

基于 LED 的便携式牛乳亚硝酸盐含量检测仪研究

郭文川^{1,2} 李思睿¹ 杨 焯¹ 董一鸣¹ 张毛赛¹ 朱新华¹

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100;
2. 农业农村部农业物联网重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: 为了实现牛乳中亚硝酸盐含量的快速检测,基于亚硝酸盐在弱酸条件下与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺反应后生成紫红色偶氮化合物,从而影响可见光波段处光反射特性的原理,以发光二极管(LED)为光源设计了一种便携式牛乳中亚硝酸盐含量检测仪。首先,以市售牛乳为对象,以国家标准指出的 NaNO₂ 为亚硝酸盐,采用连续投影算法从 380~780 nm 光谱范围内提取出用于检测亚硝酸盐含量的特征波长,并确定了 5 个波长(469、500、546、628、665 nm)的 LED 用于采集漫反射光照度。进而设计了由微控制器模块、光源模块、光传感器模块、电源和输入输出模块组成的检测仪。基于 5 个波长下的漫反射光照度,采用偏最小二乘回归法建立了定量预测牛乳中亚硝酸盐含量的模型。最后对检测仪的性能进行了验证。验证结果表明,该检测仪对亚硝酸盐质量浓度的检测误差为 -0.13~0.07 mg/L,平均绝对误差为 0.03 mg/L。

关键词: 牛乳; 亚硝酸盐含量; 便携式检测仪; 漫反射; 发光二极管

中图分类号: S123; S879.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2022)10-0379-07

OSID:



Design of Portable Detector on Nitrite Content in Milk Using Light-emitting Diodes

GUO Wenchuan^{1,2} LI Sirui¹ YANG Ye¹ DONG Yiming¹ ZHANG Maosai¹ ZHU Xinhua¹

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China
2. Key Laboratory of Agricultural Internet of Things, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Nitrite content is one of the most important quality indices of milk. The traditional methods used to measure the nitrite content of milk are high in precision and good in repeatability, but the process is complex, the equipment is expensive, and these methods just can be used in the laboratory. To realize the detection of nitrite content of milk low in cost, fast and convenient in detection, a portable nitrite detector was developed based on the principle that a purple-red azo-compound was produced when nitrite reacted with p-aminobenzenesulfonic acid and naphthylenediamine hydrochloride under weak acid conditions. Taking commercial milk as object and the NaNO₂ given in Chinese national standard as nitrite, the characteristic wavelengths for detecting the nitrite content was extracted from the spectra range of 380~780 nm by successive projection algorithm. Five light-emitting diodes at the wavelengths of 469 nm, 500 nm, 546 nm, 628 nm and 665 nm were determined for collecting the intensity of diffuse reflected light. The developed detector consisted of a microcontroller module, a light source module, a light sensor module, a power supply, and an input and output module. Based on the intensity of diffuse reflected light at the five wavelengths, a partial least squares model was developed to predict the nitrite content of milk. The precision of the detector was verified, and the results showed that the measurement error on nitrite mass concentration ranged from -0.13 mg/L to 0.07 mg/L, and the average absolute error was 0.03 mg/L.

Key words: milk; nitrite content; portable detector; diffuse reflection; LED

收稿日期: 2021-10-25 修回日期: 2022-01-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32172308)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2452021159)

作者简介: 郭文川(1969—),女,教授,主要从事农产品和食品品质无损检测技术研究,E-mail: guowenchuan69@126.com

0 引言

牛乳富含蛋白质、脂肪、乳糖、矿物质和维生素等多种营养成分,是人们摄取营养物质的重要来源^[1]。为了防止牛乳变质,一些牛乳生产者常给牛乳中添加一定量的亚硝酸盐。长期或过量食用亚硝酸盐食品,会导致人体急性中毒、致癌,甚至死亡^[2]。因此,我国农业行业标准^[3]已经将亚硝酸盐含量作为乳及乳制品的常规检测项目之一,且规定液态乳中亚硝酸盐质量浓度(以 NaNO₂ 计)不超过 0.2 mg/L。

文献[4]规定检测乳品中亚硝酸盐含量的方法有离子色谱法和分光光度法。冯伟科等^[5]和颜琪等^[6]利用离子色谱法测量了牛乳及其制品中的亚硝酸盐含量,其检测限分别为 0.02 mg/kg 和 0.04 mg/kg。肖琴等^[7]和苗攀登等^[8]基于分光光度法测定了牛乳中的亚硝酸盐含量,其检测限分别为 0.009 0 mg/L 和 76.43 ng/mL。这些结果说明,国家标准规定的方法在检测亚硝酸盐含量方面具有检测灵敏度高、误差小的优点,但其样品前处理过程复杂、操作耗时,且所需仪器价格昂贵,尤其是离子色谱法,难以广泛适应于现场检测。

