米材料大比表面积有利于大多数表面原子的暴露,并使它们能够结合大量的传感元件,同时增加传感元件与 NO_2^- 的接触面积,促进 NO_2^- 的氧化^[41]。基于以上原理,大量基于碳基纳米材料检测 NO_2^- 的高性能传感器被开发。Salhi 等^[42]采用滴铸法将炭黑 (Carbon Black, CB) 分散在玻碳电极 (Glassy Carbon Electrode, GCE) 上,然后将半胱氨酸 (Cysteine, Cys) 固定在 CB 纳米颗粒表面,再用循环伏安法在酸性介质中对 1,8-二氨基萘 (Poly(1,8-Diaminonaphthalene, Poly 1,8-DAN)) 进行电化学聚合,制备了一种杂化材料 (Poly 1,8-DAN/Cys/CB) 用于 NO_2^- 的电化学检测。对电极进行电化学行为研究,与裸电极相比,加入 CB 的复合电极检测 NO_2^- 电流强度明显增强,电荷转移电阻显著降低。这在一定程度上归因于 CB 优异的导电性能和高表面积,使得 CB 能更好的承载和传递电子,从而增强所制备传感器的检测性能。结果表明,该传感器检测 NO_2^- 具有线性范围宽和检测限 (Limit of Detection, LOD) 低等优点,并在一些常见干扰成分的存在下表现出优异的再现性、稳定性和选择性。Askari 等^[43]采用水热法,利用 NiO 和 Co_3O_4 的协同效应以及其与还原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, rGO) 的杂化合成了 NiO- Co_3O_4 -rGO 纳米催化剂,制备了一种廉价、稳定和灵敏的电化学传感器,用于检测牛肉和自来水中的 NO_2^- 。相比于 NiO- Co_3O_4 , NiO- Co_3O_4 -rGO 修饰的 GCE 检测 NO_2^- 的效率相对较高,LOD 由 $38 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 降低到 $20 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。这可归因于还原后的石墨烯纳米片具有较高的导电率和活性表面积。因此,利用该方法所制备的传感器能够表现出优异的灵敏度,极低的 LOD,显著的准确性以及良好的稳定性。Saeb 等^[44]将咪唑沸石 (ZIF-8@ZIF-67) 和金纳米颗粒 (Gold Nanoparticles, AuNPs) 复合制备了一种新型核壳材料 (核壳 ZIF-8@ZIF-67/AuNPs),并将其负载在 GCE 上用于 NO_2^- 的电化学检测。与裸电极相比,该复合电极显著改善了 NO_2^- 氧化信号,具有低成本、宽线性范围、高电化学性能、极低 LOD 和生物相容性等优点。该纳米复合材料修饰的电极效果较好是因为 ZIF-8@ZIF-67 核壳具有的中空内部结构和大表面积可加速电极与 NO_2^- 表面电子转移,并且能够有效防止 AuNPs 团聚,从而使得 AuNPs 的催化性能最大程度得以展现。结果表明,该方法

制备的传感器孔隙率高,电极表面积增大,电导率好,并且对 NO_2^- 氧化反应具有良好的催化作用,成功用于水、香肠和熟食肉样品中 NO_2^- 的检测。以上结果均表明,采用碳基纳米复合材料作为电催化剂对 NO_2^- 进行检测可以显著增加电极表面的响应信号,降低 NO_2^- 的过电位,拓宽测定线性范围,提高检测的灵敏度和特异性。

2 碳基纳米复合材料作为电催化剂检测亚硝酸盐

电化学性能高度依赖于具有高效催化活性和低制造成本的先进电极材料。同时,电化学过程中的能量转换往往受到电极材料的高激活势垒的阻碍,需要额外的能量来克服^[45]。因此,电催化剂的性能对电化学系统的能效、转化率、寿命和成本等性能至关重要。在诸多研究中,由于碳基纳米材料具有来源丰富、分子结构可调、电导率高和环境相容性好等优点,已被作为电催化剂应用于不同的电化学系统中^[46,47]。一般来说,碳基纳米材料中 C-C 键的杂环状态决定了其独特的空间结构,从而表现出显著的化学和电子特性^[48]。这些特性包括小尺寸、界面、表面、介电限域和宏观量子隧道效应等。近年来,已有大量的研究基于碳基纳米材料的优点和特性将其用于食品安全检测的高性能传感装置,以产生、识别和增强传感信号^[49]。特别是随着对碳材料不断地了解和深入研究后,各种纳米尺度和形貌的碳基纳米材料已经被制备出来用于开发具有高精度、高抗干扰性和便捷性的检测装置^[50]。因此,在这一部分,根据碳基纳米材料的空间维度将其分为零维、一维、二维和三维碳材料,并举例阐述了其作为电催化剂检测 NO_2^- 的研究。

2.1 零维碳基纳米复合材料

零维碳基纳米材料是指空间三维尺度方向均在纳米范围的碳材料,结构通常为球形或类球形,主要包括富勒烯 (Fullerene, C_{60})、炭黑 (Carbon Black, CB) 和 CQDs 等^[51]。这些材料在各个方向上都表现出相似的纳米结构和高比表面积,这促进了电子传导以及活性材料和电解质之间更好的接触^[52]。 C_{60} 具有中空笼状结构,由 60 个碳原子构成类似足球状的 32 面体,包括 20 个六边形和 12 个五边形组成^[53]。每个碳原子通过 sp^2 杂化与相邻的

三个碳原子成键,因此在中空笼内外都围绕着 π 电子云^[54]。Wong等^[55]报道了一种基于分层多孔碳(Hierarchical Porous Carbon, HPC)、硫化银纳米颗粒(Silver Sulfide Nanoparticles, Ag₂SNP)、全氟磺酸型聚合物溶液(Nafion)和C₆₀修饰GCE的新型电化学传感器,用于食品样品中NO₂⁻的测定。在最佳条件下,C₆₀-HPC-Ag₂SNP-Nafion/GCE传感器检测NO₂⁻的线性响应范围为4.0~148 $\mu\text{mol/L}$,LOD为0.09 $\mu\text{mol/L}$,灵敏度为0.05 $\mu\text{A}\cdot\mu\text{mol/L}\cdot\text{cm}^2$ 。该方法可以在其他化合物存在的情况下选择性检测NO₂⁻,稳定性好。与其他分析方法相比,其分析时间短,成本低廉,且对复杂样品中NO₂⁻测定灵敏度高。CB是球形纳米颗粒的聚集体,直径通常为10至100 nm^[56]。其非晶态核被堆叠的类石墨烯畴壳包围,每个畴由纳米级聚芳片堆叠而成。这些畴倾向于围绕非晶态核同心定向排列,形成无序的洋葱状纳米结构壳^[57]。由于CB粒子内和粒子间的高度交联以及其表面化学物质的存在,因此使其成为一种重要的导电材料。Chen等^[58]合成了含有NiCo₂S₄和CeO₂的复合材料(NiCo₂S₄@CeO₂),并将该材料与CB物理混合,制备了基于CB/NiCo₂S₄@CeO₂纳米复合材料的NO₂⁻传感器。采用安培法对该传感器的分析性能进行了测试,结果表明,该传感器的线性范围为0.2~7 400 $\mu\text{mol/L}$,灵敏度为470 $\mu\text{A}\cdot\text{mmol/L}\cdot\text{cm}^2$,LOD为0.003 $\mu\text{mol/L}$ 。与以往报道的同类NO₂⁻传感器相比,该传感器的线性范围扩大了5个数量级。此外,在室温中存放30 d后,传感器保持了90.38%的初始响应。由于CB/NiCo₂S₄@CeO₂相对简单的合成方法和优异的电化学性能,使其成为NO₂⁻检测的潜在传感材料。CQDs通常由sp²/sp³碳内核和外层氧/氮官能团组成,具有近似扁平或球形的形貌,尺寸小于10 nm,晶体参数为0.34,对应于石墨(002)间距^[59]。CQDs可以很容易地在其表面上与不同的官能团进行官能团化。此外,CQDs很容易获得能量而发生电子跃迁,因此赋予了CQDs优异的导电性^[60]。Feng等^[61]采用一锅绿色合成法,研制了一种基于木聚糖基CQDs、AuNPs和MXene的纳米复合材料,并将Au@CQDs-MXene负载在GCE上,制备了一种用于NO₂⁻监测的电化学传感器,如图1所示。在最优条件下,该传感器的线性检测范围为1~3 200 $\mu\text{mol/L}$,LOD为0.078 $\mu\text{mol/L}$ (S/N=3),具有线性范围宽、LOD低、稳定性高和重现性好等优点,成功用于自来水和腌菜中的NO₂⁻检测,为

