

电极法测定土壤硝态氮精度的提高方法

杜尚丰 曹淑姝 潘奇 朱颖 冯磊

(中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083)

摘要: 离子选择性电极为土壤硝态氮含量分析提供了一种快速、低成本的技术方案。以提高基于电极法的土壤硝态氮检测精度为目的,探讨了电极信号特点与环境因素对检测精度的影响;从硬件电路和软件测量模型两方面研究减少误差、提高精度的方法;进行了有、无阻抗变换-滤波模块电极电势信号采集的对比实验,并通过软件编程将不同测量模型(线性回归模型与温度校正模型)嵌入到检测仪表,进行了温度变化时土壤硝态氮检测的对比实验。结果表明,设计的硬件抗干扰电路可以使测量仪表准确采集混杂在高频噪声中的离子选择性电极电势信号(误差和波动均小于1 mV),具有良好的准确度和抗干扰能力;当温度变化时,嵌入温度校正模型时仪表测量的相对误差不大于8.20%,与离子色谱法(参考值)进行相关性分析的相关系数 R 达到0.998 6,可有效减小由温度变化引起的电极测量误差,提高检测精度。

关键词: 土壤硝态氮; 离子选择性电极; 检测精度

中图分类号: S126; S131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)01-0118-08

Improvement of Detection Accuracy of Soil Nitrate-nitrogen Based on Ion Selective Electrode

Du Shangfeng Cao Shushu Pan Qi Zhu Ying Feng Lei

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

Abstract: Ion selective electrode (ISE) is a quick and low-cost method of soil nitrate-nitrogen detection. Aiming at improving the accuracy of ISE based soil nitrate-nitrogen detection, influences of ISE signal characteristics (small signal of millivolt level and high internal resistance) and environmental factors (noise and temperature influence) on detection precision were discussed at first. Second, how to improve the accuracy was researched. For anti-interference and collection of accurate ISE potential, signal conditioning module including impedance transformation, filtering and amplification was added to detection circuit. Besides, measurement model was amended by software temperature correction for decreasing the influence of temperature. And then, two groups of contrast experiments were designed and conducted. One was the collection of ISE potential signals measured by detection circuit with impedance transformation and filtering module and by detection circuit without this module. The other one was the detection of soil nitrate-nitrogen content measured by linear regression model and temperature correction model. The results show that in the condition of high frequency noise, measuring error of detection circuit with impedance transformation and filtering module comparing with ion meter is less than 1mV. It has high accuracy and anti-interference ability. And when the environment temperature changes, relative error of soil nitrate-nitrogen content between temperature correction model and ion chromatography method is less than 8.20% and correlation coefficient R attains to 0.998 6. The result of reducing error and improving accuracy is effective.

Key words: soil nitrate-nitrogen; ion selective electrode; accuracy detection

收稿日期: 2015-07-31 修回日期: 2015-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(61134011)

作者简介: 杜尚丰(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事检测与控制、嵌入式系统在农业领域应用研究,E-mail: 13520760485@126.com

引言

硝酸盐是植物必需的矿质养分,增施氮肥是农业增产的重要措施之一^[1],但过量施用氮肥会造成农产品品质变差、土壤污染、生态破坏等负面影响^[2]。离子选择性电极(ISE)是一种能对溶液中目标离子产生特异性电位响应的电化学传感器^[3],为土壤硝态氮含量分析提供了一种快速、低成本的技术方案^[4]。

为避免人工操作不当引起样品交叉污染、影响检测精度,Lima 等^[5]用电极结合流动注射分析系统检测了蔬菜中硝酸盐的含量,回收率为 94% ~ 104%;张淼等^[6]研发了一种快速检测土壤硝态氮含量的流体控制系统,单样品检测时间为 90s,在 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ mol/L 范围内电极线性度较好,可基本满足土壤硝态氮低成本速测的要求。实际上,检测现场会掺杂很多背景噪声,电极本身的性能也易影响检测的精度。尽管电极法硝态氮速测系统的相关报道很多^[5-8],但研究除噪、抗干扰、提高检测精度的很少。当需要用土壤分析结果直接指导施肥或田间管理时,检测结果的精度制约了测土配方施肥的大规模应用。

本文针对电极法测定土壤硝态氮提高精度的方法展开系统研究,讨论电极特点、环境因素对检测精度的影响,从硬件电路和软件测量模型两方面研究精度提高方法。检测精度的提高对基层大范围实现土壤硝态氮速测,并切实指导农民科学、经济、合理施肥有着重要意义。

