

基于ISE的土壤硝态氮原位检测模型比较

路 逍¹ 潘林沛¹ 李雁华¹ 陈 铭¹ 刘 刚^{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: 针对离子选择电极预测土壤硝态氮浓度易受土壤悬液组分影响的问题,以提高离子选择电极预测土壤硝态氮浓度精准度为目标,探讨了 Nernst、SAM、BP-ANN 3 种模型的浓度预测性能。开展标准溶液检测实验,预判 3 个模型的预测性能,结合田间玉米监测实验和盆栽粉冠番茄监测实验验证样本实验结果。实验结果表明,3 个模型的预测结果与样本真值均具有较好的一致性。其中,SAM 模型的浓度预测结果最为精确,其决定系数均不小于 0.9,且 MAE、MRE、RMSE 分别为 2.03 ~ 5.08 mg/L、0.64% ~ 8.79%、2.21 ~ 5.49 mg/L。SAM 浓度预测模型具有精度较高、抗干扰性好的特点,对基于 ISE 的土壤硝态氮原位检测具有一定的参考价值。

关键词: 原位土壤; 硝态氮; 离子选择电极; 标准加入法; 误差反向神经网络; Nernst

中图分类号: S151.9⁺5; S126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2021)S0-0297-07

Comprison of Detection Models for Soil Nitrate Concentration Based on ISE

LU Xiao¹ PAN Linpei¹ LI Yanhua¹ CHEN Ming¹ LIU Gang^{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 Affairs,
China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: There are a variety of ions in soil suspension, so when using ion selective electrode to detect soil nitrate-nitrogen, it is particularly vulnerable to the interference of other ions, which will greatly affect the accuracy of detection. In order to improve the accuracy of monitoring soil nitrate concentration by ion selective electrode, it is necessary to establish a model to predict the concentration. The prediction performances of Nernst, SAM and BP-ANN models for soil nitrate concentration detection were discussed. The standard solution test was carried out to predict the prediction performance of the three models. Combined with the field corn monitoring experiment and potted pink crown tomato monitoring experiment to verify the sample experimental results, the soil nitrate concentration was taken as the output of the three models, and the effect of optical method on the determination of soil nitrate concentration was compared. The experimental results showed that the prediction results of the three models were in good agreement with the true values of the samples. Among them, the SAM model was the most accurate, and its correlation coefficients were not less than 0.9. The variation ranges of MAE, MRE and RMSE were 2.03 ~ 5.08 mg/L, 0.64% ~ 8.79% and 2.21 ~ 5.49 mg/L, respectively. SAM concentration prediction model had the characteristics of high precision and good anti-interference. It can run on a relatively simple platform and had a wider range of application. In addition, when combined with the fluid control system, it can ensure the detection accuracy and improve the detection efficiency. It had a certain reference value for in-situ detection of soil nitrate nitrogen based on ISE.

Key words: in-situ soil; nitrate-nitrogen; ion-selective electrode; standard addition method; error back neural network; Nernst

收稿日期: 2021-07-06 修回日期: 2021-09-05

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C02017)、云南省院士工作站项目(LJGZZ-2018001)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2021TC031)

作者简介: 路逍(1998—),女,硕士生,主要从事柔性打印农用传感技术研究,E-mail: S20203081509@cau.edu.cn

通信作者: 张淼(1982—),女,副教授,博士,主要从事农业信息获取技术研究,E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

0 引言

土壤养分原位检测可实现耕地肥力信息的实时获取,对推广测土配方施肥工程具有积极影响^[1-8]。土壤硝态氮(NO₃-N)是土壤速效氮的主要形式之一,是旱地作物氮素丰缺的主要评判依据,但传统的光学检测方法成本高,维护困难,难以实现大面积应用^[8-9]。基于电化学原理的离子选择电极(Ion-selective electrode,ISE)的传感电势与待测溶液目标离子浓度符合能斯特方程描述,自20世纪90年代起被广泛应用于土壤检测分析^[9]。

