

土壤钾离子非接触电导检测装置设计与试验

张俊卿 高 钧 陈翔宇 王儒敬 张正勇 魏圆圆

(中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031)

摘要: 为确保土壤钾离子检测的时效性和准确性,设计了非接触电导检测装置。首先,设计与毛细管配套的非接触式电导检测池,以金属圆筒结合导电银胶构建激励电极、屏蔽电极和接收电极。其次,构建非接触式电导检测器,包括激励信号发生电路、前置放大电路及检波放大电路,搭建了一个板级的激励信号发生电路,该电路采用考毕兹振荡器电路匹配高频变压器的方案。前置放大电路采用跨阻放大拓扑,检波放大电路将前置放大电路输出的毫伏级交流电压信号,通过整流、调零、程控放大,得到一个固定范围的直流电压,用于上位机采集。通过电导率的变化波形可以分析出土壤溶液中的钾离子含量。最后,采用设计的非接触式电导检测装置对6种标准土样的钾离子含量进行初步检测分析。结果表明,6种土壤样品的钾离子含量测试结果与标准值的趋势一致,说明此套非接触式电导检测装置能够完成土壤样品的初步检测,并与标准值存在相关关系。

关键词: 土壤; 钾离子; 非接触电导检测; 毛细管电泳

中图分类号: S132; TH832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)S0-0360-05

Design and Experiment of Capacitively-coupled Contactless Conductivity Detection Device for Rapid Measurement of Soil Potassium Ion

ZHANG Junqing GAO Jun CHEN Xiangyu WANG Rujing ZHANG Zhengyong WEI Yuanyuan
(Institute of Intelligent Machine, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: At present study, a capacitively-coupled contactless conductivity detection (C4D) device integrated with capillary electrophoresis was expected to fulfill rapid detection of potassium ion concentration in soil. The device contained a C4D cell and a C4D detector. Firstly, a C4D cell matched with the 360 μm fused quartz capillary was designed. In the C4D cell, a receiving electrode, a shielding electrode and an exciting electrode were constructed by metal cylinder electrode with conductive silver paste. The lengths of the exciting electrode and the receiving electrode were both 10 mm, and the distance between the two electrodes was 2 mm. Secondly, the C4D detector included exciting signal generator circuit, pre-amplifier receiving circuit and detection amplifier circuit. After the potassium ion electrophoresis tests, the optimal excitation signal for soil solution analysis was determined as 136 kHz, 80 V sine wave. Finally, the C4D device was used in preliminary test of the potassium ion contained in six kinds of soil samples. The six national standard soil samples were digested by pure water, and then the solutions were filtered as test samples. The potassium ion test results of the six soil samples tended to correlate with the standard values. The results indicated that the C4D device had potential to complete preliminary tests of actual soil samples. The proposed capacitively-coupled contactless conductivity detection method modulated the soil samples for the first time. The optimized detection method can be used for rapid on-site soil nutrient detection in the future.

Key words: soil; potassium ion; capacitively-coupled contactless conductivity detection; capillary electrophoresis

0 引言

在农业生产中,实现良好的土壤养分管理是提

升养分利用效率、提高粮食产量、减少环境污染的有效途径^[1-2],快速及时获取大田土壤中氮、磷、钾养分含量是养分管理的前提^[3]。其中,钾离子流动性

收稿日期: 2018-07-01 修回日期: 2018-08-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0700501-2)