NO₂⁻传感器的制造和应用提供了一条新的途径。表1总结了其他基于零维碳基导电材料亚硝酸盐电化学传感器的研究。零维碳基纳米材料体积小、官能团丰富,可以增强电极材料的表面润湿性,从而促进电极与NO₂⁻之间的电化学反应。并且球型结构的零维碳基材料具有更短的离子传输距离和节省空间的封装结构,这使得零维碳基纳米材料通常作为良好的电子受体来调节NO₂⁻电化学过程中的界面结构并优化NO₂⁻分子间的电子转移,从而提高NO₂⁻的检测性能。虽然零维碳基纳米材料具有优异的电学、光学性质、低毒性和高量子产率等优点。但零维碳基纳米材料的制备合成路线复杂且耗时长,并且后期需要使用剧毒有害物质。此外,对其原子精确结构的研究仍处于起步阶段,目前的合成方法无法在原子水平上控制材料的结构。因此,未来应研究零维碳基纳米材料的简单制备及绿色合成,并对其合成精度和光学、电学性质进行探索,以制备更具应用价值的生物传感器。

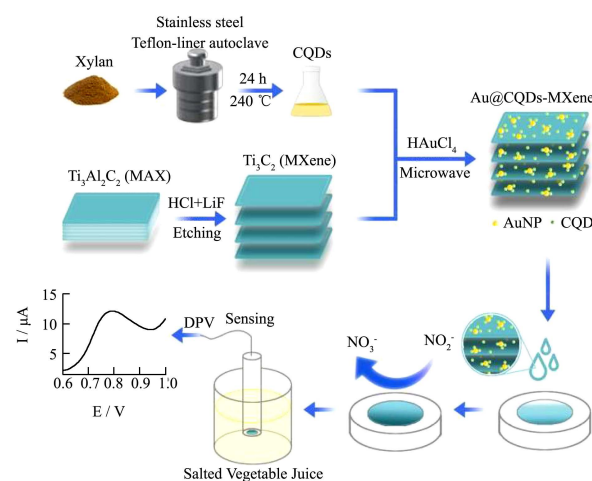


图1 用于亚硝酸盐检测的 Au@CQDs-MXene/GCE 制备
Fig.1 Preparation of Au@CQDs-MXene/GCE for
nitrite detection

2.2 一维碳基纳米复合材料

一维碳基纳米材料被定义为纳米尺度之外只有一维的材料,结构通常为线状,如碳纳米管(Carbon Nanotube, CNTs)、碳纳米纤维(Carbon Nanofiber, CNFs)等^[67]。一维碳基纳米材料具有高长径比、纳米尺寸的直径和较长的长度,可以形成逾渗,缩短电子传输距离,从而改善导电性^[68]。CNTs是由六边形碳环构成的中空圆柱体卷曲而成,具有基于sp²杂化的圆柱形纳米结构^[69]。它们通常形成大束,并在末端被圆顶结构所覆盖。目前已经合成了两种

类型的碳纳米管：由单层石墨烯组成的单壁碳纳米管（Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs）和由多层石墨烯相互伸缩制成的多壁碳纳米管（Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs）。通常情况下，SWCNT 和 MWCNT 的直径分别约为 0.6~2.5 nm 和 2~100 nm^[70]。Rębiś 等^[71]通过简单的非共价吸附将磺胺基卟啉杂化物和 SWCNTs 结合制备了一种新型 NO₂⁻ 传感器。结果表明，SWCNTs/ 磺胺基卟啉杂化物可使 NO₂⁻ 氧化过电位降低约 200 mV，具有较高的电催化性能。当 NO₂⁻ 浓度在 5~200 μmol/L 范围内时，电极响应呈线性关系，LOD 和定量限（Limit of Quantitation, LOQ）分别为 1.08 和 3.60 μmol/L。此外，该传感器具有重现性、选择性好且制备简单等优点，成功用于自来水和矿泉水样品中 NO₂⁻ 的测定。Zhu 等^[72]通过一步水热法合成了硒化铋（Bismuth Selenide, Bi₂Se₃）/ 羧基多壁碳纳米管（Carboxylic Multiwalled Carbon Nanotubes, MWNTs-COOH）纳米复合材料（Bi₂Se₃@MWNTs-COOH），并制备了一次性碳电极（Carbon Electrodes, CE）作为检测 NO₂⁻ 的有效活性物质，如图 2 所示。与纯 Bi₂Se₃ 和 MWNTs-COOH 相比，Bi₂Se₃@MWNTs-COOH 纳米复合材料具有更快的电子传递速率和更高的电化学活性表面积，有效增强了其电化学性能。用 Bi₂Se₃@MWNTs-COOH 纳米复合材料制备的传感器具有超低 LOD、灵敏度高、线性范围宽、稳定性好等特点，被认为是监测 NO₂⁻ 的有效分析工具。这项工作不仅为 NO₂⁻ 检测提供了新的见解，而且还激发了对相关纳米复合材料和一次性系统的快速廉价检测方法的探索。CNFs 是由多层石墨片卷曲而成的纤维状纳米碳材料，在石墨烯片的堆叠中具有不同的排列方式（如形成堆叠的锥形、杯状或板状）。其石墨层通常与内管的轴线形成一个角度，并且其内部可以是空心或实心结构，直径可达 10~500 nm，长度可达 10 μm^[73]。与 CNTs 等其他结构相比，外壁边缘较多的 CNFs 具有更大的电子转移潜力^[74]。Le 等^[75]通过简单的合成方法成功地将蠕虫状金纳米线（Gold Nanowires, AuWNWs）组装在高质量的 CNFs- 石墨烯（Graphene, Gr）混合网络上，制备出一种无粘结剂传感器。在 pH 值为 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中具有 NO₂⁻ 检测活性，线性检测范围为 1.98~3.77 mmol/L，灵敏度为 836 μA·mmol/L·cm²，LOD 低至 1.24 mmol/L，并