1 检测精度的影响因素

1.1 电极特点

1.1.1 毫伏级小信号

模数转换的输入电压一般为伏特级,以 12 位串行模数转换器 MAX187 为例,可接受 0 ~ 5 V 的模拟输入,内部参考电压 4.096 V,转换精度为 1 mV;C8051F020 的模数转换器 ADC0 最大输入电压为 2.43 V,分辨率 12 位,转换精度约为 0.6 mV。而本研究使用的 403FH 型硝酸根离子选择性电极(江苏江分电分析仪器有限公司)响应电势在 70 ~ 400 mV 之间。这种毫伏级小信号如果直接进行模数转换,将产生误差。

1.1.2 高内阻

离子选择性电极、参比电极、溶液组成的二电极体系可等效为直流恒压源 E_{DC} 串联电极内阻 r 的形式,如图 1 所示。仪表输入阻抗 R 与电极在溶液中组成的二电极体系形成一个分压器^[9]。

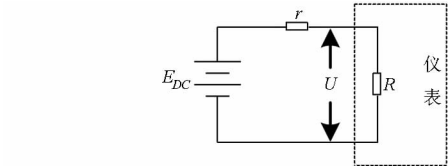


图 1 仪表测量离子选择性电极电势等效图
Fig.1 Equivalent circuit of measurement of ion selective electrode potential with instrument

仪表实际采集得到的电压是回路电流 I 在 R 上的压降 U ,有

$$\begin{cases} I = \frac{E_{DC}}{R + r} \\ U = IR = \frac{E_{DC}R}{R + r} \end{cases} \quad (1)$$

由式(1)可知,只有当 $R \gg r$ 时,仪表采集得到的电压 $U \approx E_{DC}$ 。否则,将产生测量误差 N ,误差 N 取决于 R 和 r 之比,即

$$N = \frac{E_{DC} - U}{E} = \frac{1}{1 + \frac{R}{r}} \quad (2)$$

1.2 噪声与干扰

对于离子选择性电极检测电路,其噪声和干扰来源是:电极本身的高内阻使其易受空间电磁干扰产生感应电势;电路内部固有的噪声,如热噪声等;源于供电电源的耦合信号噪声^[10]。本研究中电源使用 DC - DC 电源模块经过电压隔离变换得到,其特征是频率高、频带宽。

另外,还有一种干扰是农田现场周边市电供电会引入 50 Hz 工频干扰,离子选择性电极信号因其高内阻特性,极易受外界干扰,市电工频干扰甚至大于电极有用信号十几倍^[11]。

1.3 环境温度

使用离子选择性电极检测被测溶液时,温度是影响电极性能的重要因素之一。温度对电极的影响主要包括对敏感膜和离子活度的影响。温度变化会造成离子活度的变化、电极电势的漂移及电极斜率的变化,从而引起测量误差,降低测量精度。早期离子选择性电极的测量是保持被测溶液恒温或在恒温环境下进行的,从而克服温度对测量精度的影响,但该方法增加了测试设备或测试环境的复杂性^[12],不适用于现场速测,制约了基层的应用推广。

2 精度提高方法

2.1 硬件抗干扰措施

针对离子选择性电极毫伏级小信号、高内阻的特性,设计了信号调理电路,对电极信号进行阻抗变换、滤波、放大,实行硬件上的抗干扰措施。

阻抗变换-滤波模块采用“双高阻”变换方式^[11],如图 2 所示,ISE- 连接到电极的负输入端,ISE+ 连接到电极的正输入端。该电路除了具有高输入阻抗、低输出阻抗的特性,可达到阻抗变换的目的之外,还具有滤波功能。