作者简介: 张俊卿(1989—),男,助理研究员,主要从事智能农业检测仪器研究,E-mail: jqzhang@iim.ac.cn

通信作者: 魏圆圆(1980—),女,副研究员,主要从事农业智能信息系统研究,E-mail: yywei@iim.ac.cn

较强,传统实验室采用的复杂前处理步骤及大型仪器检测方式无法及时为精准施肥作业提供养分依据^[4-5]。因此,开发土壤钾离子的快速现场检测方法具有重要意义。

目前,针对土壤钾离子的现场快速检测方法主要有两类,一类是以激光诱导击穿光谱为代表,通过建模算法间接测算出土壤中养分离子含量^[6-7]。孟德硕等^[8]采用激光诱导击穿光谱的特征波长,对土壤中钾元素的含量进行了建模分析,并比较了多种光谱预处理算法及建模算法。另一类是以离子选择电极为代表的电化学直接测定方法^[9-10]。张丽楠^[11]采用离子选择电极,对全国不同粮食种植区的256个土样的速效钾含量进行检测,并与实验室方法进行对比,证明了此方法检测钾含量的准确性。然而,为了追求检测速度,这些方法在检测前未从复杂的土壤样品中分离筛选出待测物。

毛细管电泳技术能快速分离复杂样品中的待测物质^[12],然而主流商业毛细管电泳仪的检测器以紫外检测器为主,因检测光程受毛细管内径影响,导致灵敏度较低^[13-14]。近年发展的电容耦合非接触式电导检测法具有灵敏度高、成本低、性能长期稳定等优点^[15-16],是有应用价值的检测方法。然而,目前还未有针对土壤养分检测的非接触式电导检测器。

本文设计可以与毛细管电泳联用的非接触式电导检测装置,使用电化学方法代替传统检测中使用的精密光学器件,降低对使用环境的要求,适用于土壤钾离子的快速现场检测。

1 非接触式电导检测装置设计

1.1 检测理论基础

非接触电导检测装置包括检测池和检测器两部分,可以同毛细管电泳联合使用。其中,非接触电导检测装置负责检测环节,毛细管电泳则用于离子分离。在迁移电压作用下,土壤中的无机离子因各自在毛细管通道中的迁移速率不同^[17],会沿着电势的方向依次到达非接触电导检测池。与检测池相连的非接触电导检测器采用电容耦合的方式获取电导信号,以反馈各种离子与缓冲液的电导差值来实现离子浓度的检测^[18-19]。非接触电导检测方法的优势是检测电极不与待测溶液接触,检测信号不受电泳迁移电压的影响,电极也不会吸附待测物质或者产生气泡^[20-21];同时,在直流高压的分离作用下,数分钟之内就可以检测到待测溶液中的离子信号,具有显著的快速性和灵敏度。因此,结合毛细管电泳分离的非接触电导检测方法特别适用于农田土壤养分的现场快速检测。

如图1所示,非接触电导检测器包括两部分:激励信号发生电路和信号接收电路。激励信号发生电路产生一个固定频率 f 和幅值 A 的交流电压信号 u ,加载到检测池的激励电极上,这时会产生一个流经检测池的具有相同频率 f 的交流电流 i ,该电流可以经过接收电极被信号接收电路检测。当溶液中的不同带电离子分别通过检测区域时,会引起检测回路中介质电导率的变化,该变化会引起接收电极上输出电流 i 的同步改变,通过对电流 i 的测量即可实现溶液离子的非接触式电导检测。对土壤溶液进行电泳操作时,其中不同荷质比的带电离子等会在迁移电压的作用下依次通过检测池,通过非接触电导检测器记录溶液中的电导率变化,就可以分析出土壤溶液中的各种离子态有效养分的浓度。

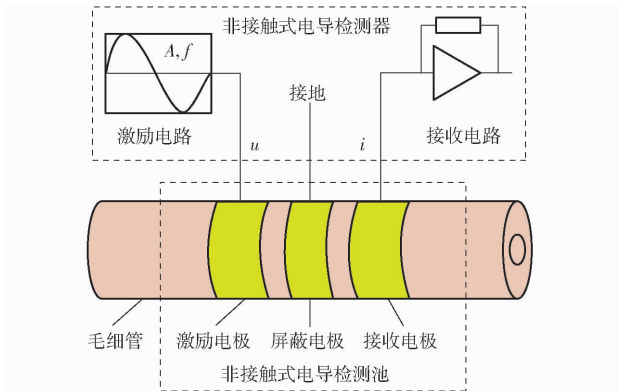


图1 非接触电导检测原理示意图
Fig.1 Principle diagram of capacitively-coupled contactless conductivity detection

