

文章编号: 1671-4229(2024)06-0095-07

# $H_2O_2$ 和 Cu- $\pi$ 静电力协同降解水中 双酚 A 的类芬顿过程

彭丹丹, 廖威翔, 胡春\*

(广州大学 大湾区环境研究院 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:** 内分泌干扰物由于化学结构稳定很难从废水中去除, 其在水环境中持续的释放仍然是水处理中备受关注的难题。文章以藻类为原料合成的铜掺杂类石墨烯催化剂(Cu@ IANC)构建了以Cu为中心的富电子区域和以C为中心的贫电子区域, 在含有双酚A(BPA)和10 mM  $H_2O_2$  的反应水溶液中, Cu@ IANC对BPA的降解呈现出优异的活性和稳定性。反应水溶液中, BPA通过 $\pi$ - $\pi$ 与氢键作用, 在Cu@ IANC表面的贫电子区域络合, 同时 $H_2O_2$ 在Cu@ IANC表面的富电子区域吸附, 由此, 在Cu@ IANC表面形成多点吸附模式。在这种吸附模式下, BPA受Cu- $\pi$ 静电力的影响电子离域, 并被 $H_2O_2$ 捕获产生羟基自由基( $\cdot OH$ ), 生成的 $\cdot OH$ 游离在水溶液中攻击BPA及其中间体。 $H_2O_2$ 与Cu- $\pi$ 静电力在生物炭基类芬顿催化剂上的协同作用是有效降解内分泌干扰物的低成本解决方案。

**关键词:** 内分泌干扰物; 水处理技术; 双反应中心; 生物炭基催化剂; Cu- $\pi$ 静电力

中图分类号: X703

文献标志码: A

## Fenton-like process for the synergistic degradation of bisphenol A in water by $H_2O_2$ and Cu- $\pi$ electrostatic forces

PENG Dan-dan, LIAO Wei-xiang, HU Chun\*

(Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education,  
Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Endocrine disruptors are difficult to remove from wastewater due to their stable chemical structure, and their continuous release in the aqueous environment remains a challenge of great concern in water treatment. In this paper, a copper-doped graphene-like catalyst (Cu@ IANC) synthesized from algae was constructed with Cu-centered electron-rich regions and C-centered electron-poor regions. In the reactive aqueous solution containing bisphenol A (BPA) and 10 mM  $H_2O_2$ , the degradation of BPA by Cu@ IANC exhibited excellent activity and stability. In the reactive aqueous solution, BPA was complexed in the electron-poor region on the Cu@ IANC surface by  $\pi$ - $\pi$  and hydrogen bonding, while  $H_2O_2$  was adsorbed in the electron-rich region on the Cu@ IANC surface, resulting in

收稿日期: 2024-01-25; 修回日期: 2024-02-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52350005, 51838005); 广东省“珠江人才引进计划”引进创新创业团队资助项目(2019ZT08L387)

作者简介: 彭丹丹(1998—), 女, 硕士研究生. E-mail: 1922029405@qq.com

\*通信作者. E-mail: huchun@gzhu.edu.cn

引文格式: 彭丹丹, 廖威翔, 胡春.  $H_2O_2$  和 Cu- $\pi$  静电力协同降解水中双酚 A 的类芬顿过程[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2024, 23(6): 95-101.

the formation of a multipoint adsorption pattern on the Cu@ IANC surface. In this adsorption mode, BPA was electronically delocalized by the Cu- $\pi$  electrostatic force and captured by  $H_2O_2$  to generate hydroxyl radicals ( $\cdot OH$ ). The generated  $\cdot OH$  was free in aqueous solution to attack BPA and its intermediates. The synergistic interaction of  $H_2O_2$  and Cu- $\pi$  electrostatic forces over biochar-based Fenton-like catalysts is a low-cost option for the effective degradation of environmental endocrine.