ISE是一种电位型传感器,需建立传感电势信息与目标离子浓度间的计量模型以实现检测。基于Nernst原理的修正线性回归模型研究起步最早,应用范围最广^[10-13]。李彧文等^[10]基于ISE采用Nernst方程同时检测标准混合溶液中多种离子浓度,分析干扰离子不同浓度背景下检测结果。AMEMIYA等^[11]利用能斯特方程,用“单体单元模型”、“极化子/双极化子模型”分析了聚吡咯薄膜的一系列吸收光谱变化。然而,实际土壤悬液多种离子共存,线性经验模型常忽略干扰离子的影响,ISE预测精度受限。近年来,人工智能机器学习方法不断发展。误差反向传播人工神经网络(Back-propagation artificial neural network,BP-ANN)是对多参数输入与输出复杂关系建模分析的人工神经网络模型,在传感器信号回归类问题解决方面有广泛应用^[14-15]。WANG等^[14]基于ISE阵列,采用BP-ANN同时预测镉、铅、铜离子浓度,预测结果相对误差均小于9%。CHO等^[15]结合两点归一化方法来有效补偿漂移和反向传播人工神经网络算法来解释干扰的混合信号处理方法。然而,当电极本身灵敏度和选择性出现异常,都需要重新进行建模实验。标准加入法(Standard addition method,SAM)自20世纪90年代尝试被用作离子选择电极计量模型^[16-19]。胡锡珉等^[17]应用多次标准加入法检测水样品中的碘离子浓度,预测结果相对偏差小于12.2%。郑培超等^[18]采用离峰校正法、小波变换法结合标准加入法,提高了Ca和Mg浓度检测的准确度。SAM无需进行大量建模实验,检测过程中无需进行反复的数据校准。

本研究对比分析基于Nernst、SAM、BP-ANN 3种预测模型的土壤硝态氮浓度预测性能,以期为基于ISE的土壤NO₃-N原位预测模型建立奠定理论依据及实验设计参考。

1 材料与方法

1.1 理论方法

1.1.1 传统 Nernst 模型

离子选择电极是利用膜的选择性测量溶液中离子浓度的电化学传感器,检测电势与目标离子浓度之间满足Nernst方程

$$E = E_0 + S \lg C \tag{1}$$

式中 S——响应斜率,mV/dec
E₀——截距电势,mV
C——目标离子浓度,mol/L
E——目标离子检测电势,mV

1.1.2 标准加入法

标准加入法是基于Nernst方程,向待测溶液中加入定量的高浓度标准溶液,利用加入前后的电势差与ISE的灵敏度(Nernst方程斜率)计算待测溶液离子浓度的方法,可忽略待测溶液背景对离子选择电极检测电势的影响,其原理图如图1所示。

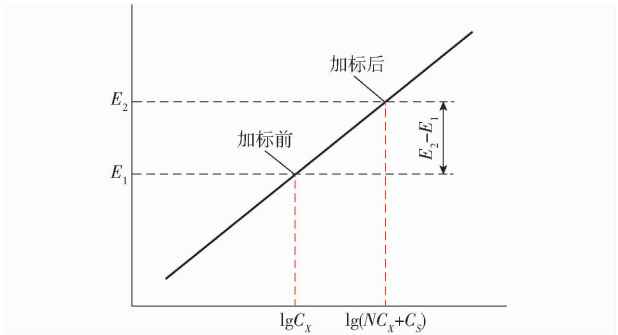


图1 标准加入法原理示意图

Fig.1 Schematic of SAM

图1对应的计算过程为

$$E_1 = E_0 + S \lg C_x \tag{2}$$

$$E_2 = E_0 + S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \tag{3}$$

其中

$$C_x = C_s \frac{\frac{V_s}{V_x}}{\left(1 + \frac{V_s}{V_x}\right) \left(10^{\frac{E_2 - E_1}{S}} - 1\right)} \tag{4}$$

式中 C_x——待测溶液质量浓度,mg/L
C_s——标准溶液质量浓度,mg/L
V_x——待测溶液体积,mL
V_s——标准溶液体积,mL
E₁、E₂——向待测溶液中加入标准溶液前后ISE检测的电势,mV

1.1.3 误差反向传播神经网络模型

误差反向传播神经网络(BP-ANN)由输入层、隐含层、输出层3部分组成,如图2所示。

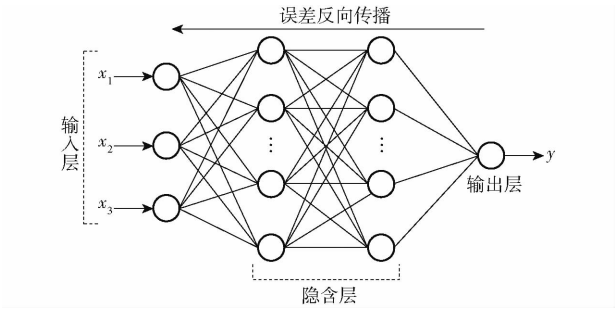


图 2 BP-ANN 结构图

Fig. 2 BP-ANN structure diagram

输入层对原始数据信号进行处理,隐含层提供模型框架,输出层处理模型预测结果。BP-ANN 模型主要设置包括网络节点数、训练次数、学习率、动量因子 4 个参数。BP 算法将信号的正向传播与误差反向传播相结合,以此达到训练学习的目的。

