

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.044

基于 ISE 的湿土硝态氮检测方法研究

李雁华¹ 张 淼^{1,2} 潘林沛¹ 郑 杰¹

(1. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 中国农业大学农业部信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 分析了含水率对离子选择电极(ISE)湿土硝态氮直测的影响,建立了一种融合土壤含水率的 ISE 湿土直测方法。结果表明:未修正含水率影响的 ISE 湿土直测结果与光学检测方法结果间的绝对偏差范围为 3.79 ~ 44.81 mg/L,均方根误差大于 17.00 mg/L,无法满足应用需求;湿土质量含水率、浸提液添加量及干土折算量间存在线性函数关系,融合湿土质量含水率的 ISE 湿土硝态氮直测结果与光学检测方法结果之间具有较好的一致性,与光学检测结果回归方程的调整决定系数为 0.97,绝对偏差范围为 0.17 ~ 17.95 mg/L,均方根误差小于 7.05 mg/L,检测精度和稳定性与实验室 ISE 干土测定性能相近,比未修正含水率影响前有明显提高。

关键词: 离子选择电极; 硝态氮; 传感器融合; 湿土直测

中图分类号: S151.9⁺5; S126 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2016)S0-0285-06

ISE-based Sensor Fusion Method for Wet Soil Nitrate-nitrogen Detection

Li Yanhua¹ Zhang Miao^{1,2} Pan Linpei¹ Zheng Jie¹

(1. Key Laboratory on Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The nitrate-nitrogen (NO_3^- -N) of wet soil samples was detected through sensor fusion method. The prediction model of NO_3^- -N was established by ion-selective electrode (ISE) and soil moisture sensor. The interference of water content on fast detection of wet soil was analyzed. The statistical linear transformation between soil mass water content and volumetric water content was determined through calibration experiments. The algebra relationship among soil water content, volume of soil extractant and mass of dry material was derived. Compared with the standard spectrometric detection, the poor prediction accuracy of root mean square error (RMSE) of more than 17.00 mg/L was obtained in bare ISE-based NO_3^- -N detections. Meanwhile, the average absolute error (AE) was 3.79 ~ 44.81 mg/L, which indicated a non-negligible predicted deviation from real soil NO_3^- -N condition. Through the sensor fusion approach, the NO_3^- -N prediction results indicated significantly good consistency with standard spectrometric detection results. The adjusted determination coefficient (R^2) of regression equation was 0.97, RMSE was less than 7.05 mg/L, and AE was 0.17 ~ 17.95 mg/L. The sensor fusion method obviously improved the detection accuracy of nitrate-nitrogen detection compared with the bare ISE detection. Meanwhile, it demonstrated the advantage of higher efficiency than that of conventional laboratory soil detections which required soil pretreatment. The method and experimental results could provide references for ISE applications to on-line soil macronutrient fast detections.

Key words: ion-selective electrode; nitrate-nitrogen; sensor fusion; wet soil detection

收稿日期: 2016-07-20 修回日期: 2016-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(61134011)

作者简介: 李雁华(1993—),女,硕士生,主要从事土壤养分检测装备研究,E-mail: 18354236265@163.com

通信作者: 张淼(1982—),女,副教授,主要从事基于电化学原理的土壤养分传感技术研究,E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

引言

土壤养分现场速测对提高化肥利用率具有积极意义,是破解测土配方施肥应用瓶颈的关键环节之一^[1]。土壤硝态氮(NO_3^- -N)含量是作物当季氮肥施用量估算和生育期追肥诊断的主要依据^[2],其检测采用的光学方法存在成本高、耗时长等推广难题^[3]。离子选择电极(Ion-selective electrode, ISE)可直接对待测土壤溶液中的硝酸根离子产生特异性响应,不受溶液颜色限制,并在易用性、成本以及检测结果的鲁棒性方面表现出突出优势^[4-5]。

