

扰动扩散流动分析法测定土壤氮、磷技术研究

李灿, 李振峰, 马刘正, 张伟, 李晓冬, VIJAYA Raghavan, 胡建东

引用本文:

李灿, 李振峰, 马刘正, 张伟, 李晓冬, VIJAYA Raghavan, 胡建东. 扰动扩散流动分析法测定土壤氮、磷技术研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1846-1854.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1462>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

江汉平原稻虾轮作模式地表径流氮、磷流失特征

陈玲, 范先鹏, 黄敏, 刘冬碧, 吴茂前, 夏颖, 张富林, 张志毅, 倪承凡, 程子珍
农业环境科学学报. 2022, 41(7): 1520-1530 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1397>

生物修复对黄土壤中石油烃的去除作用及影响因素

吴蔓莉, 张晨, 祁燕云, 叶茜琼, 祝长成
农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1159-1165 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1549>

虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响

孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 吴泽赢
农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1675-1685 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0056>

玉米生物炭和改性炭对土壤无机氮磷淋失影响的研究

王静, 付伟章, 葛晓红, 郑书联, 薄录吉
农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2810-2820 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0030>

地质高背景区马铃薯安全生产的土壤镉风险阈值

王旭莲, 刘鸿雁, 周显勇, 罗凯, 于恩江, 冉晓追
农业环境科学学报. 2021, 40(2): 355-363 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0988>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李灿, 李振峰, 马刘正, 等. 扰动扩散流动分析法测定土壤氮、磷技术研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1846–1854.

LI C, LI Z F, MA L Z, et al. Technical study of soil nitrogen and phosphorus measurement using perturbation diffusion flow analysis[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(8): 1846–1854.



开放科学 OSID

扰动扩散流动分析法测定土壤氮、磷技术研究

李灿¹, 李振峰², 马刘正¹, 张伟¹, 李晓冬¹, VIJAYA Raghavan³, 胡建东^{1,4*}

(1. 河南省农业激光技术国际联合实验室, 河南农业大学机电工程学院, 郑州 450002; 2. 河南问道光电科技有限公司, 郑州 450002; 3. McGill大学生物资源工程系, 加拿大 蒙特利尔 H9X3V9; 4. 小麦玉米作物学国家重点实验室, 郑州 450002)

摘要: 随着国家对农业面源氮、磷污染防治力度的加大, 土壤氮、磷测定技术迫切需要改善。本研究在对常规的扩散对流 (Dispersion convection) 和强迫对流 (Forced convection) 流动分析方法基础上, 提出了扰动扩散 (Perturbation diffusion) 流动分析方法, 以实现土壤氮、磷全自动化快速测定与分析。扰动扩散流动分析方法是将样品和试剂量化后集中在化学反应腔中进行反应, 然后程序控制蠕动泵对化学反应腔中反应物进行反复扰动, 待化学反应完全稳定后流入光电探测单元完成土壤氮、磷含量测定。采用取自湖北潜江的土壤样品对扰动扩散流动分析方法进行了系统验证, 实验结果表明, 本研究提出的方法与常规紫外可见分光光度法对氮、磷测定相比, 基于硫酸钠和碳酸氢钠联合浸提的土壤铵态氮测量值相关系数为 0.915 5, 基于氯化钙浸提的土壤铵态氮、硝态氮和水溶性磷测量值相关系数分别为 0.998 5、0.990 1 和 0.991 1。铵态氮、硝态氮和水溶性磷的检出限分别为 0.055 4、0.020 3 mg·L⁻¹ 和 0.008 4 mg·L⁻¹, 相对标准偏差 (RSD, n=7) 分别为 1.8%、4.8% 和 1.0%。

关键词: 土壤速效氮; 土壤速效磷; 扰动扩散; 化学反应腔; 吸光光谱; 可调光程

中图分类号: O652; X83; X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)08-1846-09 doi:10.11654/jaes.2021-1462

Technical study of soil nitrogen and phosphorus measurement using perturbation diffusion flow analysis

LI Can¹, LI Zhengfeng², MA Liuzheng¹, ZHANG Wei¹, LI Xiaodong¹, VIJAYA Raghavan³, HU Jiandong^{1,4*}

(1. Henan International Joint Laboratory of Laser Technology in Agriculture Science, College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan Wendao Optoelectronics Sci & Tech Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China; 3. Department of Bioresource Engineering, McGill University, Montreal H9X3V9, Canada; 4. State Key Laboratory of Wheat and Maize Crop Science, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Currently, efforts to prevent and control agricultural non-point source (NPS) pollution have been intensively increased in China. Measurement technology of agricultural NPS pollution are urgent required. In this study, a perturbation diffusion flow analysis method was proposed to measure nitrogen and phosphorus automatically, after investigating both conventional dispersion convection and forced convection flow analysis methods. In this novel perturbation diffusion flow analysis, the sample solution and reagents were quantified using a microsyringe pump and then passed into a chemical reaction chamber for mixing. A program-controlled peristaltic pump repeatedly perturbs the reactant in the chemical reaction chamber. After the chemical reaction was completely stabilized, the reactant was injected into the photoelectric detection unit to determine the concentrations of nitrogen and phosphorus. Soil samples collected from Qianjiang, Hubei Province, were used to validate the performance of this novel perturbation diffusion flow analysis method. The experimental results showed that the correlation coefficient of soil ammonium nitrogen measurements with a combined extractant of sodium sulfate and sodium

收稿日期: 2021-12-19 录用日期: 2022-04-07

作者简介: 李灿 (1995—), 女, 河南鹿邑人, 硕士研究生, 主要从事农业电气化与自动化研究。E-mail: lcnh_101@163.com

*通信作者: 胡建东 E-mail: jdhu@henau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0801204); 国家自然科学基金项目 (3201890); 河南省外籍科学家工作室项目 (GZS2021007)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2017YFD0801204); The National Natural Science Foundation of China (3201890); Henan Center for Outstanding Overseas Scientists (GZS2021007)

bicarbonate was 0.915 5, compared with the conventional UV-Vis spectrophotometry in the laboratory. The correlation coefficients of soil ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, and water-soluble phosphorus measurements using the extractant of calcium chloride were 0.998 5, 0.990 1, and 0.991 1 with a limit of detection of 0.055 4, 0.020 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and 0.008 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and relative standard deviation of 1.8%, 4.8%, and 1.0%, respectively.

