

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2022.05.009

微流池多光程土壤有效态氮磷测定方法研究

位文涛^{1,2} 李振峰³ 李林泽^{1,2} 苏睿^{1,2} 李晓冬^{1,2}
陈永起^{1,2} VIJAYA Raghavan⁴ 胡建东^{1,2,5*}

1. 河南农业大学 机电工程学院, 郑州 450002;
2. 河南省农业激光技术国际联合实验室, 郑州 450002;
3. 河南问道光电科技有限公司, 郑州 450002;
4. McGill 大学 生物资源工程系, 加拿大 蒙特利尔 H9X 3V9;
5. 小麦玉米作物学国家重点实验室, 郑州 450002)

摘要 农业面源氮磷污染是当前地表水体污染主要来源,而土壤有效态氮磷测试大都依赖于流动分析仪在实验室完成,无法满足个性化土壤有效态氮磷现场测定需求。建立了一种微流池多光程的土壤有效态氮磷测定技术,通过柔性化参数设置,实现不同土壤有效态氮磷测试规范和现场测试。以广东省韶关市农业科学研究所和北京市农林科学院提供的26个样品为例进行有效态铵态氮、硝态氮和磷测定验证。实验结果表明,微流池多光程土壤有效态氮磷测定方法中有效态铵态氮、硝态氮和磷的检出限(LOD)分别为0.0086、0.0094和0.0078 mg/L,相对标准偏差(RSD)分别为0.80%、5.7%和0.90%,加标回收率在92.0%~103%,平均单样品测试时间6 min。测试过程自动化,极大地提升了土壤有效态氮磷测定效率和测试结果准确性,为农业面源污染防治提供技术支撑。

关键词 面源污染;微流池多光程;土壤;有效态氮磷;现场检测

中图分类号:O657.32 TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)05-0058-07

Determination of Available Nitrogen and Phosphorus in Soil Using a Micro-tube with Multi-optical Length

WEI Wentao^{1,2}, LI Zhenfeng³, LI Linze^{1,2}, SU Rui^{1,2}, LI Xiaodong^{1,2},
CHEN Yongqi^{1,2}, VIJAYA Raghavan⁴, HU Jiandong^{1,2,5*}

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

Abstract Non-point source pollution (NPSP) from agricultural runoff threatens drinking water quality. Currently, both the available nitrogen and phosphorus are measured by the flow analysis method in the

收稿日期:2021-12-03 修回日期:2022-01-25

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

作者简介:位文涛,男,硕士研究生,主要从事农业电气化与自动化研究。E-mail:760109608@qq.com

*通信作者:胡建东,男,教授,博士生导师,主要从事农业电气化与自动化研究。E-mail:jdhu@henau.edu.cn

引用格式:位文涛,李振峰,李林泽,等.微流池多光程土壤有效态氮磷测定方法研究[J].中国无机分析化学,2022,12(5):58-64.

WEI Wentao, LI Zhenfeng, LI Linze, et al. Determination of Available Nitrogen and Phosphorus in Soil Using a Micro-tube with Multi-optical Length[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(5): 58-64.

laboratory. This method used in laboratory cannot meet the requirements of the available nitrogen and phosphorus in the field. The paper proposes a determination method of soil available nitrogen and phosphorus using a micro-tube with multi-optical length, which can flexibly set parameters to meet different soil extraction systems and test specifications, and then achieve on-site testing of available nitrogen and phosphorus. In this paper, the measurements of ammonium nitrogen, nitrate nitrogen and available phosphorus in 26 soil samples were arranged to verify the performance of a measurement system using a micro-tube with multi-optical length. The soil samples were provided by the Shaoguan Institute of Agricultural Sciences in Guangdong Province and the Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences. The test results show that the detection limits(LOD) of ammonium nitrogen, nitrate nitrogen and available phosphorus are 0.008 6, 0.009 4 and 0.007 8 mg/L, respectively. The relative standard deviations (RSD) are 0.8%, 5.7% and 0.9%. The spiked recoveries are obtained to be 92.0%—103%, The average test time for a sample is 6 min. The measurement process is running automatically, which greatly improves the measurement efficiency and accuracy. Therefore, it can provide technical support for the prevention and control of agricultural non-point source pollution.