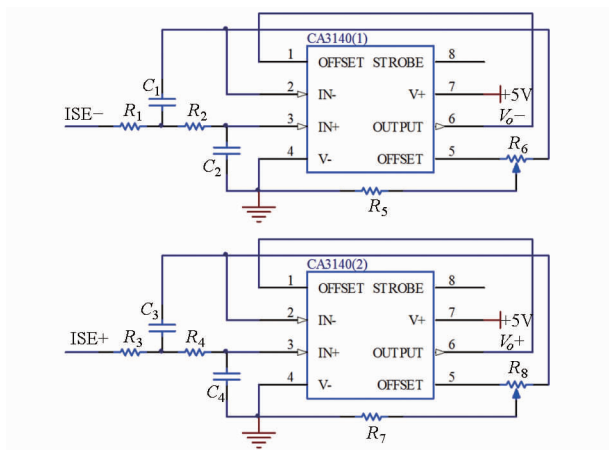


图 2 阻抗变换模块电路图

Fig. 2 Schematic of impedance transformation module

根据电路知识,阻抗变换模块等效电路模型如图 3 所示。

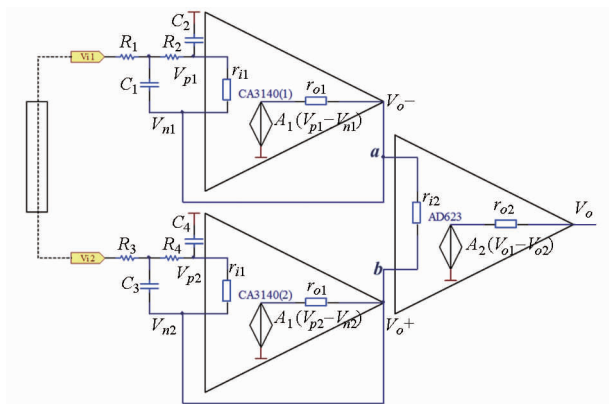


图 3 阻抗变换模块等效模型

Fig. 3 Equivalent of impedance transformation module

C_1 、 C_2 对于离子选择性电极输出信号的频率可以视为开路。由于 $r_{o1} \leq r_{i1}$ 、 $R_1 + R_2 \leq r_{i1}$ 、 $r_{o1} \leq r_{i2}$, 所以阻抗变换模块的近似输入阻抗为

$$R_i \approx 2(A_1 + 1)r_{i1} \quad (3)$$

对于 CA3140 在 5 V 单电源供电条件下, $r_{i1} = 1 \text{ T}\Omega = 10^{12} \Omega$, $A_1 = 100 \text{ kV/V} = 10^5$, 所以阻抗变换模块的输入阻抗约为 $2 \times 10^{17} \Omega$ 。本研究所用的 403FH 型硝酸根离子选择性电极的内阻为 $(380 \pm 100) \text{ k}\Omega < 0.5 \text{ M}\Omega$ ^[10], 而市面上的电极内阻也都处于从千欧级至百兆级范围内^[13]。根据式(2)可以计算出, 此时仪表采集电势与电极的响应电势之间的误差 N 不超过 0.000 001%。由于使用电极检测硝酸根离子时的电势通常在 70 ~ 400 mV 之间, 因此测量误差不超过 $0.01 \mu\text{V}$ 。

电极信号是低频信号, 为了消减高频噪声及工频干扰, 选用二阶低通 Sallen-Key 有源滤波器连接在离子选择性电极的 2 个输入端之间, 如图 3 所示。 R_1 、 R_2 、 C_1 、 C_2 构成了 2 节 RC 滤波电路, 与 CA3140 连接成的电压跟随电路共同组成了单位增益的 Sallen-Key 滤波器。二阶低通 Sallen-Key 滤波器的传递函数为

$$H(s) = \frac{1}{s^2 C_1 C_2 R_1 R_2 + s C_2 (R_1 + R_2) + 1} \quad (4)$$

采用 $f_c = 5 \text{ Hz}$ 的截止频率, 通过查表确定 $C_1 = 1 \mu\text{F}$, $C_2 = 0.33 \mu\text{F}$, $R_1 = 1.422 \text{ k}\Omega$, $R_2 = 5.399 \text{ k}\Omega$ 。则实际截止频率的计算式为

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{R_1 R_2 C_1 C_2}} = 5.023 \text{ Hz} \quad (5)$$