Keywords: available nitrogen in soil; available phosphorus in soil; perturbation diffusion flow analysis; chemical reaction chamber; absorption spectrum; flexible optical length

虽然大部分农业工作者已经遵从精准农业、科学施肥的原则,但在某些地区依然存在施肥过度的问题^[1-2],目前我国化肥消耗量约占世界的35%,过量的氮、磷导致水体富营养化,严重威胁人类赖以生存的水资源^[3-4]。我国不同类型土壤对于不同的作物目标产量需要不同的施肥量^[5],过量化学肥料施用不仅对生态环境造成破坏,还影响到作物产量^[6-8]。长期过量施肥还会引起土壤理化性状恶化,加速土壤酸化^[9-10]。据第二次全国土壤面源污染调查报告显示,农业生产引起的河湖流域总氮、总磷面源污染量分别占总污染量的36.79%、50.23%^[11]。因此实施科学施肥,不仅有助于粮食产量提高,而且能极大地降低农田面源氮、磷污染^[12]。只有全面掌握土壤养分分布状况,才能根据肥料释放规律和作物养分吸收特点等针对性地施肥,从而提高肥料利用率^[13]。

土壤氮、磷测量典型的方法有质谱法、色谱法、电化学法和分光光度法等,其中质谱法和色谱法的测试结果精确,但测试成本高,且需专业的操作人员^[14-15]。电化学方法的检测速度快,但是检测结果易受到待测样品中其他离子的干扰,尤其是待测样品中有机分子对其影响较大^[16]。紫外可见分光光度法(UV-Vis spectrophotometry)尽管操作繁杂,但方法成熟,测试结果可靠^[17],所以仍是实验室检测氮、磷的主要方法。目前,随着光电探测技术和自动控制技术的进步,流动分析方法在土壤氮、磷自动化测试方面最具有潜力^[18]。按照传质过程和化学反应发生条件进行分类,流动分析方法有扩散对流(Dispersion convection)和强制对流(Forced convection)两种。市场化的流动分析方法普遍采用智能机器人或者注射泵实现微量土壤氮、磷样品自动化进样,不仅使试剂消耗量降低了90%以上,而且减少了紫外可见分光光度法中由于操作者带来的操作误差^[19-22]。但现有流动分析方法由于追求多样品的测试速度而没有考虑化学反应的彻底性,导致被测对象的回收率低^[23]。为此,本研究提出扰动扩散流动分析法,在测试系统中增加集成化学反应腔,不仅满足土壤样品快速测试,而且最大限度

地保证了化学反应完全彻底地进行。扰动扩散流动分析法通过多通道切换阀连接多个土壤有效态氮、磷样品和试剂,实现土壤铵态氮、硝态氮和水溶性磷依次自动连续测量。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

柠檬酸钠、钼酸铵购自天津永大化学试剂有限公司;水杨酸钠、硝普钠、硫酸钠、碳酸氢钠、磷酸、氢氧化钠、二氯异氰脲酸钠、N-1-萘基乙二胺盐酸、硫酸锌、酒石酸锑钾、抗坏血酸、磷酸二氢钾、浓硫酸、氯化钴、十二烷基硫酸钠购自国药集团化学试剂有限公司;Brij-35购自合肥千盛生物科技有限公司;十水二磷酸钠、硫酸胍购自天津市科密欧化学试剂有限公司;硫酸铜、磺胺购自天津市大茂化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。实验过程所用的水均为去离子水。铵态氮、硝态氮和水溶性磷的标准物质购自北京海岸鸿蒙有限公司。

1.2 扰动扩散流动分析方法

扰动扩散流动分析方法构建方案如图1所示,其构建思想是采用化学反应腔和模块化光电探测单元,实现流动分析稳态测量。被测样品和试剂通过注射泵精确量化后依反应先后顺序注入化学反应腔,反应集中在化学反应腔内进行。然后程序控制蠕动泵正反转,提供化学反应所需要的混合动力,空气从化学反应腔的底部泵入推动样品和试剂循环扰动,加速其化学反应过程,待反应完成后流入光电探测单元。

扰动扩散流动分析方法涉及到复杂物理化学过程,如扰动力学、流体扩散、对流和化学反应动力学等。首先被测样品被注射泵注入到化学反应腔,然后依次根据反应对象和条件注入相应的试剂。蠕动泵正转抽取化学反应腔中反应物进入均匀螺旋环发生扩散反应,再高速反转使其泵回化学反应腔中发生湍流运动,加速化学反应进行。反复扰动化学反应腔中的反应物使其化学反应到达稳定状态,最后流入模块化光电探测单元进行土壤氮、磷含量测试。与常见流

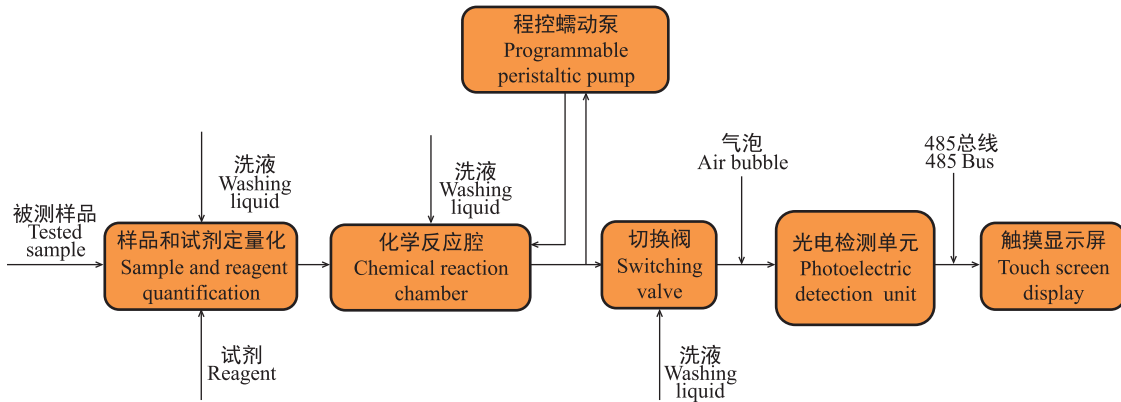


图1 扰动扩散流动分析土壤氮、磷测试原理示意图

Figure 1 Schematic diagram of the principle of soil nitrogen and phosphorus testing by perturbation diffusion flow analysis

