

养殖水体氨氮浓度微流控和水杨酸分光光度法检测

董峰^{1,2} 时家辉^{1,2} 杨普^{1,2} 乔安玲^{1,2} 孙明^{1,2}

(1. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学国家数字渔业创新中心, 北京 100083)

摘要: 以水体中氨氮浓度为研究对象,在水杨酸分光光度法基础上结合微流控技术进行比色传感实验,实现对溶液中氨氮浓度的定量检测。通过比较4种特征波长筛选方法对建模的影响,发现连续投影算法选出的波长变量最少,所建立的预测模型效果最好,建模集校正标准差和预测集校正标准差分别为0.009 31 mg/L和0.028 57 mg/L,相对分析误差为11.214 1。在优化条件下测得该方法的线性范围和检测限分别为0.04~0.92 mg/L和0.016 mg/L。对养殖水体和海水进行加标回收实验,平均回收率在95.8%~116%之间,相对标准偏差在2.1%~6.3%之间。结果证明了利用水杨酸分光光度法结合微流控技术检测氨氮浓度方法的可行性。

关键词: 水产养殖; 氨氮浓度; 微流控; 水杨酸分光光度法; 预测模型

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2021)S0-0229-08

Detection of Ammonia Nitrogen Concentration in Aquaculture Water Based on Microfluidics and Salicylic Acid Spectrophotometry

DONG Feng^{1,2} SHI Jiahui^{1,2} YANG Pu^{1,2} QIAO Anling^{1,2} SUN Ming^{1,2}

(1. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. National Innovation Center for Digital Fishery, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to realize the rapid and accurate determination of the ammonia nitrogen content in the aquaculture water, the ammonia nitrogen in the water was taken as the research object, and the colorimetric sensing experiment was carried out on the basis of the salicylic acid spectrophotometry combined with the microfluidic technology to realize the quantification of the ammonia nitrogen content in the solution detection. By comparing the influence of four characteristic wavelength screening methods on modeling, it was found that the continuous projection algorithm selected the least wavelength variables, and the established prediction model had the best effect. The modeling set calibration standard deviation (RMSEC) and the prediction set calibration standard deviation (RMSEP) were 0.009 31 mg/L and 0.028 57 mg/L, respectively, and the relative analytical error (RPD) was 11.214 1. The effects of pH value, salinity, temperature and reagent stability were explored, and it was found that the absorbance was increased first and then decreased with the increase of pH value. The salinity had a significant effect, and temperature can speed up the reaction, and the reagents can be stored for 14 days at 6℃ in dark. Under optimized conditions, the linear range and detection limit of the method were 0.04~0.92 mg/L and 0.016 mg/L, respectively. The standard recovery experiment was carried out on aquaculture water and seawater. The average recovery rate was between 95.8% and 116%, and the relative standard deviation was between 2.1% and 6.3%. The results proved the feasibility of the method of using salicylic acid spectrophotometry combined with microfluidic technology to detect ammonia nitrogen.

Key words: aquaculture; ammonia nitrogen concentration; microfluidics; salicylic acid spectrophotometry; predictive model

收稿日期: 2021-07-17 修回日期: 2021-09-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0901700)

作者简介: 董峰(1992—),男,硕士生,主要从事水产养殖快速检测技术研究,E-mail: dfeducau@163.com

通信作者: 孙明(1963—),男,副教授,博士生导师,主要从事水产养殖质量安全检测技术研究,E-mail: sunming@cau.edu.cn

0 引言

水体中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)浓度的准确测定对于水产养殖具有重要意义。氨氮是自然水体中游离氨(NH_3)和离子氨(NH_4^+)的统称^[1]。氨氮浓度是水产养殖过程中的重要监控指标,其主要源于养殖水体中的含氮有机物,如残剩的饵料、水产生物的代谢产物以及水中动植物的尸体残骸等的分解。水体中氨氮浓度过高,会产生较强的神经毒素,导致水生生物大面积死亡^[2-3]。因此,有必要对养殖水体中氨氮进行检测和监测。

氨氮检测方法主要包括分光光度法^[4-6]、荧光光谱法^[7-11]、化学发光法^[12]、电化学法^[13-14]、离子色谱法^[15]、生物传感器法^[16-17]等。分光光度法和荧光光谱法可用于淡水和海水中氨氮的检测。电化学法和离子色谱法不受溶液色度的影响,因此多用于污水中氨氮的检测。作为一种新的氨氮检测方法,生物传感器法灵敏度高、分析时间短,但是酶的活性时间较短^[18]。

水杨酸分光光度法(以下简称水杨酸法)是分光光度法的一种。水杨酸法需要在碱性环境下,氨氮在催化剂的催化作用下与显色剂发生反应,生成蓝色化合物,其吸光度与氨氮质量浓度呈线性关系。文献[19]对水杨酸法检测水质中氨氮进行了改进,通过增加实验试剂的使用浓度,将水杨酸钠试剂质量浓度提升到 150 g/L,有效氯质量浓度提升到 3.5 g/L,增加了试剂的稳定性而且将测定上限从 1 mg/L 提升至 2.5 mg/L。文献[20]设计了一个即时检测系统,实现了对水体氨氮浓度的在线检测,能够实现数据的存储和历史记录查询功能。采用 PLS 回归分析建立了模型,测量结果与真实值基本吻合,对中、高浓度的氨氮浓度检测更为精确。

微流控芯片通过微通道形成网络,以可控流体贯穿整个系统,具有使用成本低、检测效率高、容易制备成便携式装置等优点^[21]。因此,近年来微流控技术得到了快速发展^[22-24]。

本文以养殖水体中的氨氮浓度为研究对象,以水杨酸法、微流控技术、化学计量学为理论基础,设计多通道微流控芯片,建立海水中氨氮浓度快速检测模型,并对影响检测结果的因素进行分析,以期达到对氨氮浓度高灵敏度、高选择性、快速检测的目的。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