波特图如图 4 所示。可以看出, 该滤波器通带平坦, 过渡带滚降速度快, 50 Hz 工频干扰可以大约 -40 dB 的衰减被滤除。

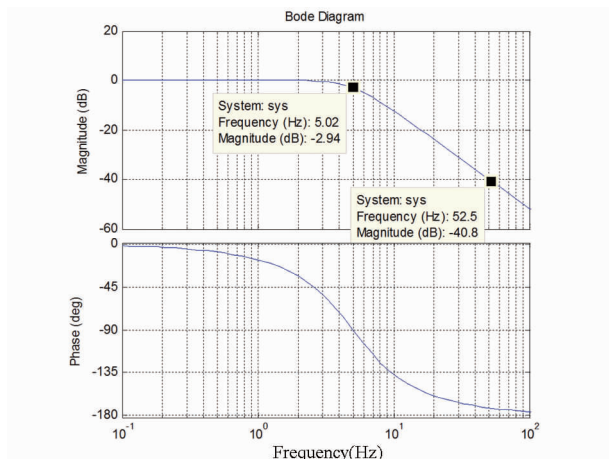


图 4 二阶低通 Sallen-Key 有源滤波器波特图

Fig. 4 Bode diagram of second-order low-pass Sallen-Key active filter

用 Multisim 对阻抗变换滤波模块进行仿真。第 1 次设置信号发生器的输出波形为正弦波, 偏移为 200 mV, 幅值为 100 mV, 频率为 1 Hz, 模拟离子选择性电极的电势信号; 第 2 次设置信号发生器的输出波形为正弦波, 偏移为 200 mV, 幅值为 10 mV, 频率为 50 Hz, 模拟工频噪声信号。使用示波器观察阻抗变换模块的输入电压与输出电压的关系, 如图 5、6 所示。其中蓝色的线代表 Channel A (输入), 绿色的线代表 Channel B (输出)。

由图 5 可看出, 当输入电压为 1 Hz 时, 阻抗变换模块的输出电压幅值与输入电压幅值相等, 仅有一点延迟。

由图 6 可看出, 当输入信号为 50 Hz 时, 稳定后输出信号几乎无交流量, 且数值为输入信号的直流电压, 波动小于 $\pm 0.1 \text{ mV}$, 可见该滤波器对工频噪

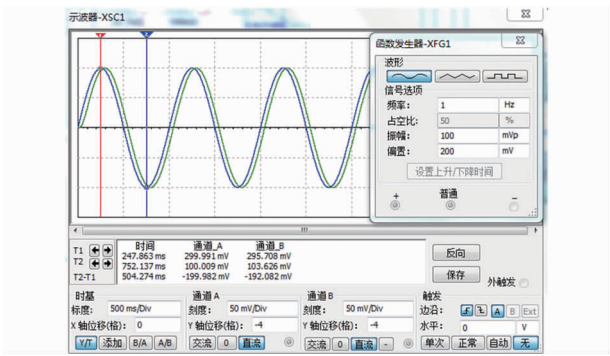


图 5 输入信号为 1 Hz 时信号调理模块仿真图
Fig.5 Simulation diagram of signal conditioning module when input signal's frequency is 1 Hz

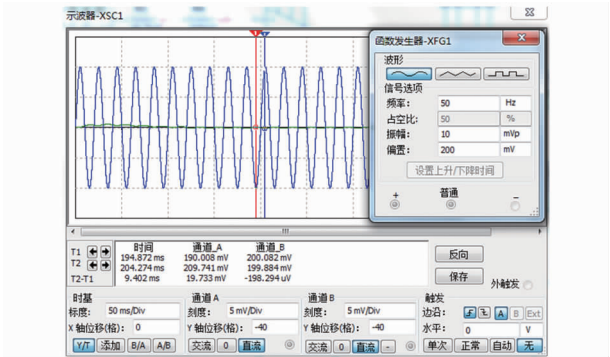


图 6 输入信号为 50 Hz 时信号调理模块仿真图
Fig.6 Simulation diagram of signal conditioning module when input signal's frequency is 50 Hz

声有较好的滤除效果。

另外,为了减小测量误差,需将经过阻抗变换、滤波后的信号放大后再进行模数转换。使用仪表放大器 AD623 作为放大元件,为了有效抑制共模干扰,放大电路采用差分放大方式。

2.2 测量模型的改善

2.2.1 基础模型(线性回归模型)

根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)推荐定义,离子选择性电极是一种响应电势与溶液中特定离子活度的对数呈线性关系的电化学传感器^[14]。其电势与特定离子活度的对数呈线性关系,符合能斯特(Nernst)方程^[15]

$$E = E_0 \pm \frac{2.303R_0T}{zF} \lg \alpha \tag{6}$$

式中 E ——膜电势, mV
 E_0 ——电极标准电势, mV
 R_0 ——气体常数,取 8.314 J/(K·mol)
 T ——绝对温度, K
 F ——法拉第常数,取 96 487 C/mol
 z ——离子电荷数
 α ——离子活度,可用浓度替代
若为阳离子“ $\pm$ ”取正号,若为阴离子“ $\pm$ ”取负号^[16]。

使用中,令 $K = E_0$, $S = \pm \frac{2.303R_0T}{zF}$, 则式(6)可以简化为

$$E = K + S \lg C \tag{7}$$

式中 K ——电极截距, mV
 S ——电极斜率, mV/decade, decade 为 10 倍摩尔浓度电化学标准单位
 C ——离子浓度, mol/L

用最小二乘法来估计 K 和 S , 即可得到电极电势与硝酸根离子浓度对数之间的一元线性回归模型。设 $\hat{K}$ 和 $\hat{S}$ 分别是参数 K 和 S 的最小二乘估计。则对 n 组数据有

$$\begin{cases} \hat{S} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(E_i - \bar{E})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ \hat{K} = \bar{E} - \hat{S}\bar{x} \end{cases} \tag{8}$$