动分析方法只能进行瞬态测试相比,扰动扩散流动分析方法提供了一种全新的稳态流动分析方法。

扰动扩散流动分析系统中化学反应腔和螺旋管中样品和试剂混合反应以扩散和对流为主。根据菲克第一定律(Fick's first law),化学反应腔中反应物径向和轴向质量扩散通量为^[24]:

$$\begin{cases} J_x = -D \times \frac{\partial C}{\partial x} \\ J_r = -D \times \frac{\partial C}{\partial r} \end{cases} \quad (1)$$

式中: D 为溶液扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C 为溶液扩散浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; x 为轴向距离, m ; r 为径向距离, m ; J_x 和 J_r 分别为轴向和径向质量扩散通量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。“-”号表示扩散方向为浓度梯度的反方向,即扩散组元由高浓度区向低浓度区扩散。

在直流管道流动过程中,无量纲雷诺数用于判断液体流动形式为层流或湍流,当雷诺数超过2 100时,液体管道流动形式为湍流,反之则为层流,雷诺数计算公式为^[25]:

$$Re = \frac{2 \times a \times \bar{V} \times \rho}{\mu} \quad (2)$$

式中: \bar{V} 为管道试剂平均动流速, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$; a 为管道半径, m ; ρ 为添加试剂密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; μ 为试剂动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

在层流条件下,所有溶液流动都遵循平行于主方向流线,不同直径方向流速计算公式为^[26]:

$$V = 2 \times \bar{V} \times \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式中: r 为管道距离中心径向距离, \bar{V} 为管道试剂平均流速, a 为管道半径。

由于液体扩散系数 D 值非常低,通常约为 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,因此扩散通量相比于对流质量传质通量来说,其值也非常低。在扰动扩散流动分析系统中,蠕动泵推进液体进行扰动,流量小于 $5 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,管半径为 $0.3 \sim 0.8 \text{mm}$,液体流动形式为层流($Re < 150$)。根据流体动力学参数确定管子直径、长度和各器件位置合理布局等。气泡分割测试溶液成多段,实现样品多次连续测量,使扰动扩散流动分析方法测试土壤氮、磷自动化。

1.3 扰动扩散流动分析系统设计

1.3.1 系统组成与结构

基于扰动扩散流动分析土壤氮、磷测定系统如图2所示,由3个单元组成,分别是样品和试剂量化取样单元、化学反应腔单元和模块化光电探测单元。

被测样品和试剂取样单元由多通道电磁阀组、储液环、微量注射泵(分辨率 $0.0415 \mu\text{L}$)和超声液位传感器组成。多通道电磁阀组包括试剂和样品溶液切换电磁阀。土壤样品溶液和试剂的切换由八通道电磁切换阀实现,电磁切换阀点到点的速度为 300ms ,最大驱动力 1.6N ,完成待测样品的铵态氮、硝态氮和水溶性磷依次测量。储液环由内径 1.5mm 和外径 2.5mm 的塑料软管制成圆环形状,样品和试剂提取完成后,储液环内充满去离子水,防止交叉污染。微量注射泵每次抽取液体最大容量为 5mL ,步进电机步距角为 0.9° ,额定行程为 30mm ,步数为 $120\ 000$ 步,线性范围为 $0.017 \sim 5.000 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,控制分辨率为 0.0025mm 。最小进样量为 $0.0415 \mu\text{L}$,速度为 $1 \sim 50 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,重复性误差为 $3\% \sim 7\%$ 。