实验室内基于 ISE 的干土硝态氮检测已基本实现准确、快速、批量化测定,国内外学者针对离子选择电极制备^[6-7]、电极响应模型^[8-9]、交叉干扰因素^[10]、检测装置及快速前处理方法等^[4]内容开展了深入研究。但干土测定需长时间风干或使用低温干燥箱,虽可使用离心装置降低浸提过滤环节耗时,但前处理总耗时仍需 6~48 h,相关研究成果直接应用于田间土壤实时检测难度较大^[11]。

近年来,基于 ISE 的田间在线式养分检测系统研究取得了阶段性进展,ADAMCHUK 教授团队先后报道了装配于小型农机的“直接式”、“搅拌式”检测装置,测试结果表明,在线式土壤酸碱度测定达到了预期效果,但硝态氮等土壤养分检测凸显精度低、稳定性不理想等问题^[12-14]。后续跟进研究认为,问题主要由样本前处理过程粗糙导致:一方面,检测中忽略水分影响,待测样本无法准确定量,导致养分测定计算误差;另一方面,加液搅拌后,ISE 受泥浆浊液“悬液效应”干扰较大,电极检测灵敏性和稳定性明显下降^[7]。

针对以上问题,本文探索将土壤水分传感器、离心分离装置与 ISE 结合,利用水分测定结果修正待测样本定量问题,采用离心分离技术解决“悬液影响”干扰,以期基于 ISE 的田间硝态氮直测装置研发提供技术借鉴。

1 材料与方 法

1.1 理论基础

1.1.1 土壤质量含水率

土壤含水率指土壤中所含水分的比率,直接影响土样测定中样品净含量和浸提液添加量,严重干扰养分测定准确程度。土壤含水率可采用质量含水率(ω ,%)或体积含水率(θ ,%) 2 种方法表示^[15]。通常, θ 与 ω 之间存在转换关系

$$\omega = \frac{\rho_w(\theta - \theta_0)}{\rho_s} \quad (1)$$

式中 ρ_s ——土壤干容重, g/cm^3

ρ_w ——水的密度,取 $1.0 \text{ g}/\text{mL}$

θ_0 ——体积含水率静态检测值, %

土壤质量含水率的国标推荐测量方法是烘干法^[16],具体操作方法如下:使用天平先后称取铝盒质量 W_1 (g)、铝盒与湿土总质量 W_2 (g),将其放入 105°C 干燥箱中连续干燥 12 h 后常温冷却,称取铝盒与干土总质量 W_3 (g)。质量含水率计算式为

$$\omega = \frac{W_2 - W_3}{W_3 - W_1} \times 100\% \quad (2)$$

土壤体积含水率可采用现代传感方法检测,近年来基于频域反射原理(Frequency domain reflectance, FDR)的水分传感器在性能、价格、功耗和易用性方面优势明显,逐渐成为体积含水率的主流检测手段之一^[17]。在土壤养分测定中,需将体积含水率转换为质量含水率,以便目标养分含量计算。

1.1.2 ISE 湿土硝态氮检测模型

待测溶液中目标离子浓度与 ISE 检测电位(膜电势)之间服从 NERNST 原理^[18],可描述为

$$C_i = 1\,000N\,10^{\frac{E-E_0}{S}}A_r \quad (3)$$

式中 C_i ——待测溶液目标离子浓度, mg/L

N ——浸提剂与干土体积质量比(土液比), mL/g , 国标推荐值为 2.5

E ——检测电位, mV E_0 ——截距电位, mV

S ——响应斜率, mV/decade , decade 为 10 倍摩尔浓度电化学标准单位,目标离子为一价时,理论值为 $59.16 \text{ mV}/\text{decade}$ (25°C)

A_r ——相对原子质量,氮元素取 14

1.2 仪器与材料

实验所用 ISE 购于美国 Thermo Scientific Orion 公司,复合硝酸根离子选择电极型号为 No. 9707BNWP。水分传感器购于美国 Decagon Devices 公司,型号 ECH20-5TE(FDR 原理,输出体积含水率)。所用试剂皆为北华精细化工有限公司生产,分析纯等级。所有溶液均用去离子水配制。