国内外学者也采用气相色谱法^[9]、高效液相色谱法^[10-11]、荧光法^[12-14]、化学发光法^[15]、电化学法^[16-18]、毛细管电泳法^[19]等定量测定乳品中的亚硝酸盐含量,虽取得了较好的研究成果,但气相色谱法、高效液相色谱法、荧光法、化学发光法和毛细管电泳法仍存在着仪器体积大并且价格昂贵、前期样品处理过程繁琐、后期数据处理过程复杂等缺点;电化学检测方法又存在传感器的制备较为复杂、仪器昂贵的缺点。所以这些检测方法不便于普及应用。因此,研发一种成本低、响应快且便于携带的牛乳中亚硝酸盐含量检测装置对于保障乳品品质安全具有重要意义。

亚硝酸盐在弱酸条件下会与对氨基苯磺酸发生重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合后会形成紫红色的偶氮化合物,且其显色的程度与亚硝酸盐的含量密切相关。基于此原理,本文设计一种便携式牛乳中亚硝酸盐含量检测仪,并对检测仪的性能进行验证。

1 材料与方法

1.1 试验样品及制备方法

为了保证所用样品具有良好的代表性,选择以蛋白质质量浓度为 3.2 g/mL 的全脂灭菌乳(伊利牌)作为研究对象。所用样品均购于当地超市。

采用 NaNO₂作为亚硝酸盐,向 97.5 mL 的牛乳中加入 2.5 mL 质量浓度为 200 mg/L 的 NaNO₂ 溶液。混合均匀后,以 0.08 mL 的间隔移取混合液 0~2 mL,随后加牛乳定容至 10 mL,并分 4 批制备得到亚硝酸盐质量浓度为 0~1 mg/L,间隔为 0.04 mg/L 的牛乳样品共 104 份,定义为 A 批。按照上述的方法,制备亚硝酸盐质量浓度为 0~0.78 mg/L,间隔为 0.02 mg/L 的牛乳样品 160 份(B 批),同时另配制亚硝酸盐含量在此浓度范围内随机分布的牛乳样品 20 份(C 批)。其中,A 批样品用于提取检测牛乳中亚硝酸盐含量的特征波长,B 批样品用于建立和评估亚硝酸盐含量定量检测模型的性能,而 C 批样品用于测试所开发检测仪的性能。

每个样品中首先加入 2 mL 质量浓度为 4 g/L 的对氨基苯磺酸盐酸溶液,混匀后静置 3 min,然后再加入 1 mL 质量浓度为 2 g/L 的盐酸萘乙二胺水溶液,混匀后静置 20 min 进行试验。整个试验在室温((23±1)℃)下进行。

1.2 特征波长提取

1.2.1 可见漫反射光谱采集和光谱预处理

将 A 批中的每个样品置于一平底石英杯后,利用微型光谱仪(USB4000 型,Ocean Optics 公司,美国)采集 A 批各样品的可见漫反射光谱。光谱扫描范围 380~780 nm,扫描 3 次,平滑度 100;以在 250~2 000 nm 波长范围内具有 99% 反射率的聚四氟乙烯的可见漫反射光谱作为参比光谱^[20]。试验过程中杯底至探头的距离为 7 mm。每个样品重复测量 3 次,以 3 次重复的平均值作为测量结果。

由于仪器内部或测量环境因素的变化导致光谱仪在采集目标参数时存在噪声,因此在建模前常需要对光谱进行预处理^[21]。Savitzky-Golay (SG) 平滑算法是一种常用的光谱预处理方法,它是根据选定窗口的大小,在使窗口移动的过程中,对其内部光谱变量进行最小二乘拟合分析,从而达到去噪的目的。

1.2.2 样本划分

将 A 批样品中前 3 批样本作为校正集,最后 1 批样本作为预测集,即校正集与预测集比例为 3:1。

1.2.3 特征波长选择

提取特征波长是设计基于多光谱技术的便携式检测仪的先决条件^[22]。本研究选择常用的连续投影算法(Successive projections algorithm, SPA)提取特征波长。根据向量的投影分析,SPA 从 A 批校正集内筛选出具有低冗余信息的光谱变量。由最小的

校正均方根误差 (Root mean square error of calibration, RMSEC) 确定最佳特征波长。SPA 能最大限度降低光谱数据间的共线性,从而使建立的模型更为简便、高效。

