

基于复合纳米介导固态电极的原位土壤硝态氮检测研究

陈铭¹ 蓝天¹ 姚岚¹ 李莉^{1,2} 张淼^{1,2}

(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. 中国农业大学农业农村部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用新型纳米复合材料金纳米簇复合石墨烯为固态离子选择电极介导材料, 以土壤渗出液为对象开展原位 NO_3^- -N 检测, 评估了传感器寿命、灵敏性及选择性, 解析了采集环境参数对渗出液硝态氮监测的影响。结果表明: 电极寿命达到 65 d, 响应斜率为 44.02 mV/dec, 对硝酸根选择性较好, 对土壤中主要共存阴离子抗干扰性良好; 采样探头包埋深度每下降 10 cm, 硝态氮质量浓度增加 30 ~ 60 mg/L; 含水率对渗出液硝态氮影响不明显; 土壤颗粒粒径大于 2.5 mm 后, 硝态氮质量浓度下降约 19.5%; 原位渗出液电极测定结果与光学法一致性较好, 约为标准浸提液检测值 5 ~ 6 倍。

关键词: 原位土壤; 硝态氮; 离子选择电极; 纳米介导

中图分类号: S131; S126 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)S2-0402-06

In-situ Soil Nitrate Nitrogen Detection System Based on Novel Solid-state Ion-selective Electrode with Composite Nano-conductive Layer

CHEN Ming¹ LAN Tian¹ YAO Lan¹ LI Li^{1,2} ZHANG Miao^{1,2}

(1. Key Laboratory of 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 and Rural Areas, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: An all-solid-state nitrate doped polypyrrole (PPy(NO_3^-)) ion-selective electrode (ISE) was prepared with a nanohybrid composite film of gold nanoparticles (AuNPs) and electrochemically reduced graphene oxide (ERGO). Preliminary tests on the ISE based in-situ soil nitrate nitrogen (NO_3^- -N) monitoring was conducted in a laboratory 3-stage column. Gold nanoparticles (AuNPs) and electrochemical reduced graphene oxide (ERGO) nanocomposite were used to improve the stability, sensitivity, and lifetime of ISE. The electrode life was significantly improved, and the average response slope was 44.02 mV/dec within 65 days. The relationship between soil depth, soil texture, soil moisture, and soil nitrate nitrogen content of percolate was analyzed by the in-situ real-time monitoring system of soil percolate. The results showed that different soil depth, texture, and moisture had no effect on the detection of nitrate nitrogen concentration in soil exudate. The nitrate nitrogen was significantly affected by the sampling depth, which was raised by 30 ~ 60 mg/L with a depth increase of 10 cm. the influence of water content was not obvious. The soil particle size of 2.5 mm was the influence pole. The influence was not obvious when the particle size was smaller than 2.5 mm, while the nitrate nitrogen concentration was decreased by 19.5% in soil percolate solutions with particle size larger than 2.5 mm. The determination results of nitrate nitrogen in tested percolate samples by ISE and UV-VIS methods were in good agreement. Obvious differences of 5 ~ 6 times concentrated nitrate nitrogen concentration were found between the in-situ percolate samples and conventional soil extracts.

Key words: in-situ soil; nitrate nitrogen; ion-selective electrode; nano-mediated

收稿日期: 2020-08-06 修回日期: 2020-09-13

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C02017)和云南省丽江市院士工作站项目(LJGZZ-2018001)

作者简介: 陈铭(1998—), 男, 硕士生, 主要从事土壤养分传感技术研发, E-mail: mercury@cau.edu.cn

通信作者: 张淼(1982—), 女, 副教授, 主要从事农业传感技术研究, E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

