

土壤硝态氮电极法测定的快速前处理工艺研究*

孔盼¹ 张淼^{1,2} 任海燕² 李雁华¹ 蒲攀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: 改进土壤样品前处理工艺, 探讨利用微波炉、离心机、高速漩涡振荡器替代干燥箱、摇床等传统装置的可行性。单因素试验筛选微波时间、振荡时间、离心速率及离心时间的优选调控水平, 进而设计正交试验进行方差分析, 确定土样快速前处理优选工艺参数。59个土样检测试验结果表明, 在微波时间 9 min、振荡时间 40 s、离心转速 1 000 r/min、离心时间 60 s 条件下, 电极法与光学法检测值之间不存在统计差异, 平均相对误差为 7.48%, 绝对误差的绝对值范围为 0.14 ~ 22.92 mg/L, 均方根误差为 7.91 mg/L, 快速前处理工艺处理时间小于 15 min, 可满足土壤硝态氮快速测量准确性及时效性要求。

关键词: 土壤 硝态氮 离子选择电极 土样前处理 正交试验 方差分析

中图分类号: S151.9⁺5; S126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)S0-0102-06

Rapid Pretreatment Method for Soil Nitrate Nitrogen Detection Based on Ion-selective Electrode

Kong Pan¹ Zhang Miao^{1,2} Ren Haiyan² Li Yanhua¹ Pu Pan¹

(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 aim of the research was to improve the efficiency of soil pretreatment for ion-selective electrode (ISE) based soil nitrate-nitrogen detection. Modern experimental apparatuses for soil sample pretreatment, such as microwave, high-speed centrifuge and high-speed vortex oscillator, were validated to replace the traditional pretreatment tools. The single factor test was conducted. Four influencing factors, including microwave time, shaking time, centrifugation rate and time, were selected and optimized. The analysis of variance was applied to analyze the results of orthogonal experiments. The optimized parameters of ISE based soil rapid pretreatment process were obtained as microwave drying time of 9 min, high-speed vortex time of 40 s, centrifugal speed of 1 000 r/min and centrifugal time of 60 s. With the optimized parameters, the validation experiment of 59 soil samples indicated that the mean relative error of the rapid pretreatment and root mean square error were 7.48% and 7.91 mg/L, respectively. The rapid pretreatment time was less than 15 min for a sample.

Key words: Soil Nitrate nitrogen Ion-selective electrode Soil pretreatment Orthogonal experiment Variance analysis

引言

经济、易用的田间土壤速效氮快速测定方法对

提高肥料利用率、降低环境污染和提升作物产量具有重大意义。自 20 世纪 70 年代开始文献相继报道用于土壤、植物和水质分析的硝态氮快速测定方法,

收稿日期: 2015-10-28 修回日期: 2015-11-20

* 国家自然科学基金资助项目(31201136, 61134011)

作者简介: 孔盼, 硕士生, 主要从事农业信息化研究, E-mail: kongpan1990@163.com

通讯作者: 张淼, 副教授, 博士, 主要从事农业电气化与自动化研究, E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

如试纸比色法^[1]、反射仪快速测定法^[2]和离子选择电极法^[3]。其中,离子选择电极(ISE)作为一类电化学传感器,它的响应电位与溶液中目标离子活度(浓度)对数呈线性关系,因其操作简单、成本较低的优点,极具基层土壤养分速测推广潜力^[4]。

土样前处理是影响 ISE 测土准确性的主要环节之一^[5]。部分研究依据常规前处理流程,分析了土液比、振荡时间和静置时间等前处理参数对电极法检测结果的影响,该方法下测土精度及稳定性较为理想,但存在前处理静置过滤环节操作时间过长,效率不理想的问题^[6-9]。另一些研究采用了泥浆直测或凝聚剂添加方式,虽然 ISE 检测时效性得到明显提高,但 ISE 性能随测试过程迅速退化,同时测土结果准确性仍需提高^[10-11]。