利用岛津 UV-2450 型紫外可见分光光度计对

目标溶液进行连续波长下的吸光度检测。该仪器波长范围 190 ~ 1 100 nm,分辨率 0.1 nm,在室温(20℃)下即可测定。使用便携式 V-1300 型光度计进行对比检测,该仪器采用的是只有一个光束的光路系统,当设定某一波长时,光度计持续不断地发出该波长下的光束,只需将比色皿置入检测处便能立刻得到该波长下的吸光度。

1.2 实验材料

实验所使用的化学试剂包括氯化铵、次氯酸钠、水杨酸、酒石酸钾钠、亚硝基铁氰化钠、去离子水。实验材料包括烧杯、电子天平、容量瓶、离心管等。

1.3 微流控芯片设计

在设计芯片时,一方面考虑到芯片通道内试剂的混合质量,另一方面考虑制造成本和实际情况。芯片通道的直径为微米级,液体在这种情况下雷诺数较小,表现为层流状态,这时液体之间只能靠分子扩散混合,混合效果较差。为了使液体实现快速均匀混合,可以提高雷诺数,使液体由层流状态变成湍流状态。本文所设计的微流控芯片共 2 个入口,在第 1 个入口处将液体分流,使其在第 2 个入口处下方与其他液体混合,最后流入主通道,这样可将层流状态转变成湍流状态,增大雷诺数。主通道为波浪型,混合距离变长,在弯道处会产生涡流运动,能有效促进溶液混合,并且波浪型易于制作。入口采用分流合并型。其中载玻片长 7.5 cm,微流通道整体长度 4.0 cm,波浪型通道由 5 个直径为 0.2 cm 的半圆组成,通道截面为矩形,宽度 0.1 mm,深度 0.05 mm,如图 1 所示。

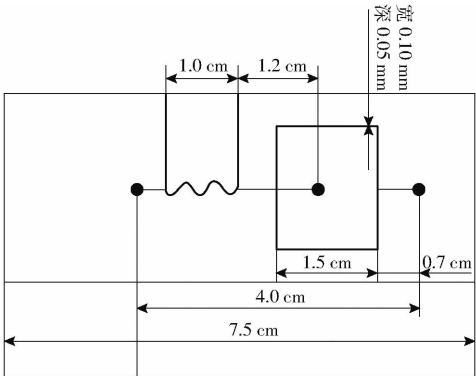


图 1 微流控芯片尺寸图

Fig. 1 Size drawing of microfluidic chip

1.4 微流控芯片制作

微流控芯片的加工方法主要有雕刻法、注塑法、热压法和 3D 打印法等。由于 3D 打印法简便快捷,而且可以实现复杂的三维结构且模具可以重复使用,因此本实验先打印出模具,然后将二甲基硅氧烷与硬化剂按比例混合均匀后注入模具,之后在烤箱中烘烤,使二甲基硅氧烷硬化形成聚二甲基硅氧烷

(PDMS),最后与载玻片键合,制作完成后的实物如图 2 所示。

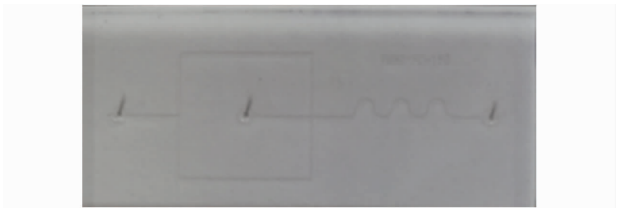


图 2 微流控芯片实物图

Fig. 2 Physical image of microfluidic chip

1.5 比色传感实验步骤

在室温条件下进行比色传感实验,具体步骤如下:

(1)在离心管中加入适量的氯化铵标准溶液并加入去离子水定容至 20 mL,配制成 0.04 ~ 1 mg/L 共 60 组梯度溶液,加入适量的氢氧化钠溶液调节 pH 值在 9 ~ 10.5 之间,随后加入 2 mL 显色剂和 80 μ L 次氯酸钠溶液。

(2)将混合液注入连接微流控芯片入口的注射器中,亚硝基铁氰化钠溶液注入连接微流控芯片另一入口的注射器中,用注射泵以 5:1 (混合液与亚硝基铁氰化钠溶液体积比)的比例注入芯片,收集出口处的溶液。

(3)将混合物在室温下静置一段时间形成稳定的水杨酸溶液。

(4)取适量溶液于 1 cm 比色皿中,在岛津 UV - 2450 型紫外可见分光光度计上采集 400 ~ 800 nm 的光谱数据。

2 结果与分析

2.1 实验条件优化

影响氨氮检测的实验因素有体系 pH 值、盐度、温度及试剂稳定性等因素。通过优化上述因子以得到最佳比色传感实验条件方案。

2.1.1 pH 值

当反应体系的 pH 值控制在最优时,能减少实验误差。因为硝普钠盐催化的水杨酸比色反应需要在碱性条件下进行,体系 pH 值会对吸光度的测量造成影响。当 pH 值小于正常值时无法充分反应, pH 值大于正常值时,氢氧根会与溶液中游离的 NH_4^+ 反应生成 NH_3 进入空气中,还会与溶液中的阳离子反应生成沉淀物质^[25]。因此,为了降低这些因素的影响,需要控制反应体系的 pH 值。

配制 8 组 0.4 mg/L 的氨氮标准溶液和 5 mol/L 的 NaOH 溶液,将不同量的 NaOH 加入 8 组氨氮标准溶液中,使反应体系的 pH 值分别为 7.14、8.76、9.95、10.43、10.86、11.35、11.77、12.09,再依次加

入试剂充分反应后使用 V - 1300 型分光光度计测量吸光度。

如图 3 所示,可以看出吸光度先随着 pH 值增大逐渐上升,当 pH 值超过 10.43 后吸光度随着 pH 值的增加迅速减小,氢氧根与溶液中游离的 NH_4^+ 反应生成 NH_3 ,从而影响了反应的发生,使吸光度减小,由此可知,控制反应的 pH 值范围在 9 ~ 10.5 之间,能够达到较好的测量结果。