0 引言

硝态氮 (NO_3^- -N) 是旱地土壤中有效氮素的主要形态之一,其时空差异性大,易随降水流失,是作物生长发育、营养管理及产地环境监测的重要指标^[1-2]。

基于光谱技术的土壤氮素原位检测研究始于 20 世纪末,日本 SHIBUSAWA 教授团队^[3-8]开展的车载式土壤复合参数实时测定工作获得了学术界的普遍关注,土壤全氮实时测定结果与标准方法之间的相关系数达到 0.91。然而,原位 NO_3^- -N 测定结果与紫外可见分光光度法之间存在较大差异,相关系数仅为 0.44。基于离子选择电极法 (Ion-selective electrode, ISE) 的车载式土壤 NO_3^- -N 研究于相近时期起步,加拿大 SIBLEY 研究团队^[9-11]探索将 ISE 与土壤取样器、土壤浸提器、流通池、控制器等部件集成,实现了在线式土壤样品自动采集、浸提和测定。2003 年后,ADAMCHUK 团队^[12-17]连续报道了“取样直测式”、“取样搅拌式”、“原位直测式”以及“小型探针式”等基于 ISE 的土壤多理化参数在线检测研究成果。其中,车载式土壤养分田间速测系统 (On-the-spot analyzer, OSA) 可在农机行进中自动实现土壤电导率 (EC)、pH 值、 NO_3^- -N 及速效钾 (K^+) 等参数的在线测量。田间原位 NO_3^- -N 在线测定结果与标准法之间的回归系数达到 0.80。

与原位检测相比较,长期原位土壤 NO_3^- -N 监测要求传感系统具有更好的寿命和稳定性。近年来,伴随纳米技术、电化学分子印迹技术的发展,新型纳米复合介导材料、聚合物特异性敏感膜技术取得了阶段性进展,硝酸根离子选择电极在灵敏度、稳定性、寿命、电子转移速率等方面取得了大幅度提升^[18-21],为开展长期原位 NO_3^- -N 监测提供了可能。

综上,本文开展新型纳米介导层金纳米簇复合石墨烯材料对固态掺杂聚吡咯离子选择电极 (GCE/ERGO/AuNPs/PPy) 稳定性及寿命性能的影响研究,探索并评估该电极在原位土壤渗出液 NO_3^- -N 监测中的应用可行性。

1 材料与方法

1.1 理论方法

离子选择电极利用离子敏感膜的选择性测量溶液中离子浓度,响应电势与溶液中特定离子活度的对数呈线性关系^[22],即

$$E = E_0 \pm S \lg C_{\text{NO}_3} \quad (1)$$

式中 S ——响应斜率, mV/dec

E_0 ——截距电势, mV

E ——响应电势, mV

C_{NO_3} ——目标离子浓度, mol/L

1.2 仪器与试剂

试验采用的仪器有:低温恒温槽和直流恒电流仪,用于聚吡咯的电聚合;超声波清洗机,用于玻碳电极表面的清洗;电化学工作站,用于金纳米颗粒和氧化石墨烯的沉积和还原及电化学性能的测试;紫外分光光度计,用于检测土壤浸提液中的硝酸根离子浓度;微量移液枪,用于试剂的配置和底涂;粉碎机、电动摇床和电热恒温干燥箱,用于土壤样品前处理。Ag/AgCl 参比电极、铂片电极、对电极和玻碳工作电极,用于电极的制备和性能测试;金相砂纸,用于玻碳电极打磨;分样筛,用于筛除土壤样品中的杂物;定量滤纸,用于土壤浸提液的浸提。仪器设备具体型号如表 1 所示。

表 1 电极制备及性能测试所需设备
Tab.1 Apparatus for ISE fabrication and performance tests

设备名称	型号	生产厂家
低温恒温槽	DKB-1915	上海精宏实验仪器公司
超声波清洗机	KQ5200E	昆山超声波清洗机有限公司
分析天平	BSA224S	德国赛多利斯公司
直流恒电流仪	YL1001A-101	北京亿良电子有限公司
电化学工作站	CHI660D	上海辰华仪器有限公司
紫外分光光度计	UV2450	日本 SHIMADZU 公司
离子计	M555	美国 Pinnacle 公司
水分传感器	ECH20-5TE	美国 Decagon 公司
水分采集器	ProCheck	美国 Decagon 公司
参比电极	R0303	天津艾达恒晟科技公司
对电极	Pt017	天津艾达恒晟科技公司
玻碳电极	GC150	天津艾达恒晟科技公司
铂片电极	Pt11	天津艾达恒晟科技公司
粉碎机	JFSD-100	上海嘉定仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DH101	天津中环试验电炉有限公司