1.2 非接触式电导检测池设计

非接触式电导检测池(图1)包括激励电极、接收电极、屏蔽电极以及三者之间的毛细管部分。激励电极连接激励信号发生电路,用于激励信号的输入。接收电极连接信号接收电路,用于电流信号输出。屏蔽电极接地,用于噪声屏蔽和极间电容的消除。本文选用标准的360 μm外径和50 μm内径的熔融石英毛细管作为电泳分离通道。

图2为非接触式电导检测池的等效电路,其中 C_a 为激励电极与接收电极之间的电容, C_w 为两个电极与毛细管通道内缓冲溶液之间的毛细管壁的电容。 R 为两个电极间的溶液电阻。由于在电导检测池的两个电极之间增加了屏蔽电极,使得 C_a 可以忽略不计。因此,非接触式电导检测池的阻抗 Z 为

$$Z = R + \frac{1}{j\pi f C_w} \tag{1}$$

由式(1)可知毛细管的材料和尺寸、激励电极与接收电极的长度和两者的距离都将直接影响检测池的阻抗 Z 。其中电容产生的容抗随频率 f 不断的变化,缓冲溶液的电阻 R 不随频率 f 变化而改变。

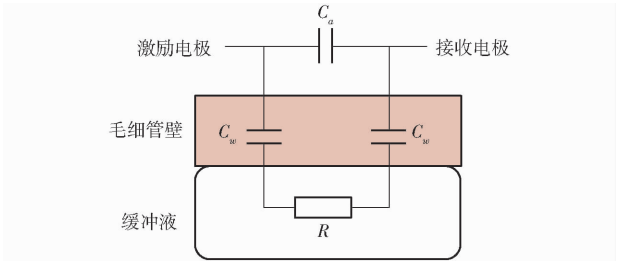


图2 非接触式电导检测池等效电路图

Fig.2 Equivalent circuit diagram of capacitively-coupled contactless conductivity detection

在低频率时,检测回路的阻抗 Z 将受到毛细管壁容抗的严重影响,只有当频率 f 大于一定的值时,检测回路阻抗才会主要取决于待测溶液的电阻 R 。在设计检测池时,将激励电极与接收电极均采用长度为 10 mm 的圆环筒电极,两个电极间距设置为 2 mm。为了确保电极与毛细管外壁紧密贴合,连接处填充导电银胶。在上述两个电极的中间位置设置 0.5 mm 的屏蔽电极。

1.3 激励信号发生电路设计

激励信号发生电路用于产生一个固定频率、幅度的激励信号。由于采用了标准的熔融石英毛细管和固定长度的电极与间距,激励信号的各项性能指标(强度、失真度、噪声等)将直接作用于输出结果,影响检测性能。早期的实验过程中,采用商用信号源(泰克 AFG2021 型任意信号发生器)产生激励信号,信号带宽可以达到 20 MHz,信号的幅值范围为 10 mV ~ 10 V。经过初步实验发现,电路产生交流激励信号的幅值和失真度将直接影响检测的灵敏度。三角波和矩形波在提高信号输出强度的同时会带来较大的背景噪声,相同幅值和频率的正弦波可以在输出端得到最佳的信噪比。以此为基础,搭建了一个板级的激励信号发生电路,该电路采用考毕兹振荡器电路匹配高频变压器的方案,可以产生最大幅值 160 V,最高频率 200 kHz 的正弦波信号。虽然高频变压器的引入,成倍的增加了激励信号发生电路的内阻,降低了其带负载的能力,但是由于检测回路的阻抗极高,对输出信号强度的影响并不明显。通过对设计的激励电路进行反复的调试优化,可以得到用于土壤钾离子检测的最优激励信号。