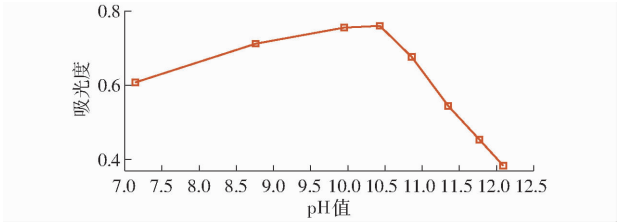


图 3 吸光度与水杨酸法体系 pH 值之间的关系

Fig. 3 Relationship between absorbance and pH value of salicylic acid method

2.1.2 盐度

为了探究盐度对水杨酸显色反应的影响,用去离子水与海水盐配制盐度 (S) 为 0、10、20、25、30、35 的人工海水,用盐度不同的人工海水稀释氨氮标准溶液,每一种盐度下都有标准溶液质量浓度为 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8 mg/L 的 6 组梯度,总共得到 36 组溶液。加入试剂,待其充分反应后使用便携式分光光度计测量吸光度,建立工作曲线,如图 4 所示。

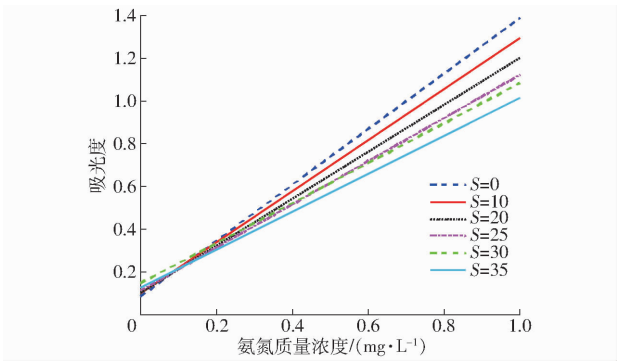


图 4 不同盐度下氨氮标准曲线

Fig. 4 Standard curves of ammonia nitrogen under different salinities

如图 4 所示,盐度不同时工作曲线的斜率也有明显的区别,盐度增大,则以吸光度为纵轴的工作曲线斜率逐渐减小,决定系数也有减小的趋势,影响了工作曲线的相关性。

图 5 为 6 条工作曲线的斜率随盐度变化趋势图。由图可看出,当盐度为 0 至 20 时,斜率下降趋势变化较大。当盐度为 25 至 35 时,工作曲线斜率减小趋势变小,逐渐趋于平稳。这可能是因为随着盐度增加,待测液中氨的含量降低,待测液中氨的扩

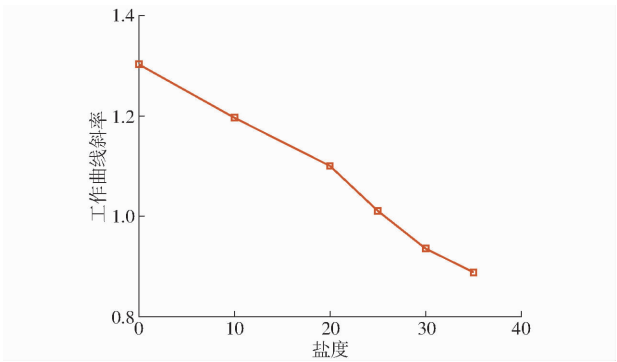


图5 不同盐度下的工作曲线斜率

Fig.5 Slope of working curve under different salinities

散系数也会受到影响^[26]。因此,盐度对水杨酸法检测氨氮浓度影响较大。

2.1.3 温度

配制质量浓度为 0.4 mg/L 的氨氮标准溶液,移取 20 mL 置于离心管中,依次加入反应所需试剂,混合后水浴加热控制温度在 10(室温)、25、35℃,前 10 min 每2 min 取反应液于比色皿中测量溶液在 682 nm 处的吸光度,之后每 5 min 测一次,测得不同温度下吸光度随时间变化的曲线。

如图 6 所示,反应初始时反应速率都很小,反应速率随着时间的增加而逐渐增大,最后趋于平稳。原因可能是在恰当的温度范围内,显色速率与温度呈正相关;但是当温度高于一定值时,会引起含氮有机物的水解而带来正干扰,也可能引起氨的挥发^[27]。在反应 10~50 min 之间,不同温度对水杨酸法的反应程度影响较明显,在 35℃ 的反应条件下,反应能提前 10~15 min 完成,水浴加热控制温度在 35℃ 时,可在反应 50 min 后使用分光光度计测量吸光度。

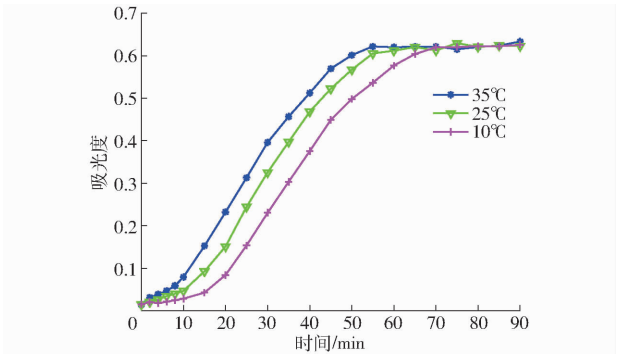


图6 温度对水杨酸法检测效果的影响

Fig.6 Influence of temperature on detection effect of salicylic acid method

2.1.4 试剂稳定性

本实验选择 6℃ 避光和室温避光两种保存条件,配制质量浓度为 0.2 mg/L 和 0.4 mg/L 的氨氮标准溶液,分别加入 6℃ 避光保存和室温避光保存

的试剂,充分反应后测量其吸光度。由图 7 可见,当试剂保存在 6℃ 时,吸光度较稳定,质量浓度为 0.2 mg/L 和 0.4 mg/L 的标准溶液所测得的吸光度相对标准偏差为 2.1% 和 1.9%,而当试剂保存在室温下时,吸光度随时间不同程度地逐渐下降,质量浓度为 0.2 mg/L 和 0.4 mg/L 的标准溶液所测得的吸光度相对标准偏差为 6.4% 和 5.6%,大于温度为 6℃ 时各浓度相对标准偏差。实验说明低温状态下试剂能更好地保存。这可能是随着温度上升,次氯酸钠易发生分解反应^[28]。