式中 E_i ——电极电势, mV
 $\bar{E}$ ——电极电势平均值, mV
 x_i ——硝酸根离子浓度的对数
 $\bar{x}$ ——硝酸根离子浓度的对数平均值

在土壤硝态氮含量的实际测量中,依次用浓度为 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} mol/L 的标准硝酸钠溶液对硝酸根离子选择性电极进行标定。软件设计实现在主程序中通过按键选择标定、测量与清洗功能;四点标定子程序采集标准溶液响应电势并建立一元线性回归计量模型,流程图如图 7 所示,首先进行电势采集,判断当前标定点是否为第 4 个标定点,若是,则将标志位赋值为 1,等待确定键按下后计算线性回归模型并显示,否则标志位加 1,返回主程序,标定键再次被按下时进入标定子程序采集下一个标定点的响应电势;用电极测量未知浓度的土壤浸提液时,选择仪表的测量功能,测量子程序将采集到的响应电势代入模型,根据水土比计算硝态氮质量比。

2.2.2 改善模型(温度校正模型)

针对线性回归模型中截距 K 和斜率 S 会受到测量环境温度影响的问题,本研究通过软件温度补偿的方式改善计量模型、提高检测精度。

当温度改变时,离子选择性电极检测电势的变化可通过对温度求微分得到,即

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial E_0}{\partial t} + \frac{2.303R_0}{zF} \lg \alpha + \frac{2.303R_0T}{zF} \frac{\partial \lg \alpha}{\partial t} \tag{9}$$

式中 t ——温度, $^{\circ}\text{C}$
离子活度随温度的变化很小,因此,式(9)中 $\frac{2.303R_0T}{zF} \frac{\partial \lg \alpha}{\partial t}$ 可忽略不计。

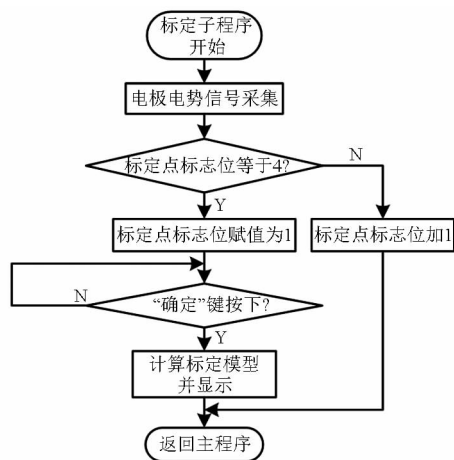


图7 线性回归模型标定子程序流程图

Fig. 7 Calibration subprogram flow chart of linear regression model

当电极检测电势在新的温度 T_t 下达到平衡时,此温度下对应的能斯特方程为

$$E_{T_t} = (E_0)_{T_t} + \frac{2.303R_0T_t}{zF} \lg \alpha \quad (10)$$

通过查阅文献[17]可知, E_0 项随温度大致呈线性变化,因此式(10)可以改写为

$$E_{T_t} = E_0 + a_0T_t + \frac{2.303R_0T_t}{zF} \lg \alpha \quad (11)$$

以温度 t 为自变量,对式(11)进行泰勒展开,在满足工程精度的前提下略去二次以上的高次项,根据离子浓度和离子活度之间的关系,建立离子选择性电极检测到的膜电势 E 与被测溶液温度 t 以及被测溶液浓度 C 之间的关系,即离子选择性电极的温度校正模型

$$E = a + bt + (c + dt) \lg C \quad (12)$$

当温度恒定时,离子浓度的对数 $\lg C$ 与电极检测到的膜电势 E 呈线性关系;当温度变化时,这种关系可表示为一个直线族,直线截距和斜率分别是温度的函数 $K(t)$ 和 $S(t)$,有

$$K(t) = a + bt \quad (13)$$

$$S(t) = c + dt \quad (14)$$

a 、 b 、 c 、 d 为多项式系数,用最小二乘法“逐步拟合”的思想进行估计^[18-19]。

在土壤硝态氮含量的实际测量中,先给定温度 15°C ,在温度不变的情况下进行四点标定得到该温度的线性回归模型;再改变温度得到其他温度下 (25°C 、 35°C 、 45°C) 的线性回归模型;根据不同温度下线性回归模型的斜率与截距,用最小二乘法分别估计函数 $K(t)$ 和 $S(t)$ 中的参数,就可得到电极的二元一次温度校正模型。软件设计实现在主程序中通过按键选择标定、校正、测量与清洗功能;标定子程序采集标准溶液响应电势并建立不同温度下的线性回归