测试土样采集于 2016 年 4—7 月份,采集地点位于北京市海淀区上庄镇夏季玉米种植区,共 82 个样品。82 个样品被均分为 2 组。

第 1 组采用常规前处理方法制备,送至中国农业大学资源与环境学院土壤测试实验室,采用标准分析仪器测试,样本理化性质统计如表 1 所示。

第 2 组采用 ISE 测定,分别用于 3 类实验用途:实验 1,5 个土样,用于分析土壤含水率对湿土硝态氮测定的影响;实验 2,35 个土样,其中人工选取 12

个土样用于分析体积/质量含水率转换参数,其他 23 个土样用于转换系数验证;实验 3,42 个土样,用

于分析融合水分传感信息的 ISE 湿土硝态氮检测性能。

表 1 土样理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of soil samples

实验序号	用途	土壤质地	质量含水率/%	硝态氮质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	有效磷质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	全氮质量比/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有机质质量比/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	铵态氮质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	水分影响	砂壤土	9.29 ~ 15.33	26.20 ~ 104.40	5.64 ~ 33.78	0.19 ~ 8.77	2.07 ~ 9.23	5.67 ~ 110.60
2	质量含水率	砂壤土	2.47 ~ 30.18	11.23 ~ 87.69	9.82 ~ 32.53	0.26 ~ 10.50	3.12 ~ 8.99	8.33 ~ 121.33
3	湿土检测	砂壤土	9.42 ~ 18.86	7.34 ~ 119.04	2.37 ~ 43.29	0.32 ~ 9.85	1.28 ~ 11.20	10.26 ~ 98.77

1.3 湿土直测平台工作方法

湿土直测平台主要由电子秤、旋转离心移液装置、离心机以及养分检测装置 4 部分构成,其中,自主开发的旋转离心装置主要完成加液快速浸提功能,自主开发的养分检测装置用来完成对离心后的澄清待测液的 ISE 硝态氮检测工作。

基于 ISE 的湿土硝态氮测定,液土体积质量比 N 与湿土含水量 (M_1)、湿土净质量 (M_2)、浸提液(去离子水)加液量 (M_3) 之间存在关系式

$$N = \frac{M_1 + M_3}{M_2} = 2.5 \quad (4)$$

当采用含水率修正 M_1 、 M_2 和 M_3 时,如待测土样质量为 $M(\text{g})$,则存在

$$M_1 = \frac{\omega M}{1 + \omega} = \frac{M(\theta - \theta_0)}{\rho_s + \theta - \theta_0} \quad (5)$$

$$M_2 = M - M_1 = \frac{M\rho_s}{\rho_s + \theta - \theta_0} \quad (6)$$

$$M_3 = M_1 N - M_2 = M \frac{2.5(\theta - \theta_0) - \rho_s}{\rho_s + \theta - \theta_0} \quad (7)$$

研究所用 ECH20-5TE 型水分传感器输出结果为体积含水率,操作方法如下:使用直径 10 cm 容器,将湿土逐层压实装于其中,把传感器连同基部黑色胶套完全插入湿土中,插入过程避免晃动。待输出数据稳定后,记录数据。重复以上操作 3 次,取平均值作为样本体积含水率测量值^[17]。

融合水分传感信息的 ISE 湿土硝态氮检测工作流程如图 1 所示。首先,采集湿土样本,用水分传感器测定湿土体积含水率,取样若干放入 25 mL 离心管,天平称量;然后,利用自主开发旋转离心移液装置高压注入去离子水至离心管,进行土壤硝态氮快速浸提;人工控制离心机以 1 000 r/min 高速旋转 60 s,离心管内土液分层;最后,取离心管内上层浸提清液,送至土壤养分检测平台,测定硝态氮浓度。