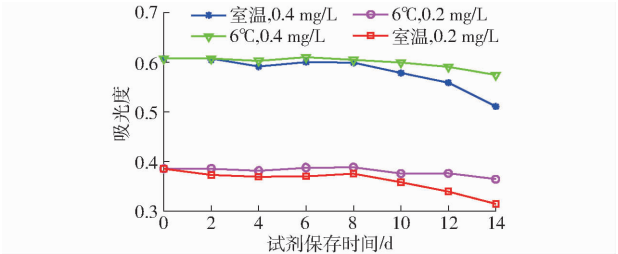


图7 试剂稳定性实验结果

Fig.7 Reagent stability test results

2.2 光谱预处理方法

本研究采用了 SG(多项式平滑算法)、MSC(多元散射校正)和 SNV(标准正态变量变换)数据处理方法,如图 8 所示,可见,原始光谱的吸收峰在 682 nm 处,经过 MSC 和 SNV 处理后光谱数据出现校正过度的情况,光谱严重失真,噪声干扰严重,而且单波长下的浓度与吸光度之间已不具备线性关系,故不宜采用 MSC 和 SNV 进行预处理。划分样本集则采用排序法划分,其中建模集个数为 40,预测集个数为 20。

2.3 特征波长选取

本研究提取光谱数据 400~800 nm 之间的波长,其中有 60 个样本,1 个样本有 501 个数据,全波段建模会将无信息变量引入模型中,使模型的精度难以达到最优值,而且相近的波长在数据信息上有一定的重合。在确保有效的信息不丢失的前提下,减少计算量,提高建模效率和建模精度并简化模型,采用竞争性自适应重加权算法、连续投影算法、随机蛙跳算法和蒙特卡罗-无信息变量消除法 4 种方法筛选特征波长,寻求合适的氨氮浓度预测模型的特征变量选取算法。

2.3.1 竞争性自适应重加权算法

竞争性自适应重加权算法(CARS)采用绝对回归系数来衡量变量的重要性,对于每次采样,首先要随机选择一个恒定比率的样本,以建立校准模型。在指数递减函数的限制下,变量根据绝对回归系数排序,并且仅保留最佳变量集。随后,采用自适应重加权采样选择关键变量,这些关键变量将传递到下

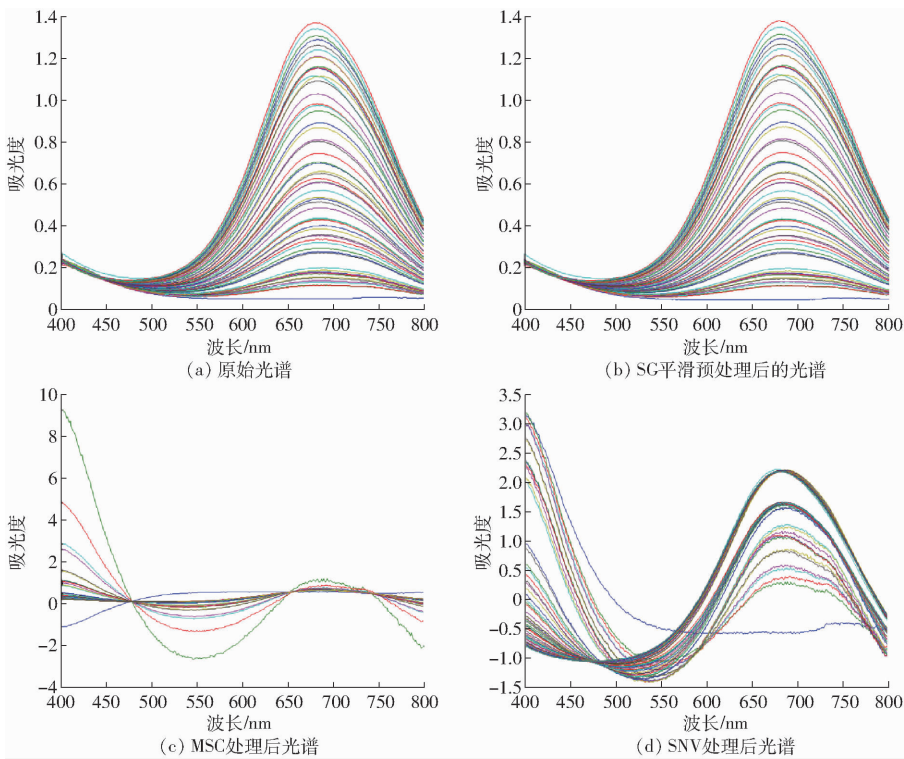


图 8 预处理后的光谱曲线

Fig. 8 Spectral curves after pretreatment

一轮迭代以构建 PLS(偏最小二乘) 回归模型。该过程重复 N 次, 从 N 个蒙特卡洛采样运行中选择 N 个变量子集。最后, 采用交叉验证来选择建模集校正标准差最低的子集。本研究设定迭代次数为 500, 运行结果如图 9 所示, 选择了 34 个特征波长用于建模, 分别为 409、441、448、449、496、511、537、547、586、615、620、630、632、637、684、689、696、699、718、719、727、732、742、743、745、748、754、761、763、776、

785、791、799、800 nm。

2.3.2 连续投影算法

连续投影算法(SPA)是一种有效的特征波长选取方法, 它的优势是能够减少变量之间的多重共线性, 仅提取光谱中的特征波长, 消除光谱数据中的冗余信息, 降低模型运算量。程序运行前, 选择最少特征变量为 1, 最多变量数为 20。如图 10 所示, RMSE (均方根误差) 越小, 说明该组特征变量所建立的模