电极制备、性能测试、样品检测过程中所需使用的化学试剂包括:无水乙醇,用于清洗电极表面;四氯金酸、氧化石墨烯、吡咯、硝酸钠磷酸盐缓冲液和硝酸钠,用于制备全固态离子选择电极;浓硝酸、浓磷酸和浓盐酸,用于调节溶液 pH 值;亚铁氰化钾、氯化钾,用于配置循环伏安检测电解质溶液;高纯氮气,用于溶液除氧;其他试剂,用于配置后续检测电极性能的溶液。所有试剂均购于北京试剂公司,分析纯等级。

采用 Rhizon 公司生产的 CSS19.60.23F 型渗出液采集器,采集器实物图如图 1 所示,其制造材料为多纳米孔 PE 和 PVC,孔隙尺寸为 0.6 μm ,外径为

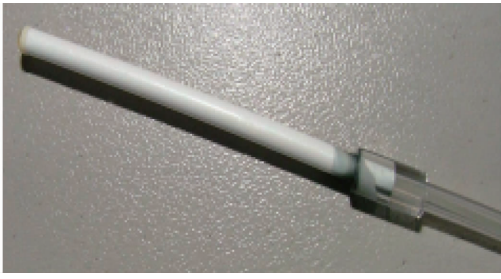


图1 Rhizon 土壤采集器实物图

Fig. 1 Rhizon percolate sampler

6 mm, 长度为 50 mm。Rhizon 采集器插入土壤后, 不损坏土壤结构, 且结合速度快, 体积小, 其真空度很容易达到需求, 使用官方推荐 10 mL 注射器抽真空。采用蠕动泵挤压采集器延长管的方式进行持续渗液采集。选用昆山佑诚至信机电公司生产的 VN-C3 型真空泵, 直流电压 12 V, 流量 12 L/min, 真空度

-80 kPa。采用上海汝翎仪表公司生产的 Y810 型负压控制器, 直流电压 12 V, 量程 -100 ~ 0 kPa, 采样频率 300 Hz, 检测精度 0.5%。移液管(内径 4 mm、长度 2 mm)为硅胶软管。移液蠕动泵选用微型蠕动泵, 直流电压 12 V, 流速 60 mL/min, 配内径 2 mm 软管。

供试土样取自中国农业大学上庄实验站南区, 该实验站位于北京市海淀区上庄镇西辛力屯村。试验土样分为 4 组, 分别用于不同土壤深度、土壤颗粒粒径、土壤含水率的试样中, 具体试验参数与土样基本理化指标见表 2。测试土壤样品分为土壤浸提液的检测和土壤渗液液的检测。土壤浸提液均匀分为两份, 分别使用紫外可见分光光度计和常规电极法检测硝态氮含量。土壤渗液液同样均分, 分别使用紫外可见分光光度计和自行开发的土壤渗液液原位实时监测系统进行检测。

表 2 土样理化指标

Tab. 2 Information of tested soil samples

组别	变量	质量 含水率/%	硝态氮质量比/ (mg·kg ⁻¹)	全氮质量比/ (g·kg ⁻¹)	速效磷质量比/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾质量比/ (mg·kg ⁻¹)	有机质质量比/ (g·kg ⁻¹)
1	10	19.91	61.87	6.12	5.14	12.51	10.62
2	20	20.32	68.47	6.87	5.68	11.21	10.59
3	40	21.42	75.67	7.96	4.78	16.53	10.77
4	50	21.05	70.98	7.41	4.28	15.14	10.14
5	80	19.82	47.88	4.94	5.77	13.41	10.67
6	90	20.11	52.31	6.11	6.41	15.77	10.48
7	0~0.9	21.21	51.75	5.94	7.12	16.21	10.55
8	0.9~2.5	20.41	55.47	5.19	8.79	16.22	10.55
9	>2.5	19.87	54.31	4.99	10.72	16.21	10.51
10	10	11.23	72.44	7.95	8.74	16.15	16.74
11	15	15.11	77.64	7.69	8.74	16.12	16.77
12	20	20.54	49.59	4.84	17.78	16.41	16.14
13	25	24.67	51.20	5.23	9.14	16.74	16.62
14	30	30.87	50.24	5.12	11.24	16.59	16.48