土样干质量和浸提液添加量,根据式(6)、(7),利用水分传感器和天平输出数据计算。硝态氮含量根据式(3)计算。

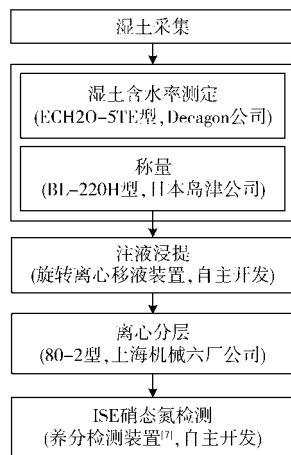


图 1 湿土硝态氮检测流程

Fig. 1 Flow chart of NO_3^- -N detection in wet soil

1.4 评价指标

选用绝对偏差(AE)的绝对值、平均相对误差(MRE)和均方根误差(RMSE)表示检测值与真值间的偏差,来评价检测结果。

2 结果与分析

2.1 土壤含水率对 ISE 测定的影响

筛选 5 份干土样本,对每份样品人工调控 6 种土壤湿度水平,共得到 $5 \times 6 = 30$ 组待测样本。调控每份样本质量含水率分别为 2%、5%、10%、15%、20% 和 25%,具体做法:向 5 g 干土中分别加入 0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 mL 去离子水,混合均匀。其中 1 份土样含水率调控后的性状如图 2 所示。

由图 2 可知,当土壤质量含水率小于 5% 时,土壤样本颗粒分散,明显过于干燥,不适宜种植作物;土壤质量含水率达到 25%,土样质地发生明显改变,如田间取土则难度较大。结合经验判断及文献分析,农田土壤质量含水率范围约为 5% ~ 20%。因此,后续人工调控土壤含水率实验中质量含水率范围确定为 0 ~ 30%,以充分反映田间土样湿度变化情况。

忽略土壤含水率差异,将干土与第 1 次人工调



图2 不同质量含水率土壤对比

Fig. 2 Contrast of wet soil samples with different moisture contents

控添加水分合并记为该样品质量。以国标推荐液料体积质量比 1:2.5, 第 2 次加入去离子水, 6 种调控水平下, 去离子水加液量分别为 12.750、13.125、13.750、14.375、15.000、15.625 mL。浸提土壤硝态氮, 离心得到待测上清液, ISE 检测硝态氮浓度。含水率对检测结果的影响如图 3 所示。

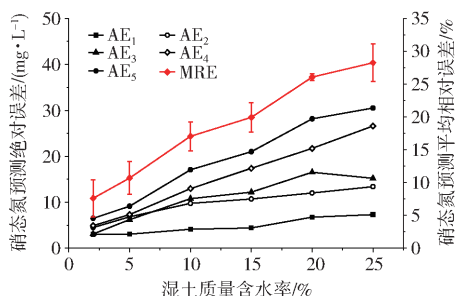


图3 土壤含水率对检测准确度的影响

Fig. 3 Effects of soil moisture on detection accuracy

由图 3 可知, 土壤含水率对 ISE 测定结果的影响不可忽略。随着含水率的增加, 硝态氮测定平均相对误差迅速攀升; 质量含水率为 15%、20% 和 25% 时检测平均相对误差分别达到 19.94%、26.06% 和 28.26%, 是质量含水率为 2% (接近干土, 此时 MRE 为 7.60%) 时的 2~4 倍左右。

ISE 硝态氮检测绝对偏差也随土壤含水率增大呈明显上升趋势: 绝对偏差最大值接近 30 mg/L, 出现在土样 5, 质量含水率 25% 时; 即便土壤含水率仅为 5% (缺水状态), 如忽略水分影响也将直接导致 ISE 测定绝对偏差大于 5.0 mg/L。

因此, 将土壤水分传感信息融入基于 ISE 的湿土硝态氮测定, 势必会提高检测精度。建立传感器输出体积含水率与硝态氮检测所需质量含水率之间的代数关系, 是开展传感器融合研究的关键。

2.2 体积含水率与质量含水率转换

使用 ECH2O-5TE 型土壤水分传感器获取测量样本体积含水率。烘干法测定其标准质量含水

率。利用一元线性回归方法, 拟合待测土样体积含水率与质量含水率之间的相关关系, 以便将传感器检测含水率信息计算湿土硝态氮含量。

人工选取 12 组湿土样品, 实验得到体积含水率 θ 与质量含水率 ω 之间的线性转换关系

$$\theta = 1.19\omega - 1.51 \quad (8)$$

由此可知, 采样点土壤干容重 ρ_s 为 1.19 g/cm^3 , 符合农业土壤理论推荐范围 $1.10 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$; θ_0 为 -1.51% , 传感器静态工作点为负值。回归曲线校正决定系数达到 0.96。