**Key words:** endocrine disruptors; water treatment technology; dual-reaction center; biochar-based catalyst; Cu- $\pi$  electrostatic forces

水质型缺水问题一直是人类可持续发展的障碍<sup>[1-2]</sup>。近年来,内分泌干扰物通过农药、添加剂和塑料制品等途径被释放到环境中,在自然界食物链放大作用下在动物和人体内累积,攻击人体器官(如卵巢、甲状腺和肝脏等),扰乱内分泌系统,从而引发一系列健康风险问题<sup>[3]</sup>。因此,开发节能、低成本和高效率的水净化技术显得尤为迫切。

多相芬顿氧化法因其能够激活过氧化氢( $H_2O_2$ )产生高浓度羟基自由基( $\cdot OH$ )来快速矿化有机污染物而受到广泛关注<sup>[4-5]</sup>。传统 $\cdot OH$ 的产生主要依赖于单一金属自身的氧化还原反应来实现<sup>[6-8]</sup>,这就导致了 $H_2O_2$ 消耗高、利用率低的问题。近年来,Lyu等<sup>[9-10]</sup>对Cu基多相类芬顿催化剂做了系列研究。研究表明,利用Cu元素和C元素的电负性差异可以诱导催化剂表面电荷的不均匀分布,形成Cu- $\pi$ 静电力。在其反应体系中,有机污染物的电子在Cu- $\pi$ 静电力作用下被催化剂表面捕获,并且富集在Cu周围被 $H_2O_2$ 活化生成 $\cdot OH$ ,有机污染物在Cu- $\pi$ 静电力和 $\cdot OH$ 的共同作用下被降解。在这种研究体系中,笔者发现生物炭作为一种富含碳的新型材料可以和金属有效发生螯合<sup>[11-12]</sup>,取代高成本的介孔纳米复合材料。

本研究以藻类作为生物炭基负载Cu物种合成生物炭基多相芬顿催化剂(Cu@ IANC)(图1)。通过X射线衍射分析(X-ray Diffraction, XRD)、X射线光电子能谱分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)和电子顺磁共振分析(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)证实Cu掺杂后Cu@ IANC中化学配位键Cu-O-C形成。并且高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography,

HPLC)测试表明,Cu@ IANC对BPA呈现出优异的降解活性和稳定性。采用BMPO(5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide)自由基捕获法证明 $\cdot OH$ 的产生。研究表明,有机污染物通过 $\pi$ - $\pi$ 和氢键作用络合在Cu@ IANC表面<sup>[13]</sup>并且在Cu- $\pi$ 静电力作用下电子离域, $H_2O_2$ 在Cu周围捕获电子产生 $\cdot OH$ 协同破坏有机污染物。利用 $H_2O_2$ 和Cu- $\pi$ 静电力协同作用破坏水中BPA是水净化中处理内分泌干扰物的有效途径。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验试剂

BMPO(5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide, 99%)购自Sigma-Aldrich公司;双酚A(99%)购自Acros公司;过氧化氢( $H_2O_2$ , 30%, w/w)、二水氯化铜( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $\geq 99\%$ )、尿素( $\geq 99\%$ )和所有其他化学品(分析级)购自上海泰坦科技有限公司(中国上海)。整个研究过程中都使用去离子水。

### 1.2 藻类前处理

①将海带用去离子水反复洗涤去除杂质,在去离子水中浸泡2至3 d,捞出海带切块,放入70℃烘箱至烘干。②称取2 g烘干的海带至50 mL浓度为0.2 mol/L的 $CaCl_2$ 溶液中浸泡24 h。24 h后取出海带用去离子水冲洗数次,再放入80℃烘箱至干。③烘干后取出,用研钵研磨均匀,然后加入甲醛和甲酸的混合溶液中(甲醛:甲酸=1:2),在130转/min下震荡摇晃8 h,滤出海带,用去离子水、0.2 mol/L的 $Na_2CO_3$ 溶液、去离子水依次洗涤,最后放入80℃烘箱中烘干12 h,再在110℃烘干2 h,取出密封装袋。这就是用交联法前处理