1.3 检测仪硬件系统设计

图 1 所示是检测仪硬件系统示意图。该检测仪的硬件系统主要由微控制器模块、光源模块、光传感器模块、电源和输入输出模块组成。微控制器模块负责控制外围设备,实现数据的采集与处理;光源模块负责输出光强稳定的特征波长;光传感器模块采集漫反射光信号,并将转换后的数字信号传输至微控制器;输入输出模块负责输入工作指令,指引用户完成操作并将检测结果反馈至显示屏;电源采用锂电池,为系统各硬件提供稳定的电压输入。

1.3.1 微控制器模块

微控制器模块由时钟电路、复位电路、电源管理电路和降压电路组成。本文以 STC12C5A60S2 为微控制器,时钟采用 11.059 2 MHz 的石英晶振,复位电路使用按键复位方式。

以 IP5306 芯片管理电源。该芯片具有充放电

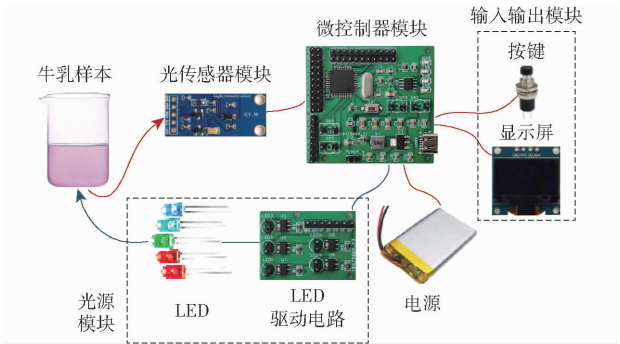


图 1 检测仪硬件系统示意图

Fig. 1 Schematic of hardware system of detector

一体、升压转换和电量指示的功能,其电路如图 2 所示。在本设计中,IP5306 的充电输入端 VIN 与 TYPE - C 接口相连,可以为电源直接供电。升压输入端 BAT 与电源正极相连,输出端 VOUT 负责向 STC12C5A60S2 芯片提供 5 V 的工作电压。发光二极管 (Light-emitting diode, LED) 驱动端用来驱动 5 个 LED,以便根据灯显模式判断电源的充放电状态。结合按键输入端 KEY 处的按键控制,整体电量显示和升压输出可通过操作键操作实现。

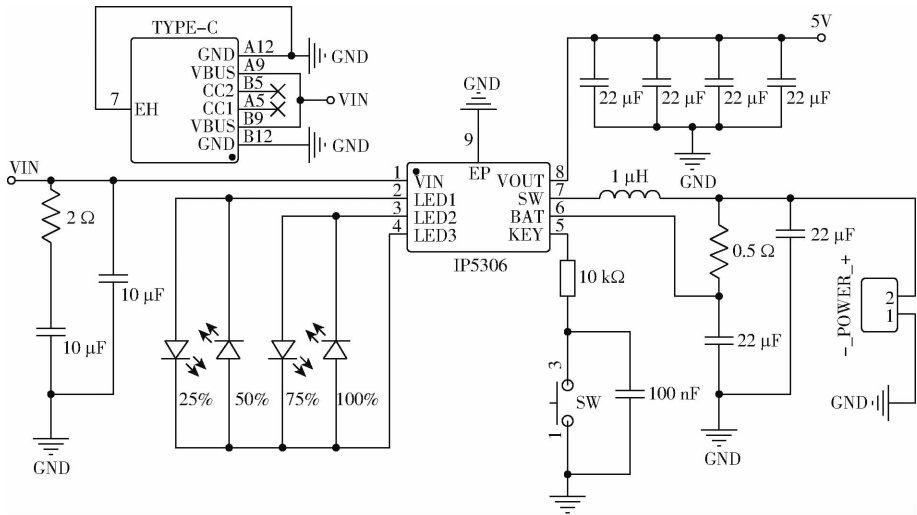


图 2 电源管理电路

Fig. 2 Power management circuit

在向微控制器的外围设备提供电源输出的前提下,使用 AMS1117 芯片设计了一个 5 V 转 3.3 V 的降压电路,如图 3 所示。该电路输入端 VIN 和输出端 VOUT 均并联有 100 nF 和 10 μF 的电容,其作用是滤除直流电路中的高频和低频干扰信号。

1.3.2 光源模块

综合比较不同类型光源的光强、功耗和体积等,选择以 LED 作为光源。结合 1.2 节确定的特征波长,选择 469、500、546、628、665 nm 的 LED 作为检测光源,各 LED 的工作电流为 100 mA。LED 驱动电路由驱动器 QX7136 和采样电阻组成,如图 4 所示。