1.3.2 化学反应腔

化学反应腔是扰动扩散流动分析系统最重要的

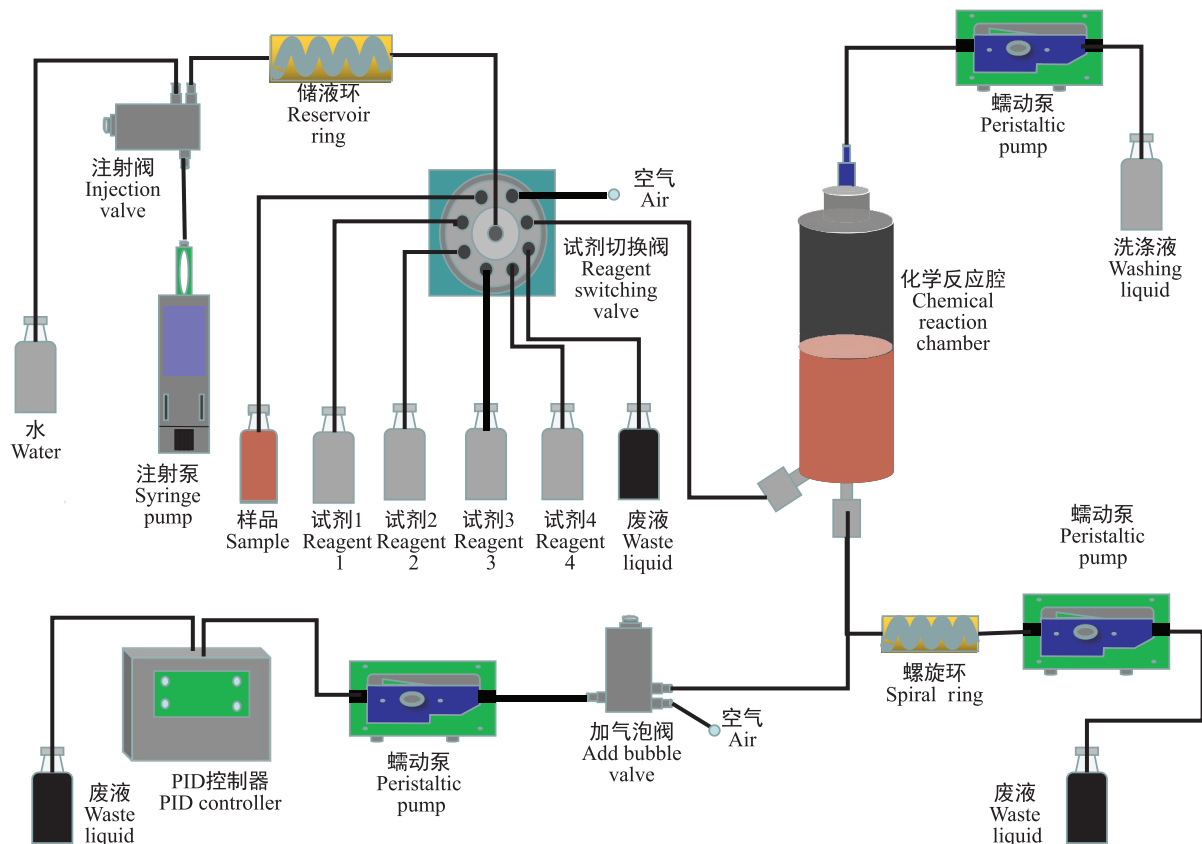


图2 扰动扩散流动分析法土壤氮、磷测试系统组成及结构

Figure 2 Composition and structure of soil nitrogen and phosphorus testing system by perturbation diffusion flow analysis

单元。样品和试剂通过注射泵精确提取之后,蠕动泵反复扰动化学反应腔中反应物,使其充分发生化学反应,然后流入光电探测单元。化学反应腔结构如图3所示,包括顶端盖、雾化喷头、化学反应混合筒和下端盖。化学反应腔为石英玻璃材质,内壁涂覆疏水涂层使液体汇集成液滴,减少液体内壁残留。通过控制蠕动泵流量使雾化喷头喷射到化学反应腔内壁,液体最高点距顶端盖尺寸适中。程序控制蠕动泵首先抽取化学反应腔内反应物,然后再反转,使溶液全部泵回化学反应腔,接着泵入一段空气,使化学反应腔中样品和试剂充分扰动并达到反应平衡。

1.3.3 模块化光电探测单元

模块化光电探测单元由微流池、光源控制电路、信号处理电路、光电信号采集与传输电路组成。光源控制电路板和光电信号采集电路板分别安装在微流池两端,信号处理电路板置于微流池侧面,各板之间信号以RS485总线协议与主控制器通讯。由于土壤速效氮、磷含量是一个动态变化过程,不同地域不同时期土壤速效氮、磷含量差别较大,如低施肥和森林土壤速效氮、磷含量普遍较低。为了满足不同情况下

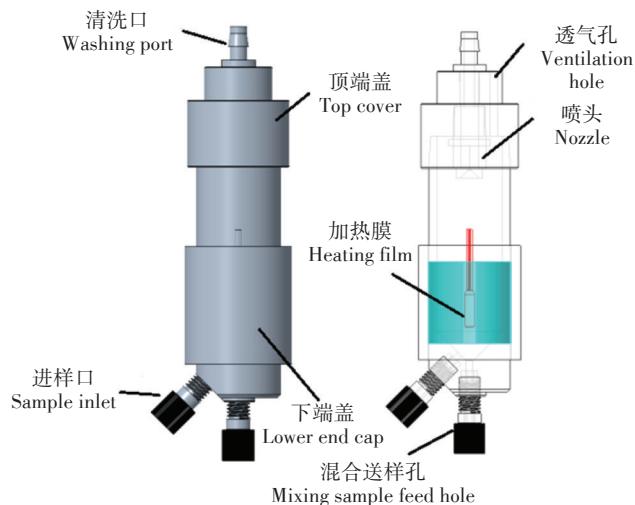


图3 扰动扩散流动分析法化学反应腔结构

Figure 3 Chemical reaction chamber structure of perturbation diffusion flow analysis method

测试精度要求,微流池可组成10、20 mm和30 mm 3种不同光程长,组合LED光源波长有405、440、515、550、640、880 nm和660 nm等供选择。

2 结果及讨论

2.1 样品和试剂取样误差

扰动扩散流动分析方法采用微量注射泵和储液环精确提取土壤速效氮、磷样品和试剂,样品和试剂定量化提取的准确性直接影响到扰动扩散流动分析测试结果。为了评测取样误差,在操作系统中设定提取量分别为0.2、0.4 mL和1.0 mL的去离子水,经过注射泵注入到化学反应腔后,采用标准体积量具从化学反应腔端接提取液,分别重复5次,测试结果如表1所示。实验结果表明,提取样品最大绝对偏差和最大相对偏差分别为0.006 mL和1.56%,满足扰动扩散流动分析方法对取样精度要求。

2.2 蠕动泵流量校正

为了减少扰动扩散流动分析土壤速效氮、磷测定系统中液体在管道中残留,同一个样品被气泡分割多段进入流动系统,气泡的引入和样品流动稳定性不仅影响气泡大小,而且影响数据采集的准确性。扰动扩散流动分析系统中使用了多个蠕动泵,为了使不同蠕动泵的流量保持一致,设计了蠕动泵流量校正程序,校正实验结果如表2所示。校正后,平均流量值为 $4.075 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,最大绝对标准偏差和最大相对标准偏差分别为 $0.029 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和0.71%。

2.3 实际样品测量

采集湖北省国家农业环境潜江观测实验站同一地区不同点的10个水稻土土壤样品,对土样中铵态氮和硝态氮和水溶性磷含量进行测定。土壤样品取样深度为20 cm。铵态氮测定基于靛酚蓝反应方法^[27]和纳氏试剂反应方法^[28],硝态氮测定基于重氮偶合反应方法^[29],水溶性磷测定基于抗坏血酸还原钼蓝反应方法^[30]。选择扰动扩散流动分析土壤氮、磷测试模块