Keywords non-point source pollution; micro-tube with multi-optical length; soil; available nitrogen and phosphorus; field experiment

2020年《第二次全国污染源普查公报》中水体污染源分布数据表明,农业面源总氮(TN)和总磷(TP)污染占地表水体污染总负荷36.79%和50.23%,尽管较第一次全国污染源普查公报中总氮和总磷排放负荷57.2%和67.4%有所下降,但农业面源污染仍然是当前地表水体污染主要来源。河南省水体污染农业源分布状况与全国占比基本一致,第二次河南水体污染物普查数据表明,河南总氮排放17.4万t,占总负荷44.96%,总磷排放为1.8万t,占总负荷31.41%。农业面源污染问题已经对现代农业和社会经济可持续发展、农业生态环境安全和农产品质量安全构成了严重威胁^[1]。

实验室常规紫外可见分光光度法土壤有效态氮磷测定涉及复杂的前处理和测定过程,不适合现场土壤有效态氮磷的测试。在现场测试方法中,近红外光谱^[2]、激光诱导击穿光谱^[3-4]和电化学传感器^[5]等用于土壤有效态氮磷测试的研究报道很多,但上述测定方法需要建立复杂的化学计量学模型,通过复杂的计算才能获得结果,而且这些测试方法的稳定性和重复性与实验室常规紫外可见分光光度法的测试结果差距明显,必须通过复杂的校正才能够被使用,在实际生产实践中,这些测试结果的差异导致在精准农业和农业面源污染防治应用中无法有效衔接原来实验室测试数据。为了提高土壤有效态氮磷分析效率,科学家们纷纷研究流动分析方法,并将流动分析方法应用于土壤有效态氮磷测试。根据流动分析方法原

理可分为扩散对流和强迫对流流动分析方法,按具体的实现途径分为流动注射分析、顺序流动分析、多注射泵注射分析、多电磁阀注射分析和多蠕动泵注射分析等^[6]。其中,流动注射分析消耗试剂量小,产生废液量少^[7-8],是应用最成功的土壤和环境氮磷分析方法。陈德华等^[9]用流动注射分析同时完成水中磷酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐测量自动化,与国际分光光度分析方法相比,相对标准偏差均在0.29%~15.7%,加标回收率93.0%~102%,能够满足海洋监测规范标准要求。杨靖民等^[10]应用间隔流动分析仪实现了重氮偶合染色方法的土壤硝态氮测量自动化,能够有效地提高分析速度,测试土壤中硝态氮和亚硝态氮加标回收率98.0%~101.8%,检测限分别为0.2和200 μg/kg。贺舒文等^[11]应用流动注射分析技术实现了靛酚蓝比色分析方法自动化,实现了海水中铵氮在线监测分析,有效降低了运行成本。

流动分析方法测试速度快^[12-13],属于瞬态测量,本论文在研究流动分析方法基础上提出了微流池多光程流动分析方法,实现样品从瞬态测定到稳态测定,并采用该方法研制了土壤有效态氮磷分析仪。该仪器中专门设置了化学反应腔,被测样品和所需要的试剂依次进入化学反应腔并分别在不同的反应条件下进行。采用蠕动泵扰动化学反应腔中的反应物,让反应物在流路过程中实现扰动-扩散流动过程。与通常的扩散对流和强迫对流不同,反应物可以设定多次扰动,使之发生完全彻底

的化学反应,然后反应物进入恒温光电探测单元,确保了测试结果的灵敏度、检出限和稳定性,最大限度地使测试结果接近实验室紫外可见分光光度计的值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪(河南农业大学),D-9 系列紫外可见分光光度计(南京菲勒仪器有限公司),HY-4A 调速多用振荡器(湖南前沿科技有限公司),GL124F-1SCN 万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