微波干燥、振荡浸提和离心提取等快速样品制备方式已在食品及农产品加工领域受到重视和较广泛应用^[12-14]。为探索上述几种快速样品制备技术在土壤养分速测前处理环节中的可行性,本文采用京郊夏玉米田新鲜土样,基于微波干燥、振荡浸提和离心提取等快速样品正交方差分析理论进行微波干燥、高速振荡、离心提取等 3 种快速样品制备操作下微波时间、高速振荡时间、离心转速及离心时间等 4 个关键处理参数对基于 ISE 法的土壤硝态氮(NO_3^- -N)测量准确性及时效性的作用影响,以期得出基于 ISE 法的土壤硝态氮测定的快速前处理流程,为开发田间养分直测设备提供思路。

1 材料与方 法

1.1 Nernst 模型

离子选择电极是一种利用膜电位测定溶液中离子活度或浓度的电化学传感器。当特异性敏感膜浸入待测溶液后,膜两侧目标离子活度(浓度)差异引起离子交换形成浓度差膜电势,该电位与待测溶液中的目标离子浓度之间服从 Nernst 方程^[15]。简化后的 Nernst 方程为

$$E = k \lg C + E_0 \quad (1)$$

式中 E ——电极检测电势, mV

E_0 ——截距电位, mV

k ——电位响应斜率, mV/decade, decade 为 10 倍摩尔浓度电化学标准单位,在室温下,理论最优值为 59.16 mV/decade

C ——待测溶液目标离子浓度, mg/L

1.2 材料与仪器

硝酸根离子选择电极为美国 Thermo Scientific Orion 公司生产的 9707BNWP 型 PVC 膜电极,配套使用美国 Pinnacle 公司 M555 型离子计进行数据采集。土壤硝态氮常规检测采用日本岛津公司生产的 UV2450 型紫外分光光度计。试剂配置采用岛津 BL-220H 型电子天平及美国 Scientific Industries 公司生产的高速漩涡型振荡器。

用于硝酸根离子选择电极和紫外分光光度计检测的硝酸钾(KNO_3)标定溶液质量浓度分别为 1、2.5、5、25、250 mg/L。文中所用其它试剂皆为北京试剂公司生产,分析纯等级,所有试液皆用去离子水配制。

试验土样采自北京市海淀区上庄实验站夏玉米种植区,共 66 样,其中 7 个样品用于参数筛选,59 个样品用于前处理验证。土壤样品经 60℃ 低温 24 h 干燥、研碎、1 mm 筛网过筛,分成 2 份,1 份用于化学分析,另 1 份用于离子选择电极测量。第 1 份对照组采用土样光学检测方法测量(中国农业科学院测土配方施肥中心推荐),取 2.5 g 土样添加 25 mL 1 mol/L KCl 溶液(液料比 10 mL/g)进行硝态氮浸提,摇床振荡时间为 30 min,经中速定量滤纸过滤得到的澄清滤液与质量分数 10% H_2SO_4 溶液、去离子水按体积比 1:2:9 进行酸化处理,然后在紫外可见分光光度计的 210 nm 处测定吸光度;另 1 份采用 ISE 方法测定,取 5 g 土样添加 12.5 mL 去离子水(液料比 2.5 mL/g),进行土壤硝态氮浸提。取其中 1 份采用常规预处理,即摇床振荡 30 min,静置 2 h 后经中速定量滤纸过滤得到的澄清滤液。所选试验土样理化性质如表 1 所示,由中国农业科学院国家测土配方施肥中心实验室提供。

表 1 土样理化性质

Tab.1 Physical and chemical properties of soil samples

样本序号	类别	硝态氮质量比/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全氮质量比/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH 值	有机质质量比/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	铵态氮质量比/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	土样含水率/ %
1	参数筛选	13.30	0.74	5.08	5.10	15.00	38.59
2		12.30	0.31	5.53	3.30	2.90	18.41
3		76.70	1.61	7.61	4.15	19.30	21.82
4		130.64	0.91	7.81	4.20	25.20	23.94
5		22.35	0.90	4.81	8.10	39.00	25.39
6		48.73	0.62	6.91	2.70	8.70	23.33
7		61.15	0.94	8.04	4.30	14.50	10.15
8~66	验证	20.49~143.57	0.58~2.10	7.13~7.79	2.56~10.31	8.35~38.90	20.56~34.82