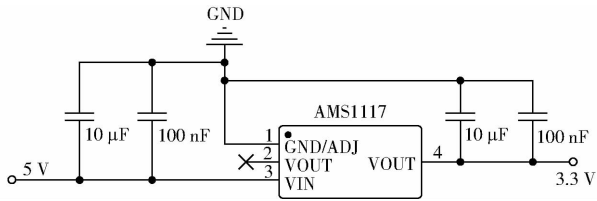


图 3 降压电路

Fig. 3 Buck circuit

将 5 V 作为 QX7136 的电源电压,则 LED 电流 I_{LED} 与 R_{CS} 的关系为

$$I_{LED} = \frac{V_{CS}}{R_{CS}}$$

(1)

式中 I_{LED} ——LED 电流, mA
 V_{CS} ——采样电压, 取 50 mV
 R_{CS} ——采样电阻, Ω

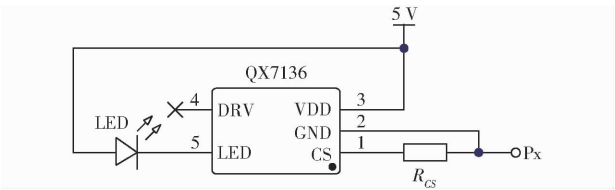


图 4 LED 驱动电路
Fig. 4 LED driver circuit

根据 LED 工作电流可计算出 R_{CS} , 本文取 0.5 Ω 。由于处理器需依次控制多个 LED 的恒流导通, 因此将经采样电阻后的电流设定脚 CS 与芯片地引脚 GND 同时连至微控制器 Px 口, 进行高电平和低电平的转换。

1.3.3 光传感器模块

考虑到成本和精度的需求, 选择 GY-30 型数字光照传感器检测经牛乳样品漫反射后的光照强度。该传感器的光响应范围为 400 ~ 700 nm, 内置 16 位 A/D 转换器, 输入电压为 3 ~ 5 V, 可通过 I²C 协议实现与微控制器的通信^[23]。

1.3.4 电源和输入/输出模块

以 604060 型锂电池作为该检测仪的移动电源, 容量为 2 200 mA·h, 供电电压为 3.7 ~ 4.2 V。本检测仪设计了 4 个按键用于控制检测仪电源的通断、检测电路的启动、仪器校准和样品检测等功能。显示器件为 OLED 12864 显示屏, 其与微控制器之间采用 I²C 协议通信。

1.4 检测仪软件设计

在 Keil μ Vision4 开发软件环境中采用 C51 语言编写检测仪的软件。该软件主要包括主函数、按键子函数、光照度采集子函数、数据处理子函数以及显示子函数等。主函数用于完成元器件的初始化和各子函数的协调运行; 按键子函数根据用户操作完成各模块的功能调用; 光照度采集子函数用于实现漫反射光照度的采集和数据的传输控制; 数据处理子函数负责实现漫反射率的计算, 以得到牛乳中亚硝酸盐含量的测定值; 显示子函数实现将仪器的检测结果输出到显示屏。

1.5 建模方法及评价指标

偏最小二乘回归 (Partial least squares regression, PLSR) 是一种线性校正方法。该方法是在分解光谱矩阵 X 和浓度矩阵 Y 的基础上, 结合迭代分析确定隐变量集合, 并利用它对 Y 实施线性回归, 从而求取 X 与 Y 的关联预测模型的过程。PLSR 可以有效避免变量多和样本数少的问题, 满足单组

分定量分析的可靠性需求。

本研究采用校正相关系数 R_c 、校正均方根误差 (RMSEC)、预测相关系数 R_p 、预测均方根误差 (RMSEP) 及预测偏差比率 (RPD) 作为评估 PLSR 模型性能的指标。

2 结果与讨论

2.1 特征波长确定

2.1.1 光谱分析

图 5 所示是经 SG 预处理后的 A 批 104 份牛乳样品的漫反射光谱。由图 5 可知, 在 380 ~ 780 nm 的可见光谱范围内, 各样品的漫反射率随波长的变化规律基本一致。在 460 ~ 660 nm 之间, 牛乳样品出现吸收峰或反射峰, 且随着牛乳中亚硝酸盐含量的增大, 吸收峰更加突出。这说明, 随着亚硝酸盐含量的增大, 牛乳中的亚硝酸盐与对氨基苯磺酸盐溶液和盐酸萘乙二胺水溶液反应后的颜色更加明显。