柠檬酸钠、水杨酸钠、硝普钠、氢氧化钠、二氯异氰脲酸钠、Brij-35、磷酸、十水二磷酸钠、硫酸铜、硫酸锌、硫酸胍、磺胺、N-1-萘基乙二胺盐酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸、磷酸二氢钾、浓硫酸、十二烷基硫酸钠、氯化钴均为分析纯,实验用水为二次去离子水,GBW(E)083113 铵氮标准物质,

BWZ6607-2016 硝态氮标准物质、BW081622-2 磷酸盐标准物质。

1.2 实验原理

微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪由定量取样单元、微流池多光程反应腔、模块化光电探测单元和自动化清洗系统 4 个模块构成。微流池多光程流动分析方法原理如图 1 所示,采用了两个多通道电磁阀切换多个土壤氮磷样品和试剂,高精度注射泵提取土壤氮磷样品和试剂,取样环防止在样品进样过程中发生污染。取样环和多通道切换阀相连,程序控制样品和试剂自动进入反应腔。蠕动泵的正反转扰动反应腔中的反应物,加速其化学反应发生过程,提供了近稳态的测量方法。夹管阀控制反应样品前后大气泡的进入时间,而液位传感器监测液体的位置,从而实现连续信号采集与处理,所测量结果直接在显示屏上显示。小气泡把同一个样品分割成多段进行测量,有效地提高了测量准确性。

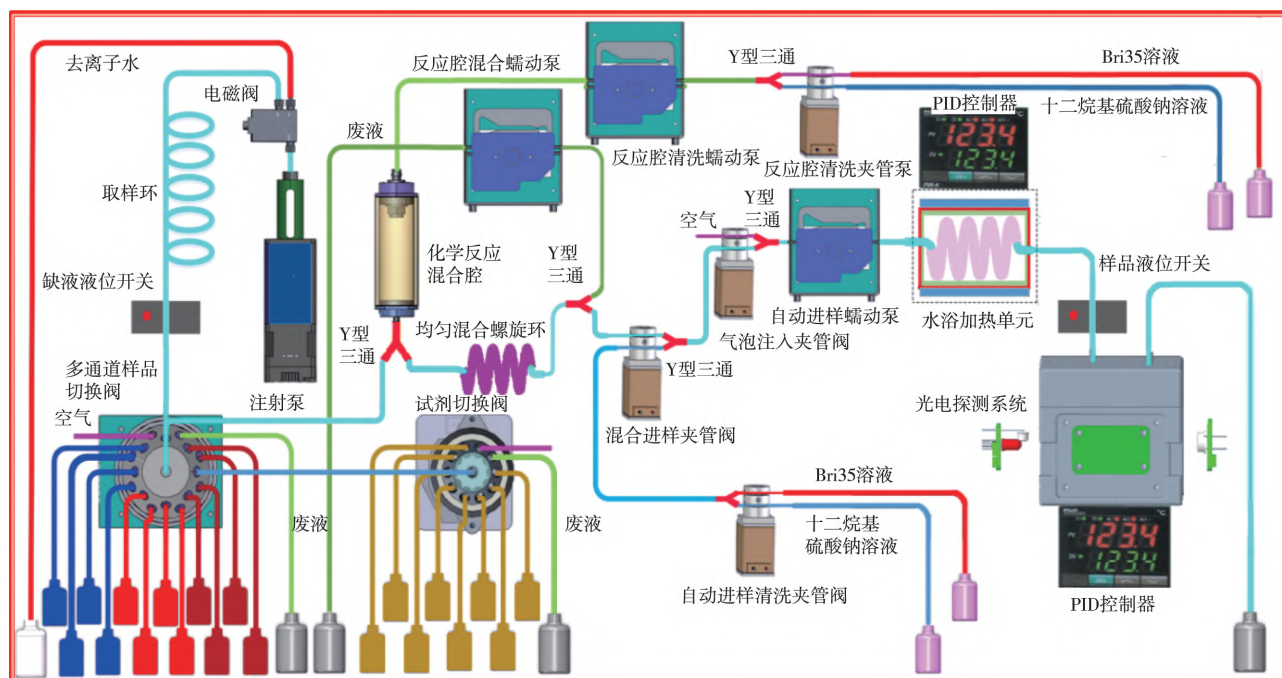


图 1 微流池多光程流动分析方法原理示意图

Figure 1 Principle diagram of a measurement system using a micro-tube with a multi-optical length based flow analysis method.