1.3 试验方法

1.3.1 离子选择电极的检测方法

基于 Nernst 原理,配置质量浓度分别为 1、2.5、5、25、250 mg/L 的 5 组硝酸钾溶液,记录离子选择电极的检测电势并由式(1)计算电极标定方程。

称取过 1 mm 筛的干土 5.0 g,按照 2.5 mL/g 的液料比加入浸提剂(去离子水)12.5 mL,置于摇床上振荡 30 min,静置过滤后取上清液待测。再结合标定结果计算土样硝态氮质量浓度。

1.3.2 微波干燥率

微波干燥率 M_t 用于描述微波干燥后土样含水率的变化,计算公式为

$$M_t = [1 - (M - M_s) / (M_o - M_s)] \times 100\% \quad (2)$$

式中 M ——微波后土样质量, g

M_s ——原始土样 60℃ 低温 24 h 干燥后质量, g

M_o ——原始土样质量, g

$0 < M_t < 100\%$ 时,表示土样仍未达到 60℃ 低温 24 h 干燥的测土前处理要求; $M_t > 100\%$ 时,表示土样过干燥,其内含结晶水流失,组分较常规处理存在变化可能; $M_t = 100\%$ 时,微波干燥效果与常规前处理 60℃ 下 24 h 干燥一致。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验分析

2.1.1 振荡时间

将称量粉碎及过筛的 5 g 待测土样置于 50 mL 三角瓶中,加 12.5 mL 去离子水,采用高速漩涡型振荡器分别振荡 2、10、20 s 及 2 min。土样静置 20 min 后过滤,取上清液待测。振荡时间对平均相对误差的影响如图 1 所示。

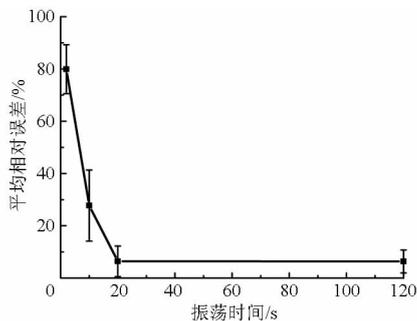


图 1 振荡浸提时间对测量准确度的影响

Fig. 1 Effects of shaking time on measurement accuracy

由图 1 可知,随振荡时间增加,平均相对误差迅速降低,振荡一定时长后,平均相对误差基本不变:当振荡时间从 2 s 延长至 20 s 时,随着振荡时间的增加,平均相对误差从未振荡时的 79.88% 减小至 6.39%,绝对误差绝对值范围从 8.43 ~ 87.05 mg/L 变为 0.06 ~ 7.94 mg/L;振荡时间超过 20 s 后,测试

结果的平均相对误差基本保持不变,振荡时间达到 120 s 时,平均相对误差为 6.35%,绝对误差绝对值范围为 0.38 ~ 6.97 mg/L。以此为依据,振荡时间的选择建议大于 20 s。

2.1.2 离心转速与时间

将称量粉碎及过筛的 5 g 待测土样置于 20 mL 离心管中,加 12.5 mL 去离子水振荡 2 min。离心转速测试了 3 种转速:3 000、1 000、500 r/min,各离心转速下离心时间分别为 5 s、30 s、1 min 和 2 min。离心后过滤,取上清液待测。离心转速及离心时间对平均相对误差的影响如图 2 所示。