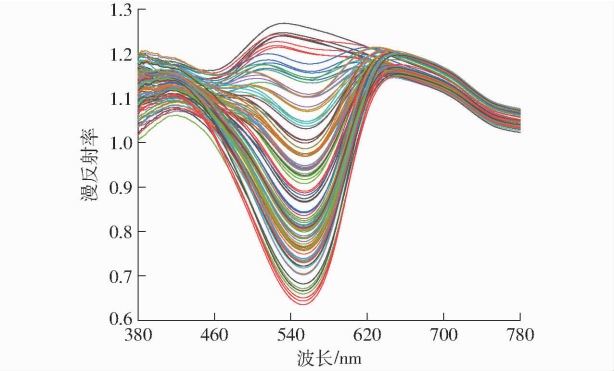


图 5 经 SG 预处理后牛乳样品的可见漫反射光谱
Fig. 5 Visible diffuse reflectance spectra of milk samples after SG pretreatment

2.1.2 特征波长提取

按 3:1 的比例对 A 批中的牛乳样品进行样本划分, 则校正集中有 78 份样品, 预测集中有 26 份样品。对校正集中的 78 份样品应用 SPA 法提取对亚硝酸盐含量的敏感特征波长。在提取特征波长时, 将特征波长数的范围设定为 1 ~ 11, 间隔为 1, 计算每个特征波长下的 RMSEC, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 当特征波长数为 10 时, RMSEC 达到最小值 0.047 60 mg/L。少的波长数有助于降低仪器成本并减小仪器体积。由于波长数为 8 时的 RMSEC 与最小的 RMSEC 在 0.05 mg/L 的水平上没有显著差异, 因此, 将特征波长数确定为 8。此时, 所确定的特征波长为 492.13、456.49、553.02、627.60、412.51、433.10、402.60、668.75 nm。

基于 A 批样品的校正集所提取的特征波长建立预测 A 批牛乳样品中亚硝酸盐含量的 PLSR 模

型,结果表明, R_c 和 RMSEC 分别为 0.990 和 0.043 mg/L, R_p 和 RMSEP 分别为 0.986 和 0.052 mg/L, RPD 为 5.838。可见,基于 SPA 法提取特征波长所建立的 PLSR 模型能够很好地预测牛乳样品中的亚硝酸盐含量。

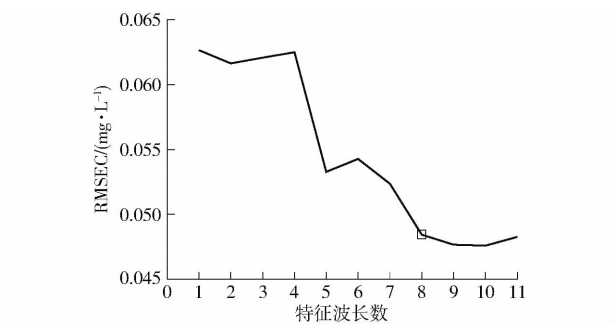


图 6 基于 SPA 提取的不同特征波长数计算的 RMSEC

Fig.6 Calculated RMSEC at different numbers of characteristic wavelengths selected by SPA

2.1.3 检测波长确定

由于实际 LED 都有一定的响应范围,综合考虑市场上 LED 的规格参数以及选择的特征波长,最终确定以中心波长为 469、500、546、628、665 nm 的 LED 作为检测光源。图 7 为用 USB4000 微型光谱仪测量得到的 5 个 LED 的光响应谱。由图 7 可知,每个 LED 都有良好的光响应特性。

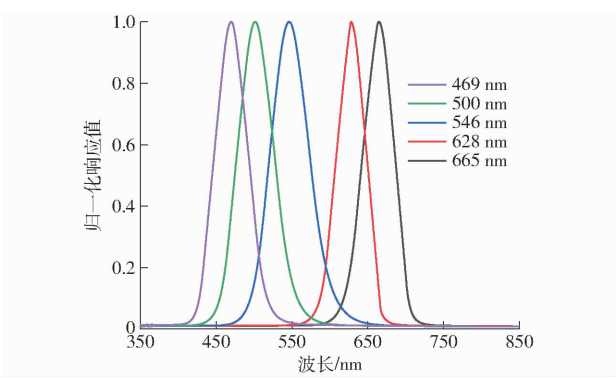


图 7 所选择 LED 灯的光响应谱

Fig.7 Optical response spectra of selected LEDs

2.2 检测仪设计

图 8a 为所设计的牛乳中亚硝酸盐含量检测仪的原型机,其外壳采用 3D 打印技术制作。该仪器的尺寸为 120 mm×90 mm×80 mm,总质量为 340 g。为避免外部环境光干扰和内部光的泄漏,仪器顶部另置有遮光盖。