具有较长的耐用性。AuWNWs/CNFs-Gr 的成功制备在检测含有 NO₂⁻ 的河水液体样品方面显示出巨大的潜力，为实际测定分析低水平 NO₂⁻ 提供了一个有力的候选材料。表 2 总结了其他基于一维碳基导电材料亚硝酸盐电化学传感器的研究。一维碳基纳米材料具有线性直通道，缩短了电子运输的距离，有利于 NO₂⁻ 的快速传递。并且其边缘面缺陷的出现和整个表面的活化赋予了其优异的导电性和大量的活性位点，这可以促进 NO₂⁻ 与电极表面之间的电子转移，从而使电化学信号增强。此外，一维碳基纳米材料的高纵横比及空心管状结构可作为底物或填充其他材料的宿主，这使得复合材料的性能得到进一步增强，可实现具有高灵敏度和选择性的 NO₂⁻ 检测。尽管一维碳基纳米材料理论上具有较短的电荷传输路径和良好的应变特性，但当其实际用作电极材料时，由于各向异性交错的一维结构，离子传输经常受到阻碍，特别是在高电流密度下。并且一维结构的长度太大也容易导致在检测循环过程中的断裂。此外，一维碳基纳米材料的制备方法常常需要高温和恶劣的条件来实现特定的组成、结构和形态，并可能需要相对昂贵的化学品辅助其合成。这阻碍了其实际应用及大规模生产和商业化。因此，合适的径长比对一维碳基导电材料的电化学影响应被进一步探究。并且迫切需要开发简便的绿色合成方法（如采用 charmat 法和以二氧化碳为碳源等方法）来制备具有成本效益的碳基材料。同时应优化并简化碳基纳米复合材料的制造工艺，以实现工业规模的批量生产。

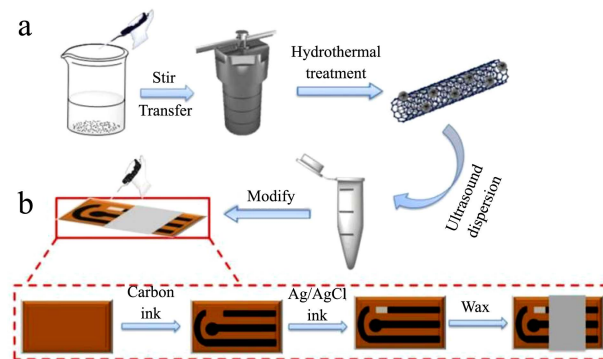


图 2 Bi₂Se₃@MWNTs-COOH/CEs 的合成方法 (a) 和制备过程 (b)

Fig.2 (a) Schematic illustration of the synthesis method and (b) the preparation process of Bi₂Se₃@MWNTs-COOH/CEs

表 1 基于零维碳基纳米材料的电化学亚硝酸盐传感器

Table 1 Electrochemical nitrite sensor based on zero-dimensional carbon-based nanomaterials						
材料	制备方法	检测方法	线性范围 ($\mu\text{mol/L}$)	检出限 ($\mu\text{mol/L}$)	实际样品	参考文献
PHCNs/GCE	自组装法碳化	恒压安培法 ($I-t$)	0.037~6 950	0.01	泡菜	[62]
CSs@Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ C/Fe/GCE	原位热氧化 还原法	循环伏安法 (CV)	1~2 540	0.06	泡菜	[63]
CQD-PEDOT/GCE	一锅水热法电沉积法	$I-t$	0.5~1 110	0.09	—	[64]
PEI-CQDs/GCE	一锅法	差分脉冲伏安法 (DPV) $I-t$	0~1 000 20~380	2.87 1.16	牛奶 矿泉水 自来水	[65]
NGQDs@NCNFs/GCE	静电纺丝炭化 水热法	DPV	5~300 400~3 000	3	香肠、泡菜湖 水、自来水	[66]

表 2 基于一维碳基纳米材料的电化学亚硝酸盐传感器

Table 2 Electrochemical nitrite sensor based on one-dimensional carbon-based nanomaterials						
材料	制备方法	检测方法	线性范围 ($\mu\text{mol/L}$)	检出限 ($\mu\text{mol/L}$)	实际样品	参考文献
1-M-3-BIBr/CuO/SWCNTs/CPE	化学沉淀法	计时电流法	1.0~10 000	0.5	果汁、香肠	[76]
Nb ₂ C@MWCNTs-STAB/GCE	一锅水热法	DPV	0.1~2 000	0.022	火腿、泡菜	[77]
poly 1,8-DAN/f-MWCNT/CPE	电沉积法	$I-t$	0.3~6.5	0.075	自来水	[78]
P ₂ Mo ₁₇ V-PSS-CNTs/Pt-CHIT/ITO	逐层自组装法	CV	0.125~4 167	0.003 8	自来水	[79]
Bi/HCNFs-SPE	静电纺丝	$I-t$	0.1~800 800~5 000	0.038 0.019	香肠、泡菜、自来水	[80]

表 3 基于二维碳基纳米材料的电化学亚硝酸盐传感器

Table 3 Electrochemical nitrite sensor based on two-dimensional carbon-based nanomaterials						
材料	制备方法	检测方法	线性范围 ($\mu\text{mol/L}$)	检出限 ($\mu\text{mol/L}$)	实际样品	参考文献
Au-PPy-C/g-C ₃ N ₄ NCs/GCE	超声化学法	DPV	1.5~22.5	1.11	地下水、海水、自来水	[88]
α -ZrP@CN	水热法超声法	DPV $i-t$	0.01~173 0.002~436	0.005 0.000 7	腊肠、火腿矿泉水	[89]
CG/PPy/CS/GCE	滴铸法	DPV	0.2~1000	0.02	自来水、矿泉水、盐水、豆浆	[90]
MnO ₂ /GO-SPE	超声法 回流法	DPV	0.1~1 000	0.09	自来水、矿泉水	[91]
TiO ₂ -RGO/GCE	水热法 滴涂法	LSV	0~2 000	0.006	自来水、地下水、酪乳样品	[92]
CRS/BN-RGO/GCE	水热辅助超声法	DPV	0.001~1 290	0.015 9	腐烂牛肉、水	[93]

2.3 二维碳基纳米复合材料

二维碳基纳米材料是一种由碳原子构成的薄膜材料，厚度约为一个原子层至数个原子层之间，通常为纳米尺度的平面结构^[81]。其较高的比表面积和平面结构暴露出的两侧碳原子，为电化学反应提供了充足的活性位点，且易于功能化^[82]。在二维碳基纳米材料中，Gr 具有比表面积大、长宽比高、密度低、导电性好和机械强度高特点成为二维碳基纳米材料的典型代表^[83]。Gr 是由紧密堆积的单层碳原

子通过 sp² 杂化键合形成的二维蜂窝晶格平面。C-C 键的长度约为 0.142 nm，每个晶格中有 3 个强连接的 σ 键，具有稳定的六边形结构。此外，Gr 具有垂直于晶格平面的 π 键，因此具有良好的导电性^[84]。Lavanya 等^[85]提出了一种基于 AuNPs 和钨纳米粒子 (Tungsten Nanoparticles, WNP) 双金属纳米粒子修饰 Gr-壳聚糖 (Chitosan, Chi) 的纳米复合材料，并以铅笔石墨电极 (Pencil Graphite Electrode, PGE) 为衬底制备了一种新型低成本电化学传感器