化光电探测单元光程长20 mm,设定PID控制器控制温度为37℃。土壤待测样品分别分成2份,一份用扰动扩散流动分析系统进行测量,另一份采用紫外可见分光光度计测量。用于建立铵态氮测量标准曲线的标准溶液浓度分别为0、1.2、1.8、2.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和3.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,土壤标准硝态氮浓度分别为0、2、4、5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,土壤标准水溶性磷溶液浓度分别为0、0.6、1.2、2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和2.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。首先对标准溶液进行测试,建立扰动扩散流动分析测试吸光度值与标准溶液浓度校准曲线,如图4所示。图4a基于靛酚蓝反应方法吸光度与标准溶液的线性相关系数为0.992 8,基于纳氏试剂反应铵态氮扰动扩散流动分析方法相关系数为0.998 1。基于硝态氮重氮偶合反应扰动扩散流动分析测量方法相关系数为0.994 2,基于水溶性磷钼蓝反应扰动扩散流动分析测量方法相关系数为0.997 9。

标准曲线建立之后,分别采用两种方法进行对比测量。紫外可见分光光度法采用275 nm和220 nm测定土壤速效氮磷含量。首先连续进行5次空白溶液测试,然后测量实际样品。扰动扩散流动分析土壤速效氮磷测量值与紫外可见分光光度计测量值之间的相关性如图5所示。

由图5a可知,基于硫酸钠和碳酸氢钠联合浸提纳氏试剂反应集成流动分析铵态氮测量值与常规测量值之间的相关系数为0.915 5,基于氯化钙浸提的土壤铵态氮靛酚蓝反应、硝态氮重氮偶合反应和水溶性磷钼蓝反应集成反应流动分析测试值与常规方法测量值之间的相关系数分别为0.998 5、0.990 1和0.991 1(图5b~图5d)。可见扰动扩散流动分析测试与常规方法具有很好的相关性。扰动扩散流动分析能够满足不同浸提及测量方法体系自动化分析,其通用性和可

表1 扰动扩散流动分析取样误差

Table 1 Sampling errors of perturbation diffusion flow analysis

取样设定值 Sampling value/mL	测量值 Measured value/mL					平均值 Average value/mL
0.200	0.195	0.193	0.191	0.193	0.190	0.192
0.400	0.384	0.393	0.390	0.388	0.391	0.389
1.000	0.986	0.987	0.996	0.990	0.989	0.990

表2 扰动扩散流动分析进样误差

Table 2 Injection errors of perturbation diffusion flow analysis

设定进样流量 Setting value of the flow rate/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	实际测量值 Actual measured value/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)					平均值 The average/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
4.000	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min	4.075
	4.046	4.094	4.060	4.085	4.090	

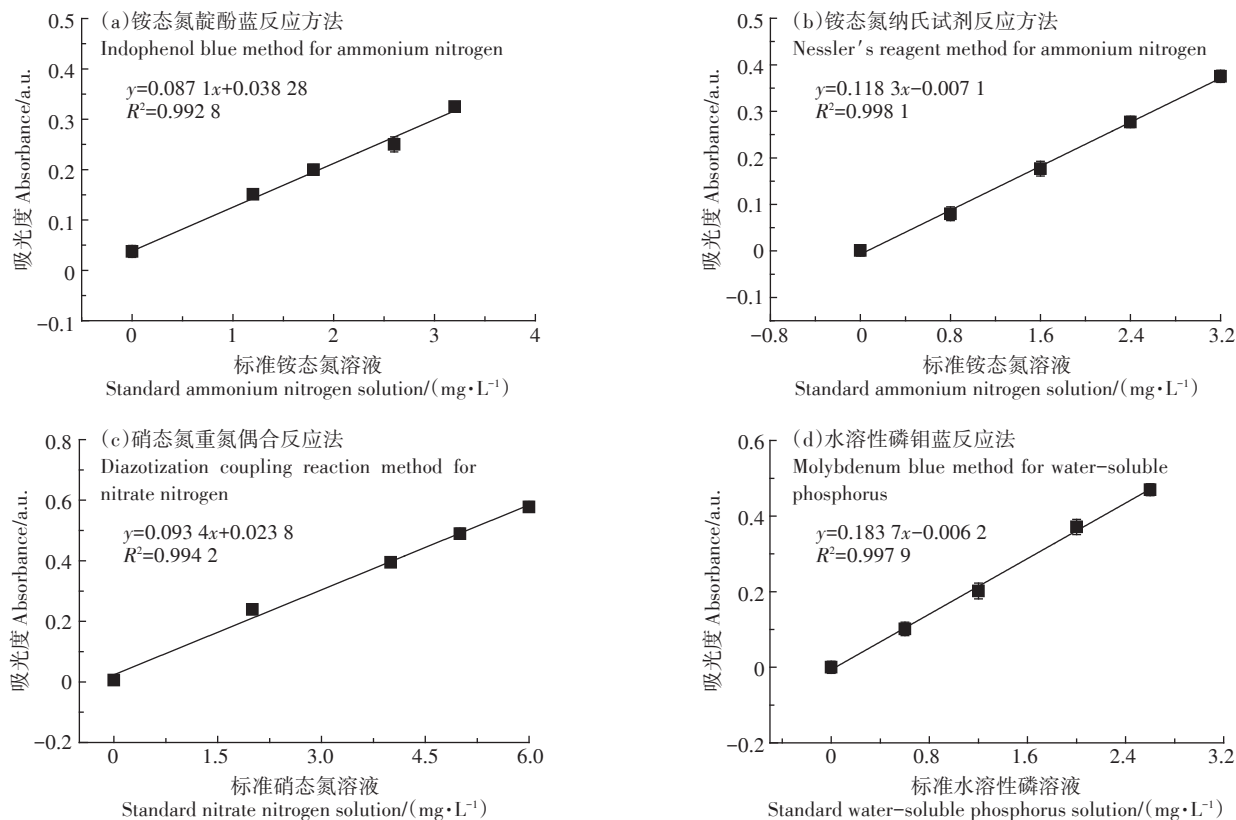


图4 扰动扩散流动分析土壤速效氮、磷校准曲线

Figure 4 Perturbation diffusion flow analysis of soil effective state nitrogen and phosphorus calibration curve