图 8b 为样品池、光源和光传感器的位置关系。其中样品池为石英杯,5 个 LED 均匀分布在石英杯的底部,且与水平方向呈 45°夹角。

为了克服外界环境对检测结果的影响,在使用前以聚四氟乙烯作为参考白板对该检测仪进行校正。测量时,首先依次按下电源键和启动键,然后将

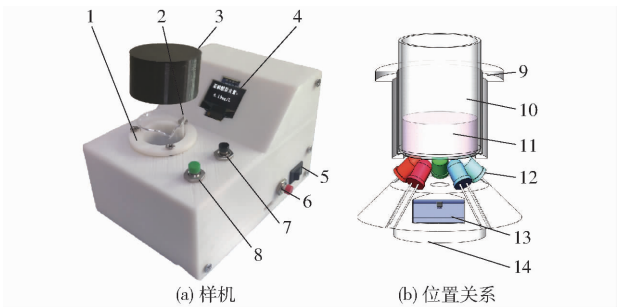


图 8 牛乳中亚硝酸盐含量检测仪的样机以及样品池、光源和光传感器的位置关系

Fig.8 Prototype of nitrite content detector for milk and positions of sample cell, light source and light sensor

1、9.支撑座 2.样品池 3.遮光盖 4.显示屏 5.电源键
6.启动键 7.校准键 8.检测键 10.石英杯 11.牛乳样本
12.LED 13.光传感器 14.托台

参考白板放在传感器顶部。接着按校准键,采集并保存传感器所获取的各个波长下白板的漫反射光强度 I_{wi} 。随后,向样品池加入配制好的牛乳样本,并将样品池放于光源上部的测试位置。用遮光盖盖住样品池,然后按下检测键,记录传感器在各个波长下感知的牛乳样本的漫反射光强度 I_{si} 。每份样本重复测量 3 次,3 次测量平均值作为该样本的最终检测结果。根据

$$R_i = \frac{I_{si}}{I_{wi}} \quad (i = 1, 2, \dots, 5) \tag{2}$$

求样品在各个波长下的漫反射率 R_i ,进而得到该样品的漫反射多光谱 R 。式中 i 取 1~5 分别对应波长 469、500、546、628、665 nm。

2.3 建模结果

利用检测仪采集 B 批 160 个牛乳样品的漫反射多光谱,将样本按 3:1 的比例划分为校正集和预测集后,采用 PLSR 建立预测牛乳中亚硝酸盐含量模型。在求得的建模结果中, R_c 和 RMSEC 分别为 0.981 和 0.045 mg/L, R_p 和 RMSEP 分别为 0.992 和 0.033 mg/L,而 RPD 为 7.104,说明模型具有良好的定量预测能力。所构建的牛乳中亚硝酸盐含量的 PLSR 模型为

$$y = 0.0994R_1 - 1.4089R_2 - 2.4225R_3 + 1.2805R_4 + 1.6955R_5 + 0.5668 \tag{3}$$

式中 y ——亚硝酸盐质量浓度,mg/L

基于所建立的 PLSR 模型编写数据处理子函数,使得检测仪能够根据所获得的漫反射率计算出牛乳中的亚硝酸盐含量。

2.4 仪器稳定性测量

2.4.1 漫反射率测量稳定性

为了验证本检测仪在测定样本漫反射率过程中的稳定性,从 C 批样品中任取亚硝酸盐含量不同的

牛乳样本 5 份,对每个样本重复测量 10 次,测量结果的变异系数如表 1 所示。由表 1 可知,各样本的变异系数不大于 1.35%,说明本检测仪具有良好的稳定性。

表 1 多次测量下不同亚硝酸盐含量牛乳样品漫反射率的变异系数

Tab.1 Coefficient of variation of diffuse reflectance of milk samples at different nitrite contents under multiple measurements

亚硝酸盐质量浓度/(mg·L ⁻¹)	变异系数/%				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
0.04	1.35	0.06	0.06	0.08	0.08
0.16	0.85	0.05	0.05	0.09	0.08
0.38	0.46	0.08	0.13	0.18	0.18
0.44	0.50	0.04	0.04	0.05	0.06
0.68	0.07	0.06	0.08	0.05	0.08