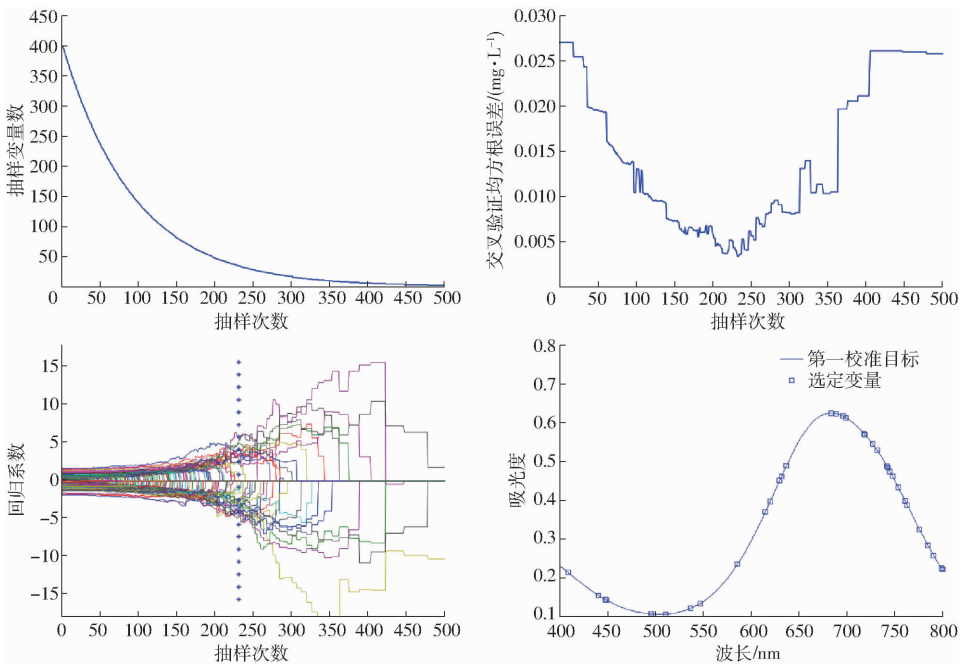


图 9 CARS 变量选择法的运算结果

Fig. 9 Operation result of CARS variable selection method

型越精确,变量个数为 9 时 RMSE 最小,但兼顾到模型的精确度和计算量,最终选择了 6 个变量,该方法选择的特征波长为 403、412、436、439、447、800 nm。

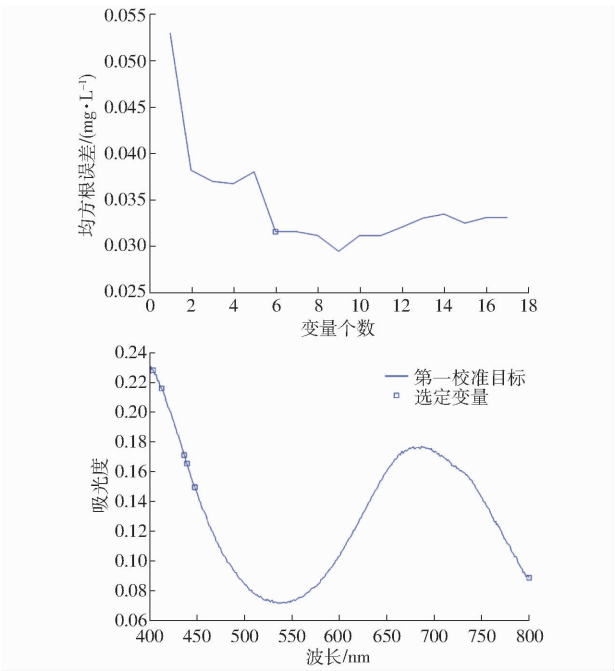


图 10 SPA 变量选择法的运算结果

Fig. 10 Operation result of SPA variable selection method

2.3.3 随机蛙跳算法

随机蛙跳算法(Random frog, RF)具有随机搜索的特性,能够按照定义策略更新变量子集,当满足迭代次数后,统计每个波段被选择的概率并降序排列,实现了局部信息的传递,最终选择最优波段,本研究迭代 500 次,选择概率阈值 0.4,如图 11 所示,该方法选择的特征波长为 435、439、446、448、449、471、481、603、632、640、659、661、761 nm。

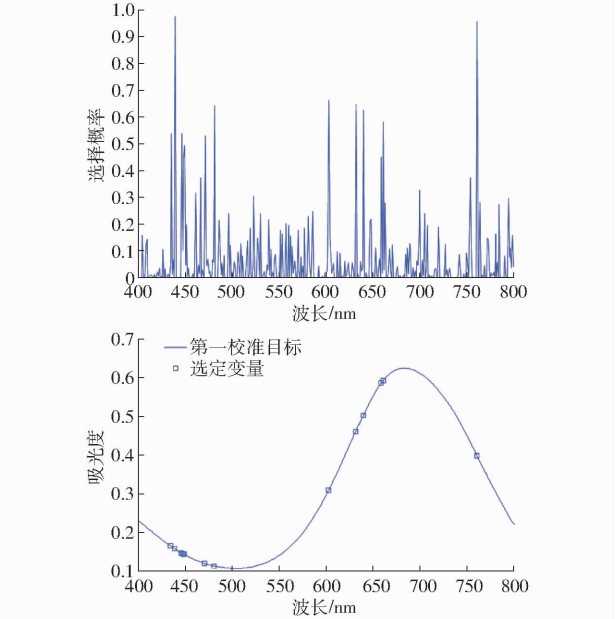


图 11 RF 变量选择法的运算结果

Fig. 11 Operation result of RF variable selection method

2.3.4 蒙特卡洛-无信息变量消除算法

蒙特卡洛-无信息变量消除算法(MC-UVE)能有效地克服样本各信息区间对偏最小二乘建模贡献率不一样的问题。对于 MC-UVE 来说,确定变量的个数十分关键,因为变量的个数决定了预测模型的稳健性,根据每个变量的贡献值,消除其中无信息的变量,变量个数过多,多余的无用信息会导致模型的质量降低,过少则会丢失有效的信息。使用 MC-UVE 迭代了 500 次后,选择可靠指数阈值 3.5,如图 12 所示,该方法选择的特征波长为 439、455、475、496、547、585、586、604、615、620、640、696、761 nm。