模型,流程与线性回归模型的标定程序类似,但在计算定温线性回归模型的同时使模型标志位(初值为零)加1;校正子程序在标定完成后进行温度校正,流程图如图8所示,判断当前已完成的模型是否为第4个,若是,则将模型标志位赋值为零,计算温度校正模型并显示,否则返回主程序;测量子程序首先采集温度与土壤浸提液的响应电势,然后代入模型,并根据水土比计算出硝态氮质量比。

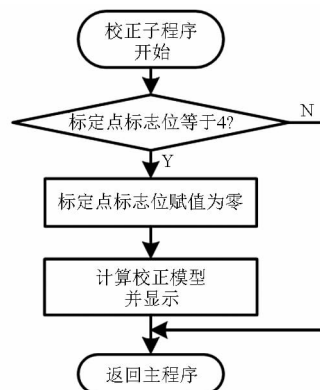


图8 温度校正模型校正子程序流程图

Fig. 8 Correction subprogram flow chart of temperature correction model

3 实验验证

3.1 硬件抗干扰措施实验验证

为验证阻抗变换-滤波模块能滤除工频高频噪声、提高电势采集的准确度,在有噪声的条件下,进行有无此模块电势采集的对比实验。

有阻抗变换-滤波模块情况:将电极连接到图2中的 ISE+ 和 ISE-, 图2中的 V_o+ 和 V_o- 连接到 C8051F020 模数转换器 ADC0 的模拟输入端 AIN0.0 和 AGND;无阻抗变换-滤波模块情况:直接将电极连接到 C8051F020 模数转换器 ADC0 的模拟输入端 AIN0.0 和 AGND。

分别使用有无阻抗变换-滤波模块的检测仪表和离子计采集电极电势,每1s采集一次,共200次。依次检测电极在去离子水和浓度为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} mol/L 的标准硝酸钠溶液中的电势。

图9所示为离子计、无阻抗变换-滤波模块和有阻抗变换-滤波模块的检测电势对比。由图9可看出:无阻抗变换-滤波模块的检测电势远远低于离子计检测电势,且溶液浓度越低,检测电势相差越大,最大相差90 mV。有阻抗变换-滤波模块的检测电势更接近离子计检测电势,其误差不超过1 mV;无阻抗变换-滤波模块的检测电势存在10~50 mV的波动,有阻抗变换-滤波模块的波动

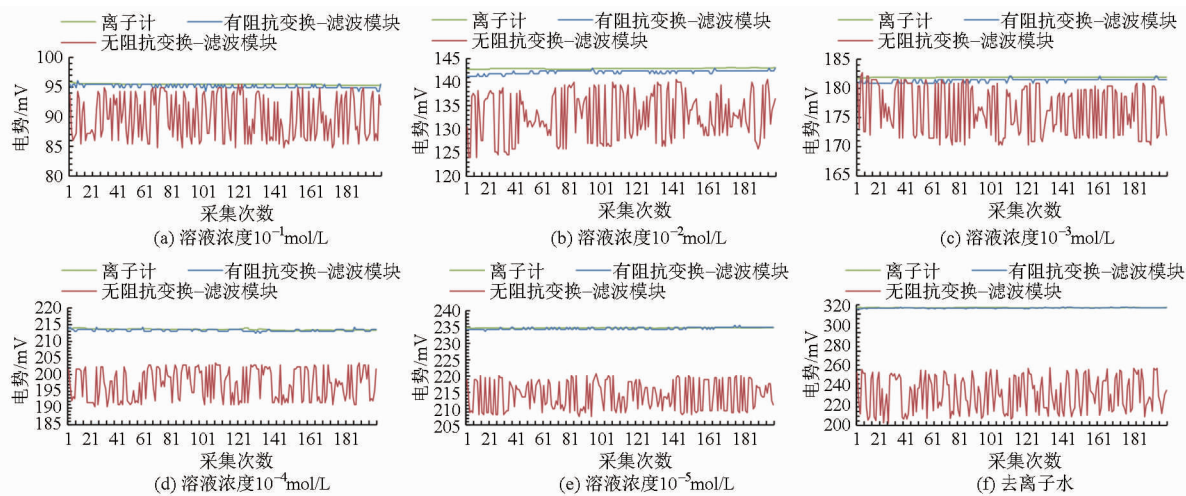


图 9 无阻抗变换-滤波模块与有阻抗变换-滤波模块检测电极电势对比

Fig. 9 Comparison of ion selective electrode potential between without impedance transformation-filter module and with impedance transformation-filter module