模块化光电探测单元内嵌微流池,光程长可设定 10、20 和 30 mm 三种,满足了不同灵敏度测试对象需求。三种波长的发光芯片封装在一个 LED 管里,程序控制选择不同工作波长,用于不同种类物质的测定。模块化光电探测单元采用 PIC32MI 系列微处理器,光电信号通过放大器放

大之后转换成数字信号并与主控制器通过 RS485 接口进行传输。仪器系统内部通过 RS232 接口和 RS485 协议对注射泵、蠕动泵和多通道切换阀进行管理,使测试数据能够实时上传到信息共享平台,微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪见图 2。



图 2 微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪

Figure 2 Soil available nitrogen and phosphorus analyzer using a Micro-tube with multi-optical length.

1.3 样品处理与制备

实验样品为广东省韶关市农业科学研究所现场采取的 9 个土样和北京市农林科学院提供的 17 个土样,风干后各称取过 2 mm 筛的土样 5 g(精确至 0.001 g),放入 150 mL 的三角瓶中,加入 50 mL 去离子水,转速为 180~200 r/min 振荡 30 min,然后立即用无磷滤纸过滤,未澄清的溶液用高速离心机离心过滤或者用滤膜过滤待测液(过滤液应该在 4 h 内完成检测,最长不超过 8 h,以免过滤液出现浑浊沉淀)。该待测液用于检测土壤中有效态铵态氮、硝态氮和磷含量。

1.4 实验与应用

对广东省韶关市农业科学研究所(113°45'36"E, 24°53'49"N)现场采集 9 个土壤样品(编号 S1~S9)进行处理,对土样中有效态铵态氮和硝态氮含量进行测定。

2 结果与讨论

2.1 影响氮磷测定的光源稳定性实验

微流池多光程土壤有效态氮磷测定采用了组合 LED 芯片,可以程序控制选择 550 和 660 nm 波长,但 LED 峰值波长随着工作时间延长或者 LED 驱动电流变化,峰值波长发生红移。微流池多光程土壤有效态氮磷测定系统采用了精密场效应管的恒流源电路动态调整 LED 驱动电流,同时交替测量空白和样品的透射光强,极大地降低了工作时间对 LED 性能影响,确保了氮磷测定结果的稳定性。实验采用 10 g/L 的硫酸铜溶液和 4 g/L 的氯化钴溶液分别

测定 550 和 660 nm 波长的 LED 光强,测试时间为 30 min,重复 5 次,实验结果见图 3,其中 550 和 660 nm 波长 LED 光强的相对标准偏差(RSD)为 0.10% 和 0.13%。

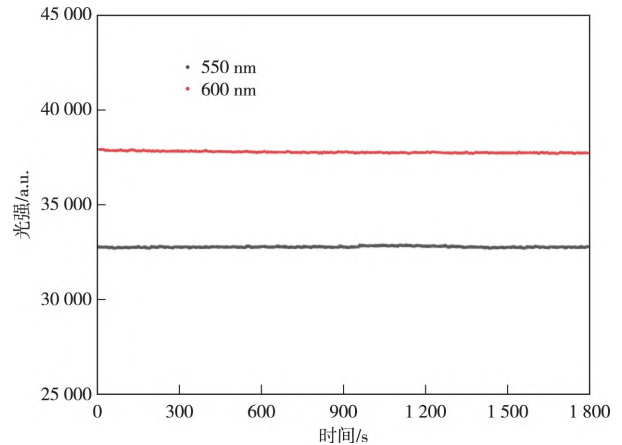


图 3 组合光源稳定性实验

Figure 3 Stability of a compact LED light source.