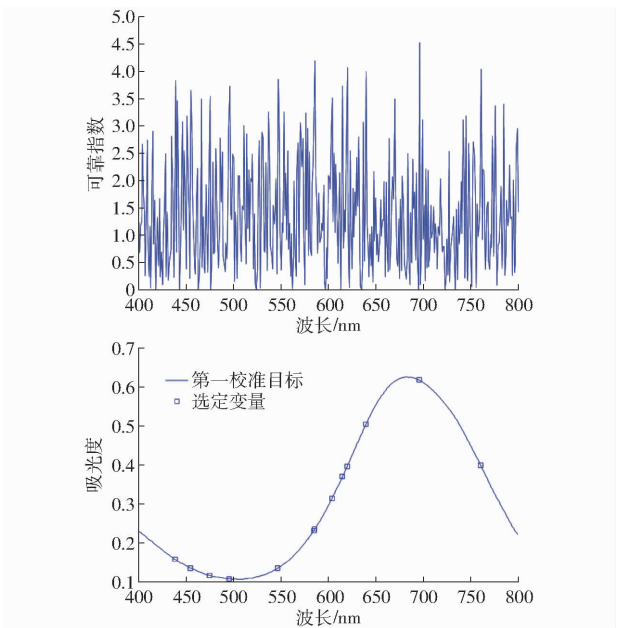


图 12 MC-UVE 变量选择法的运算结果

Fig. 12 Operation result of MC-UVE variable selection method

2.3.5 PLS 回归模型

使用 4 种方法选择特征波长后分别建立 PLS 回归模型,依据评价指标对 4 种方法进行比较,如表 1 所示。

表 1 选取特征波长建立 PLS 回归模型的结果
Tab.1 Result of PLS regression model by selecting characteristic wavelength

特征波长 选择方法	特征 波长 个数	建模集		预测集		相对 分析 误差
		R_c^2	正标准差/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R_p^2	正标准差/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
CARS	34	0.976 1	0.047 54	0.972 4	0.053 00	6.046 4
RF	13	0.996 1	0.019 01	0.971 5	0.058 36	5.490 3
SPA	6	0.999 1	0.009 31	0.992 5	0.028 57	11.214 1
MC-UVE	13	0.990 4	0.030 02	0.970 4	0.058 16	5.509 0

如表 1 可知,SPA 算法选择特征波长建立模型

的 R_c^2 和 R_p^2 分别为 0.999 1 和 0.992 5, 建模集校正标准差和预测集校正标准差分别为 0.009 31 mg/L 和 0.028 57 mg/L, 两者越接近说明模型稳定性得到了增强, 相对分析误差高达 11.214 1, 说明模型的性能高于其他 3 种算法。通过使用 SPA 算法, 只选用了 6 个特征波长, 但是模型的稳健性和预测能力较好, 说明提取的都是光谱中有效的信息, 去除了多余的信息, 提高了模型精度。其他 4 种方法也得到了较理想的建模效果, 但是相对来说 SPA 所选波长数量少, 而且评价指标更好, 图 13 和图 14 是基于 SPA 选择的特征波长建立模型的预测图。

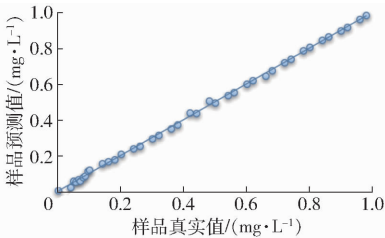


图 13 基于 SPA 的 PLS 回归模型建模集真实值与预测值相关关系

Fig. 13 Correlation diagram between true value and predicted value of PLS regression model modeling set based on SPA

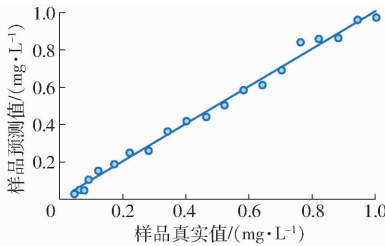


图 14 基于 SPA 的 PLS 回归模型预测集真实值与预测值相关关系图

Fig. 14 Correlation diagram between true value and predicted value of prediction set of PLS regression model based on SPA

2.4 线性范围及检测限的确定

在优化的条件下, 用本实验的方法检测质量浓度为 0.04、0.08、0.17、0.32、0.62、0.92、1、1.1 mg/L 的标准样品, 测量在吸收峰 682 nm 处的吸光度, 结果如图 15 所示。由结果发现, 质量浓度在 0.04 ~ 0.92 mg/L 范围内具有良好的线性关系, 建立的一元线性模型如图 16 所示, 决定系数 $R^2 = 0.999 3$ 。检出限为 0.016 mg/L。随后采用本检测方法对含有 0.1 mg/L 氨氮的样品进行 7 次平行测定, 得到相对标准偏差为 2.6%, 证明了本检测方法稳定且具有良好的可重复性。

2.5 回收率精密度检验

最后, 采用标准加入法检验水杨酸法是否适用于实际环境水样。对海水和养殖水体样品进行加标回收实验, 分别向样品中加入 0.15、0.2 mg/L 的氨

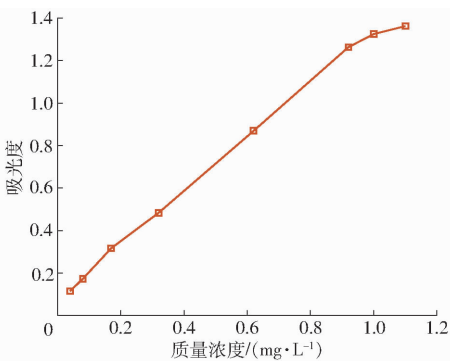


图 15 氨氮浓度与吸光度关系曲线

Fig. 15 Relationship between ammonia nitrogen concentration and absorbance

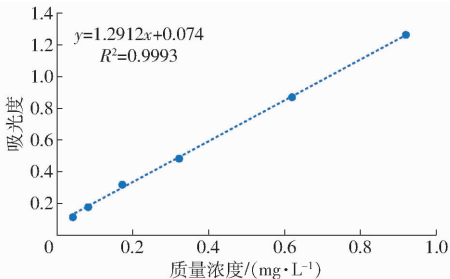


图 16 水杨酸法建立的氨氮浓度标准曲线

Fig. 16 Standard curve of ammonia nitrogen concentration established by salicylic acid method

氮标准溶液, 每一个检测值与回收率均为 7 组溶液的平均值, 由表 2 可知, 平均回收率在 95.8% ~ 116% 之间, 相对标准偏差在 2.1% ~ 6.3% 之间, 水杨酸法检测海水时相对标准偏差较大, 也可以说明海水中的盐度和基质对水杨酸法有一定程度的影响, 可将该方法用于淡水养殖等无盐度水样的检测。