1.2 仪器与材料

实验所用仪器包括:紫外可见分光光度计(UV-2450 型,Shimadzu 公司,日本),测定波长范围 190~900 nm,分辨率 0.1 nm。土壤渗出液采集器(CSS19.60.23F 型,Rhizon 公司,荷兰),孔隙尺寸为 0.6 μm,外径为 6 mm,长度为 50 mm。硝酸根离子选择电极(9707BNWP 型,Thermo Scientific Orion 公司,美国)。土壤硝态氮速测系统为课题组前期开发,可用于土壤浸提液的采集和检测。

实验所用试剂皆购自北京蓝弋化工产品有限责任公司,分析纯等级。实验所用溶液皆采用去离子水配置。

1.3 土壤硝态氮检测平台

土壤硝态氮速测系统如图 3 所示,该速测系统包括自动浸提平台、旋转离心移液平台以及 ISE 检测平台 3 部分,配合使用安卓手机移动端,可实现对田间土壤硝态氮速测操作的实时控制,系统的具体设计及运作流程可参照文献[20]。

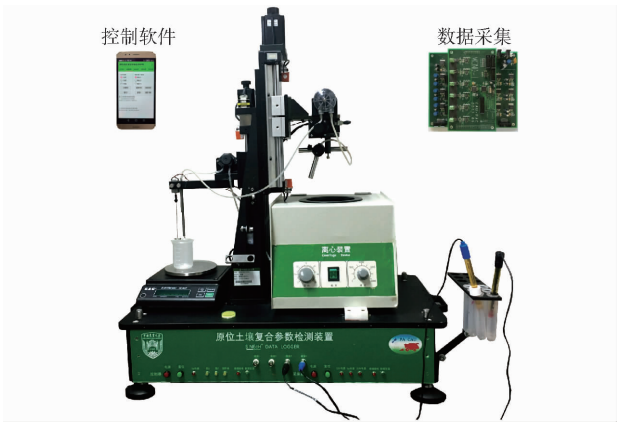


图 3 土壤硝态氮速测系统

Fig. 3 Soil nitrate-nitrogen detection system

1.4 模型搭建

1.4.1 模型数据集建立

测试样本共来源于 3 个实验:标准溶液浓度预测实验、田间玉米监测实验、粉冠番茄监测实验。

标准溶液浓度预测实验中,以 2.5 mg/L 为间隔,配置 0~200 mg/L 的 NO₃-N 标准溶液,共配置 80 组。随机选取 50 组标准溶液用于建模,其余组别用以分析 3 个模型的预测性能。

田间玉米监测实验中,实验田位于北京市海淀区上庄镇中国农业大学实验站北区(40°8'37"N, 116°11'31"E),其土壤理化性质如表 1 所示。实验过程中将整个实验田划分为 12 个变量基肥施用单元,设置 4 个氮素施用水平,分别为 0、 $\frac{1}{2}$ N、N 和 3N,其中,N 代表正常施肥量,表示施用复合肥 375 kg/hm²和尿素 75 kg/hm²。供试品种为农大 86。土壤样本的取样深度为 0~20 cm,共取 10 次样。第 1 次取样于苗期,第 2 次到第 9 次取样于穗期,每隔 3 d 取样一次;第 10 次取样于花粒期。取样过程中以每个施肥单元为单位,随机选取 3 点组成一个混合样本,共取 3 次,即每次采取 36 份土壤样本;每次取样点为固定点,以客观表征原位土壤硝态氮的动态变化情况。

表 1 土壤理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of soil

实验	土壤质地	质量含水率/ %	硝态氮质量比/ (mg·kg ⁻¹)	全磷质量比/ (mg·kg ⁻¹)	全氮质量比/ (g·kg ⁻¹)	有机质质量比/ (g·kg ⁻¹)	全钾质量比/ (mg·kg ⁻¹)
田间玉米监测	沙壤土	9.2~26.4	5.0~163.2	0.7~0.8	0.9~1.1	14.7~17.1	14.7~17.1
粉冠番茄监测	沙壤土	10.3~23.1	6.2~61.7	0.7~0.9	0.6~0.9	12.5~14.7	15.1~16.9