1.3 电极制备及原位渗液采集装置

电极的制备主要包括: 金纳米颗粒和电化学还原氧化石墨烯新型纳米混合材料的制备及硝酸根掺杂聚吡咯离子选择膜的制备两部分, 其中氧化石墨烯修饰采用滴涂法开展, 电化学一步还原石墨烯及沉积金纳米颗粒使用时电流法(-1.4 V, 720 s), 硝酸根掺杂聚吡咯离子选择膜的制备采用恒电流法(0.03 mA, 10 min)^[21]。

本文为原位土壤渗液采集试验仿真设计了专用土柱, 该装置为拆分式结构, 便于采集器的安装与土壤的压实, 上、中、下 3 段的高度分别为 300、300、400 mm。使用 Rhizon 采集器进行采集时, 由于其体积小, 可以直接插入土壤中, 鉴于其安装方式, 在每段土柱上设计了上、下两排采样孔, 便于 Rhizon 采

集器的安装, 同时可以满足 ProCheck 水分传感器的实时测量和土壤样品的实时采集。土柱设计结构如图 2 所示。

土柱上、下两排采样孔每一排的数量均为 6 个, 这是为了在采集土样和获取水分数据时的准确性, 方便在同一深度下任取 3 点取样。第 1 排采样孔的内径为 20 mm, 第 2 排采样孔内径为 40 mm, 第 1 排与第 2 排的间距为 100 mm。此外, 为了减小土柱内样品水分含量变化, 特为每个采样口设计了橡胶盖, 当不使用该采样孔位时, 用橡胶盖密封, 由于橡胶盖的弹性作用, 保证密闭性良好, 尽可能贴近实际土壤中的情况。三段式土柱每段之间采用直径为 12 mm 的螺栓进行连接, 为保证连接的牢固可靠, 在每层的接口处设计了圆盘型连接层, 每层包括 8 个螺栓孔

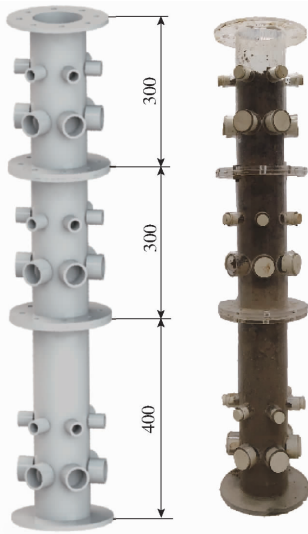


图2 试验土柱结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of experimental soil column

位,每个圆盘型连接层的厚度为 8 mm,组合之后,厚度可达到 16 mm,保证了土柱的稳定性。

2 结果与分析

2.1 电极性能

电极避光保存(4℃),连续 65 d 测定其在 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/L NaNO_3 标准溶液的响应电势,绘制响应性能曲线如图 3 所示。根据监测结果,电极能斯特响应斜率平均值为 44.02 mV/dec。测定周期内,电

极响应波动范围为 4.33 ~ 10.07 mV,相对偏差为 1.52% ~ 6.44%,电极性能满足田间原位测定精度需求。

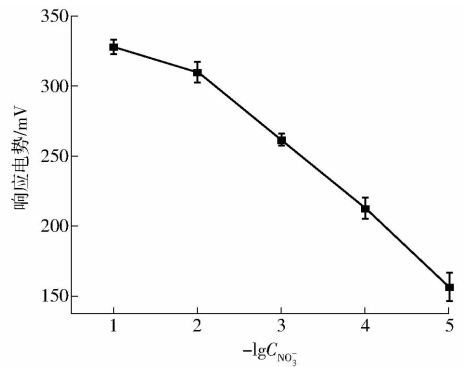


图3 连续 65 d 电极响应曲线

Fig. 3 ISE potentiometric performance in continuous 65 days testing

依据土壤中可能存在的主要干扰离子类型对电极选择性开展测量,电极选择性依据选择性系数大小进行排序,测定方法采用匹配电势法^[22],测定结果如表 3 所示。选择系数 $K_{(\text{NO}_3^-, j^{n-})}$ 表示电极受共存干扰离子的影响程度,系数越大表明电极受该离子的影响程度越大。标准硝酸根对待测体系中的硝酸根选择系数为 1。结果表明:电极对 Cl^- 、 HCO_3^- 及 H_2PO_4^- 等共存干扰离子具有良好的抗干扰性能。