(AuNPsWNP@Gr-Chi/PGE), 用于 NO_2^- 的痕量和定量检测。结果表明, AuNPsWNP@Gr-Chi/PGE 传感器具有优异的分析性能, 对 NO_2^- 的线性范围为 10~250 $\mu\text{mol/L}$, LOD 和 LOQ 分别为 0.12 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.44 $\mu\text{mol/L}$, 成功地应用于水、牛奶和天然果汁样品中 NO_2^- 的检测。AuNPs-WNPs@Gr-Chi/PGE 对 NO_2^- 的电化学反应机理是一个扩散控制的过程, 涉及电极表面有效的电子转移, 具有优异的电催化活性。因此, AuNPs-WNPs@Gr-Chi/PGE 是一种很有前途的电极材料, 在 NO_2^- 的分析检测中具有良好的适用性。Chen 等^[86]采用水热合成法制备氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) - 聚苯胺 (Polyaniline, PANI) - AuNPs 复合材料 (GO-PANI-AuNPs), 开发出一种新型电化学 NO_2^- 传感器。GO-PANI-AuNPs 的网状结构具有较大的比表面积、大量的活性位点和较高的电导率, 对 NO_2^- 氧化表现出较强的电催化活性。在最佳条件下, 传感器的线性范围为 0.5~0.24 mmol/L 和 0.24~2.58 mmol/L, LOD 低至 0.17 $\mu\text{mol/L}$, 成功应用于自来水和污水中 NO_2^- 离子的检测, 回收率为 97%~105%。因此, GO-PANI-AuNPs 纳米复合材料为 NO_2^- 的检测提供了一种可靠的电化学策略, 对环境监测应用具有重要的理论和实际意义。Paisanpisuttisin 等^[87]采用化学还原法, 制备了以镍 (Nickel, Ni)、聚二烯基二甲基氯化铵 (Poly (Diallyldimethylammonium Chloride), PDDA)、还原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, rGO) 和一次性丝网印刷碳电极 (Screen-Printed Carbon Electrode, SPCE) 为基体的高灵敏度电化学传感器, 用于测定食品样品中的 NO_2^- , 如图 3 所示。在最佳条件下, Ni/PDDA/rGO/SPCE 在 6~100 mmol/L 的 NO_2^- 浓度范围内呈线性响应, LOD 为 1.99 mmol/L ($S/N=3$), 成功地应用于香肠和腌菜样品中 NO_2^- 的测定, 回收率为 98.94%~101.17%。Ni/PDDA/rGO/SPCE 具有显著的分析灵敏度, 并且其制备简单, 成本较低, 抗干扰性好。此外, 由于其一次性使用, 消除了电极表面结垢的问题。因此, 这种一次性电极作为 NO_2^- 传感器用于商业食品的安全性测试具有很大的应用潜力。表 3 总结了其他基于二维碳基导电材料亚硝酸盐电化学传感器的研究。二维碳基纳米材料本身具有导电性好、比表面积大、非均相电子移动速度快等独特优点, 并且其平面结构和易功能化使二维碳基纳米材料成为修饰或吸附其他功能材料以合成特定复合材料来检测 NO_2^- 的理想基

石。基于二维碳基纳米材料本身的高电催化活性以及复合材料对 NO_2^- 的氧化还原产生的协同电催化作用能够有效增强电化学反应信号, 提高 NO_2^- 鉴定的选择性、亲和性和实用性。因此, 使得二维碳基纳米材料构建高性能传感器检测 NO_2^- 的能力更强。虽然二维碳基纳米材料独特的层状结构为电化学反应提供了足够的活性位点。但其片层之间具有很强的内聚力, 使其在含能体系中均匀分散困难, 与其他组分相互作用较弱。并且在电极制造过程中, 层间的团聚和堆叠效应也极大地阻碍了它们的应用。此外, 由于其表面活性和低维特性, 一些二维碳基纳米材料对湿度、氧化和化学环境较为敏感, 导致其稳定性相对较差。因此, 应对其进行适当的共价或非共价功能化修饰, 并加强对二维碳基材料层间距调节的研究, 以及采取适当的保护措施, 使其获得良好而稳定的分散性, 同时提高其机械、导热和导电性能以增加其在实际中的应用。

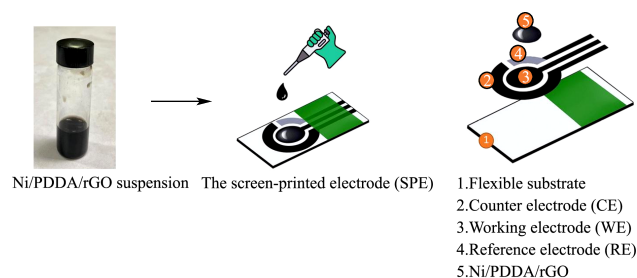


图 3 Ni/PDDA/rGO/SPCE 原理图

Fig.3 Schematic illustration of Ni/PDDA/rGO/SPCE

2.4 三维碳基纳米复合材料

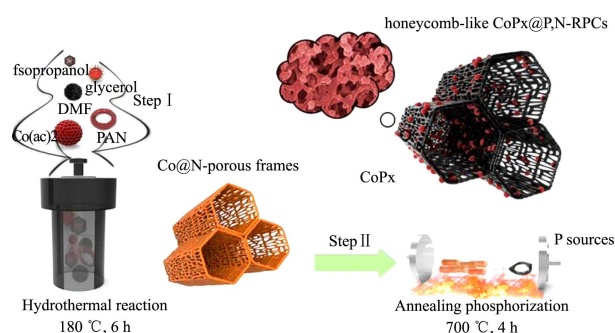
三维碳基纳米材料是指由零维、一维、二维中的一种或多种基本结构单元组成的三维复合材料, 通常具有由孔隙和微观通道组成的立体结构^[94]。其三维互连结构可以通过缩短电路路径来加速电子传输。此外, 其高表面积和多孔互连结构可以提供与电解质的大接触面积和整个空间中的连续离子传输路径, 从而增强三维碳基纳米材料的电化学性能^[95]。多孔碳是指由碳素材料经过处理得到的一种具有三维连通网络结构的材料。其内部具有大量的孔径 (微孔、介孔和大孔)。许多研究表明, 微孔的存在有利于提供更大的表面积以增强电荷存储能力, 介孔可以提供高速通道以促进离子的快速扩散, 而大孔则可以作为离子缓冲池, 有利于缩短离子的扩散距离^[96]。Zhu 等^[97]以聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) 为原位氮掺杂碳源, 次磷酸酯为磷源, 通

过水热法和磷化反应，将磷化钴纳米颗粒（Cobalt Phosphide Nanoparticles, CoP_x , $x=1,2$ ）嵌入到三维磷/氮共掺杂的网状多孔碳框架（表示为 $\text{CoP}_x@\text{P,N-RPC}$ ）中，如图 4 所示。所获得的 $\text{CoP}_x@\text{P,N-RPC}$ 纳米复合材料具有独特的三维多孔结构和分级连接的固有特征，这不仅可以保证生物分子的充分浸润，而且可以在氧化还原过程中为电子/离子的传递提供便利的通道，保护结构的稳定性。由于这种独特的结构和配置， $\text{CoP}_x@\text{P,N-RPC}$ 具有优异的 NO_2^- 检测性能，线性范围为 $10\sim1.184\text{ mmol/L}$ ，LOD 低至 5 nmol/L ，并且具有非常高的稳定性，成为 NO_2^- 检测的理想候选材料。MOF 是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键组装而成的三维网络晶体多孔材料。这种晶格结构通常具有多孔性，能够形成大量的孔道和空腔^[98]。这使得 MOF 具有高度可控的表面积、储存空间和灵活性，可以通过暴露开放的金属位点、改变 MOF 结构单元或通过功能化有效调节 MOF 的化学性能^[99]。Ambaye 等^[100]通过将 CB/铜金属有机框架（CB/Cu-MOF）纳米复合材料固定在 SPCE 表面，开发了一种用于检测废水中 NO_2^- 的电化学传感器。结果表明，由于导电 CB 与高结晶性和稳定性的 Cu-MOF 纳米复合材料的协同作用，杂化纳米复合功能化 SPCE 的电化学性能得到了明显改善。所制备的 CB/Cu-MOF/SPCE 纳米传感器检测 NO_2^- 的线性范围为 $1\sim200\text{ }\mu\text{mol/L}$ ，LOD 和 LOQ 分别为 $0.084\text{ }\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$) 和 $0.28\text{ }\mu\text{mol/L}$ ($S/N=10$)，具有良好的重复性和重现性。此外，CB/Cu-MOF/SPCE 在回收率为 $100.90\%\sim103.40\%$ 的可接受范围内成功应用于废水样品中 NO_2^- 的电化学检测。ZIF 实际上是一类特殊的 MOF 材料。其中，有机咪唑酯交联连接到过渡金属上，形成具有四面体型三维网状结