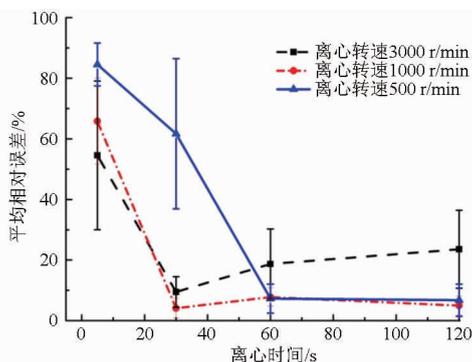


图 2 离心转速及离心时间对测量准确度的影响

Fig. 2 Effects of centrifugation speed and time on measurement accuracy of ISE

如图 2 所示,随离心时间增加平均相对误差迅速下降,随离心转速增大平均相对误差下降速率增大;离心转速 3 000、1 000、500 r/min 下,离心时间为 5 s 时,平均相对误差分别为 54.56%、65.81%、84.54%,绝对误差最大值分别为 68.64、94.59、119.76 mg/L。离心时间增大为 60 s 后,平均相对误差分别降低至 18.69%、7.76% 和 7.25%,绝对误差最大值降至 11.50、9.64、7.95 mg/L。离心转速为 3 000 r/min 和 1 000 r/min 时,离心时间达到 30 s 后,平均相对误差达到稳定,分别为 9.46% 和 4.10%。离心转速 500 r/min,离心时间 60 s 时,平均相对误差未达到稳定,为 7.25%。

综合考虑离心转速和离心时间交互影响,针对待测的 7 个土样而言,快速预处理参数中优选离心条件为离心转速 1 000 r/min、离心时间 30 s。

2.1.3 微波时间

人为调控 7 个干燥土样的土壤含水率,将 ISE 法测定的每个土壤样本分成 3 份,称量后分别置于 700 W 的微波炉中中火干燥,微波时间分别选取 5、10、20 min。干燥至设定时间后将土样粉碎过筛,称取 5 g 待测土样置于 20 mL 离心管中,加 12.5 mL 去离子水高速振荡 2 min,再经离心处理(1 000 r/min, 30 s),过滤,取上清液待测。人工调控 7 个土样的

含水率变化为 10%~40%,微波时间对土壤含水率的影响如图 3 所示。

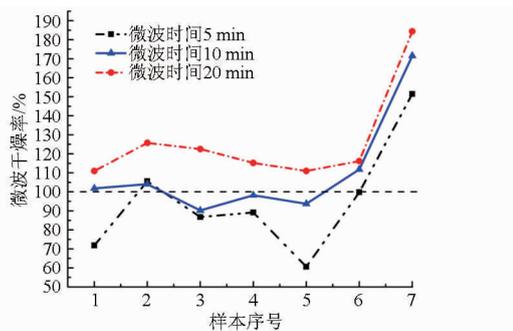


图 3 样本的微波干燥率与微波时间的关系

Fig. 3 Relationships between sample drying degree and microwave time

由测定结果可知:微波时间为 5 min 时,除样本 2、7 因土样含水率较低过干燥外,其他样本的微波干燥率均小于 100%,即未完全达到测试干燥要求;微波时间为 10 min 后,4 号样本达到低温干燥 24 h 后的干燥状态,1、2、6、7 号土样为过干燥状态,微波干燥率超过 100%;微波时间为 20 min 后,所有土样的微波干燥率都大于 110%,即微波干燥后的土样质量明显低于 60℃ 低温 24 h 干燥后的土样质量,待测样品失去内部结晶水,组分存在较大改变的可能。

3 种微波时间下,ISE 法测定土壤硝态氮的平均相对误差变化如图 4 所示。由 7 个土样测量平均相对误差可知:因 5 min 微波无法完全干燥土样水分,同取 5 g 土样测试,此时待测样本干物质含量偏低,平均相对误差高达 26.72%,绝对误差最大值达 16.82 mg/L,检测结果较差;微波时间为 10 min 时,平均相对误差达到测试微波条件的极小值 9.86%,绝对误差绝对值范围 0.37~9.17 mg/L;微波时间为 20 min 时,因过干燥问题导致单位质量样本中干物质及硝态氮含量的改变,平均相对误差较微波 10 min 组增大,达到 13.20%,绝对误差绝对值为 1.02~14.37 mg/L。