表 3 电极选择性系数

Tab. 3 Selectivity coefficient of GCE/ERGO/AuNPs/PPy ISE for typical interference ions in soil

离子	ClO_4^-	I^-	Br^-	Cl^-	F^-	CH_3COO^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	H_2PO_4^-
$K_{(\text{NO}_3^-, j^{n-})}$	0.1	0.05	0.11	0.03	0.01	5.2×10^{-4}	5.5×10^{-4}	5.9×10^{-4}	6.4×10^{-5}

2.2 渗出液采集影响因素分析

渗出液硝态氮含量随土壤深度、含水率及颗粒粒径的影响分析如图 4 所示。图中 UV-Perc 表示标

准光学方法获得土壤渗出液硝态氮的检测结果,ISE-Perc 表示电极法测得土壤渗出液硝态氮的检测结果。

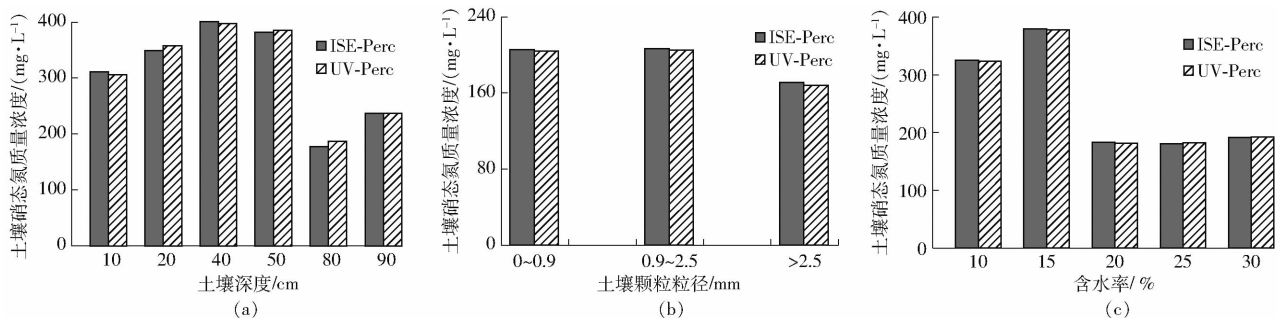


图4 渗出液采集环境对硝态氮含量的影响

Fig. 4 Effects of environmental factors on soil nitrate nitrogen in percolate solution

土壤深度对渗出液硝态氮测定结果的影响如图 4a 所示。土壤深度 10 ~ 40 cm 范围内,土壤渗出液硝态氮含量随土壤深度增加 10 cm,质量浓度增加 30 ~ 60 mg/L,硝态氮质量浓度由 306.0 mg/L 上

升至 397.3 mg/L;在土壤深度为 50 cm 处时,硝态氮质量浓度略有降低,为 385.4 mg/L。电极法与光学法渗出液硝态氮质量浓度结果一致性良好,两者相对偏差仅为 2.3% ~ 8.9%,初步验证了电极法原位

硝态氮渗出液检测结果的准确性。

土壤含水率对渗出液中硝态氮含量的影响如图4c所示。采用水分修正后的原位测定模型^[23],土壤含水率对电极法硝态氮渗出液的影响可忽略。渗出液电极法与光学法检测结果几乎一致,两者相对偏差仅为0.1%~0.6%,平均绝对偏差为2.1 mg/L。

土壤颗粒粒径的影响如图4b所示。3种土壤颗粒粒径水平调控下,光学法与电极法硝态氮质量浓度的测定结果趋势一致,当颗粒粒径大于2.5 mm后,渗出液中硝态氮含量下降19.5%。

2.3 电极法与光学法浸提液的对比

电极法渗出液与标准光学法浸提液 NO_3^- -N含量测定结果的对比分析,如图5所示。图中ISE代表电极法,UV代表标准光学法,Extr代表土壤浸提液,Perc代表土壤渗出液。样品组别信息见表2。