2.2 方法检出限与线性范围

测定 11 次空白溶液的吸光度结果如表 1 所示,检出限(LOD, mg/L)的计算公式为 $LOD = 3S/b$, (S , mg/L 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、硝态氮和磷的检出限分别为 0.008 6、0.009 4 和 0.007 8 mg/L。

表 1 铵态氮、硝态氮和磷检出限测定值

Table 1 Determination of the detection limit of ammonium nitrogen, nitrate nitrogen and phosphorus

序号	铵态氮 吸光度	硝态氮 吸光度	磷 吸光度
1	0.013 6	0.007 2	0.008 8
2	0.012 8	0.008 3	0.007 3
3	0.012 9	0.008 4	0.009 0
4	0.013 0	0.007 6	0.008 4
5	0.013 5	0.007 3	0.007 0
6	0.012 5	0.007 0	0.008 4
7	0.012 6	0.007 3	0.007 8
8	0.012 8	0.008 0	0.007 7
9	0.012 5	0.006 6	0.007 8
10	0.013 3	0.006 1	0.008 0
11	0.012 5	0.006 8	0.006 9
平均值	0.012 9	0.007 3	0.007 9
标准偏差	0.015 7	0.000 7	0.000 7

取铵态氮、硝态氮和磷的标准溶液稀释至 1、2、3、4 mg/L,根据铵态氮、硝态氮和磷标准溶液的吸光度和空白溶液吸光度建立标准曲线的 R^2 分别为 0.999 8、0.999 7 和 0.999 4,如图 4 所示。

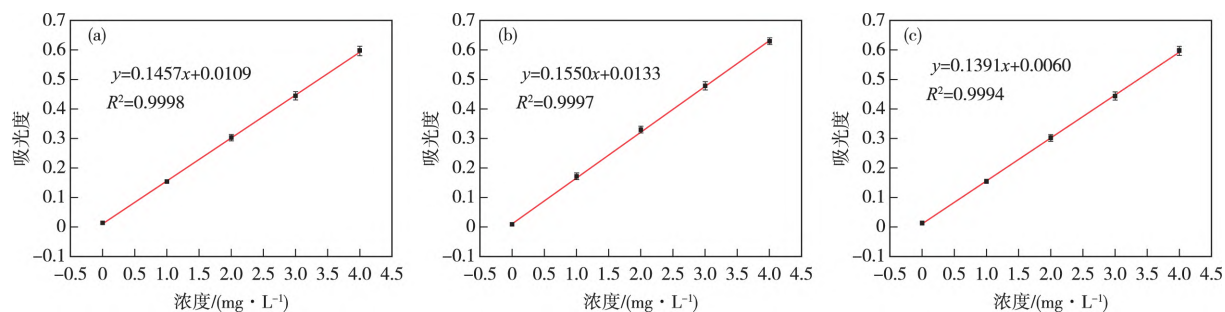


图 4 标准曲线 (a) 铵态氮; (b) 硝态氮; (c) 磷

Figure 4 Standard curves. (a) Ammonium nitrogen; (b) Nitrate nitrogen; (c) Phosphorus

2.3 样品测定结果

在标准曲线建立后,采用微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪对广东省韶关市农业科学研究所 9 个土壤样品进行测定,同时分别通过紫外可见分光光度计进行对比测试。铵态氮和硝态氮测定值如表 2、3 所示, R^2 分别为 0.946 1 和 0.995 4,如图 5 所示。

表 2 微流池多光程分析仪与紫外可见分光光度计测定土壤铵态氮值对比

Table 2 Comparison of the measured values of ammonium nitrogen in soil using micro-tube with multi-optical length analyzer and ultraviolet-visible spectrophotometer
/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品	微流池多光程分析仪	紫外可见分光光度计
S1	6.5	7.1
S2	5.7	6.6
S3	6.6	8.3
S4	6.9	8.0
S5	7.4	7.9
S6	6.3	5.6
S7	4.6	4.9
S8	5.0	4.7
S9	14.4	14.9