移植性将使其具有很好的应用前景。

2.4 检出限与精密度

测定11次空白溶液的吸光度,计算各指标的检出限(LOD),计算公式为 $LOD=3s \cdot b^{-1}$ (s 为11次测定值的标准偏差, b 为接近LOD标准曲线的斜率)。通过计算,铵态氮、硝态氮和水溶性磷的检出限分别为 0.0554 、 0.0203 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.0084 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值分别为 0.0180 、 0.0111 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.0085 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准偏差分别为 0.0026 、 0.0016 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.0003 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

扰动扩散流动土壤速效氮磷分析仪在进行铵态氮、硝态氮和水溶性磷重复性测定中的结果显示,其平均值($n=7$)分别为 1.98 、 2.05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 2.02 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准偏差($n=7$)分别为 0.035 、 0.099 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.019 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差(RSD, $n=7$)分别为 1.8% 、 4.8% 和 1.0% ,满足现场测试要求。

2.5 与AA3(Seal Analytical)连续流动分析方法对比

分别取铵态氮标准浓度样品为 0.25 、 0.50 、 1.00 、 2.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝态氮标准浓度样品为 0.50 、 1.00 、 2.00 、 4.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行测试($n=5$),对比扰动扩散流动分析法与AA3连续流动分析方法,测试结果如表3、表4所示。

根据测试结果,在铵态氮检测方面,AA3连续流动分析方法的最大误差是 50.80% ,本方法的最大误差是 6.00% ,在检测硝态氮方面,AA3连续流动分析方法的最大误差是 3.60% ,本方法的最大误差是 6.00% ,说明这两种方法具有可比性。AA3型流动分析方法采用机器人自动化定量取样,而本方法采用注射泵程序化定量取样,因此,在确保取样量化精度上,本测试方法构建成本极大降低。

3 结论

(1)本研究对新颖的扰动扩散流动分析方法进行了理论分析,构建了扰动扩散流动分析方法的实验系统,该系统由样品和试剂量化取样单元、化学反应腔单元和模块化光电探测单元三部分组成。

(2)采用来自于不同地区的土壤样品对扰动扩散流动分析系统进行了实验验证,同时与实验室常规土壤样品分析使用的紫外可见分光光度法的测定结果进行了对比,结果表明,两者测定结果有较高的相关性。扰动扩散流动分析系统不需要人工参与操作,极大地减少了操作人员带来的实验误差。

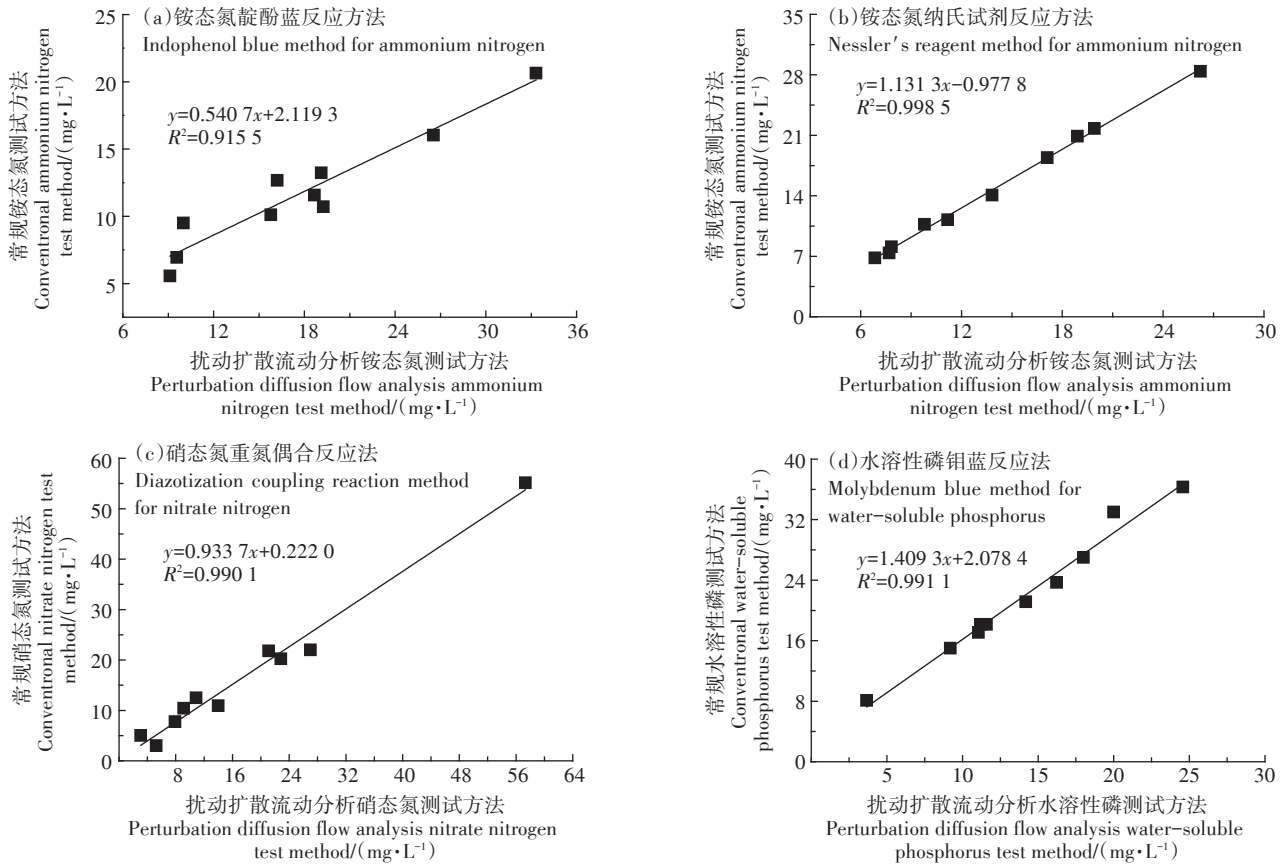


图5 扰动扩散流动分析土壤速效氮、磷样品相关性实验验证

Figure 5 Experimental validation of correlation of soil effective state nitrogen and phosphorus samples by perturbed diffusion flow analysis