1.4 信号接收电路设计

非接触式电导检测池中的接收电极输出的信号直接反映检测回路中电导率变化的情况。但是由于该输出信号是一个非常微弱的交流电流信号(通常为纳安级电流)同时具有较高的频率,上位机无法直接采集分析。因此,需要设计信号接收电路,对接收电极输出的弱信号进行 IV 转化、检波、放大等一

系列操作。该电路主要包括前置放大电路和检波放大电路两部分。

1.4.1 前置放大电路

前置放大电路的输入端直接连接检测电极,用于将电流信号转换成电压信号,同时将电压的幅度放大到毫伏级,这是整个弱信号检测的核心。元器件的选型和电路的搭建必须综合考虑各种噪声因素。使用精密运算放大器搭建跨阻放大电路来实现前置放大,其噪声模型如图 3 所示。

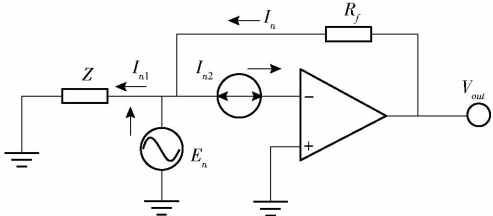


图3 运算放大器内部噪声信号模型

Fig.3 Operational amplifier internal noise signal model

其中运算放大器的电流噪声为 I_{n2} ,电压噪声为 E_n , E_n 产生的电流为 I_{n1} ,电流总噪声为 I_n ,反馈电阻为 R_f ,输出信号为 V_{out} 。 V_{out} 为总的噪声输出,计算式为

$$V_{out} = I_n R_f = \sqrt{I_{n1}^2 + I_{n2}^2} R_f \tag{2}$$

其中

$$I_{n1} = E_n / Z$$

为了得到较小的输出噪声和较平稳的频率响应,综合考虑选择反馈电阻 R_f 为 1 MΩ,运算放大器选择具有 FET 输入、230 M 增益带宽的 OPA656,它具有较低的电流噪声和电压噪声,可以保证系统的检测精度。

为了保护前置放大电路不受外界电磁环境的干扰,需要尽可能地缩短前置放大电路同检测电极间的距离,同时将该电路和后续的处理电路隔离开,避免噪声的串入。还需要使用金属外壳屏蔽干扰,输入和输出均采用 50 Ω 的同轴屏蔽电缆连接。

1.4.2 检波放大电路

检波放大电路是将前置放大电路输出的毫伏级交流电压信号,通过整流、滤波、调零、程控放大,得到一个固定范围的直流电压,用于上位机采集。

检波放大电路如图 4 所示,其中 R_1 、 R_2 、 D_1 、 D_2 以及运算放大器 OP07 构成半波精密整流电路,可以从前置放大器输出的交流正弦电压 U_{in} 中提取负半周期的信号 u_0 ,实现整流。 R_3 与 C_1 构成 RC 滤波电路,其截止频率为 $1/2\pi R_3 C_1$,用于提取 u_0 中的直流分量 u_1 。AD620 为仪表放大器,具有高输入阻抗和低失调电压,用于直流信号的放大。REF5025 是电压基准芯片,可以产生一个幅值为 2.5 V,噪声信号只有 7.5 μV 的基准电压。该基准信号通过可

调电阻 R_4 分压后得到偏置电压 u_2 到 AD620 的反向输入端,用于电路的调零。通过调节 u_2 的值可以抵消正向输入电压 u_1 中的背景信号。该背景信号产生于电泳过程中所使用的缓冲溶液,其本身所具有的背景电导率会影响整个系统的测量精度。电阻 R_5 可以调节 AD620 的增益 $G, G = 49.4/R_5 + 1$, 通过调节放大倍数可以获得一个最佳的信噪比输出 U_{out} 。此时计算机就可以通过标准的 AD 采样接口连续读取该直流电压 U_{out} 到上位机程序,进而得到电导率的变化波形,根据该波形就可以对比分析出土壤溶液中的钾离子含量。