表 3 微流池多光程分析仪与紫外可见分光光度计测定土壤硝态氮值对比

Table 3 Comparison of measured values of nitrate nitrogen in soil using micro-tube with multi-optical length analyzer and ultraviolet-visible spectrophotometer
/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品	微流池多光程分析仪	紫外可见分光光度计
S1	11.0	11.6
S2	6.5	7.0
S3	7.7	8.1
S4	12.6	13.3
S5	10.7	11.6
S6	8.4	8.2
S7	7.4	8.3
S8	22.3	23.7
S9	5.6	6.5

北京市农林科学院提供的 17 个测试土样(均通过紫外可见分光光度计测试),8 个硝态氮测试土样(编号 B 1~8)和 9 个磷测试土样(编号 B 9~17)通过微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪进行分析对比,土壤样品中硝态氮和磷测定值如表 4、5 所示, R^2 分别为 0.980 1 和 0.888 9,如图 6 所示。

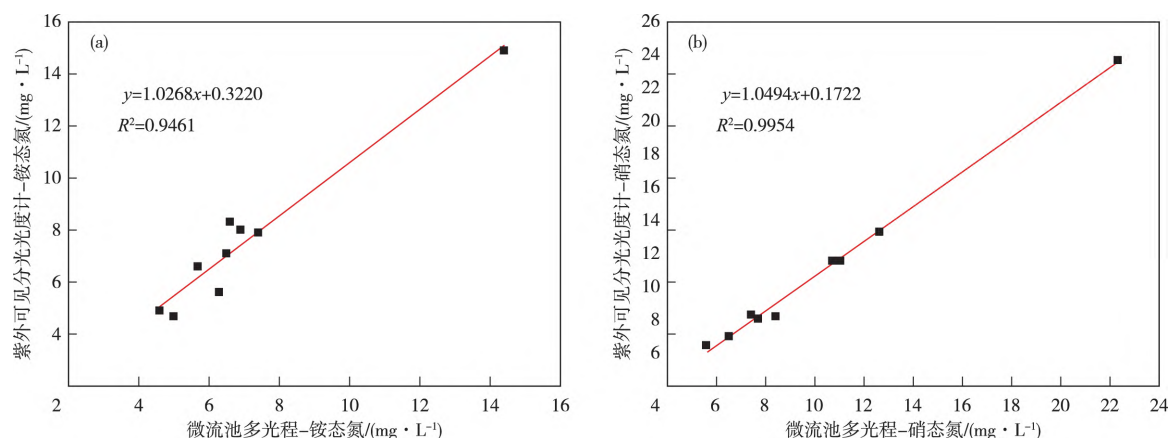


图 5 韶关土样的测定值对比 (a) 铵态氮; (b) 硝态氮

Figure 5 Comparison of measured values of soil samples from Shaoguan. (a) ammonium nitrogen; (b) nitrate nitrogen

表 4 用微流池多光程分析仪和紫外可见分光光度计的测定土样中硝态氮值

Table 4 Measured values of nitrate nitrogen in soil samples using micro-tube with multi-optical length analyzer and ultraviolet-visible spectrophotometer

样品	/(mg · L ⁻¹)	
	微流池多光程分析仪	紫外可见分光光度计
B1	23.9	20.8
B2	14.0	10.8
B3	26.9	22.0
B4	57.6	54.4
B5	21.2	21.6
B6	7.9	7.8
B7	9.1	10.3
B8	10.8	12.9

表 5 土样中磷用微流池多光程分析仪和紫外可见分光光度计的测定值

Table 5 Measured values of phosphorus in soil samples using micro-tube with multi-optical length analyzer and ultraviolet-visible spectrophotometer

样品	/(mg · L ⁻¹)	
	微流池多光程分析仪	紫外可见分光光度计
B9	31.9	25.6
B10	37.7	42.9
B11	55.3	49.1
B12	25.0	24.6
B13	27.2	33.2
B14	19.4	23.6
B15	21.0	22.3
B16	14.3	15.3
B17	11.4	10.5