表 2 水杨酸法检测实际样品中氨氮的回收实验结果

Tab. 2 Test results of recovery of ammonia nitrogen in actual samples detected by salicylic acid method

样品	加标量/ (mg·L ⁻¹)	检测值/ (mg·L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	平均回 收率/%
海水	0	0.03	4.8	116
	0.15	0.21	6.3	
养殖水体	0	0.28	2.1	95.8
	0.20	0.46	3.9	

3 结论

(1) 探究了水杨酸法的影响因素, 表明 pH 值、盐度、温度和试剂保存时长都会对该方法有一定程度的影响。pH 值增加, 吸光度先增加后下降; 随着盐度的增大, 吸光度逐渐下降; 温度能加快反应; 试剂保存在 6℃ 的条件下能保存 14 d 以上。

(2) 比较了 CARS、RF、SPA 和 MC - UVE 共 4 种筛选特征波长的算法, 用选出的波长建立 PLS 回归模型, 其中, SPA 选出的波长数量少, 建立

模型的检测效果好。

(3)在进行加标回收实验时选取了海水和养殖水体 2 种实际水样样本,平均回收率在 95.8% ~

116% 之间,相对标准偏差在 2.1% ~ 6.3% 之间,检测范围为 0.04 ~ 0.92 mg/L,检出限为 0.016 mg/L,说明该方法能实现低浓度氨氮检测。

参 考 文 献

- [1] ZHANG L, XU E G, LI Y B, et al. Ecological risks posed by ammonia nitrogen (AN) and un-ionized ammonia (NH_3) in seven major river systems of China[J]. *Chemosphere*, 2018, 202(4): 136 – 144.
- [2] 王魏, 郭戈. 基于随机配置网络的海水养殖氨氮浓度软测量模型[J]. *农业机械学报*, 2020, 51(1): 214 – 220.
WANG Wei, GUO Ge. Soft measurement model for ammonia nitrogen concentration in marine aquaculture based on stochastic configuration networks [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(1): 214 – 220. (in Chinese)
- [3] LIN K L, ZHU Y, ZHANG Y B, et al. Determination of ammonia nitrogen in natural waters: recent advances and applications [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 24: e00073.
- [4] 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(Suppl. 1): 397 – 404. (in Chinese)
- [5] 梁剑光, 朱玲, 徐正军. 靛酚蓝-分光光度法测定发酵液中氨态氮含量研究[J]. *食品与发酵工业*, 2006(9): 134 – 137.
LIANG Jianguang, ZHU Ling, XU Zhengjun. Study on the determination of NH_4^+ -N content in microbial fermentation liquor by indophenol blue spectrophotometric method[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2006(9): 134 – 137. (in Chinese)
- [6] SUKARAM T, SIRISAKWISUT P, SIRIRAK J, et al. Environmentally friendly method for determination of ammonia nitrogen in fertilisers and wastewaters based on flow injection-spectrophotometric detection using natural reagent from orchid flower[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2018, 98(10): 907 – 920.
- [7] AMINOT A, KÉROUEL R, BIROT D. A flow injection-fluorometric method for the determination of ammonium in fresh and saline waters with a view to in situ analyses[J]. *Water Research*, 2001, 35(7): 1777 – 1785.
- [8] LIAO Y B, CHEN N, DU G P. Strong luminescence enhancement of YVO_4 : Eu^{3+} , Ba^{2+} phosphors prepared by a solvothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 561: 214 – 219.
- [9] ZHANG X, YAN C X, GUAN R F. Study on different synthesis methods of spherical YAG: Ce^{3+} phosphor and its luminescence properties [C]// *Advanced Materials Research*, 2015: 371 – 376.
- [10] PALAN C B, OMANWAR S K. Effect of synthesis methods on luminescence properties of LiCaPO_4 : Ce phosphor for radiation dosimetry[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 178: 340 – 346.
- [11] WANG C, LI Z, PAN Z L, et al. Development and characterization of a highly sensitive fluorometric transducer for ultra low aqueous ammonia nitrogen measurements in aquaculture[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2018, 150(3): 364 – 373.
- [12] FRANCISCO J, GARCÍA-CAMPANA A, JEAN-JACQUES A. Analytical applications of photoinduced chemiluminescence in flow systems—a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 679(1–2): 17 – 30.
- [13] ZHYBAK M T, VAGIN M Y, BENI V, et al. Direct detection of ammonium ion by means of oxygen electrocatalysis at a copper-polyaniline composite on a screen-printed electrode[J]. *Microchim Acta*, 2016, 183(6): 1981 – 1987.
- [14] ZHANG L, WAN J N, LI J D, et al. Fabricating a self-supported electrode for detecting ammonia in water based on electrodeposition of platinum-polypyrrole on Ni foam[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 027537.
- [15] MARIA A R, CHRISTOPHER A P, JACEK J, et al. A new approach to dealing with high-to-low concentration ratios of sodium and ammonium ions in ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 804(1): 201 – 209.
- [16] BUTMEE P, PRASERTSRI S, PIMMONGKOL S, et al. A biosensor for the determination of ammonium ion using flow injection amperometric system[J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2017, 148(4): 635 – 644.
- [17] DAVE U C, INGALE D V, VENKATESH K, et al. Multiwalled carbon nanotubes enhance the response and sensitivity of the ammonium biosensor based on alanine dehydrogenase[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 784: 102 – 108.
- [18] LI D L, XU X B, LI Z, et al. Detection methods of ammonia nitrogen in water: a review[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115890.
- [19] 马芮, 刘嘉骥, 刘永. 水杨酸法检测水质氨氮的改进方法[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(5): 160 – 164.
MA Rui, LIU Jiayi, LIU Yong. The improvement of salicylic acid method to determine ammonia nitrogen in water[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(5): 160 – 164. (in Chinese)
- [20] 张根宝, 刘晓勇, 谢晓静. 基于水杨酸法的水质氨氮在线检测系统的设计[J]. *计算机工程应用技术*, 2015, 11(36): 123 – 125.
ZHANG Genbao, LIU Xiaoyong, XIE Xiaojing. Design of water ammonia nitrogen online detection system based on salicylic acid [J]. *Computer Knowledge and Technology*, 2015, 11(36): 123 – 125. (in Chinese)