过的固定化藻类(immobilized algae)。

### 1.3 Cu@ IANC 制备

将上述固定化藻加入到 50 mL 含有 0.001 57 mol  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  的去离子水溶液中浸泡 12 h, 用去离子水冲洗后放入 80 °C 烘箱干燥, 取出样品混入 4 g 尿素共同研磨至均匀, 放入瓷舟, 在  $N_2$  吹扫

下以 5 °C/min 升温至 700 °C, 煅烧 2 h。自然降温后将催化剂研磨至粉末, 用去离子水浸泡 12 h 后过滤, 用去离子水和乙醇交替洗涤, 放入 60 °C 烘箱中烘干, 最后取出密封保存, 该催化剂命名为 Cu@ IANC (图 1)。作为对比, 在同等步骤下制备了不掺杂金属 Cu 的材料, 命名为 IANC。

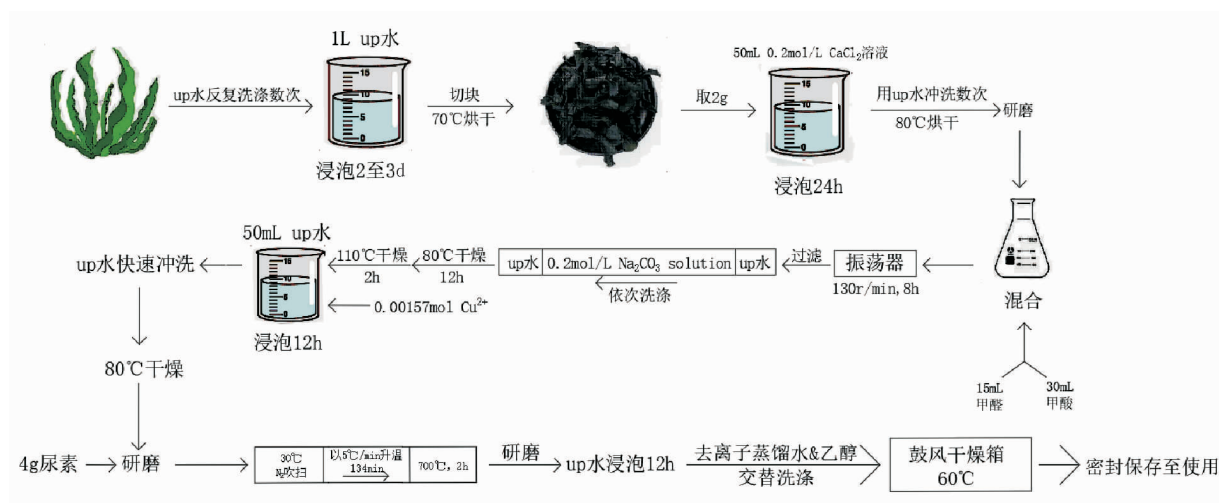


图 1 Cu@ IANC 制备图

Fig. 1 Preparation of Cu@ IANC

### 1.4 实验分析测试仪器

在  $Cu$   $K\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.540\ 598\ \text{\AA}$ ) 下, 用 Bruker D8 ADVANCE 衍射仪记录了粉末的 X 射线衍射 (XRD) 图。X 射线光电子能谱 (XPS) 数据在 ESCALAB 250Xi XPS 系统上获得, 使用单色  $Al\ K\alpha$  辐射 (225 W, 15 mA, 15 kV) 和低能电子流进行电荷补偿。电子顺磁共振 (EPR, Bruker 模型 A300-10/12) 用于检测催化剂和活性氧 (包括  $O_2^-$  和  $\cdot OH$ ) 上的未配对电子。

### 1.5 实验方法

作为典型的内分泌干扰物, 选择 BPA 作为目标污染物。降解实验中, 将 0.01 g 催化剂粉末加入到 50 mL 一定浓度的污染物溶液中, 在 35 °C 下磁力旋转 15 min, 建立吸附-解吸平衡。然后加入  $H_2O_2$  (10 mM) 引发反应。每隔一段时间, 用针管抽取 1 mL 的反应溶液, 经过 Millipore 过滤器 (孔径 0.45  $\mu m$ ) 过滤, 用高效液相色谱 (HPLC, 1260 Infinity II) 检测 Cu@ IANC 的催化活性。反应溶液中金属离子的浓度采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定, 仪器为 NexION 300