程度不超过 1 mV。

3.2 温度校正模型的实验验证

为验证温度校正模型能减小温度对离子选择性电极测量的影响、提高测量精度,用 2 个包含抗干扰电路的硝态氮检测仪表分别建立 25℃ 的线性回归模型与改善的温度校正模型,在温度变化时进行土壤硝态氮检测对比实验。

实验仪器有:403FH 型硝酸根离子选择性电极(江苏江分电分析仪器有限公司);硝态氮检测仪表 2 个(实验室自主设计研发,以 C8051F020 为微处理器,包括信号调理模块、温度检测模块、串行通信模块、键盘及液晶显示屏),软件测量模型分别为线性回归模型(仪表 A)和温度校正模型(仪表 B);BILON-MA-701 型磁力搅拌恒温液浴槽(北京比朗实验室设备有限公司),提供恒温水浴环境及电势测量过程中的溶液搅拌状态;TH-212 型智能数字测温仪(北京海创高科科技有限公司),测量标准硝酸钠溶液及土壤样本浸提溶液的温度;FA2004C 型电子天平(上海佑科仪器仪表有限公司),称量固体硝酸钠以及土壤样本;HY-4A 型调速多用振荡器(金坛市科析仪器有限公司),用于土壤样本浸提液的振荡;SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵(北京瑞成伟业仪器设备有限公司),用于过滤过程中提供真空环境,加快过滤速度。

实验过程如下:

(1) 土壤浸提液的制备

①土壤样本的采集:根据实验田的面积确定采样点的数量,通常为 5~20 个点,采用蛇形采样法进行采样,取耕作层土壤 20 cm 左右^[20]。

②土壤样本的前处理:采集的土壤样本应及时进行风干,先将土壤样本掰成碎块,然后平铺在干净

的纸或者塑料膜上,平摊成薄薄一层后放置于室内阴凉通风处进行风干,切忌阳光直接曝晒,并经常加以翻动。风干后的土壤样本再进行磨细过筛处理^[20],仔细挑去石块和植物的根茎等,再用圆木棍将土样碾碎,使其全部通过 18 号筛(1 mm)。将研磨过筛后的土壤样本混合均匀后,即可装袋,并贴上标签以区分。尽量避免日光、高温、潮湿和酸碱气体等的影响,否则会影响分析结果的准确性^[20]。

③土壤浸提液的获取:5:1 水土比(质量比)浸提法是较常用的方法。称取经过前处理的土样 20.0 g 放入 150 mL 锥形瓶中,加去离子水 100 mL。盖好瓶塞在振荡器上振荡 3 min,立即用减压过滤装置过滤,即可得到澄清的土壤样本浸提溶液。

(2) 嵌入线性回归模型时的土壤浸提液检测

①设置恒温:启动恒温槽,设定温度为 25℃,将盛有待测标准溶液与去离子水的锥形瓶放入恒温槽中,待其温度基本恒定于设定值(波动小于 0.1℃)后开始测量。

②建立电极 25℃ 时的线性回归模型:使用准备好的硝酸根离子选择性电极接到硝态氮检测仪表 A 上,选择标定功能,依次测量 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} mol/L 的硝酸钠标准溶液。每测完一个浓度后选择仪表 A 的清洗功能,用去离子水清洗电极到空白电位,再用滤纸吸干电极表面残留的水分。然后再次选择标定功能进行下一浓度的测量,以此类推完成四点标定,并按下仪表 A 的“确定”按键建立电极 25℃ 的线性回归模型。

③土壤浸提液的检测:选择仪表 A 的测量功能,使用硝酸根离子选择性电极分别测定温度为 23℃ 时雁栖湖山脚、中国农业科学院实验田、小汤山园林绿化、沙河高教园玉米地及中国农业大学西区

实验田以及 28℃ 时森林公园平地、中国农业大学东区菜地的土壤含氮量。

(3) 嵌入温度校正模型时的土壤浸提液检测

① 设置恒温: 启动恒温槽, 设定初始温度为 15℃。将盛有待测标准溶液与去离子水的锥形瓶放入恒温槽中, 待其温度基本恒定于设定值(波动小于 0.1℃)后开始测量。