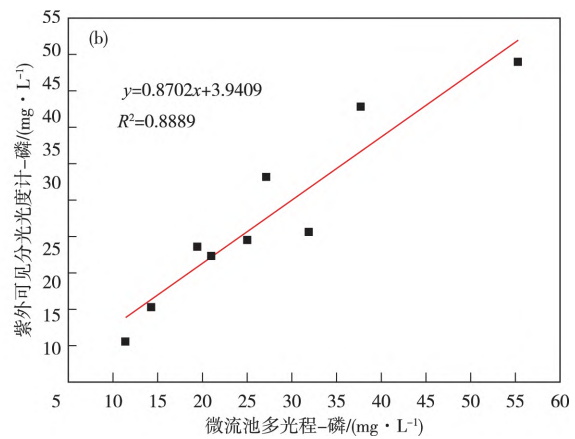
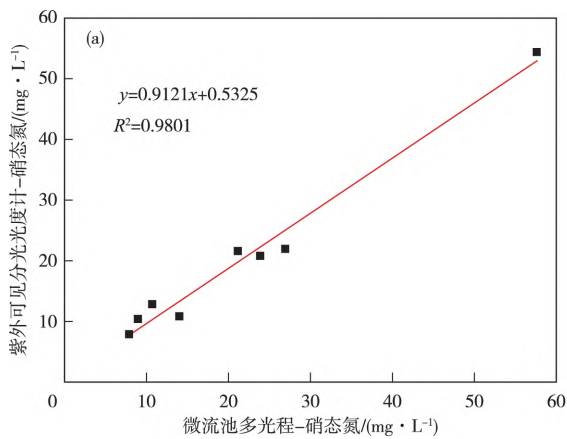


图 6 土样测定值对比(a)硝态氮;(b)磷

Figure 6 Comparison of measured values of soil samples. (a)Nitrate nitrogen;(b)Phosphorus

2.4 方法精密度与准确度

微流池多光程土壤有效态氮磷分析仪在进行铵态氮、硝态氮和磷重复性测定值如表 6 所示。在样品中加入不同浓度标准物质进行加标回收实验,测定结果见表 7。结果表明,本方法测试铵态氮、硝态氮和磷的相对标准偏差(RSD, n = 7)分别为 0.80%、5.7%和 0.90%,加标回收率在 92.0%~103%,满足现场测试要求。

表 6 铵态氮、硝态氮和磷重复性测定值

Table 6 Repeatability of ammonium nitrogen, nitrate nitrogen and phosphorus / (mg · L⁻¹)

序号	铵态氮	硝态氮	磷
1	1.94	0.93	2.00
2	1.95	0.96	2.04
3	1.95	1.04	2.05
4	1.92	0.94	2.02
5	1.97	0.93	2.03
6	1.96	1.04	2.05
7	1.95	1.05	2.02
平均值	1.95	0.98	2.03
标准偏差	0.016	0.056	0.018

表 7 微流池多光程流动分析方法加标回收率

Table 7 Spiked recoveries of micro-tube with multi-optical length flow analysis method

项目	测定值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	加标测得量/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %
铵态氮	1.95	1.00	2.92	97.0
		3.00	4.97	101
硝态氮	0.98	0.50	1.44	92.0
		1.50	2.52	103
磷	2.03	1.00	3.06	103
		3.00	5.09	102

3 结论

分析了微流池多光程流动分析方法的组成结构,并测定了土壤中的有效态氮和磷,铵态氮、硝态氮和磷的检出限分别为 0.008 6、0.009 4 和 0.007 8 mg/L。测试了广东省韶关市农业科学研究所现场采取的土样和北京市农林科学院提供的土样,并与紫外可见分光光度计的测定结果对比分析,结果表明本方法相对标准偏差 RSD 分别为 0.80%、5.7%和

0.90%,加标回收率在92.0%~103%,单样品平均测试时间6 min。采用微流池多光程流动分析方法检测土壤中的有效态氮磷,本方法具有误差较小,检出限低,自动化程度高,试剂用量少等特点,对大批量样品的检测具有不可比拟的优势。