(PerkinElmer, USA)。为了测试 Cu@ IANC 的可回收性, 将活性降解后的反应液过滤、水洗、60 °C 干燥。干燥后的催化剂将被继续用于后续的循环实验。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Cu@ IANC 的物化性质

图 2a 所示是 Cu@ IANC 和 IANC 的 X 射线衍射图谱 (XRD)。Cu@ IANC 在  $2\theta$  为 43.3°、50.4° 和 74.0° 处出现了衍射峰, 分别与 JCPDS 标准卡片 85-1326 中的 (111)、(200) 和 (220) 晶面一一对应, 均属于  $Cu^0$  的特征衍射峰。Cu@ IANC 和 IANC 样品分别在  $2\theta$  为 26.6° 处和  $2\theta$  为 25.9° 处都出现了与 JCPDS 标准卡片 75-2078 一致的石墨峰, 石墨峰的化学位移证明铜成功掺杂后更多石墨烯结构生成。根据 Cu@ IANC 的  $Cu\ 2p$  XPS 图谱 (图 2b) 和 LMM-X 射线诱发的俄歇电子能谱 (图 2c) 分析得出, Cu@ IANC 在结合能为 932.2 和 951.9 eV 处出现  $Cu^+$  的特征峰<sup>[14]</sup>, 在结合能

934.5 和 954.2 eV 处出现  $\text{Cu}^{2+}$  的特征峰,而出现在 942.6 和 962.7 eV 处的峰是来自  $\text{Cu}^{2+}$  的卫星

峰<sup>[15]</sup>。结合 XRD 图谱证明 Cu@ IANC 中形成了纳米零价铜并且被生物炭基包裹。

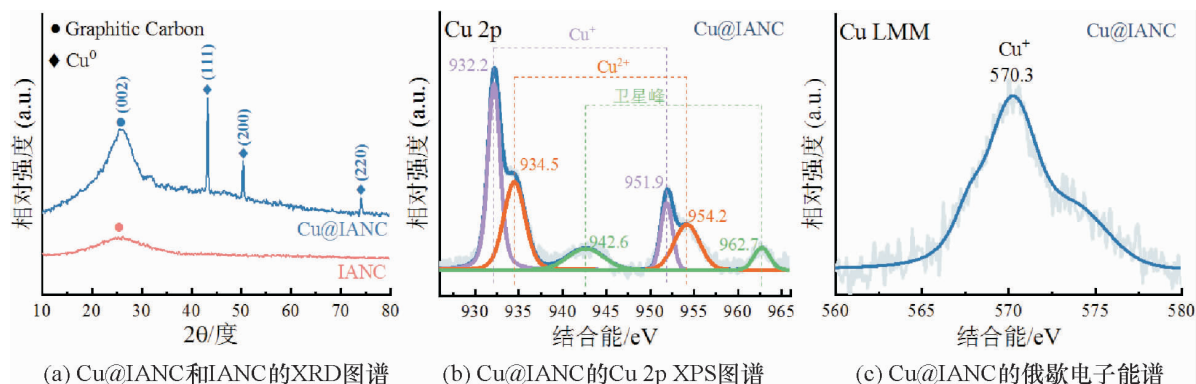


图 2 Cu@ IANC 中对 Cu 物种的表征

Fig. 2 Characterization of Cu species in Cu@ IANC

在 Cu@ IANC 和 IANC 的 C 1s XPS 光谱中(图 3a), 284.8、286.2、287.9 和 290.3 eV 处的峰分别归属于芳香环的 C=C、C-O、C=O 和  $\pi-\pi^*$  键<sup>[16]</sup>。其中, Cu@ IANC 中的 C-O 和 C=O 特征峰向右发生了化学位移, 证明了 C-O-Cu 键的形成使得 C 元素的原子核与 1s 轨道上电子稳定结合, 增加了结合能。在 Cu@ IANC 和 IANC 的 O 1s XPS 光谱中(图 3b), 530.8、531.8、533.2 和