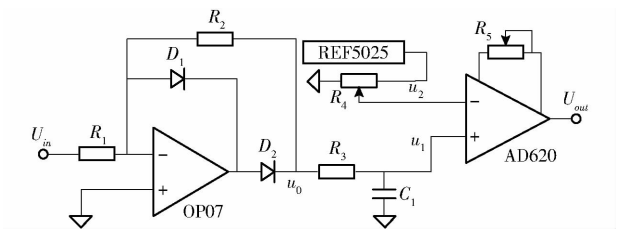


图 4 检波放大电路图
Fig. 4 Detecting amplifier circuit diagram

2 试验与分析

2.1 非接触式电导检测装置搭建

如图 5 所示,以激励信号发生电路和信号接收电路作为核心,配合电源、显示屏、上位机通信模块、机械外壳等外围器件,搭建了完整的非接触式电导检测器。检测器通过 $50\ \Omega$ 的同轴屏蔽电缆连接固定在毛细管上的非接触式电导检测池的激励电极和接收电极。毛细管两端分别插入内置铂金电极的 10 mL 玻璃瓶中。铂金电极用于连接高压电源,靠近非接触式电导检测池端的电极连接电源负极,另一端电极连接电源正极。根据试验需要选择输出电压 $0\sim30\text{ kV}$ 可调、输出电流最大 5 mA 的直流电源。

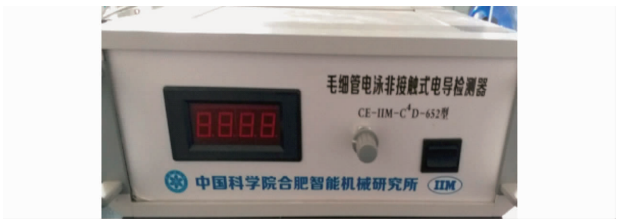


图 5 非接触式电导检测器
Fig. 5 Capacitively-coupled contactless conductivity detection device

2.2 化学试剂与配方

缓冲液: 分别称取三羟甲基氨基甲烷 (Tris (hydroxymethyl) aminomethane, Tris) 3.0 g , 乙二胺四乙酸 (Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) 0.20 g 于洁净的烧杯中, 加入超纯水, 充分溶解, 再加入 0.35 mL 的冰乙酸 (0.2 mol/L), 转移至 50 mL 容量

瓶,用超纯水定容。称取聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinyl pyrrolidone, PVP) 0.50 g 于 50 mL 洁净的烧杯中, 转移到 100 mL 容量瓶中, 再加入 2 mL Tris-EDTA 溶液, 用超纯水定容。试验前取配制完成的缓冲液加至缓冲液瓶, 浸没毛细管和铂金电极。

标准样品: 钾离子标样以分析纯的磷酸二氢钾配置, 激励电源试验中均采用 0.8 mg/L 钾离子质量浓度的溶液, 取 $400\ \mu\text{L}$ 加入 3 mL 缓冲液中。土壤样品取自中国科学院南京土壤研究所提供的标准土样, 包括黄河黄潮土、四川紫色土、江西红壤、新疆灰钙土、陕西黄绵土、安徽潮土。

2.3 测试技术流程

清洗缓冲液瓶: 放入超声清洗机用超纯水超声清洗 2 min , 再用缓冲液清洗润洗缓冲液瓶 3 次。

活化冲洗毛细管: 毛细管柱通道依次用 0.1 mol/L NaOH 、超纯水和缓冲液各冲洗 5 min 。每两次试验间用电泳运行液冲洗管子 3 min 。冲洗完毕后, 需确认毛细管的两端已完全浸没在缓冲液瓶中的缓冲液之中。

基线测试: 启动高压电源, 将“输出电压”设定为 $+15\text{ kV}$, 观察上位机显示出的基线谱图, 待基线稳定后, 停止高压。

进样: 取下缓冲液瓶, 换上已盛有样品溶液的进样瓶。启动高压电源, 将“输出电压”设定为 $+20\text{ kV}$, 进样时间为 10 s , 进样结束后, 取下进样瓶, 换回缓冲液瓶。