综上所述,微波加热 10 min 可使测试土样达到低温干燥 24 h 效果,且对 ISE 测量准确性影响较

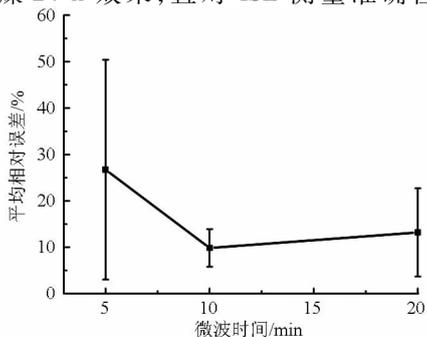


图 4 微波时间对测量准确度的影响

Fig. 4 Effects of microwave time on measurement accuracy

小。

2.2 正交试验分析

2.2.1 正交试验设计

根据前述单因素试验结果选择 4 个因素(微波时间、高速漩涡振荡时间、离心转速和离心时间)进行预处理方法探讨的正交试验,正交试验各影响因素均分配 3 个变异水平。参考单因素试验结果,4 因素 3 水平分配表制定如表 2 所示。

表 2 正交试验影响因素水平

Tab. 2 Influencing factors and levels of orthogonal experiment

水平	微波时间 A/min	振荡时间 B/s	离心转速 C/ (r·min ⁻¹)	离心时间 D/s
1	6	1	3 000	5
2	9	20	1 000	30
3	12	40	500	60

2.2.2 方差分析

根据预设 4 因素 3 水平筛选 $L_9(3^4)$ 形式正交试验表,开展正交试验^[16]。对 9 组 3 次重复测量正交试验结果统计平均相对误差如表 3 所示。

表 3 ISE 快速预处理正交试验结果

Tab. 3 Results of orthogonal experiment on ISE rapid pretreatment

试验序号	A	B	C	D	平均相对误差/%		
1	1	1	1	1	75.11	74.23	76.88
2	1	2	2	2	9.75	9.56	8.99
3	1	3	3	3	8.60	9.12	8.69
4	2	1	2	3	34.15	35.21	34.12
5	2	2	3	1	9.59	9.58	8.95
6	2	3	1	2	6.25	7.01	6.56
7	3	1	3	2	51.22	52.92	50.23
8	3	2	1	3	7.23	8.13	8.23
9	3	3	2	1	9.71	8.56	9.52

直接由表 3 中 9 组正交试验的平均相对误差结果判断,在 6 号($A_2B_3C_1D_2$)条件下,测试组最小平均相对误差为 6.25%,即微波干燥 9 min、振荡时间 40 s、离心转速 3 000 r/min 和离心时间 30 s。1 号($A_1B_1C_1D_1$)条件下,ISE 测定的硝态氮含量与常规检测结果的差值最大,平均相对误差高达 76.88%。

以 4 因素为固定因子,检测结果的平均相对误差为因变量,测试次数为随机因子,利用 SPSS 进行一般线性模型的单变量分析,分析固定因子间的主效应,检验结果统计如表 4^[16]所示。

由表 4 方差分析结果可知:所用方差分析模型检验的 F 值为 3 173.98, $p < 0.01$,因此所选模型有统计学意义;在 $p < 0.01$ 条件下,4 个因素对检测结

表4 快速预处理方法主体间效应的检验

Tab.4 Test of between-subjects effects on rapid pretreatment

因素	Ⅲ型平方和	自由度	F	Sig. 值
校正模型	1.48	8	3 173.98	0**
A	0.094	2	804.75	0**
B	1.228	2	10 510.74	0**
C	0.068	2	578.26	0**
D	0.094	2	802.17	0**
误差	0.001	18		

注: **表示影响极显著, $p < 0.01$ 。

果平均相对误差的影响都极为显著。

将正交试验结果的 Duncan 多重比较检验结果进行分析,取平均相对误差估算边际均值为纵轴,4因素3水平为横轴,整理两者之间关系,如图5所示。根据估算边际均值统计意义^[16]:各因素下,平均相对误差估算边际均值最低水平条件为最优,从图中明显得出,最佳工艺组合为 $A_2B_3C_2D_3$,即微波时间 9 min、振荡时间 40 s、离心转速 1 000 r/min、离心时间 60 s。