535.7 eV 处的特征峰分别是 Cu-O、C=O、C-OH 和吸附水。Cu-O 的出现证明 Cu 与 IANC 发生螯合, 并且由于 Cu-O-C 键的形成使得芳香环 C=O 键向右发生了的化学位移。N 1s XPS 光谱(图 3c)显示, 在 398.2、400.2 和 403.0 eV 处的峰分别属于吡啶氮、石墨氮和吡啶  $\text{N}^+-\text{O}^-$ 。吡啶氮结合能的增加证实了 IANC 中的吡啶 N 与 Cu 物种之间形成了 N-Cu 键。

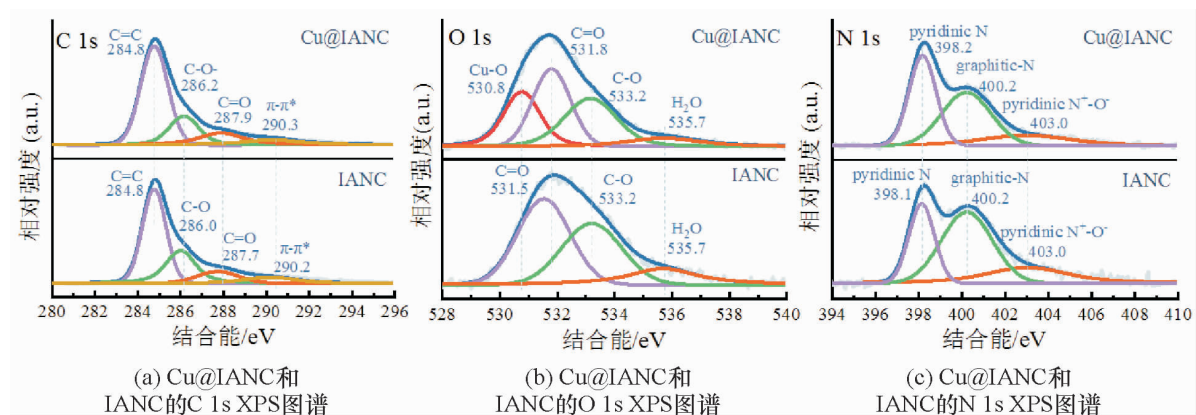


图 3 Cu@ IANC 和 IANC 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of Cu@ IANC and IANC

用电子顺磁共振分析(EPR)来获取 Cu@ IANC 和 IANC 中不配对电子信号, 图谱如图 4 所示。Cu@ IANC 谱线中在  $g_1 = 2.069 5$  和  $g_2 = 4.248 3$  处都出现了孤对电子信号, 在 IANC 谱线同样可以观察到  $g_3 = 2.388 3$  以及  $g_4 = 4.233 8$

的孤对电子信号。铜掺杂后, Cu@ IANC 的信号强度大大增加, 说明 IANC 处的电子趋向于通过 C-O-Cu 作用聚集在 Cu 周围, 产生更多孤对电子。

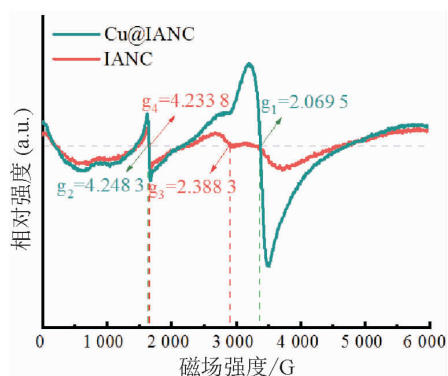


图4 Cu@ IANC 和 IANC 的固体 EPR 图谱

Fig. 4 Solid EPR spectra of Cu@ IANC and IANC

## 2.2 Cu@ IANC 的降解性能和机理研究

图 5a 研究了不同  $H_2O_2$  剂量下 Cu@ IANC 悬浮液中 BPA 的降解情况。在 Cu@ IANC/BPA 反应悬浮液中加入少量  $H_2O_2$  (1 mM) 后, 30 min 内对 BPA 的降解率可达 53.4%。在  $H_2O_2$  用量为 1 ~