样品测试: 启动高压电源, 将“输出电压”设定为 $+15\text{ kV}$, 观察上位机显示出的样品谱图, 待几分钟电泳峰出现后, 停止高压。

2.4 激励信号发生电路调节优化

将钾离子作为试验对象, 在 15 kV 直流电压的作用下, 检测端会在 154 s 左右检测到钾离子峰。可以通过调节激励信号发生电路以获取最优的信号输出。试验结果如图 6 所示, 随着激励信号频率的增加, 输出信号的幅值会逐渐增强, 但是当频率大于 120 kHz 时, 变化会趋于稳定, 出现信号平台的现象。随着激励频率的提高, 检测电极输出弱电流的频率也会相应改变, 这会成倍地增加接收电路选型和设计的复杂度。当频率保持不变, 增加激励信号的幅度时, 输出信号强度也会线性的提高, 但是幅度的增加会带来正弦信号失真度的增加, 当幅值超过 100 V 时, 激励信号会有明显的失真, 同时在输出端会产生大量的谐波噪声。根据现有的检测装置, 通过试验得到了一个用于土壤溶液分析的最优激励信号, 即 80 V 、 136 kHz 的正弦波。

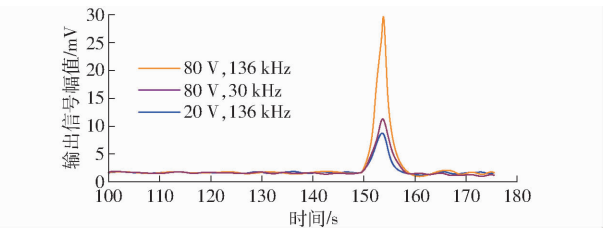


图6 钾离子试验结果

Fig.6 Test results of K⁺

2.5 土壤样品初步检测试验

采用非接触式电导检测装置对6种标准土样的钾离子含量进行初步检测分析。6种土样采用纯水振荡浸提,再经过滤膜过滤后的溶液作为待测样品,分别经过毛细管电泳分离和非接触式电导检测。试验结果如图7所示,6种土壤样品的钾离子含量测试值与标准值的趋势一致。表明研制的非接触式电

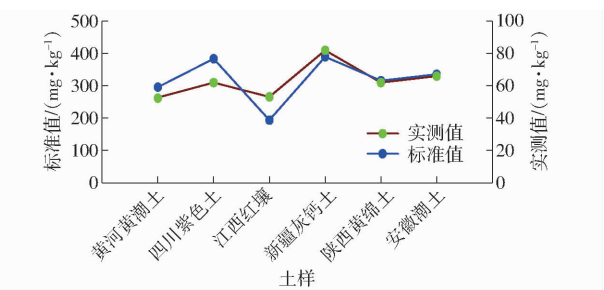


图7 标准土壤样品中钾离子含量测试结果

Fig.7 Detection results of K⁺ in standard soil samples

导检测装置能完成实际土壤样品的初步检测,并与标准值存在相关关系。

3 结论

(1)使用钾离子标样对非接触电导检测装置进行优化,通过调整激励信号发生电路参数,可以实现钾离子信号峰的尖锐突出。通过试验得到当前所使用的设备用于土壤溶液钾离子分析的最优激励信号为80 V、136 kHz的正弦波。

(2)设计了非接触式电导检测池和检测器,与毛细管电泳联用时可以有效地检测溶液中的离子浓度。对6种标准土壤样品的水浸提液进行初步检测得出,试验结果与标准值对比趋势一致,说明非接触式电导检测可以有效用于土壤钾离子检测。

(3)用于土壤钾离子速测的非接触电导检测装置不包含光学检测中的精密光学部件,也不存在普通电化学检测过程中的电极腐蚀、中毒等问题,整个装置对使用环境的要求很低,同时由于结构简单、体积小,适合户外携带。在使用的过程中,不需要传统化学方法中复杂的前处理过程,可直接对土壤样品的水浸提液检测。由于采用直流高压进行离子迁移,数分钟之内就可以检测到待测溶液中的钾离子信号,具有极高的快速性和灵敏度。

参 考 文 献

1 沈仁芳,王超,孙波.“藏粮于地、藏粮于技”战略实施中的土壤科学与技术问题[J]. 中国科学院院刊, 2018(2): 135 – 144.