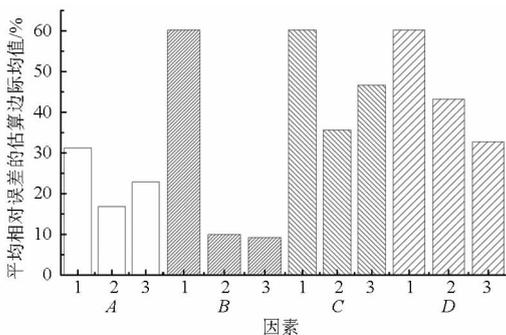


图5 各平均相对误差的估算边际均值

Fig.5 Estimated marginal mean of average relative error

由正交试验直接分析和方差分析得出的最优前处理组合略有出入,主要体现在离心转速 C 因素的水平选取上。因 $L_9(3^4)$ 正交试验的直接分析结果仅可反映试验组结果最优,方差分析统计意义上可反映 $3^4 = 81$ 种全正交 4 因素 3 水平试验中的最优组合。因此,认为 ISE 测定土壤硝态氮最佳快速前处理参数组合为 $A_2B_3C_2D_3$ 。

最佳工艺组合下,单一土样前处理的净时长(微波时间 + 高速漩涡振荡时间 + 离心时间 + 过滤, $9 + 2/3 + 1 + 1 \approx 12$ min)少于 15 min,而常规 ISE 土样前处理净时长(低温干燥 + 摇床振荡 + 静置 + 过滤, $24 + 1/2 + 2 + 1/60 \approx 27$ h)超过 24 h。两者相比,快速前处理在时效性方面具有明显优势。

2.3 优化预处理方法下电极法检测验证

选取 59 个新鲜土样作为验证组,验证组土样理化信息统计见表 1。将每个土样取出后,均分 3 份:

第 1 份为对照组采用土样光学检测方法测量,即在紫外可见分光光度计的 210 nm 处测定吸光度;其他 2 份采用 ISE 方法测定,取其中 1 份采用常规预处理,即摇床振荡 30 min,静置 2 h 后经中速定量滤纸过滤得到的澄清滤液。另 1 份采用快速预处理,即使用最佳工艺组合 $A_2B_3C_2D_3$ (微波时间 9 min、振荡时间 40 s、离心转速 1 000 r/min、离心时间 1 min),快速前处理后经中速定量滤纸过滤,使用 ISE 测定澄清滤液。59 组验证集土样的检测结果如图 6 所示。

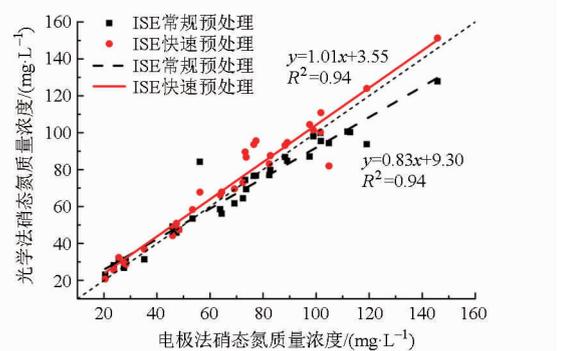


图6 优化预处理方法前后的验证结果

Fig.6 Validation results of rapid pretreatment before and after optimization

由图 6 可知,快速前处理条件下 ISE 的检测性能更好。2 组 ISE 测量结果皆与光学法之间具有较好的一致性,线性回归方程决定系数均为 0.94,接近于 1;快速前处理条件下,检测结果回归方程的斜率为 1.01(更接近于 1),截距为 3.55(较常规组回归方程截距 9.30 更接近于零);对验证集 59 个样本测定结果与光学法进行对比,快速前处理条件下平均相对误差为 7.48%,绝对误差的绝对值范围为 0.14 ~ 22.92 mg/L,均方根误差为 7.91 mg/L;常规前处理条件下平均相对误差为 7.87%,绝对误差的绝对值范围为 0 ~ 28.03 mg/L,均方根误差为 8.41 mg/L。

将光学法与快速前处理条件下 ISE 检测结果进行配对样本 t 检验分析,由检测结果统计分析可知,快速前处理条件下 ISE 法与常规光学法硝态氮检测结果之间无显著差异($p = 0.54 > 0.05$),两方法检测结果之差的均值为 0.63 mg/L。