10 mM 范围内, BPA 的降解活性随  $H_2O_2$  用量的增加而逐渐增强, 而在  $H_2O_2$  用量为 1 ~ 15 mM 时, BPA 的降解曲线在动力学上没有显著差异。因此, 选择  $H_2O_2$  投加量为 10 mM 作为实验的最佳  $H_2O_2$  初始浓度。

通过对最常见的内分泌干扰物 BPA 的降解, 验证了 Cu@ IANC 的催化活性。如图 5b 所示, Cu@ IANC 在 60 min 内就能够完成去除水中的 BPA。此外, 通过循环稳定性实验测试了 Cu@ IANC 的持久耐用性。在连续 6 个循环对 BPA 的降解后, Cu@ IANC 的降解率仍然在 94.3% 以上(图 5c)。并且在反应过程中铜的溶出浓度仅为 0.166 mg/L, 远低于欧盟饮用水水质检出限 (< 2.0 mg/L)。以上研究结果表明, Cu@ IANC 具有良好的活性、适应性和稳定性, 在环境修复中具有广阔的应用前景。

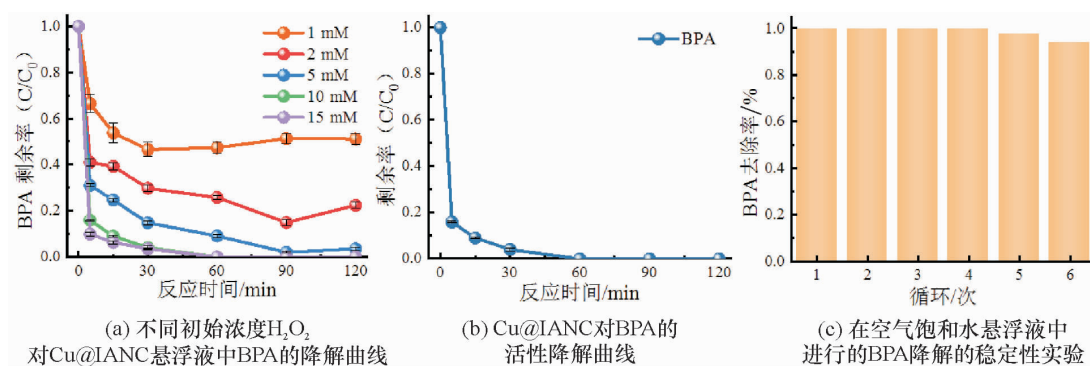


图5 Cu@ IANC 的降解性能

Fig. 5 The degradation properties of Cu@ IANC

注: 图(c)中, 每次反应时间为 60 min, 反应条件(除非另有说明): 自然初始 pH, 催化剂浓度 0.2 g/L, 初始 BPA 10 mg/L, 初始  $H_2O_2$  浓度 10 mM。

图 6(a) ~ 图 6(d) 是采用 BMPO 自旋捕获自由基的 EPR 光谱。在不含 Cu@ IANC 的水溶液和甲醇溶液中均未检测到 EPR 信号。在含 Cu@ IANC 的水悬浮液中, 观察到 4 倍特征峰的出现, 这类峰被认定为  $BMPO-\cdot OH$  加合物<sup>[17-18]</sup>, 说明  $H_2O$  在 Cu@ IANC 表面的缺电子 C 区被氧化成  $\cdot OH$ <sup>[19]</sup>(图 6(a))。同时, 在含有 Cu@ IANC 的甲醇悬浮液中出现了明显的  $BMPO-O_2^{\cdot -}$  EPR 信号<sup>[20]</sup>, 说明  $O_2$  在富电子 Cu 区具备电子捕获能力(图 6(b))。在 Cu@ IANC/BPA 悬浮液中(图 6(a) ~ 图 6(b)), 同样可以观察到微弱的  $BMPO-\cdot OH$  EPR 信号和显著的  $BMPO-O_2^{\cdot -}$  EPR 信号。