随机选取 23 组湿土样本, 将采用烘干法获取的质量含水率标准值与由式 (8) 转换传感器体积含水率得到的质量含水率计算值进行对比, 结果如图 4 所示。

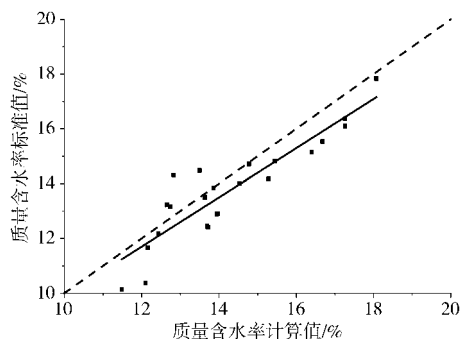


图4 质量含水率计算值与标准值对比

Fig. 4 Comparison of predicted and standard soil mass water contents

由图 4 可知, 烘干法测定质量含水率变化范围为 10.12% ~ 17.83%, 与式 (8) 计算质量含水率间的线性回归方程为

$$\omega_s = 0.89\omega_p + 0.92 \quad (9)$$

含水率计算值 ω_p 与标准值 ω_s 线性回归曲线的斜率为 0.89, 截距为 0.92, 较接近于 1, 校正决定系数为 0.80。根据统计, 两者之间的绝对偏差为 0.02% ~ 1.73%, 均方根误差为 0.96%。

综上, 通过湿土直测实验建立了质量含水率计算值与传感器体积含水率测定值之间的线性回归模型, 得出了针对待测土样的推荐 ρ_s 和 θ_0 ; 质量含水率计算值与标准法测定值间具有较好的一致性, 两者间最大绝对偏差不超过 2%, 可保证 ISE 硝态氮预测模型中湿土水分传感融合信息的可靠性。

2.3 传感器融合检测

随机选取 42 份湿土土样, 每份土样均分为 3 组: 第 1 组常规检测组, 采用常规前处理方法, 利用 2 种方法测定。紫外分光光度法测定干土硝态氮含量, 检测结果作为标准值。利用 ISE 测定干土硝态氮含量, 检测结果作为湿土组对照; 第 2 组样本采用湿土直测, 不计土壤含水率影响, 直接用式 (3)

计算硝态氮含量；第 3 组样本利用含水率修正的 ISE 湿土硝态氮直测，使用 ECH2O-5TE 型土壤水分传感器测定体积含水率，利用式(8)转换计算质量含水率，利用式(6)、(7)计算样本干土质量折算值，调整湿土浸提液添加量，利用式(3)计算硝态氮含量。3 组实验测定结果进行对比，结果如图 5 及表 2 所示。

由图 5 可知，采用光学方法测得硝态氮浓度为 7.34 ~ 119.04 mg/L，常规 ISE 组检测结果与标准光学组测定结果最为接近，土壤含水率修正 ISE 组的检测结果明显优于未修正组。

表 2 含水率修正前后检测值与光学检测值间的统计参数

Tab. 2 Statistical parameters of detection results by different methods contrast with standard method

模型	线性回归方程	调整 R^2	F 值	P 值	显著性	AE/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	MRE/%	RMSE/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
ISE(未修正)	$y = 1.22x + 11.04$	0.92	478.98	0	显著	3.79 ~ 44.81	54.35	17.53
ISE(修正)	$y = 0.86x + 8.27$	0.97	1477.14	0	显著	0.17 ~ 17.95	29.17	7.05
ISE(常规)	$y = 0.96x + 0.33$	0.97	1528.89	0	显著	0.02 ~ 9.72	13.88	4.47