表3 两种方法铵态氮测试结果对比

Table 3 Comparison of ammonium nitrogen test results between the two methods

标准铵态氮样品浓度 Concentration of standard ammonium nitrogen sample/(mg·L ⁻¹)	AA3型 AA3 method		本方法 This study	
	测试结果 Test result/(mg·L ⁻¹)	相对误差 Relative error/%	测试结果 Test result/(mg·L ⁻¹)	相对误差 Relative error/%
0.25	0.123	50.80	0.25	0.00
0.50	0.473	5.40	0.48	4.00
1.00	0.942	5.80	0.94	6.00
2.00	1.844	7.80	1.94	3.00

表4 两种方法硝态氮测试结果对比

Table 4 Comparison of nitrate nitrogen test results between the two methods

标准硝态氮样品浓度 Concentration of standard nitrate nitrogen sample/(mg·L ⁻¹)	AA3型 AA3 method		本方法 This study	
	测试结果 Test result/(mg·L ⁻¹)	相对误差 Relative error/%	测试结果 Test result/(mg·L ⁻¹)	相对误差 Relative error/%
0.50	0.518	3.60	0.53	6.00
1.00	0.976	2.40	0.94	6.00
2.00	1.967	1.65	1.92	4.00
4.00	3.936	1.60	3.91	2.25

(3) 采用标准样品与基于常规流动分析方法的AA3型仪器进行对比,结果表明,两种方法均能够自

动化完成样品测试,在低浓度范围内,本文提出的扰动扩散流动分析方法具有较高的测试精度。

参考文献:

- [1] 陶园, 王少丽, 管孝艳, 等. 青海省农业面源污染源特征分析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(10): 164-172. TAO Y, WANG S L, GUAN X Y, et al. Characterization analysis of non-point source pollution in Qinghai Province[J]. *Transactions of the CSAE*, 2019, 35(10): 164-172.
- [2] 唐其文, 郝庆菊, 江长胜, 等. 流动注射分析法和传统方法测定土壤氮的比较研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(18): 226-230. TANG Q W, HAO Q J, JIANG C S, et al. Comparison of flow injection analysis method and traditional methods for the determine of nitrogen in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(18): 226-230.
- [3] 张景飞, 牛晓君, 马宏瑞, 等. 流动注射分光光度法测定水体总磷[J]. 分析化学, 2002(7): 839-842. ZHANG J F, NIU X J, MA H R, et al. Determination of total phosphorus in water using flow injection analysis [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002(7): 839-842.
- [4] 纪雄辉, 郑圣先, 刘强, 等. 施用猪粪和化肥对稻田土壤表面水氮磷动态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 29-35. JI X H, ZHENG S X, LIU Q, et al. Effect of pig manure and chemical fertilizer application on dynamics of N and P in floodwater of paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 29-35.
- [5] 崔虎, 王莉霞, 欧洋, 等. 生物炭-化肥配施对稻田土壤氮磷迁移转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 170-179. CUI H, WANG L X, OU Y, et al. Effect of the cobined application of biochar and chemical fertilizer on the migration and transformation of nitrogen and phosphorus in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 170-179.
- [6] 王艳群, 彭正萍, 薛世川, 等. 过量施肥对设施农田土壤生态环境的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊1): 81-84. WANG Y Q, PENG Z P, XUE S C, et al. Effects of excessive fertilizer on soil ecological environment in the facility farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl 1): 81-84.
- [7] 刘兆辉, 薄录吉, 李彦, 等. 氮肥减量施用技术及其对作物产量和生态环境的影响综述[J]. 中国土壤与肥料, 2016(4): 1-8. LIU Z H, BO L J, LI Y, et al. Effect of nitrogen fertilizer reduction on crop yield and ecological environment: A review[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2016(4): 1-8.
- [8] 陈德华, 蒋冰艳. 流动注射法同时测定海水中磷酸盐、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的研究[J]. 环保科技, 2018, 24(3): 52-54. CHEN D H, JIANG B Y. Simultaneous determination of phosphate, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in seawater by flow injection[J]. *Environmental Protection and Technology*, 2018, 24(3): 52-54.
- [9] 宁川川, 王建武, 蔡昆争. 有机肥对土壤肥力和土壤环境质量的影响研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(1): 175-181. NING C C, WANG J W, CAI K Z. The effects of organic fertilizers on soil fertility and soil environmental quality: A review[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2016, 25(1): 175-181.
- [10] 蔡文静, 常春平, 宋帅, 等. 德州地区地下水中磷的空间分布特征及来源分析[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(4): 456-464. CAI W J, CHANG C P, SONG S, et al. Spatial distribution and sources of groundwater phosphorus in Dezhou region[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(4): 456-464.
- [11] 陈颖, 赵磊, 杨勇, 等. 海河流域水稻田氮磷地表径流流失特征初探[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 328-333. CHEN Y, ZHAO L, YANG Y, et al. Preliminary study on characteristics of nitrogen and phosphorus runoff losses from rice fields in Haihe River basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 328-333.
- [12] 冯爱萍, 吴传庆, 王雪蕾, 等. 海河流域氮磷面源污染空间特征遥感解析[J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2999-3008. FENG A P, WU C Q, WANG X L, et al. Spatial character analysis on nitrogen and phosphorus diffuse pollution in Haihe River basin by remote sensing [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(7): 2999-3008.
- [13] 张月萌, 司焕森, 薛澄, 等. 不同施肥水平对山药生长发育的影响及基于产量反应的养分用量推荐[J]. 中国土壤与肥料, 2018(6): 126-135, 191. ZHANG Y M, SI H S, XUE C, et al. Effects of different fertilization levels on growth characteristics of yam and nutrient recommendation based on yield response[J]. *Soil and Fertilizer in China*, 2018(6): 126-135, 191.
- [14] 陈蕊, 王晓丽, 高怀友, 等. 离子色谱法测定农村饮水中痕量溴酸盐的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊1): 263-267. CHEN R, WANG X L, GAO H Y, et al. Determination of bromate in drinking water by using ion chromatography[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl 1): 263-267.
- [15] 张一汀, 井乐刚, 张晓波, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定番茄和土壤中咯菌腈残留量[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 243-248. ZHANG Y T, JING L G, ZHANG X B, et al. Determination of fluoxonil residues in tomato and soil by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 243-248.
- [16] 王志强, 王辉, 张志豪, 等. 基于电化学和虚拟仪器的土壤重金属检测系统研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46(1): 119-126. WANG Z Q, WANG H, ZHANG Z H, et al. Detection system of heavy metal in soil based on electrochemistry and virtual instrument[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(1): 119-126.
- [17] 宋歌, 孙波, 教剑英. 测定土壤硝态氮的紫外分光光度法与其他方法的比较[J]. 土壤学报, 2007, 44(2): 288-293. SONG G, SUN B, JIAO J Y. Comparison between ultraviolet spectrophotometry and other methods in determination of soil nitrate-N[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(2): 288-293.
- [18] 吴玉萍, 李应金, 立红, 等. 连续流动分析法测定土壤中全磷、全钾的含量[J]. 西南农业学报, 2013, 26(5): 1941-1945. WU Y P, LI Y J, LI H, et al. Determination of total phosphorus content and total potassium content in soil with continuous flow analysis method[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2013, 26(5): 1941-1945.
- [19] 李朝英, 郑路. 流动分析仪同时快速测定植物全氮、全磷含量的方法改进[J]. 中国土壤与肥料, 2021(2): 336-342. LI C Y, ZHENG L. Improvement of simultaneous and rapid determination of total nitrogen and phosphorus in plants by flow analyzer[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2021(2): 336-342.