2 张甘霖,吴华勇. 从问题到解决方案:土壤与可持续发展目标的实现 [J]. 中国科学院院刊, 2018(2): 124 – 134.

3 SMOLKA M, PUCHBERGER-ENENGL D, BIPOUN M, et al. A mobile lab-on-a-chip device for on-site soil nutrient analysis[J]. Precision Agriculture, 2017, 18(2): 152 – 168.

4 GROSSMANN G, GUO W J, EHRHARDT D W, et al. The RootChip: an integrated microfluidic chip for plant science[J]. The Plant Cell, 2011, 23(12): 4234 – 4240.

5 王明红,马来,郑小江,等. 植物微流芯片——一种实时定量监测生长发育的高通量整合分析平台[J]. 植物学报, 2015, 50(5): 637 – 643.

WANG Minghong, MA Lai, ZHENG Xiaojiang, et al. Plant microfluidic chip, an integrated high-throughput platform for real-time analysis of plant growth and development[J]. Bulletin of Botany, 2015, 50(5): 637 – 643. (in Chinese)

6 余克强. 基于激光诱导击穿光谱技术的土壤理化信息检测方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.

7 纪文君. 基于野外 vis – NIR 高光谱的土壤属性预测及田间水分影响去除研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

8 孟德硕,赵南京,刘文清,等. 土壤钾元素的激光诱导击穿光谱定量检测分析[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 268 – 273.

9 盛良全,倪军,吴守国. 离子选择电极流动注射分析同时测定钾和氯[J]. 分析化学, 2001(7): 862.

SHENG Liangquan, NI Jun, WU Shouguo. Ion-selective electrode-flow injection analysis for simultaneous determination of potassium and chlorine[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001(7): 862. (in Chinese)

10 SHAW R, WILLIAMS A P, MILLER A, et al. Assessing the potential for ion selective electrodes and dual wavelength UV spectroscopy as a rapid on-farm measurement of soil nitrate concentration[J]. Agriculture, 2013, 3(3): 327 – 341.

11 张丽楠. 基于离子选择电极的土壤主要速效养分快速检测技术研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.

12 FAN L Y, CHEN H L, CHEN X G, et al. Separation and determination of sulfonamides in pharmaceutical preparations by a microfluidic capillary electrophoresis system with a continuous sample introduction interface[J]. Journal of Separation Science, 2015, 26(15 – 16): 1376 – 1382.

13 KOENKA I J, SAIZ J, REMPEL P, et al. Microfluidic breadboard approach to capillary electrophoresis [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(7): 3761 – 3767.

REN Yu, GU Chengcheng. Hand gesture recognition based on HOG characters and SVM[J]. Bulletin of Science and Technology, 2011, 27(2):211 – 214. (in Chinese)

13 孙锐, 陈军, 高隽. 基于显著性检测与 HOG – NMF 特征的快速行人检测方法[J]. 电子与信息学报, 2013, 35(8):1921 – 1926.

SUN Rui, CHEN Jun, GAO Jun. Fast pedestrian detection based on saliency detection and HOG – NMF features[J]. Journal of Electronics & Information Technology, 2013, 35(8):1921 – 1926. (in Chinese)

14 DALAL N, TRIGGS B. Histograms of oriented gradients for human detection[C] // IEEE Computer Society Conference on Computer Vision & Pattern Recognition. IEEE Computer Society, 2005:886 – 893.