构^[101]。Yang 等^[102]通过煅烧含有 Co/Zn 的棒状混合金属沸石咪唑酸骨架前驱体（Zeolitic Imidazolate Framework Precursors, ZIF-L），设计并制备了 Co, N 掺杂多孔碳棒（CON-PCR-0.6），用于开发新型高性能 NO_2^- 分析传感器。CON-PCR-0.6 具有较高的比表面积、良好的电导率和丰富的催化活性位点，并且对 NO_2^- 的氧化表现出优异的电催化活性。用 CON-PCR-0.6 复合材料制备的传感器在 NO_2^- 的检测中表现出两个宽线性范围，分别为 $0.2\sim4\text{ }000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 和 $4\text{ }000\sim100\text{ }000\text{ }\mu\text{mol/L}$ ，LOD 低至 $0.14\text{ }\mu\text{mol/L}$ ，具有良好的特异性、重复性和稳定性，成功实现了自来水中 NO_2^- 的快速、准确测定。表 4 总结了其他基于三维碳基导电材料亚硝酸盐电化学传感器的研究。由于三维碳基纳米材料很大一部分是由其他维度的纳米材料以不同的方式组装或组合而成，因此它们具有与其他类型纳米材料相同的特点和检测 NO_2^- 的性质。除此之外，三维碳基纳米材料丰富的开放空间和发达的连续多孔结构，保证了其与 NO_2^- 的良好接触，从而实现 NO_2^- 的快速传输。并且三维碳基纳米材料互连网络结构在 NO_2^- 检测过程中具有一定的稳定性，同时能够在一定程度上克服其他低维度带来的团聚等问题。综上所述，三维碳基纳米材料具有明确的通道和多孔互连结构，赋予了其优异的离子传输性以及良好的导电性。然而，三维碳基纳米材料的多孔结构仍然容易坍塌，附着在其上的多元材料也易脱落，这很大程度上影响了检测的准确性及复合材料的使用寿命。并且目前基于三维碳基材料的大部分研究仍停留在材料的制备、工艺的调整和形态的调控等方面，对于三维碳基纳米材料的催化机制亟待发展。相信在研究人员的共同努力下，将会设计并制造出更多具有优异性能的三维碳基纳米材料电化学传感器用于生物分子的分析检测。

表 4 基于三维碳基纳米材料的电化学亚硝酸盐传感器

Table 4 Electrochemical nitrite sensor based on three-dimensional carbon-based nanomaterials						
材料	制备方法	检测方法	线性范围/($\mu\text{mol/L}$)	检出限/($\mu\text{mol/L}$)	实际样品	参考文献
Au/f-GE/GCE	电沉积法	DPV	0.125~20 375.98	0.01	腌制猪肉	[103]
$\text{WS}_2/\text{rGA}/\text{GCE}$	一锅水热 原位自组装	DPV	0.01~130	0.003	培根	[104]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{ NAs}/\text{CF}$	碳化水热处理 二次热解	$I-t$	0.5~1 000	0.12	水库样品、自来水	[105]
ZIF-67C@RGO/ NiNPs/GCE	高温热解法 滴铸法 电沉积法	$I-t$	0.2~473	0.086	火腿肠	[106]
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ NPs}/\text{Cu-BDC MOF}/\text{SPCE}$	溶剂热法 电沉积法	$I-t$	1~2 000	0.074	自来水、瓶装水	[107]

图 4 蜂窝状 $\text{CoP}_x@P,N\text{-RPC}$ 纳米复合材料的形成示意图Fig.4 Schematic diagram for the formation of the honeycomb-like $\text{CoP}_x@P,N\text{-RPCs}$ nanocomposite

3 结论与展望

在食品工业中, NO_2^- 被广泛用作添加剂, 以抑制食物中毒微生物的繁殖, 并保持肉类衍生食品的特征色泽和风味。其很容易在蔬菜、水果、家禽、加工肉类和饮用水中积累, 并存在于我们的日常饮食中。然而, 大量摄入 NO_2^- 会导致严重疾病的发作, 对人体健康造成不可逆转的损害。因此, NO_2^- 的检测是控制 NO_2^- 含量, 降低健康风险的必要手段。碳基纳米复合材料作为研究最广泛的纳米材料, 具有独特的化学 / 物理稳定性、优异的耐热性和耐腐蚀性、宽的电化学窗口、大的比表面积和超高的导电性等突出性能。采用碳基纳米复合材料作为电催化剂检测 NO_2^- 可以显著增加电极表面的响应信号, 降低 NO_2^- 的过电位, 拓宽测定线性范围, 提高检测的灵敏度和特异性。此外, 这些碳基纳米复合材料电化学传感器检测 NO_2^- 的 LOD 值已达到微摩尔甚至纳米摩尔水平, 远低于食品和环境样品中常见的 NO_2^- 浓度。虽然使用碳基纳米复合材料作为电催化剂检测 NO_2^- 的研究已经取得了一定的进展, 但其仍然存在着许多挑战。

(1) 目前合成的大多数碳基材料仍然存在着团聚效应和纠缠粘结的问题, 因此极易发生分散困难和粒子聚集等现象, 从而影响其性能。因此, 仍需要寻找新的合成方法, 制备均匀、稳定且无毒的碳基纳米材料及其复合材料用于 NO_2^- 传感器。如选择合适的合成方法或加入表面活性剂、偶联剂以及表面涂层纳米金属颗粒来精确控制碳基纳米材料的生长过程等。

(2) 尽管针对碳基材料的 DFT 计算和实验技术取得了很大进展, 但在许多电化学体系中, 碳的反应机理和活性位点仍然是不确定的, 不同的研究存

在着 DFT 计算方法和条件的变化。此外, 精确地描述电催化剂的工作条件, 合理地将其组成、结构、形貌与表观活性相关联, 是当前理论建模面临的巨大挑战。因此, 未来的研究应使用标准的实验方案和碳系统来消除这种不一致性。并且需要更先进的表征, 如电子显微镜和原位或操作技术, 来监测碳基纳米复合材料的电催化过程。

(3) 在使用过程中, 碳基纳米复合材料极易从传感器表面脱落, 这会使传感表面的活性位点减少, 降低传感器的电子导电性。因此, 在电化学 NO_2^- 传感器中, 碳基纳米复合材料有效、稳健的固定方法以及碳基纳米复合材料的长期稳定性需要认真研究。如优化生产工艺、加强保护措施、研究其降解机制和增加电极结构的厚度及强度等。

(4) 现阶段 NO_2^- 样品检测均是在实验室等最优条件下进行, 并且只对常见的干扰物质进行研究。但在实际环境中对食物和废水样品的 NO_2^- 检测可能会存在含有其他没有预判到的离子、大分子和其他电活性物质的混合物, 而这些物质会在检测过程中产生非特异性信号, 从而影响检验结果。因此, 碳基纳米复合材料传感器检测 NO_2^- 未来的研究方向应继续集中在针对 NO_2^- 分子的生物识别元件以及有效的样品预处理方法上。