参考文献

- [1] 徐新良,陈建洪,张雄一.我国农田面源污染时空演变特征分析[J].中国农业大学学报,2021,26(12):157-165.
XU Xinliang, CHEN Jianhong, ZHANG Xiongyi. Analysis on the spatiotemporal evolution characteristics of agricultural non-point source pollution in China [J]. Journal of China Agricultural University, 2021, 26(12): 157-165.
- [2] 孙迪,杨仁杰,李梦婷,等.春秋季节对近红外光谱模型预测奶牛场粪水氮磷含量结果的影响[J].农业工程学报,2020,36(10):197-205.
SUN Di, YANG Renjie, LI Mengting, et al. Influences of spring and autumn on the nitrogen and phosphorus contents of the slurry predicted by near-infrared spectrum model on dairy farms[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(10):197-205.
- [3] 韩鹏程,史烨弘,李瑞华,等.激光诱导击穿光谱法在空气中定量测定土壤中的氮元素研究基于CN分子谱线[J].中国无机分析化学,2018,8(5):23-27.
HAN Pengcheng, SHI Yehong, LI Ruihua, et al. A research on quantitative determination of nitrogen in the soil by laser induced breakdown spectroscopy in the air-based on CN molecular spectral line [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 23-27.
- [4] 梅岸君,李佳,王长伟,等.基于二维相关的土壤养分元素激光诱导击穿光谱分析[J].农业工程,2021,11(3):50-54.
MEI Anjun, LI Jia, WANG Changwei, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil nutrient elements based on two-dimensional correlation method [J]. Agricultural Engineering, 2021, 11(3): 50-54.
- [5] LIN K N, 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.
- [6] ESTELA J M, CERDA V. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview [J]. Talanta, 2005, 66(2): 307-331.
- [7] 王华,王玉功,余志峰.全自动流动注射-分光光度法测定土壤中氨氮[J].中国无机分析化学,2022,12(1):102-106.
WANG Hua, WANG Yugong, YU Zhifeng. Determination of ammonia nitrogen in soil by automatic flow injection-spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 102-106.
- [8] 李亚丽,孔令娥,刘蜜,等.利用连续流动分析仪测定水溶肥料硝态氮的方法研究[J].中国无机分析化学,2022,12(1):121-126.
LI Yali, KONG Ling'e, LIU Mi, et al. Determination of nitrate concentration in water-soluble fertilizer by a continuous flow analyzer [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 121-126.
- [9] 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 Dehua, JIANG Bingyan. Simultaneous determination of phosphate, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in seawater by flow injection [J]. Environmental Protection and Technology, 2018, 24(3): 52-54.
- [10] 杨靖民,张忠庆,于晓斌,等.连续流动注射-紫外分光光度法快速测定土壤硝酸盐含量[J].吉林农业大学学报,2013,35(5):101-105.
YANG Jingmin, ZHANG Zhongqing, YU Xiaobin, et al. Rapid determination of soil nitrate content with continuous flow injection-ultraviolet spectrophotometry [J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2013, 35(5): 101-105.
- [11] 贺舒文,薛伟峰,梁健健.流动注射在线分析法检测海水中氨氮[J].化学分析计量,2019,28(6):94-97.
HE Shuwen, XUE Weifeng, LIANG Jianjian. Determination of NH₄-N in seawater by on-line flow injection method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(6): 94-97.
- [12] 孙丽丽,张智杰,桂素萍.连续流动分析仪测定水溶肥中氧化钾[J].中国无机分析化学,2018,8(2):63-65.
SUN Lili, ZHANG Zhijie, GUI Suping. Determination of potassium oxide in water soluble fertilizer by flow analytical system [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(2): 63-65.
- [13] 韩少强,杨璟爱,杨健安.连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒性的研究[J].中国无机分析化学,2020,10(3):23-27.
HAN Shaoqiang, YANG Jing'ai, YANG Jian'an. Determination of leaching toxicity of cyanide in solid waste by continuous flowing spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 23-27.