2.4.2 亚硝酸盐含量测量稳定性

另从 C 批中任取 5 份亚硝酸盐含量不同的牛乳样本,用于检验该检测仪对亚硝酸盐含量测量结果的稳定性。结果表明,牛乳样本在 10 次测量中,随着亚硝酸盐含量的增大,变异系数迅速减小,对于任取的 5 份样本,测量结果的变异系数范围为 0.63%~14.64%,平均值为 4.26%。对于农业行业标准规定的 0.2 mg/L 最大允许残留量下,此时变异系数为 1.75%,说明仪器能够稳定地检测亚硝酸盐含量。

2.5 亚硝酸盐含量检测精度验证

利用 C 批配制的亚硝酸盐质量浓度在 0~0.78 mg/L 范围内的 20 份样本对所设计的便携式牛乳中亚硝酸盐含量检测仪的精度进行验证,验证结果如图 9 所示。由图 9 可知,测量结果紧密分布在 45°线周围,可见本仪器的亚硝酸盐含量测定值与亚硝酸盐含量实际值基本一致。

与亚硝酸盐质量浓度实际值相比,该检测仪绝

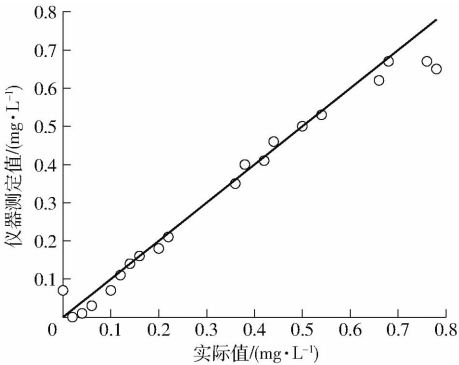


图 9 亚硝酸盐质量浓度仪器测定值与实际值比较

Fig.9 Comparison of actual values of nitrite mass concentration with instrumental measurements

对测量误差为 -0.13~0.07 mg/L,平均绝对误差为 0.03 mg/L。这说明本检测仪能够精确地检测牛乳中的亚硝酸盐含量。另外,对 20 份样品检测时间的统计结果表明,从按下“检测”键到给出测量结果所用时间小于 3 s。

3 结论

- (1) 基于亚硝酸盐与对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺反应变色的原理,设计了一种由微控制器模块、光源模块、光传感器模块、电源和输入输出模块等硬件系统组成的便携式亚硝酸盐含量检测仪。采用 C51 语言编写检测软件。
- (2) 利用 SPA 算法从 380~780 nm 的波长范围内提取了对牛乳中亚硝酸盐含量敏感的 8 个特征波长。综合考虑成本、LED 光谱响应范围等,确定了以中心波长为 469、500、546、628、665 nm 的 5 个 LED 为检测光源。
- (3) 在 0~0.78 mg/L 的亚硝酸盐质量浓度范围内,该检测仪检测牛乳中亚硝酸盐质量浓度绝对误差为 -0.13~0.07 mg/L,平均绝对误差为 0.03 mg/L。

参 考 文 献

[1] 王玲玲. 鲜奶中铵盐等掺假物快速检测方法与干扰的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
WANG Lingling. Research on rapid detection methods and interference of ammonium salt and other adulterants in fresh milk [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)

[2] MOORCROFT M J, DAVIS J, COMPTON R G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review[J]. Talanta, 2001, 54(5): 785-803.

[3] 中华人民共和国农业农村部. NY/T 657—2021 绿色食品 乳与乳制品[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.

[4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB/T 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.

[5] 冯伟科, 熊珺, 罗佳玲, 等. 离子色谱法同时测定牛奶及其制品中的亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐和硫氰酸盐[J]. 现代食品科技, 2011, 27(9): 1157-1159.
FENG Weike, XIONG Jun, LUO Jialing, et al. Simultaneous determination of nitrite, nitrate, sulfate and thiocyanide in milk and its products by Ion chromatography[J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(9): 1157-1159. (in Chinese)

[6] 颜琪, 顾春华, 李京宁. 基于离子色谱技术快速定量乳制品中亚硝酸盐的含量[J]. 中国酿造, 2015, 34(2): 153-157.