(5) 目前大多数传感器都是在刚性衬底上制造的, 缺乏灵活性。为了使碳基纳米复合材料 NO_2^- 传感器满足各种要求, 迫切需要探索更多高性能的柔性基板 (如聚酰亚胺、纸片、纺织材料等) NO_2^- 传感器, 同时提供小型化和便携性, 以实现远程和实时监测。如采用丝网印刷, ARM 微控制器和智能手机检测等。

参考文献

- [1] SUDHAKARA S M, DEVENDRACHARI M C, KHAN F, et al. Highly sensitive and selective detection of nitrite by polyaniline linked tetra amino cobalt (II) phthalocyanine surface functionalized ZnO hybrid electrocatalyst [J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102565.
- [2] LI B, MENG T, XIE X, et al. Fe-based composites-enabled electrochemical sensors for nitrite detection: a review [J]. Materials Today Chemistry, 2023, 33: 101747.
- [3] YANG L, GUO H, KUANG Y, et al. Neurotoxicity induced by combined exposure of microcystin-LR and nitrite in male zebrafish (Danio rerio): effects of oxidant-antioxidant system and neurotransmitter system [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2022,

- 253: 109248.
- [4] SHI J. Nitrite toxicity: chemical analysis, metabolism, and health effects [J]. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 2022, 19: 210-215.
- [5] WANG M, LIU B, LIU J, et al. Bifunctional manganese-doped silicon quantum dot-responsive smartphone-integrated paper sensor for visual multicolor/multifluorescence dual-mode detection of nitrite [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 392: 134143.
- [6] SHAKIL M H, TRISHA A T, RAHMAN M, et al. Nitrites in cured meats, health risk issues, alternatives to nitrites: A review [J]. *Foods*, 2022, 11(21): 3355-3381.
- [7] DOĞAN H Ö, ALBAYRAK Ö F. Ag nanoparticles-decorated CuBi_2O_4 -rGO electrodes as an amperometric sensor for electrochemical determination of nitrite [J]. *Synthetic Metals*, 2023, 298: 117445.
- [8] YANG Z, ZHOU X, YIN Y, et al. Metal-organic framework derived rod-like Co@carbon for electrochemical detection of nitrite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 911: 164915.
- [9] LIM H S, LEE S J, CHOI E, et al. Development and validation of an ionic chromatography method for nitrite determination in processed foods and estimation of daily nitrite intake in Korea [J]. *Food Chemistry*, 2022, 382: 132280.
- [10] KARRAT A, DIGUA K, AMINE A. Development of a simplified spectrophotometric method for nitrite determination in water samples [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267: 120574.
- [11] WANG P, SUN Y, LI X, et al. One-step chemical reaction triggered surface enhanced Raman scattering signal conversion strategy for highly sensitive detection of nitrite [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2021, 113: 103221.
- [12] KAMILOVA N, KALAYCIOĞLU Z, GOLCU A. Sample stacking-capillary electrophoretic analysis of nitrate and nitrite in organic-and conventional-originated baby food formulas from Turkey [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(5): 5097-5102.
- [13] HOU Y, GUO Y, MA X, et al. Ring-oven-assisted in situ synthesis of metal-organic frameworks on the lab-on-paper device for chemiluminescence detection of nitrite in whole blood [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(9): 4362-4370.
- [14] HAN E, ZHANG M, PAN Y, et al. Electrochemical self-assembled gold nanoparticle SERS substrate coupled with diazotization for sensitive detection of nitrite [J]. *Materials*, 2022, 15(8): 2809-2821.
- [15] LI X, YANG X, CUI M, et al. A novel electrochemical sensor based on nitrite-oxidizing bacteria for highly specific and sensitive detection of nitrites [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 826: 154178.
- [16] SANATI S, MORSALI A, GARCÍA H. Metal-organic framework-based materials as key components in electrocatalytic oxidation and reduction reactions [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 87: 540-567.
- [17] JASPER I, VALÉRIO T L, KLOBUKOSKI V, et al. Electrocatalytic and photoelectrocatalytic sensors based on organic, inorganic, and hybrid materials: A review [J]. *Chemosensors*, 2023, 11(5): 261-293.
- [18] NIU H, XIA C, HUANG L, et al. Rational design and synthesis of one-dimensional platinum-based nanostructures for oxygen-reduction electrocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(6): 1459-1472.
- [19] YANG C, ZHANG X, AN Q, et al. Dynamically-evolved surface heterojunction in iridium nanocrystals boosting acidic oxygen evolution and overall water splitting [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 78: 374-380.
- [20] DAS B, LOU-FRANCO J, GILBRIDE B, et al. Peroxidase-mimicking activity of biogenic gold nanoparticles produced from *Prunus nepalensis* fruit extract: characterizations and application for the detection of *Mycobacterium bovis* [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2022, 5(6): 2712-2725.
- [21] GUO Y, WU D, LI M, et al. Coordination engineering of ultra-uniform ruthenium nanoclusters as efficient multifunctional catalysts for zinc-air batteries [J]. *Small Science*, 2022, 2(10): 2200035.
- [22] QIN Z, LIU W, QUE W, et al. Non-noble-metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction toward seawater splitting: a review [J]. *Chemistry Physics Materials*, 2023, 2(3): 185-196.
- [23] CHENG Y, WANG H, QIAN T, et al. Interfacial engineering of carbon-based materials for efficient electrocatalysis: recent advances and future [J]. *Energy Chemistry*, 2022, 4(3): 100074.
- [24] LI J, YIN D, QIN Y. Carbon materials: structures, properties, synthesis and applications [J]. *Manufacturing Review*, 2023, 10: 13-29.
- [25] MOHAPATRA L, CHEON D, YOO S H. Carbon-based nanomaterials for catalytic wastewater treatment: A review [J]. *Molecules*, 2023, 28(4): 1805-1828.
- [26] FATIMA T, MUSHTAQ A. Efficacy and challenges of carbon-based nanomaterials in water treatment: A review [J]. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 2023, 23: 232-248.
- [27] ERDEM Ö, DERIN E, ZEIBI SHIREJINI S, et al. Carbon-based nanomaterials and sensing tools for wearable health monitoring devices [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(3): 2100572.
- [28] EIVAZZADEH-KEIHAN R, NORUZI E B, CHIDAR E, et al. Applications of carbon-based conductive nanomaterials in biosensors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136183.
- [29] HE Q, WANG B, LIANG J, et al. Research on the construction