粉冠番茄监测实验以盆栽种植方式开展实验,分别监测处于苗期、花期内的土壤根系硝态氮随时间、深度的变化情况。供试土样均取自河北省邯郸市磁县,土壤理化性质如表 1 所示,供试品种为粉冠番茄 1 号,实验共计 8 盆粉冠番茄盆栽,其中 4 盆处

于苗期,4 盆处于花期。土壤样本采集点为土壤表层下 5 cm 处,隔日采集一次。土壤渗出液采集点设置在 7.5 cm 和 15 cm 处,采集时间为 30 min,隔日采集一次,共监测 21 d。

田间玉米监测实验与粉冠番茄监测实验中,所

有样本一式两份,一份用于模型浓度预测,另一份使用紫外分光光度计测量,作为标准值使用。

1.4.2 模型参数设计

所有模型建立均在 Matlab 2018b 软件中完成。将标准混合溶液检测电势及对应离子浓度代入式(1),通过线性回归计算 S 及 E_0 ,建立 Nernst 模型。同理,基于 Nernst 方程,可以计算得出 S 和 E_0 ,再通过式(2)~(3)计算得到加入标准溶液前后离子选择电极检测的电势 E_1 、 E_2 ,根据经验,令 $C_s = 2\,000\text{ mg/L}$ 、 $V_x = 10\text{ mL}$ 、 $V_s = 0.3\text{ mL}$,代入式(4)建立标准加入法模型。以标准溶液检测电势为输入,对应离子浓度为输出,通过多次反复训练可建立 BP-ANN 模型,BP-ANN 的参数设置需通过 RSM 进行优化。根据实验经验,选择 BP-ANN 模型的网络节点数、训练次数、学习率和动量因子参数优化取值分别为 16、548 6、0.34、0.47。

1.5 评价指标

采用均方根误差 (RMSE)、平均绝对偏差 (MAE)、平均相对误差 (MRE) 评价模型预测效果。

由 RMSE 可判断模型的预测能力,其值越小表示模型预测能力越好;由 MAE、MRE 可判断预测值与期望值之间的差异,其值越小,差异越小。

2 结果与分析

2.1 标准溶液浓度预测实验

分别采用 Nernst、SAM、BP-ANN 3 种模型对标准溶液进行预测,以标准溶液的实际浓度作为标准值,做线性回归曲线,结果如图 4 和表 2 所示。3 种

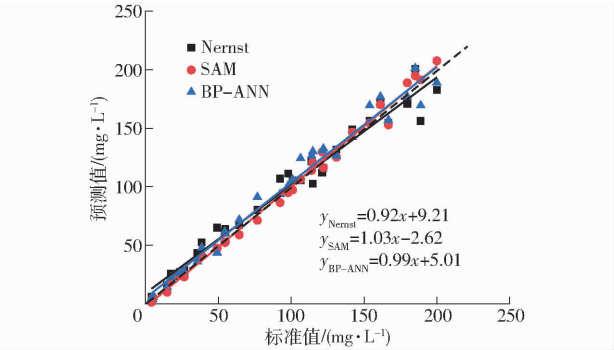


图 4 标准溶液浓度预测结果

Fig.4 Prediction results of standard solution concentration

表 2 模型预测结果统计分析

Tab.2 Statistical analysis of model prediction results

实验方案	样本采集区域	预测模型	MAE/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	MRE/%	RMSE/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	P
标准溶液浓度预测		Nernst	8.39	13.05	10.76	0.97	0.91
		SAM	4.46	8.38	5.49	0.99	1.00
		BP-ANN	7.53	8.94	9.53	0.98	0.81
田间玉米监测实验	0	Nernst	3.54	14.66	4.13	0.81	0.66
		SAM	2.03	8.79	2.21	0.90	1.00
		BP-ANN	3.24	12.95	3.61	0.84	0.63
	$\frac{1}{2}\text{N}$	Nernst	4.31	9.84	4.99	0.94	1.00
		SAM	2.31	7.23	2.69	0.97	0.86
		BP-ANN	4.44	11.02	5.33	0.95	0.85
	N	Nernst	4.88	9.49	5.49	0.98	0.67
		SAM	3.53	6.47	3.98	0.98	0.97
		BP-ANN	4.89	11.25	5.28	0.97	1.00
	3N	Nernst	5.11	7.36	5.92	0.98	0.96
		SAM	2.68	3.35	3.50	0.99	0.89
		BP-ANN	5.04	8.07	5.51	0.98	0.99
苗期粉冠番茄监测实验	浸提液	Nernst	8.16	12.23	8.78	0.97	0.37
		SAM	2.82	7.72	3.21	1.00	0.76
		BP-ANN	7.14	6.47	7.36	1.00	0.43
	7.5 cm 渗出液	Nernst	8.65	1.01	9.61	0.99	0.95
		SAM	5.08	0.64	5.44	1.00	0.97
		BP-ANN	6.80	0.71	8.82	1.00	0.95
	15 cm 渗出液	Nernst	9.13	1.11	9.45	0.99	0.92
		SAM	3.07	1.37	4.20	1.00	0.98
		BP-ANN	6.31	1.12	7.92	1.00	0.85
	浸提液	Nernst	8.60	22.65	8.73	0.90	0.13
		SAM	2.43	6.45	2.47	1.00	0.47
		BP-ANN	6.42	16.16	6.72	0.94	0.16
花期粉冠番茄监测实验	7.5 cm 渗出液	Nernst	7.88	3.56	8.17	1.00	0.75
		SAM	3.26	1.42	3.70	1.00	0.89
		BP-ANN	8.19	3.73	8.59	1.00	0.75
	15 cm 渗出液	Nernst	7.19	3.49	7.38	1.00	0.75
		SAM	3.14	1.56	3.28	1.00	0.91
		BP-ANN	6.28	3.05	6.45	1.00	0.78