15 项磊, 徐军. 基于 HOG 特征和滑动窗口的乳腺病理图像细胞检测[J]. 山东大学学报(工学版), 2015, 45(1):37 – 44.

XIANG Lei, XU Jun. Nuclei detection of breast histopathology based on HOG feature and sliding window [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2015, 45(1):37 – 44. (in Chinese)

16 吴鑫, 王桂英, 丛杨. 基于颜色和深度信息融合的目标识别方法[J]. 农业工程学报, 2013, 29(增刊):96 – 100.

WU Xin, WANG Guiying, CONG Yang. Object recognition method by combining color and depth information[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(Supp.): 96 – 100. (in Chinese)

17 童莹. 基于空间多尺度 HOG 特征的人脸表情识别方法[J]. 计算机工程与设计, 2014(11):3918 – 3922, 3979.

TONG Ying. Facial expression recognition algorithm based on spatial multi-scaled HOG feature[J]. Computer Engineering and Design, 2014(11):3918 – 3922, 3979. (in Chinese)

18 MAJI S, BERG A C, MALIK J. Classification using intersection kernel support vector machines is efficient[C] // Computer Vision and Pattern Recognition, 2008. CVPR 2008. IEEE Conference on. IEEE, 2008:1 – 8.

19 王旭凤. 基于可加性核的快速支持向量机分类算法的研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2017.

WANG Xufeng. Fast support vector machines classification algorithm with additive kernel[D]. Xi'an: Xidian University, 2017. (in Chinese)

20 魏丽冉, 岳峻, 李振波, 等. 基于核函数支持向量机的植物叶部病害多分类检测方法[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(增刊):166 – 171. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=2017s027&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.S0.027.

WEI Liran, YUE Jun, LI Zhenbo, et al. Multi-classification detection method of plant leaf disease based on kernel function SVM [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(Supp.): 166 – 171. (in Chinese)

(上接第 364 页)

14 LI L, FAN Y, LI Q, et al. Simultaneous single-cell analysis of Na(+), K(+), Ca(2 +), and Mg(2 +) in neuron-like pc-12 cells in a microfluidic system[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(8): 4559 – 4565.

15 KUBAN P, HAUSER P C. Contactless conductivity detection for analytical techniques developments from 2014 to 2016[J]. Electrophoresis, 2017, 38(1): 95 – 114.

16 KOCZKA P I, BODOKI E, GASPAR A. Application of capacitively coupled contactless conductivity as an external detector for zone electrophoresis in poly (dimethylsiloxane) chips[J]. Electrophoresis, 2016, 37(3): 398 – 405.

17 HASEBE T, HIROSHIMA C, AZUMA R, et al. Determination of major inorganic ions in solution of the nutrient film technique hydroponic system by CZE with capacitively coupled contactless conductivity detection[J]. Bunseki Kagaku, 2016, 65(5): 283 – 288.

18 BRITO-NETO J G A, DA SILVA J A F, BLANES L, et al. Understanding capacitively coupled contactless conductivity detection in capillary and microchip electrophoresis. Part 2. Peak shape, stray capacitance, noise, and actual electronics [J]. Electroanalysis, 2005, 17(13): 1207 – 1214.

19 BRITO-NETO J G A, DA SILVA J A F, BLANES L, et al. Understanding capacitively coupled contactless conductivity detection in capillary and microchip electrophoresis. Part 1. Fundamentals[J]. Electroanalysis, 2005, 17(13): 1198 – 1206.

20 FRANCISCO K J M, DO LAGO C L. A capillary electrophoresis system with dual capacitively coupled contactless conductivity detection and electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Electrophoresis, 2016, 37(12): 1718 – 1724.

21 DO Q L, BUI T T, TRAN T T H, et al. Differential capacitively coupled contactless conductivity detection ((dcd) – d – 4) sensor for detection of object in microfluidic channel[J]. IEEE Sensors, 2015: 1546 – 1549.