- of portable electrochemical sensors for environmental compounds quality monitoring [J]. *Materials Today Advances*, 2023, 17: 100340.
- [30] YU L, SUN L, ZHANG Q, et al. Nanomaterials-based ion-imprinted electrochemical sensors for heavy metal ions detection: a review [J]. *Biosensors*, 2022, 12(12): 1096-1132.
- [31] BOUNEGRU A V, BOUNEGRU I. Chitosan-based electrochemical sensors for pharmaceuticals and clinical applications [J]. *Polymers*, 2023, 15(17): 3539-3565.
- [32] AN'AMT M N, YUSOFF N, SAGADEVAN S, et al. Recent progress in nitrates and nitrites sensor with graphene-based nanocomposites as electrocatalysts [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 34: e00162.
- [33] LEE J, KIM M C, SOLTIS I, et al. Advances in electrochemical sensors for detecting analytes in biofluids [J]. *Advanced Sensor Research*, 2023, 2(8): 2200088.
- [34] WANG J, WEN J, YAN H. Recent applications of carbon nanomaterials for microRNA electrochemical sensing [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2021, 16(2): 114-128.
- [35] YANG Y X, ZHANG T, ZHANG J, et al. Non-precious metal-modified sensors for nitrite detection [J]. *Ionics*, 2023, 29(10): 3853-3877.
- [36] ZHE T, LI M, LI F, et al. Integrating electrochemical sensor based on $\text{MoO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ heterostructure for highly sensitive sensing of nitrite in sausages and water [J]. *Food Chemistry*, 2022, 367: 130666.
- [37] DING R, LI Z, XIONG Y, et al. Electrochemical (bio) sensors for the detection of organophosphorus pesticides based on nanomaterial-modified electrodes: a review [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2023, 53(8): 1766-1791.
- [38] LI T, DONG Y, BATEER B, et al. The preparation, optical properties and applications of carbon dots derived from phenylenediamine [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 185: 108299.
- [39] YAN J, YE F, DAI Q, et al. Recent progress in carbon-based electrochemical catalysts: from structure design to potential applications [J]. *Nano Research Energy*, 2023, 2(2): e9120047.
- [40] XU Q, ZHANG J, ZHANG H, et al. Atomic heterointerface engineering overcomes the activity limitation of electrocatalysts and promises highly-efficient alkaline water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 5228-5259.
- [41] SHI Y, FENG D, AHMAD S, et al. Recent advances in metal-organic frameworks-derived carbon-based materials in sulfate radical-based advanced oxidation processes for organic pollutant removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140244.
- [42] SALHI O, EZ-ZINE T, OULARBI L, et al. Cysteine combined with carbon black as support for electrodeposition of poly (1,8-Diaminonaphthalene): application as sensing material for efficient determination of nitrite ions [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(6): 103820.
- [43] ASKARI N, BAGHIZADEH A, BEHESHTI - MARNANI A, et al. $\text{NiO-Co}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ as a multicomponent transition metal oxide nanocatalyst for ultra - level detection of nitrite in beef and tap water samples [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(31): 2201180.
- [44] SAEB E, ASADPOUR-ZEYNALI K. A novel ZIF-8@ZIF-67/Au core-shell metal organic framework nanocomposite as a highly sensitive electrochemical sensor for nitrite determination [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 417: 140278.
- [45] WANG X, ZHAO B, KAN W, et al. Review on low-cost counter electrode materials for dye - sensitized solar cells: effective strategy to improve photovoltaic performance [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(2): 2101229.
- [46] SOFFIAN M S, HALIM F Z A, AZIZ F, et al. Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment [J]. *Environmental Advances*, 2022, 9: 100259.
- [47] MISHRA S, SINGH S P, KUMAR P, et al. Emerging electrochemical portable methodologies on carbon-based electrocatalyst for the determination of pharmaceutical and pest control pollutants: state of the art [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109023.
- [48] HU C, PAUL R, DAI Q, et al. Carbon-based metal-free electrocatalysts: from oxygen reduction to multifunctional electrocatalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(21): 11785-11843.
- [49] SUBHASHREE S, KUMAR P S. New analytical strategies amplified with carbon-based nanomaterial for sensing food pollutants [J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133847.
- [50] SRIVASTAVA A, AZAD U P. Nanobioengineered surface comprising carbon based materials for advanced biosensing and biomedical application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126802.
- [51] YANG Z, XU T, LI H, et al. Zero-dimensional carbon nanomaterials for fluorescent sensing and imaging [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(18): 11047-11136.
- [52] THANGARAJ B, SOLOMON P R, HASSAN J. Nanocarbon in sodium-ion batteries-a review. part 1: zero-dimensional carbon dots [J]. *Chem Bio Eng Reviews*, 2023, 10(5): 628-646.
- [53] KOSAR N, ASGAR M, MAHMOOD T, et al. Electrochemical properties of lithium metal doped C_{60} fullerene for battery applications [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 175: 108256.
- [54] BARANEEDHARAN P, VADIVEL S, ANIL C A, et al. Advances in preparation, mechanism and applications of various carbon materials in environmental applications: a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134596.
- [55] WONG A, SANTOS A M, CARDENAS-RIOJAS A A, et al.

- Voltammetric sensor based on glassy carbon electrode modified with hierarchical porous carbon, silver sulfide nanoparticles and fullerene for electrochemical monitoring of nitrite in food samples [J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132384.
- [56] SILVERI F, DELLA PELLE F, SCROCCARELLO A, et al. Carbon black functionalized with naturally occurring compounds in water phase for electrochemical sensing of antioxidant compounds [J]. *Antioxidants*, 2022, 11(10): 2008-2025.
- [57] KHODABAKHSHI S, FULVIO P F, ANDREOLI E. Carbon black reborn: structure and chemistry for renewable energy harnessing [J]. *Carbon*, 2020, 162: 604-649.
- [58] CHEN L, ZHENG J. Two-step hydrothermal and ultrasound-assisted synthesis of CB/NiCo₂S₄@CeO₂ composites for high-sensitivity electrochemical detection of nitrite [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 181: 107717.
- [59] WANG R, LU K Q, TANG Z R, et al. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(8): 3717-3734.
- [60] GUAN X, LI Z, GENG X, et al. Emerging trends of carbon-based quantum dots: nanoarchitectonics and applications [J]. *Small*, 2023, 19(17): 2207181.
- [61] FENG X, HAN G, CAI J, et al. Au@carbon quantum dots-MXene nanocomposite as an electrochemical sensor for sensitive detection of nitrite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1313-1322.
- [62] LIU Q, ZHANG B, DU S, et al. Porous hollow carbon nanospheres as a novel sensing platform for sensitive detection of nitrite in pickle directly [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, 51: 295-306.
- [63] LUO L, XU Q Q, CHEN K K, et al. Carbon spheres decorated with Fe₂O₃/Fe₃C/Fe composite nanoparticles for highly sensitive and selective electrochemical determination of nitrite (NO₂⁻) [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 382: 133488.
- [64] JIAO M, LI Z, LI Y, et al. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with engineered carbon quantum dots for enhanced amperometric detection of nitrite [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 1-9.
- [65] LI L, LIU D, WANG K, et al. Quantitative detection of nitrite with N-doped graphene quantum dots decorated N-doped carbon nanofibers composite-based electrochemical sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 17-23.
- [66] LI R, DU L, HU Y, et al. Highly sensitive electrochemical sensor for nitrite based on polyethyleneimine and carbon quantum dots composite [J]. *Sensors and Materials*, 2021, 33(10): 3657-3674.
- [67] MALUIN F N, KATAS H. Chitosan functionalization of metal-and carbon-based nanomaterials as an approach toward sustainability tomorrow [J]. *Nanotoxicology*, 2022, 16(4): 425-449.
- [68] GUADAGNO L, LONGO R, ALIBERTI F, et al. Role of mwcnts loading in designing self-sensing and self-heating structural elements [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(3): 495-516.
- [69] SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ N, SLEPIČKA P, ŠVORČÍK V. Carbon nanostructures, nanolayers, and their composites [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(9): 2368-2391.
- [70] YE X, QI M, CHEN M, et al. Zero to three dimension structure evolution from carbon allotropes to phosphorus allotropes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(5): 2201941.
- [71] RĘBIŚ T, FALKOWSKI M, KRYJEWSKI M, et al. Single-walled carbon nanotube/sulfanyl porphyrazine hybrids deposited on glassy carbon electrode for sensitive determination of nitrites [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 171: 107660.
- [72] ZHU F, SHI H, WANG C, 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.
- [73] KHAN Y, SADIA H, ALI SHAH S Z, et al. Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review [J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1386-1413.
- [74] VILIAN A T E, HWANG S K, RANJITH K S, et al. Simple fabrication of hierarchical NiCoSe₄ nanorods grown on carbon nanofibers as excellent electrocatalysts for tryptophan oxidation [J]. *Carbon*, 2021, 178: 103-112.
- [75] LE H T, TRAN D T, KIM N H, et al. Worm-like gold nanowires assembled carbon nanofibers-CVD graphene hybrid as sensitive and selective sensor for nitrite detection [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 425-434.
- [76] BIJAD M, KARIMI-MALEH H, FARSI M, et al. Simultaneous determination of amaranth and nitrite in foodstuffs via electrochemical sensor based on carbon paste electrode modified with CuO/SWCNTs and room temperature ionic liquid [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10: 3773-3780.
- [77] CHEN Y, WATERHOUSE G I N, QIAO X, et al. Sensitive analytical detection of nitrite using an electrochemical sensor with STAB-functionalized Nb₂C@MWCNTs for signal amplification [J]. *Food Chemistry*, 2022, 372: 131356.
- [78] SALHI O, EZ-ZINE T, OULARBI L, et al. Electrochemical sensing of nitrite ions using modified electrode by poly 1, 8-diaminonaphthalene/functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 870393.
- [79] CHEN Y, LI F, LI S, et al. A review of application and prospect