注: $P < 0.05$ 表示显著性差异。

模型都表现出了较好的预测性能,与标准溶液的实际浓度并无显著性差异($P>0.05$)。Nernst、SAM、BP-ANN 的决定系数 R^2 分别为 0.97、0.99、0.98; MAE 分别为 13.05%、8.38%、8.94%; RMSE 分别为 10.76、5.49、9.53 mg/L。SAM 模型的决定系数更高,MAE、MRE、RMSE 更小。

2.2 田间玉米监测实验

分别采用 Nernst、SAM、BP-ANN 3 种模型对不同区域的土壤样本硝态氮浓度进行预测,以光学测量浓度作为标准值,做线性回归曲线,结果如图 5 和表 2 所示。3 种模型都表现出了较好的预测性能,

模型预测浓度与光学测量结果并无显著性差异($P>0.05$),一致性较好。3 种模型的 R^2 、MAE、MRE 以及 RMSE 分别为 0.81~0.99、2.03~5.11 mg/L、3.35%~14.66%、2.21~5.92 mg/L。与其他两种模型相比,SAM 模型的 MAE、MRE 以及 RMSE 均为最小,在 0 区域内分别为 2.03 mg/L、8.79%、2.21 mg/L;在 $\frac{1}{2}$ N 区域内分别为 2.31 mg/L、7.23%、2.69 mg/L;在 N 区域内分别为 3.53 mg/L、6.47%、3.98 mg/L;在 3N 区域内分别为 2.68 mg/L、3.35%、3.50 mg/L。