当加入  $H_2O_2$  后(图 6(c) ~ 图 6(d)), 在 Cu@ IANC/ $H_2O_2$  和 Cu@ IANC/BPA/ $H_2O_2$  悬浮液都可以观察到显著的  $BMPO-\cdot OH$  EPR 信号和  $BMPO-O_2^{\cdot -}$  EPR 信号, 说明 BPA 可以通过  $\pi-\pi$  和氢键占据缺电子区的吸附位点, 通过  $\pi-Cu$  静电力作用使得 Cu@ IANC 表面的电子从缺电子 C 区传输到富电子 Cu 区, 从而被  $H_2O_2$  所捕获, 同时  $H_2O_2$  产生  $\cdot OH$  进一步攻击游离在溶液中的 BPA 及其中间体。这些结果证实, Cu@ IANC 表面缺电子区和富电子区的成功构建可以促使表面吸附的有机污染物作为电子供体促进  $H_2O_2$  的还原反应产生  $\cdot OH$ , 从而实现其能量在水净化中的充分利用。

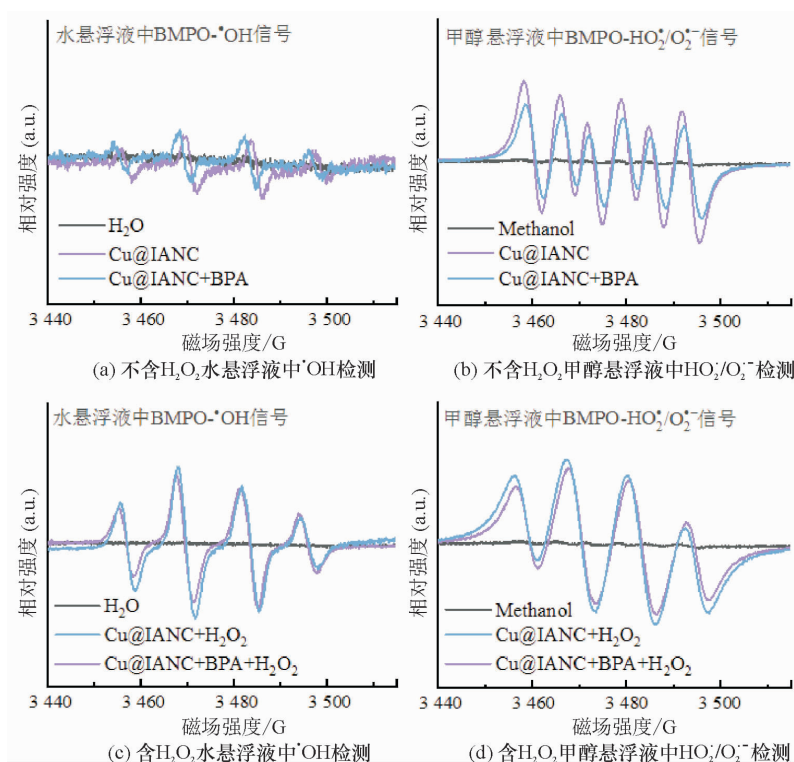


图 6 BMPO 自旋捕获自由基 EPR 图谱

Fig. 6 BMPO spin-trapping EPR spectra

### 3 结 论

(1) 以生物炭为前驱体,采用高温煅烧—锅聚合法制备了由复合铜掺杂衍生类石墨烯结构组成的生物炭基非均相类芬顿催化剂(Cu@ IANC)。

(2) 根据 XRD、XPS、EPR 表征分析,Cu@ IANC 上的 C - O - Cu 化学配位键产生的静电力 Cu- $\pi$  引发构建了富电子 Cu 区和贫电子 C 区。