由表 2 可知，土壤含水率修正组的检测结果与常规干土测定 ISE 组十分近似，与标准光学组检测结果之间的线性回归方程为 $y = 0.86x + 8.27$ ，调整决定系数为 0.97，绝对偏差为 0.17 ~ 17.95 mg/L。最大测定偏差出现在硝态氮浓度为 20 mg/L 及 100 mg/L 附近，此时样本的传感器测定体积含水率为 26.89% ~ 29.33%，较大含水率水平及水分传感器的测定精度影响，是导致硝态氮测定误差的主要原因。

未修正 ISE 组测定结果整体明显低于标准光学组，两者之间的回归方程为 $y = 1.22x + 11.04$ ，调整决定系数为 0.92，绝对偏差为 3.79 ~ 44.81 mg/L，平均相对偏差超过 50%，无法直接应用。

计算 42 个土样 3 组实验条件下(未修正含水率 ISE 组、修正含水率 ISE 组和常规前处理 ISE 组)，电极检测结果与标准光学组测定真值间的绝对偏差。对不同实验条件下的绝对偏差开展 Games - Howell 多重比较分析，比较修正含水率影响 ISE 组与其他 2 组在测定准确性方面的统计差异性，结果如表 3 所示。

由表 3 可知，未修正组 AE 绝对值与修正组、未修正组 AE 绝对值与常规组以及修正组 AE 绝对值与常规组的 AE 绝对值均值差分别为 10.05、11.84、1.79 mg/L，标准误差分别为 1.43、1.40、0.69 mg/L。修正组与常规组无显著差异($P > 0.05$)，而未修正组与其他 2 种实验条件下硝态氮检测准确度方面呈显著差异($P < 0.05$)。

因此，在土壤含水率修正 ISE 实验条件下，硝态

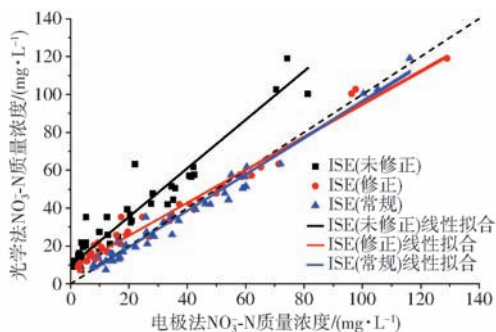


图 5 NO_3^- -N 含水率修正结果对比

Fig. 5 Comparisons of NO_3^- -N detection by moisture sensor fusion

表 3 不同实验条件下检测准确性的 Games - Howell 多重比较分析统计结果

Tab. 3 Games - Howell multiple comparison analysis (ANOVA) on detection accuracy

模型 (I)	模型 (J)	均值差 (I-J)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准误差/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	P 值	显著性
ISE(未修正)	ISE(修正)	10.05	1.43	0	显著
	ISE(常规)	11.84	1.40	0	显著
ISE(修正)	ISE(未修正)	-10.05	1.43	0	显著
	ISE(常规)	1.79	0.69	0.14	不显著
ISE(常规)	ISE(未修正)	-11.84	1.40	0	显著
	ISE(修正)	-1.79	0.69	0.14	不显著

氮浓度检测结果比未修正条件下有了显著提高，且与光学法检测结果间具有较好的一致性。但修正含水率后，测定结果精度和准确性较常规 ISE 组仍有差距，与标准光学组的 RMSE 和 MRE 达到 7.05 mg/L 和 29.17%，后续需考虑从提高水分传感精度和体积/质量含水率转换模型适用性等角度加以改进。

3 结论

(1) 分析了土壤含水率对 ISE 湿土直测的影响。当农田土壤质量含水率大于 5% 时，土壤含水率因素直接导致的 ISE 湿土硝态氮测定平均相对误差超过 10%，绝对偏差大于 5 mg/L，影响不可忽略。

(2) 建立了针对待测土样的体积含水率测定值与质量含水率线性回归模型，质量含水率计算值与烘干法标准值间具有较好的一致性，绝对偏差不超过 2%，保证了湿土直测土壤水分信息融合的可靠性。