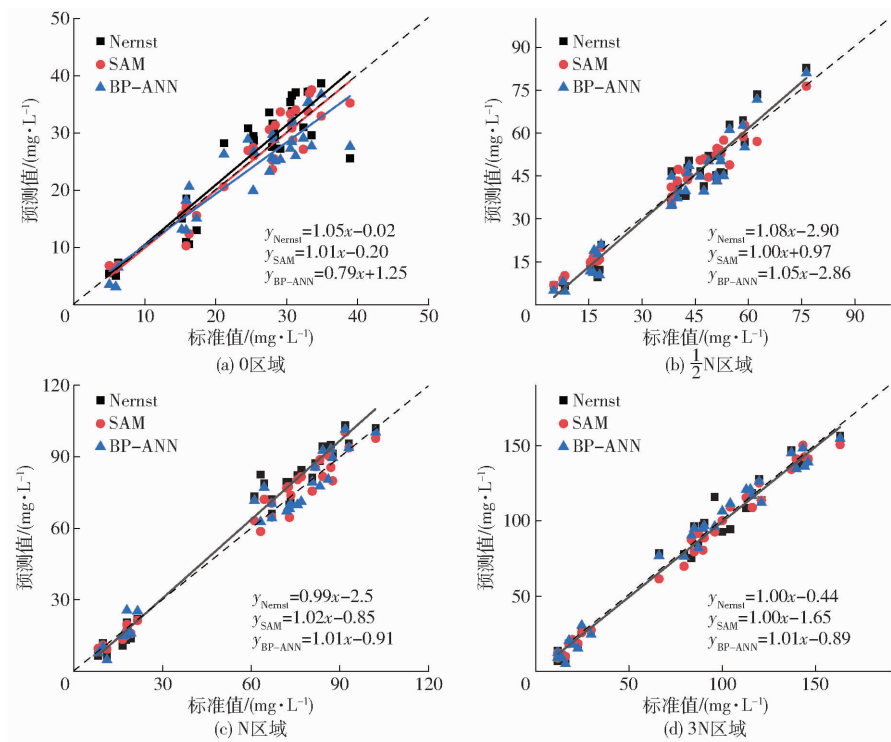


图5 田间玉米监测实验浓度预测结果

Fig.5 Prediction results of corn concentration in field monitoring experiment

2.3 番粉冠番茄监测实验

以光学测量浓度作为参考,分别采用 Nernst、SAM、BP-ANN 3 种模型对苗期、花期两种生长时期下,不同深度的土壤根系硝态氮浓度进行预测,建立标准值与模型预测值之间的关系,结果如图 6 和表 2 所示。3 种模型都表现出了较优的预测性能,与标准值无显著性差异($P>0.05$),一致性较好。

苗期 3 种模型的 R^2 均不小于 0.97,其 MAE、MRE 以及 RMSE 分别为 2.82~9.13 mg/L、0.64%~12.23%、3.21~9.61 mg/L。与其他两种模型相比,SAM 模型的 MAE、MRE、RMSE 均为最小,对苗期浸提液的浓度预测 MAE、MRE、RMSE 分别为 2.82 mg/L、7.72%、3.21 mg/L;7.5 cm 渗出液分别为 5.08 mg/L、0.64%、5.44 mg/L;15 cm 渗出液分别为 3.07 mg/L、1.37%、4.20 mg/L。

花期 3 种模型的 R^2 均不小于 0.90,其 MAE、MRE、RMSE 分别为 2.43~8.60 mg/L、1.42%~22.65%、2.47~8.73 mg/L。SAM 模型的 MAE、MRE、RMSE 均为最小,对花期浸提液的浓度预测 MAE、MRE、RMSE 分别为 2.43 mg/L、6.45%、2.47 mg/L;7.5 cm 渗出液分别为 3.26 mg/L、1.42%、3.7 mg/L;15 cm 渗出液分别为 3.14 mg/L、1.56%、3.28 mg/L。

2.4 模型特点对比分析

3 种模型预测结果统计分析如表 2 所示,3 个模型都具有较好的浓度预测能力。其中,Nernst 模型的 MAE、MRE、RMSE 分别为 3.54~9.13 mg/L、1.01%~22.65%、4.13~10.76 mg/L;SAM 模型的 MAE、MRE、RMSE 分别为 2.03~5.08 mg/L、0.64%~8.79%、2.21~5.49 mg/L;BP-ANN 模型的 MAE、