- sampling[J]. Soil Science Society of America Journal, 2019, 83(1): 3–4.
- [11] MOORE G E, BURDICK D M, PETER C R, et al. Mapping soil pore water salinity of tidal marsh habitats using electromagnetic induction in Great Bay Estuary, USA[J]. Wetlands, 2011, 31(2): 309–318.
- [12] CARTER L M, RHOADES J D, CHESSON J H. Mechanization of soil salinity assessment for mapping[J]. ASAE Paper, 1993: 931557.
- [13] MONTGOMERY N D, LANCASTER J L. Finite difference model of a four-electrode conductivity measurement system[J]. Journal of Electrical Bioimpedance, 2019, 7(1): 6–12.
- [14] 王琦, 李民赞, 汪懋华. 便携式土壤电导率测试系统的开发[J]. 中国农业大学学报, 2003, 19(4): 20–23.
WANG Qi, LI Minzan, WANG Maohua. Development of a portable detector for soil electrical conductivity[J]. Journal of China Agricultural University, 2003, 19(4): 20–23. (in Chinese)
- [15] 李民赞, 王琦, 汪懋华. 一种土壤电导率实时分析仪的实验研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(1): 51–55.
LI Minzan, WANG Qi, WANG Maohua. Testing and modeling of soil EC sensor[J]. Transactions of the CSAE, 2004, 20(1): 51–55. (in Chinese)
- [16] ZHANG N, FAN G, LEE K H, et al. Simultaneous measurement of soil water content and salinity using a frequency-response method[J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(5): 1515–1525.
- [17] 卢超. 分布式无线土壤电导率测量装置的设计[J]. 仪表技术与传感器, 2011(8): 37–39, 47.
LU Chao. Design of distributed wireless soil conductivity measuring device[J]. Instrument Technique and Sensor, 2011(8): 37–39, 47. (in Chinese)
- [18] 裴晓帅, 郑立华, 孙红, 等. 基于 Android 的车载式土壤电导率和光谱反射率检测系统[J]. 农业工程学报, 2015, 31(增刊 2): 112–117.
PEI Xiaoshuai, ZHENG Lihua, SUN Hong, et al. Vehicular soil electrical conductivity and spectral reflectance detection system based on Android[J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(Supp. 2): 112–117. (in Chinese)
- [19] 魏鸿怡, 孟繁佳. 基于四端法和时域反射法的土壤电导率测量研究[J]. 农业机械学报, 2019, 50(增刊): 237–242.
WEI Hongyi, MENG Fanjia. Soil electrical conductivity measurement based on four-terminal method and time domain reflectometry method[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(Supp.): 237–242. (in Chinese)
- [20] 杨玮, 韩雨, 李民赞, 等. 基于数字示波器的车载式土壤电导率检测系统研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(增刊 2): 395–401.
YANG Wei, HAN Yu, LI Minzan, et al. Vehicle mounted soil conductivity detection system based on digital oscilloscope[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Supp. 2): 395–401. (in Chinese)
- [21] 朱庆厚. 从信号特性来看干扰与抗干扰[J]. 航天电子对抗, 1995(3): 1–5.
ZHU Houzhao. From the signal characteristics of jamming and anti-jamming[J]. Aerospace Electronic Warfare, 1995(3): 1–5. (in Chinese)
- [22] 侯春光, 张润奇, 曹云东, 等. 开关柜局部放电信号抗干扰算法研究[J]. 电器与能效管理技术, 2020(12): 22–27.
HOU Chunguang, ZHANG Runqi, CAO Yundong, et al. Research on anti-interference algorithm of partial discharge signal of switch cabinet[J]. Electrical & Energy Management Technology, 2020(12): 22–27. (in Chinese)
- [23] 王彩雄, 唐志国, 常文治, 等. 局部放电超高频检测抗干扰与多源放电信号分离方法[J]. 电网技术, 2012, 36(3): 46–50.
WANG Caixiong, TANG Zhiguo, CHANG Wenzhi, et al. A method for anti-interference and multi-source discharge signal separation in ultra high-frequency partial discharge detection[J]. Power System Technology, 2012, 36(3): 46–50. (in Chinese)

(上接第 236 页)

- [21] 林秉承, 秦建华. 微流控芯片实验室[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 4–5.
- [22] 毛罕平, 左志强, 施杰, 等. 基于纸质微流控芯片的农药检测系统[J]. 农业机械学报, 2017, 48(5): 94–100.
MAO Hanping, ZUO Zhiqiang, SHI Jie, et al. Detection system for pesticides with paper-based microfluidic chip[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(5): 94–100. (in Chinese)
- [23] WANG W, WANG Z J, LIN X L, et al. Simultaneous analysis of seven oligopeptides in microbial fuel cell by micro-fluidic chip with reflux injection mode[J]. Talanta, 2012, 100(15): 338–343.
- [24] XU Y, ZHANG J, ZHANG X F, et al. Separation of amino acids by in-situ polymerized anion exchange micro-monolithic column on micro-fluidic chip[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(1): 43–46.
- [25] 皇甫咪咪. 海水氨氮现场检测方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
HUANGPU Mimi. Study on the method of field detection of ammonia nitrogen in seawater[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016. (in Chinese)
- [26] 丁兰. 全固态氨氮传感器在环境监测中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
DING Lan. Application of solid-contact ammonia nitrogen sensor in environmental monitoring[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [27] 魏复盛, 洪水皆, 寇宏如, 等. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 145–146.
- [28] 刘纯玮, 冯莉, 冯一纳. 无隔膜法电解制备次氯酸钠及其稳定性研究[J]. 化工学报, 2018, 69(12): 5246–5255.
LIU Chunwei, FENG Li, FENG Yi'na. Electrolytic preparation of sodium hypochlorite in undivided cell and its stability[J]. CIESC Journal, 2018, 69(12): 5246–5255. (in Chinese)