- for polyoxometalate-based composites in electrochemical sensor [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 135: 109084.
- [80] WANG F, LI Y, YAN C, et al. Bismuth-decorated honeycomb-like carbon nanofibers: an active electrocatalyst for the construction of a sensitive nitrite sensor [J]. *Molecules*, 2023, 28(9): 3881-3895.
- [81] SREEKUMAR R, NAIR A S, SREEJAKUMARI S S. Recent trends and developments in two-dimensional materials based electrodeposited nickel nanocomposite coatings [J]. *Flachem-Chemistry of Flat Materials*, 2022, 36: 100434.
- [82] ASHOK KUMAR S S, BASHIR S, RAMESH K, et al. A review on graphene and its derivatives as the forerunner of the two-dimensional material family for the future [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(26): 12236-12278.
- [83] MAHMOOD F, ASHRAF S, SHAHZAD M, et al. Graphene synthesis from organic substrates: a review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(42): 17314-17327.
- [84] YU W, SISI L, HAIYAN Y, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26): 15328-15345.
- [85] LAVANYA A L, KUMARI K G B, PRASAD K R S, et al. Development of pen-type portable electrochemical sensor based on Au-W bimetallic nanoparticles decorated graphene-chitosan nanocomposite film for the detection of nitrite in water, milk and fruit juices [J]. *Electroanalysis*, 2021, 33(4): 1096-1106.
- [86] CHEN G, ZHENG J. Non-enzymatic electrochemical sensor for nitrite based on a graphene oxide-polyaniline-Au nanoparticles nanocomposite [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 164: 106034.
- [87] PAISANPISUTTISIN A, POONWATTANAPONG P, RAKTHABUT P, et al. Sensitive electrochemical sensor based on nickel/PDDA/reduced graphene oxide modified screen-printed carbon electrode for nitrite detection [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(45): 29491-29502.
- [88] FAISAL M, ALAM M M, AHMED J, et al. Electrochemical detection of nitrite (NO₂) with PEDOT:PSS modified gold/PPy-C/carbon nitride nanocomposites by electrochemical approach [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 121: 519-528.
- [89] SRIRAM B, BABY J N, HSU Y F, et al. Zirconium phosphate supported on g-C₃N₄ nanocomposite for sensitive detection of nitrite [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(8): 087502.
- [90] XIAO Q, FENG M, LIU Y, et al. The graphene/polypyrrole/chitosan-modified glassy carbon electrode for electrochemical nitrite detection [J]. *Ionics*, 2018, 24: 845-859.
- [91] JAISWAL N, TIWARI I, FOSTER C W, et al. Highly sensitive amperometric sensing of nitrite utilizing bulk-modified MnO₂ decorated Graphene oxide nanocomposite screen-printed electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227: 255-266.
- [92] SALAGARE S, SHIVAPPA ADARAKATTI P, BP S, et al. A selective electrochemical sensor based on titanium dioxide-reduced graphene oxide nanocomposite (TiO₂-RGO/GCE) for the efficient determination of nitrite [J]. *Materials Research Innovations*, 2023, 27(1): 33-44.
- [93] MARIYAPPAN V, CHEN S M, MURUGAN K, et al. Electrochemical sensor based on cobalt ruthenium sulfide nanoparticles embedded on boron nitrogen co-doped reduced graphene oxide for the determination of nitrite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 637: 128271.
- [94] XU Z, DENG W, WANG X. 3D hierarchical carbon-rich micro-/nanomaterials for energy storage and catalysis [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, 4: 269-335.
- [95] HU G, LAN J, SUN H, et al. Design and preparation of hierarchical porous carbon-based materials with bionic "ant nest" structure for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 172029.
- [96] YAN B, ZHENG J, FENG L, et al. Pore engineering: structure-capacitance correlations for biomass-derived porous carbon materials [J]. *Materials & Design*, 2023, 229: 111904.
- [97] ZHU D, ZHEN Q, XIN J, et al. A free-standing and flexible phosphorus/nitrogen dual-doped three-dimensional reticular porous carbon frameworks encapsulated cobalt phosphide with superior performance for nitrite detection in drinking water and sausage samples [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128541.
- [98] ANNAMALAI J, MURUGAN P, GANAPATHY D, et al. Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications-a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134184.
- [99] HUANG Q, YANG Y, QIAN J. Structure-directed growth and morphology of multifunctional metal-organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 484: 215101.
- [100] AMBAYE A D, MUCHINDU M, JIJANA A, et al. Screen-printed electrode system based on carbon black/copper-organic framework hybrid nanocomposites for the electrochemical detection of nitrite [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105567.
- [101] WANG H, HE Q, LIANG S, et al. Advances and perspectives of ZIFs-based materials for electrochemical energy storage: design of synthesis and crystal structure, evolution of mechanisms and electrochemical performance [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 531-578.
- [102] YANG N, ZHOU X, QI X, et al. A nitrite sensor based on

- bimetallic zeolitic imidazole framework derived Co/porous carbon nanorods [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 182: 107910.
- [103] ZOU C, YANG B, BIN D, et al. Electrochemical synthesis of gold nanoparticles decorated flower-like graphene for high sensitivity detection of nitrite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 488: 135-141.
- [104] MA X, GAO F, LIU G, et al. Sensitive determination of nitrite by using an electrode modified with hierarchical three-dimensional tungsten disulfide and reduced graphene oxide aerogel [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 1-9.
- [105] MA Y, SONG X, GE X, et al. In situ growth of α -Fe₂O₃ nanorod arrays on 3D carbon foam as an efficient binder-free electrode for highly sensitive and specific determination of nitrite [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(9): 4726-4736.
- [106] FENG L, ZOU M, LV X, et al. Facile synthesis of ZIF-67C@RGO/NiNPs nanocomposite for electrochemical non-enzymatic sensing platform of nitrite [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107508.
- [107] AMALI R K A, LIM H N, IBRAHIM I, et al. A copper-based metal-organic framework decorated with electrodeposited Fe₂O₃ nanoparticles for electrochemical nitrite sensing [J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(9): 356-366.