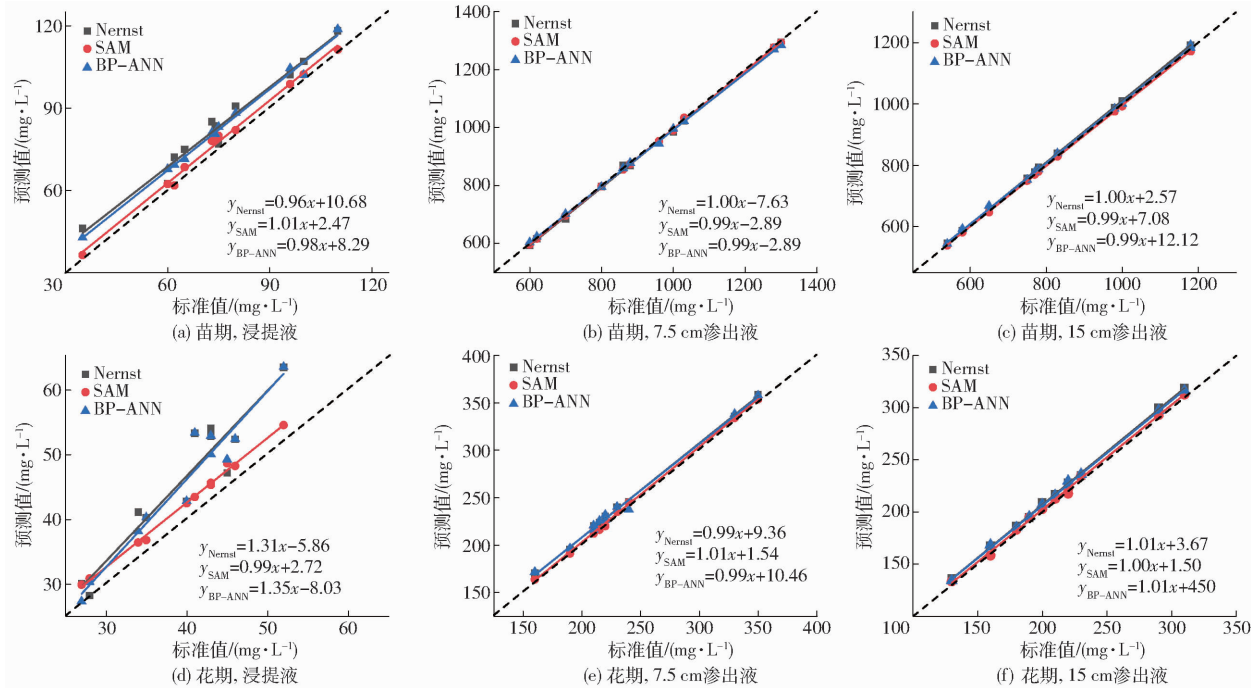


图6 粉冠番茄监测实验浓度预测结果

Fig. 6 Concentration prediction results of monitoring experiment for pink crown tomato

MRE、RMSE 分别为 3.24 ~ 8.19 mg/L、0.71% ~ 16.16%、3.61 ~ 9.53 mg/L。

SAM、BP-ANN、SVM 3 种浓度预测模型的特点对比结果如表 3 所示。

表 3 模型特点对比				
Tab. 3 Statistical analysis of model prediction results				
模型	精度 稳定性	泛在 能力	操作难 易程度	适用范围
Nernst	较强	弱	简单	单片机、智能手机、计算机
SAM	强	较强	较难	单片机、智能手机、计算机
BP-ANN	强	弱	难	计算机

以 RMSE 为浓度预测模型的精度稳定性指标，以模型在使用过程中受传感器灵敏度及信号漂移的影响程度为泛在能力的衡量标准，模型建立难易程度以是否能运行于简单处理器（如单片机上）为标准，能在单片机上运行的为简单，需在计算机上运行的视为复杂。

由表 3 可知，相比于 Nernst 模型，SAM、BP-ANN 具有更强的稳定性，对于土壤硝态氮浓度具有较好预测能力。但 BP-ANN 的建模过程复杂，前期需要进行十分繁琐复杂的数据建模实验，当传感器发生信号漂移或灵敏度下降之后，BP-ANN 需要重新进行对应的建模实验，由此加大了对应的工作量。另外，BP-ANN 需运行于较高

级的运行环境中，适用范围有限。与之相比，SAM 原理简单，能够运行于较为简单的平台之上，使用范围更广，另外当结合流体控制系统时，也可提高检测的效率。

3 结论

(1)标准溶液浓度预测实验表明，Nernst、SAM、BP-ANN 模型均具有良好的预测性能，其预测值与标准值之间无显著差异。后续田间玉米监测实验、粉冠番茄监测实验中，3 种模型对于土壤硝态氮浓度预测值也与光学方法测量值无明显差异，与标准溶液预测实验结果一致。

(2)3 个实验均表明，基于 SAM 模型的土壤硝态氮浓度预测精度明显高于其他两个模型。其中，Nernst 模型的 MAE、MRE、RMSE 变化范围分别为 3.54 ~ 9.13 mg/L、1.01% ~ 22.65%、4.13 ~ 10.76 mg/L；SAM 模型的 MAE、MRE、RMSE 变化范围分别为 2.03 ~ 5.08 mg/L、0.64% ~ 8.79%、2.21 ~ 5.49 mg/L；BP-ANN 模型的 MAE、MRE、RMSE 变化范围分别为 3.24 ~ 8.19 mg/L、0.71% ~ 16.16%、3.61 ~ 9.53 mg/L。

(3)SAM 模型具有精度较高、抗干扰性强的特点，能运行于较为简单的平台上，较其他 2 个模型具有更广的适用范围。

参 考 文 献

[1] SINFELD J V, FAGERMAN D, COLIC O. Evaluation of sensing technologies for on-the-go detection of macro-nutrients in