(3) Cu@ IANC 催化剂在自然初始 pH 催化剂

浓度为 0.2 g/L、初始污染物浓度为 10 mg/L、初始  $H_2O_2$  浓度为 10 mM 下,对 BPA 和 DP 展现出优异的降解活性,分别在 120 min 能达到 100% 和 94.1% 的降解率,并且具备良好的催化持久活性和结构稳定性。

(4) 在双反应中心的成功构建下,有机污染物通过  $\pi$ - $\pi$  和氢键在缺电子 C 区络合,通过 C - O - Cu 桥梁将电子转移到富电子 Cu 区被  $H_2O_2$  捕获, $H_2O_2$  得到电子发生还原反应产生  $\cdot OH$ ,从而进一步攻击游离的有机污染物及其中间体。

#### 参考文献:

- [1] Liu J G, Yang W. Water sustainability for China and beyond[J]. Science, 2012, 337(6095): 649-650.
- [2] Zhang P P, Liao Q H, Yao H Z, et al. Direct solar steam generation system for clean water production[J]. Energy Storage Materials, 2019, 18: 429-446.
- [3] Vieira W T, De Farias M B, Spaolonzi M P, et al. Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(4): 1113-1143.
- [4] He J, Yang X F, Men B, et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review[J]. Journal of Environmental Sciences (Chinese), 2016, 39: 97-109.
- [5] Ganiyu S O, Zhou M H, Martínez-Huitle C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes; A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235: 103-129.

- [6] Hermanek M, Zboril R, Medrik I, et al. Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(35): 10929-10936.
- [7] Kallel M, Belaid C, Mechichi T, et al. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2/3): 391-395.
- [8] Barreto-Rodrigue M, Silva F T, Paiva T C B. Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1065-1069.
- [9] Lyu L, Cao W R, Yu G F, et al. Enhanced polarization of electron-poor/rich micro-centers over nZVCu-Cu(II)-rGO for pollutant removal with  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121182.
- [10] Lyu L, Han M E, Cao W R, et al. Efficient Fenton-like process for organic pollutant degradation on Cu-doped mesoporous polyimide nanocomposites[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(3): 798-808.
- [11] Pan X Q, Gu Z P, Chen W M, et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142104.
- [12] Jia M Y, Wang F, Bian Y R, et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 87-93.
- [13] Martinez C R, Iverson B L. Rethinking the term "pi-stacking"[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(7): 2191-2201.
- [14] Sun B F, Li H L, Li X Y, et al. Degradation of organic dyes over fenton-like  $\text{Cu}_2\text{O-Cu/C}$  catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(42): 14011-14021.
- [15] Zhao W G, Zhu X T, Zeng Z J, et al. Cu-Co nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon: An efficient catalyst for hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-bis(hydroxymethyl)furan[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 524: 112304.
- [16] Liao W X, Wang D, Wang Y M, et al. Surface-confined destruction of pollutants with  $\text{H}_2\text{O}_2$  assistance over  $\text{Cu}^0@ \text{CuO}_x$ -N-graphitic carbon suspensions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(3): 1366-1375.
- [17] Chang J, Taylor R D, Davidson R A, et al. Electron paramagnetic resonance spectroscopy investigation of radical production by gold nanoparticles in aqueous solutions under X-ray irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(18): 2815-2823.
- [18] Bacić G, Spasojević I, Sećerov B, et al. Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: new traps, radicals and possibilities[J]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 69(5): 1354-1366.
- [19] Cao W R, Wang Z K, Zhang P, et al. Water self-purification with zero external consumption by livestock manure resource utilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(7): 2837-2845.
- [20] Gopalakrishnan B, Nash K M, Velayutham M, et al. Detection of nitric oxide and superoxide radical anion by electron paramagnetic resonance spectroscopy from cells using spin traps[J]. *Journal of Visualized Experiments: JoVE*, 2012(66): e2810.

【责任编辑:卓祯雨】