由试验结果可知,电极法与光学法测定结果间具有良好的一致性,硝态氮含量随土壤深度、含水率及颗粒粒径的影响趋势一致。但渗出液与浸提液中硝态氮含量差距明显,平均差值在5~6倍。利用原位渗出液硝态氮直测结果进行土壤肥力诊断的数据解析及试验方法尚待进一步研究,该方法为开展硝态氮长期原位监测及根系时空运移提供了一种技术手段。

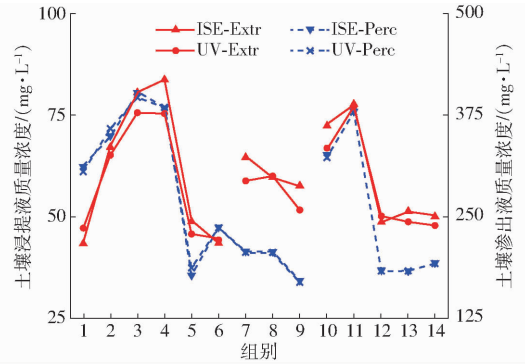


图5 电极法与光学法硝态氮含量变化曲线
Fig. 5 Change of nitrate nitrogen between ISE and UV-Vis methods

手段。

3 结论

(1) 新型纳米介导材料改善了固态硝酸根离子选择电极的稳定性,寿命得到了显著提高,电极寿命达到65 d,响应斜率平均值为44.02 mV/dec,该离子选择电极的检测范围为 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/L。

(2) 系统分析了土壤深度、土壤颗粒粒径及含水率对渗出液硝态氮含量的影响,电极渗出液与标准光学法渗出液及浸提液硝态氮监测结果都体现出较好的一致性,渗出液与浸提液硝态氮含量差异明显。

参 考 文 献

- [1] 赵荣芳,陈新平,张福锁. 华北地区冬小麦-夏玉米轮作体系的氮素循环与平衡[J]. 土壤学报, 2009, 46(4): 684 - 697.
- [2] WANG M, MA L, STROKAL M, et al. Hotspots for nitrogen and phosphorus losses from food production in china; a county-scale analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5782 - 5791.
- [3] SHIBUSAWA S, HIRAKO S, OTOMO A, et al. Real-time soil spectrophotometer for in-situ underground sensing[J]. Journal of the Japanese Society of Agricultural Machinery, 2000, 62(5): 79 - 86.
- [4] SHIBUSAWA S. Soil mapping strategy using real-time soil spectrophotometer [C] // International Conference on Precision Agriculture & Other Precision Resources Management, 2002.
- [5] KAHO T, MORIMOTO E, SHIBUSAWA S, et al. Improvement of the real-time soil spectrophotometer [C] // International Conference on Precision Agriculture & Other Precision Resources Management, 2004.
- [6] SHIBUSAWA S. Soil sensors for precision agriculture-handbook of precision agriculture: principles and applications[M]. New York: Food Products Press, 2006.
- [7] SHIBUSAWA S, HIRAKO S, OTOMO A, et al. Real-time underground soil spectrophotometer[J]. Journal of the Japanese Society of Agricultural Machinery, 2010, 61(3): 131 - 133.
- [8] ANOM I M, SHIBUSAWA S, SASAO A, et al. Soil parameters measurement using real-time spectrophotometer[J]. Journal of the Japanese Society of Agricultural Machinery, 2010, 62(Supp.): 341 - 342.
- [9] THOTTAN J, ADSETT K J, SIBLEY K J, et al. Laboratory evaluation of the ion selective electrode for use in an automated soil nitrate monitoring system[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 1994, 25(17 - 18): 3025 - 3034.
- [10] SIBLEY K J, ASTATKIE T, BREWSTER G, et al. Field-scale validation of an automated soil nitrate extraction and measurement system[J]. Precision Agriculture, 2008, 10(2): 162 - 174.
- [11] SIBLEY K J, BREWSTER G R, ASTATKIE T, et al. In-field measurement of soil nitrate using an ion-selective electrode[J]. Advances in Measurement Systems, 2010, 8: 90081 - 1.
- [12] ADAMCHUK V I, LUND E, DOBERMANN A, et al. On-the-go mapping of soil properties using ion-selective electrodes [C] // European Conference on Precision Agriculture, 2003.
- [13] ADAMCHUK V I, CHRISTENSON P T. An integrated system for mapping soil physical properties on-the-go: the mechanical