- cultivated soils[J]. *Computers & Electronics in Agriculture*, 2010, 70(1): 1–18.
- [2] 周鹏, 李民赞, 杨玮, 等. 基于近红外漫反射测量的车载式原位土壤参数检测仪开发[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(9): 2856–2861.
- ZHOU Peng, LI Minzan, YANG Wei, et al. Development of vehicle-mounted in-situ soil parameters detector based on NIR diffuse reflection[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(9): 2856–2861. (in Chinese)
- [3] HE Dongjian, YANG Chenghai, YANG Qing, et al. Research progress of real-time measurement of soil attributes for precision agriculture[J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(7): 78–85.
- [4] 潘丹, 郭巧苓, 孔凡斌. 2002—2015 年中国主要粮食作物过量施肥程度的空间关联格局分析[J]. *中国农业大学学报*, 2019, 24(4): 187–201.
- PAN Dan, GUO Qiaoling, KONG Fanbin. Spatial correlation pattern analysis of overuse fertilization about major grain crops in China from 2002 to 2015[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2019, 24(4): 187–201. (in Chinese)
- [5] 中华人民共和国统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [6] 杨庆璐, 王庆杰, 李洪文, 等. 气力集排式变量排肥系统分层施肥量调节装置研制[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(1): 1–10.
- YANG Qinglu, WANG Qingjie, LI Hongwen, et al. Development of layered fertilizer amount adjustment device of pneumatic centralized variable fertilizer system[J]. *Transactions of the CSAE*, 2020, 36(1): 1–10. (in Chinese)
- [7] LYCHUK T E, MOULIN A P, LEMKE R L, et al. Modelling the effects of climate change, agricultural inputs, cropping diversity, and environment on soil nitrogen and phosphorus: a case study in Saskatchewan, Canada[J]. *Agricultural Water Management*, 2021, 252: 106850.
- [8] LU Junsheng, HU Tiantian, ZHANG Baocheng, et al. Nitrogen fertilizer management effects on soil nitrate leaching, grain yield and economic benefit of summer maize in Northwest China[J]. *Agricultural Water Management*, 2021, 247: 106739.
- [9] 谢声洛. 离子选择电极分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [10] 李彧文, 张西良. 基于 ISE 的营养液多离子浓度检测装置的实现[J]. *电子科技*, 2017, 30(3): 138–141.
- LI Yuwen, ZHANG Xiliang. A measurement device for multiply ion concentration of nutrient solution based on ISE[J]. *Electronic Science and Technology*, 2017, 30(3): 138–141. (in Chinese)
- [11] AMEMIYA T, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Analyses of spectroelectrochemical behavior of polypyrrole films using the Nernst equation: “monomer unit model” and polaron/bipolaron model[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 138(10): 2845–2859.
- [12] BEEBE K R, KOWALSKI B R. Nonlinear calibration using projection pursuit regression: application to an array of ion-selective electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 60(20): 2273–2278.
- [13] 赵倩, 王利春, 郭文忠, 等. 水培营养液硝态氮浓度在线标测系统研究[J]. *农业机械学报*, 2018, 49(8): 203–209.
- ZHAO Qian, WANG Lichun, GUO Wenzhong, et al. Construction and verification of on-line calibrating and measuring system about nitrate N in hydroponic nutrient solution[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(8): 203–209. (in Chinese)
- [14] WANG L, YANG D, CHEN Z, et al. Application of neural networks with novel independent component analysis methodologies for the simultaneous determination of cadmium, copper, and lead using an ISE array[J]. *Journal of Chemometrics*, 2014, 28(6): 491–498.
- [15] CHO W J, KIM H J, JUNG D H, et al. Hybrid signal-processing method based on neural network for prediction of NO_3^- , K, Ca, and Mg ions in hydroponic solutions using an array of ion-selective electrodes[J]. *Sensors*, 2019, 19(24): 5508–5524.
- [16] CHEN Ming, ZHANG Miao, WANG Xuming, 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.
- [17] 胡锡珉, 关玉群, 王充, 等. 多次标准加入法-离子选择电极测定海产品中的碘含量[J]. *食品科学*, 2003, 24(9): 114–116.
- HU Ximin, GUAN Yuqun, WANG Chong, et al. Multiple standard addition and ISE determination of iodine sea food[J]. *Food Science*, 2003, 24(9): 114–116. (in Chinese)
- [18] 郑培超, 何苗, 王金梅, 等. 溶液阴极辉光放电结合标准加入法和背景去除法分析水溶液中的 Ca 和 Mg[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(1): 271–276.
- ZHENG Peichao, HE Miao, WANG Jinmei, et al. Ca and Mg analysis in solution by solution cathode glow discharge combined with standard addition method and background removal[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(1): 271–276. (in Chinese)
- [19] TRLD A, AJD A, FLF A, et al. Standard addition method with cumulative additions: Monte Carlo uncertainty evaluation[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1059: 28–35.
- [20] LI Y, YANG Q, CHEN M, et al. An ISE-based on-site soil nitrate nitrogen detection system[J]. *Sensors*, 2019, 19: 4669.