(3)研究了ISE与水分传感器融合的湿土硝态氮检测方法。经验证,含水率修正后,ISE湿土硝态氮直测的测定精度小于7.05 mg/L,与光学法检测结果间具有较好的一致性,检测精度和稳定性与实验室ISE干土测定性能相近,较含水率修正前有明显改进。

参 考 文 献

- 1 自由路,杨俐苹.我国农业中的测土配方施肥[J].土壤肥料,2006(2):3-7.
BAI Youlu, YANG Liping. Soil testing and fertilizer recommendation in Chinese agriculture[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2006(2): 3-7. (in Chinese)
- 2 朱兆良,孙波,杨林章,等.我国农业面源污染的控制政策和措施[J].科技导报,2005,23(4):47-51.
ZHU Zhaoliang, SUN Bo, YANG Linzhang, et al. Policy and countermeasures to control non-point pollution of agriculture in China [J]. Science & Technology Review, 2005, 23(4): 47-51. (in Chinese)
- 3 金继运,自由路,杨俐苹.高效土壤养分测试技术与设备[M].北京:中国农业出版社,2006.
- 4 张丽楠,张淼,蒲攀,等.土壤硝态氮自动检测平台研究[J].农业机械学报,2013,44(增刊2):220-225.
ZHANG Li'nan, ZHANG Miao, PU Pan, et al. Automatic detection platform for soil nitrate-nitrogen [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(Supp. 2): 220-225. (in Chinese)
- 5 KIM H, HUMMEL J W, SUDDUTH K A, et al. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes [J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71(6): 1867-1877.
- 6 HU J, STEIN A, BÜHLMANN P. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 76: 102-114.
- 7 张丽楠.基于离子选择电极的土壤主要速效养分快速检测技术研究[D].北京:中国农业大学,2015.
- 8 ZWICKL T, SOKALSKI T, PRETSCH E. Steady-state model calculations predicting the influence of key parameters on the lower detection limit and ruggedness of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes [J]. Electroanalysis, 1999, 11(10-11): 673-680.
- 9 SOKALSKI T, KUCZA W, DANIELEWSKI M, et al. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst-Planck-Poisson model. Part 2: transmembrane processes and detection limit [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(12): 5016-5022.
- 10 DIMESKI G, BADRICK T, JOHN A S. Ion selective electrodes (ISEs) and interferences—a review [J]. Clinica Chimica Acta, 2010, 411(5-6): 309-317.
- 11 孔盼,张淼,任海燕,等.土壤硝态氮电极法测定的快速前处理工艺研究[J].农业机械学报,2015,46(增刊):102-107.
KONG Pan, ZHANG Miao, REN Haiyan, et al. Rapid pretreatment method for soil nitrate nitrogen detection based on ion-selective electrode [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(Supp.): 102-107. (in Chinese)
- 12 ADAMCHUK V I, HUMMEL J W, MORGAN M T, et al. On-the-go soil sensors for precision agriculture [J]. Computers & Electronics in Agriculture, 2004, 44(1): 71-91.
- 13 ADAMCHUK V I, LUND E D, SETHURAMASAMYRAJA B, et al. Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes [J]. Computers & Electronics in Agriculture, 2005, 48(3): 272-294.
- 14 SETHURAMASAMYRAJA B, ADAMCHUK V I, DOBERMANN A, et al. Agitated soil measurement method for integrated on-the-go mapping of soil pH, potassium and nitrate contents [J]. Computers & Electronics in Agriculture, 2008, 60(2): 212-225.
- 15 邓英春,许永辉.土壤水分测量方法研究综述[J].水文,2007,27(4):20-24.
- 16 NY/T52—1987 土壤水分测定法[S].1987.
- 17 刘志刚,李萍萍,胡永光,等.电介型水分传感器测定栽培基质含水率的标定模型[J].农业工程学报,2011,27(2):199-202.
LIU Zhigang, LI Pingping, HU Yongguang, et al. Calibration method for detection of matrix water content with dielectric-type moisture sensor [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(2): 199-202. (in Chinese)
- 18 BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods: fundamentals and applications [M]. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 2002.