- [20] 王如海, 钱薇, 朱小芳, 等. 流动注射法同时测定水中的氮磷指标[J]. 分析实验室, 2013, 32(12): 32-36. WANG R H, QIAN W, ZHU X F, et al. Flow injection analysis for simultaneous determination of nitrogen and phosphorus in water samples[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(12): 32-36.
- [21] 马悦, 田怡, 苑爱静, 等. 北方麦区小麦产量与蛋白质含量变化对土壤硝态氮的响应[J]. 中国农业科学, 2021, 54(18): 3903-3918. MA Y, TIAN Y, YUAN A J, et al. Response of wheat yield and protein concentration to soil nitrate in northern wheat production region of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2021, 54(18): 3903-3918.
- [22] 范丽, 刘红兵, 陈斌, 等. AA3连续流动分析仪氮磷联测方法研究[J]. 四川农业与农机, 2018(3): 32-35. FAN L, LIU H B, CHEN B, et al. AA3 continuous flow analyzer for nitrogen and phosphorus co-methods[J]. *Sichuan Agricultural Machinery*, 2018(3): 32-35.
- [23] 杨靖民, 张忠庆, 曹国军. 应用间隔流动分析仪测定土壤硝态氮和亚硝态氮含量[J]. 中国土壤与肥料, 2014(2): 101-105. YANG J M, ZHANG Z Q, CAO G J. Soil nitrate and nitrite content determined by skalar SAN++[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2014(2): 101-105.
- [24] 王凯, 南翠红, 卢金玲. 流体动力学过程在流动腐蚀行为中的作用机制[J]. 化工进展, 2020, 39(增刊2): 8-18. WANG K, NAN C H, LU J L. Mechanism of hydrodynamic process in flow corrosion behavior[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(Suppl 2): 8-18.
- [25] 李思成, 吴迪, 崔光耀, 等. 低雷诺数沟槽表面湍流/非湍流界面特性的实验研究[J]. 力学学报, 2020, 52(6): 1632-1644. LI S C, WU D, CUI G Y, et al. Experimental study on properties of turbulent/non-turbulent interface over riblets surfaces at low Reynolds numbers[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(6): 1632-1644.
- [26] 陈泽, 陈国清, 杨先辉, 等. 基于Fluent有限元模拟的连续弯管冲刷特性研究[J]. 机械工程师, 2021(10): 60-62, 65. CHEN Z, CHEN G Q, YANG X H, et al. Research on erosion characteristics of continuous bend based on Fluent finite element simulation[J]. *Mechanical Engineer*, 2021(10): 60-62, 65.
- [27] 沈仕洲, 万辰, 马瑛骏, 等. 水旱轮作条件下畜禽有机肥氮素矿化特征[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2513-2520. SHEN S Z, WAN C, MA Y J, et al. The nitrogen mineralization characteristics of organic fertilizer for livestock and poultry under paddy-upland conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(11): 2513-2520.
- [28] 姜海斌, 沈仕洲, 谷艳茹, 等. 洱海流域不同施肥模式对稻田氮磷径流流失的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6): 1305-1313. JIANG H B, SHEN S Z, GU Y R, et al. Effects of different fertilization treatments on runoff losses of nitrogen and phosphorus paddy fields in Erhai Lake basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(6): 1305-1313.
- [29] 吴晓梅, 叶美锋, 吴飞龙, 等. 狐尾藻净化生猪养殖场沼液的研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 796-803. WU X M, YE M F, WU F L, et al. Purification capacity of *Myriophyllum spicatum* for biogas slurry from pig farm[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4): 796-803.
- [30] 张静, 靳志丽, 王兴祥, 等. 湘南典型植烟土壤养分供应及烟株吸收特征[J]. 土壤, 2021, 53(5): 1008-1014. ZHANG J, JIN Z L, WANG X X, et al. Characteristics of soil nutrient supply and tobacco plant uptake in typical tobacco growing areas in southern Hunan[J]. *Soils*, 2021, 53(5): 1008-1014.

(责任编辑:叶飞)