- YAN Qi, GU Chunhua, LI Jingning. Nitrite determination of in dairy products by ion chromatography technique[J]. China Brewing, 2015, 34(2): 153–157. (in Chinese)
- [7] 肖琴, 麦淑文, 巫慧妮, 等. 分光光度法测定纯牛奶中亚硝酸盐含量的研究[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(5): 81–83.
XIAO Qin, MAI Shuwen, WU Huini, et al. Determination of the content of nitrite in pure milk by spectrophotometry[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2013, 21(5): 81–83. (in Chinese)
- [8] 苗攀登, 刘钟栋. 改良比色法检测食品中的亚硝酸盐[J]. 食品工业科技, 2019, 40(23): 254–260, 289.
MIAO Pandeng, LIU Zhongdong. Determination of nitrite in food by improved colorimetry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(23): 254–260, 289. (in Chinese)
- [9] 冷静, 邓斌, 李琦华, 等. 商品奶与原料奶中农药与亚硝酸钠残留分析[J]. 中国乳品工业, 2011, 39(1): 50–52.
LENG Jing, DENG Bin, LI Qihua, et al. Analysis of pesticide residues and sodium nitrite in commercial milk and raw milk[J]. China Dairy Industry, 2011, 39(1): 50–52. (in Chinese)
- [10] 沈志武, 靳艺, 石飞云. 高效液相色谱法同时测定牛乳及乳粉中硝酸盐、亚硝酸盐和硫氰酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(15): 3035–3037.
SHEN Zhiwu, JIN Yi, SHI Feiyun. Determination of nitrate, nitrite and thiocyanate in milk and dry milk by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2013, 23(15): 3035–3037. (in Chinese)
- [11] REECE P, HIRD H. Modification of the ion exchange HPLC procedure for the detection of nitrate and nitrite in dairy products[J]. Food Additives and Contaminants, 2000, 17(3): 219–222.
- [12] 肖江雨, 王焱, 刘婉, 等. 牛奶与乳饮料中痕量亚硝酸盐的快速荧光检测法[J]. 现代预防医学, 2016, 43(23): 4362–4364.
XIAO Jiangyu, WANG Yan, LIU Wan, et al. Determination of trace nitrite in milk and milk beverage by quick fluorescent spectrometry[J]. Modern Preventive Medicine, 2016, 43(23): 4362–4364. (in Chinese)
- [13] EHLING S, REDDY T M. Determination of nitrite in milk- and soy-based nutritional ingredients by derivatization with 2,3-diaminonaphthalene and fluorescence spectrometry[J]. Journal of Aoac International, 2017, 100(6): 1831–1835.
- [14] MENON S, VIKRAMAN A E, JESNY S, et al. “Turn on” fluorescence determination of nitrite using green synthesized carbon nanoparticles[J]. Journal of Fluorescence, 2016, 26(1): 129–134.
- [15] LIN Z, XUE W, CHEN H, et al. Peroxynitrous-acid-induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots for nitrite sensing[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(21): 8245–8251.
- [16] ZHOU L, WANG J P, GAI L, et al. An amperometric sensor based on ionic liquid and carbon nanotube modified composite electrode for the determination of nitrite in milk[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 181: 65–70.
- [17] SUDHA V, MOHANTY S A, THANGAMUTHU R. Facile synthesis of Co_3O_4 disordered circular sheets for selective electrochemical determination of nitrite[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(14): 11869–11877.
- [18] DA SILVA M, FERNANDES S A V, MICKE G A, et al. A rapid method for simultaneous determination of nitrate, nitrite and thiocyanate in milk by CZE–UV using quaternary ammonium chitosan as electroosmotic flow inverter[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 88(2): 103455.
- [19] WANG X, LI M J, YANG S, et al. A novel electrochemical sensor based on $\text{TiO}_2\text{--Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /CTAB/chitosan composite for the detection of nitrite[J]. Electrochimica Acta, 2020, 359: 136938.
- [20] YANG B, HUANG X L, YAN X, et al. A cost-effective on-site milk analyzer based on multispectral sensor[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2020, 179: 105823.
- [21] 时家辉, 于亚光, 杨普, 等. 基于微流控和比色光谱法的水产养殖海水氨氮含量检测[J]. 农业机械学报, 2020, 51(增刊1): 397–404.
SHI Jiahui, YU Yaguang, YANG Pu, et al. Detection of ammonia nitrogen in seawater in aquaculture based on microfluidics and colorimetric spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Supp. 1): 397–404. (in Chinese)
- [22] GUO W C, WANG K, LIU Z H, et al. Sensor-based in-situ detector for distinguishing between forchlorfenuron treated and untreated kiwifruit at multi-wavelengths[J]. Biosystems Engineering, 2020, 190(3): 97–106.
- [23] 杨彪, 王凯, 韩天宇, 等. 便携式牛乳蛋白质含量检测仪设计与验证[J]. 农业机械学报, 2019, 50(3): 317–322.
YANG Biao, WANG Kai, HAN Tianyu, et al. Design and validation on portable detector for protein content in milk[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(3): 317–322. (in Chinese)