综上,在优化的快速前处理参数下,ISE 法与光学检测性能相近,满足农田土壤硝态氮快速测量的要求。

3 结论

(1) 单因素试验结果表明:高速振荡 20 s 以上,离心转速 1 000 r/min,离心时间 30 s,微波干燥

10 min 为各因素单独作用下的优选条件。

(2) 由正交试验方差分析可知,最优快速前处理工艺条件为:振荡时间 40 s、离心转速 1 000 r/min、离心时间 60 s、微波时间 9 min。

(3) 最优工艺条件下,电极法与光学法检测值

之间不存在统计差异,平均相对误差为 7.48%,绝对误差的绝对值范围为 0.14 ~ 22.92 mg/L,均方根误差为 7.91 mg/L;快速前处理工艺较常规方法更具时效性,单一土样前处理时间小于 15 min,可更好满足田间土壤硝态氮快速测量的要求。

参 考 文 献

- Hunt J, Ng W Y, Barnes A, et al. A rapid method for estimating nitrate-nitrogen concentration in field soils [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 1979, 30(4): 343 - 353.
- Schaefer N L. Evaluation of a hand held reflectometer for rapid quantitative determination of nitrate [J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1986, 17(9): 937 - 951.
- Hartz T K, Smith R F, Strange M Le, et al. On-farm monitoring of soil and crop nitrogen status by nitrate-selective electrode [J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1993, 24(19): 2607 - 2615.
- Zuliani C, Diamond D. Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 84(12): 29 - 34.
- 张淼, 盛明雅, 张丽楠, 等. 基于电极阵列的土壤速效养分快速检测系统[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(增刊): 277 - 282. Zhang Miao, Sheng Mingya, Zhang Li'nan, et al. Development of soil available macronutrients detection system based on ion-selective electrodes array [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(Supp.): 277 - 282. (in Chinese)
- Brouder S M, Thom M, Adamchuk V I, et al. Potential uses of ion-selective potassium electrodes in soil fertility management [J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2003, 34(19): 2699 - 2726.
- 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 and Electronics in Agriculture*, 2008, 60(2): 212 - 225.
- Zhang Li'nan, Zhang Miao, Sheng Mingya, et al. Optimization of pretreatment parameters for ISE-based soil NO_3^- -N detection [J]. *International Agricultural Engineering Journal*, 2013, 22(1): 61 - 69.
- 蒲攀, 张淼, 张丽楠, 等. 基于响应面法的 ISE 泥浆直测前处理影响模型研究[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(增刊): 155 - 161. Pu Pan, Zhang Miao, Zhang Li'nan, et al. Modeling of influences on ISE-based soil slurry measurement using response surface method [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(Supp.): 155 - 161. (in Chinese)
- 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 and Electronics in Agriculture*, 2005, 48(3): 272 - 294.
- 张丽楠, 张淼, 任海燕, 等. Superfloc127 用于电极法测定土壤硝态氮含量的可行性分析[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(增刊1): 196 - 204. Zhang Li'nan, Zhang Miao, Ren Haiyan, et al. Feasibility of rapid detection of soil nitrate-nitrogen content using Superfloc127 in ion-selective electrode [J]. *Transactions of the CSAE*, 2015, 31(Supp. 1): 196 - 204. (in Chinese)
- 孙伟, 穆晓凯, 孙清超, 等. 微波干燥对蒿草茎秆力学性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(10): 277 - 282. Sun Wei, Mu Xiaokai, Sun Qingchao, et al. Effects of microwave drying on mechanical properties of wormwood stem [J]. *Transactions of the CSAE*, 2015, 31(10): 277 - 282. (in Chinese)
- Cao W, Zhou X J, Gao Y T. Contrastive experimental of the ultrasonic-assisted extraction and oscillation extraction of lead from soil using EDTA [C]. *Advanced Materials Research*, 2013, 781 - 784: 2301 - 2304.
- 宁娜, 任连海, 王攀, 等. 湿热-离心法分离餐厨废油脂[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(12): 1430 - 1434. Ning Na, Ren Lianhai, Wang Pan, et al. Hydrothermal process-centrifugation for separation of waste grease from restaurant garbage [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(12): 1430 - 1434. (in Chinese)
- Allen J B, Larry R F. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. New York, US: John Wiley and Sons, 2001: 121 - 163.
- 任雪松. *多元统计分析* [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.