- sensing component[C]//European Conference on Precision Agriculture, 2005.
- [14] 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.
- [15] ADAMCHUK V I, LUND E D, REED T M, et al. Evaluation of an on-the-go technology for soil pH mapping[J]. *Precision Agriculture*, 2007, 8(3): 139–149.
- [16] SETHURAMASAMYRAJA B, ADAMCHUK V I, MARX D B, et al. Analysis of an ion-selective electrode based methodology for integrated on-the-go mapping of soil pH, potassium, and nitrate contents[J]. *Transactions of ASABE*, 2007, 50(6): 1927–1935.
- [17] 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.
- [18] ALVES A P P, KOIZUMI R, SAMANTA A, et al. One-step electrodeposited 3d-ternary composite of zirconia nanoparticles, RGO and polypyrrole with enhanced supercapacitor performance[J]. *Nano Energy*, 2016, 31: 225–232.
- [19] UMAR M F, NASAR A. Reduced graphene oxide/polypyrrole/nitrate reductase deposited glassy carbon electrode (GCE/RGO/PPy/NR): biosensor for the detection of nitrate in wastewater[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(7): 211.
- [20] WANG J, MAO S, LI H F, et al. Multi-DNAzymes functionalized on gold nanoparticles by rolling circle amplification for highly sensitive detection of thrombin on microchip[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2018, 1027: 76–82.
- [21] CHEN M, ZHANG M, WANG X M, et al. An all-solid-state nitrate ion-selective electrode with nanohybrids composite films for in-situ soil nutrient monitoring[J]. *Sensors*, 2020, 20(8): 2270.
- [22] UMEZAWA Y, BUHLMANN P, UMEZAWA K, et al. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part II. Inorganic cations (technical report)[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2002, 74(6): 923–994.
- [23] LI Y, YANG Q, CHEN M, et al. An ISE-based on-site soil nitrate nitrogen detection system[J]. *Sensors*, 2019, 19(21): 4669.
-

(上接第 394 页)

- [14] SHAN H, HAILUN Z, REZA S A, et al. Spatiotemporal variability of soil nitrogen in relation to environmental factors in a low hilly region of southeastern China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(10): 2113.
- [15] KIM H J, HUMMEL J W, BIRRELL S J. Evaluation of ion-selective membranes for real-time soil nutrient sensing[C]//Agricultural and Biosystems Engineering Conference Proceedings and Presentations, 2003.
- [16] VOHLAND M, LUDWIG M, THIELE-BRUHN S, et al. Determination of soil properties with visible to near- and mid-infrared spectroscopy: effects of spectral variable selection[J]. *Geoderma*, 2014, 223(1): 88–96.
- [17] KULKARNI M Y, WARHADE K K, BAHEKAR S K. Primary nutrients determination in the soil using UV spectroscopy[J]. *International Journal of Emerging Engineering Research and Technology*, 2014, 2(2): 198–204.
- [18] 张瑶, 李民赞, 郑立华, 等. 基于近红外光谱分析的土壤分层氮素含量预测[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(9): 121–126.
ZHANG Yao, LI Minzan, ZHENG Lihua, et al. Prediction of soil total nitrogen content in different layers based on near infrared spectral analysis[J]. *Transactions of the CSAE*, 2015, 31(9): 121–126. (in Chinese)
- [19] PUNO J C V, BANDALA A A, DADIOS E P, et al. Vision system for soil nutrient detection using fuzzy logic[C]//TENCON 2018—2018 IEEE Region 10 Conference. IEEE, 2018.
- [20] SAEED I A, SHI Qinglan, WANG Minjuan, et al. Development of a low-cost multi-depth real-time soil moisture sensor using time division multiplexing approach[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 19688–19697.
- [21] AHMAD I. Integrated sensor for estimating in situ soil water content in vertical profile[J]. *Journal of Agricultural Science*, 2018, 10(10): 53.