② 建立电极当前温度的线性回归模型: 用硝态氮检测仪表 B 完成四点标定与模型建立。

③ 设定恒温槽温度, 在现有温度的基础上增加 10℃。等待恒温槽内溶液温度稳定。

④ 重复步骤②~③, 直至温度 45℃ 时结束标

定。选择仪表 B 的校正功能得到温度校正模型。

⑤ 土壤浸提液的检测: 选择仪表 B 的测量功能, 用电极分别测定温度为 23℃ 时雁栖湖山脚、中国农业科学院实验田、小汤山园林绿化、沙河高教园玉米地、中国农业大学西区实验田以及 28℃ 时森林公园平地、中国农业大学东区菜地的土壤含氮量。

以北京新奥环标理化分析测试中心利用离子色谱法测定的土壤硝态氮质量比为硝态氮参考值, 线性回归模型(25℃)和温度校正模型的计算值与参考值的对比如表 1 所示。分别以 2 种模型计算值为横坐标, 离子色谱法检测结果(参考值)为纵坐标, 进行相关分析, 结果如图 10 所示。

表 1 线性回归模型与温度校正模型检测结果对比

Tab.1 Comparison of soil nitrate nitrogen content measured by linear regression model and temperature correction model

温度 /℃	土壤样本	硝态氮参考值/ (mg·kg ⁻¹)	硝态氮计算值/(mg·kg ⁻¹)		相对误差/%	
			线性回归模型	温度校正模型	线性回归模型	温度校正模型
23	雁栖湖山脚	12.80	14.67	13.85	14.61	8.20
	中国农业科学院实验田	20.10	21.52	21.30	7.06	5.97
	小汤山园林绿化	22.80	24.21	23.33	6.18	2.32
	沙河高教园玉米地	33.00	31.83	32.27	-3.55	-2.21
	中国农业大学西区实验田	58.50	58.14	58.24	-0.62	-0.44
28	森林公园平地	18.20	16.55	17.49	-9.07	-3.90
	中国农业大学东区菜地	22.80	21.04	22.12	-7.72	-2.98

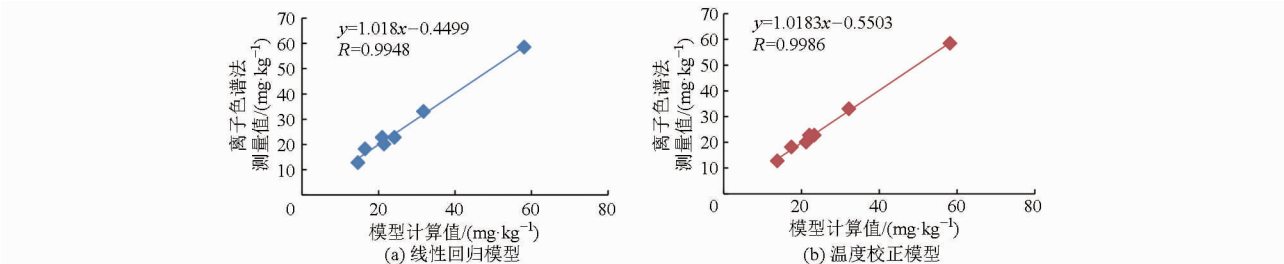


图 10 2 种模型检测结果与参考值对比

Fig.10 Comparison of soil nitrate nitrogen content measured by two kinds of models and reference value

离子选择性电极线性回归模型(25℃)计算得到的土壤硝态氮质量比与离子色谱法测得的土壤硝态氮质量比的相对误差不超过 14.61%, 相关系数 R 为 0.9948; 而温度校正模型计算得到的土壤硝态氮质量比与离子色谱法测得的土壤硝态氮质量比的相对误差不超过 8.20%, 相关系数 R 为 0.9986。因此, 当温度改变时, 温度校正模型的计算结果比线性回归模型更理想, 改善测量模型可以提高测量精度。

4 结论

(1) 硬件抗干扰电路可以使测量仪表准确采集

混杂在高频噪声中的离子选择性电极电势信号, 与离子计检测电势相比误差不超过 1 mV, 具有良好的准确度和抗干扰能力。

(2) 在 15~45℃ 温度下, 使用硝酸根离子选择性电极测量浓度为 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} mol/L 硝酸钠标准溶液, 建立温度校正模型。当测量温度变化时, 用温度校正模型代替线性回归模型, 与参考值比较, 最大的相对误差为 8.20%, 与离子色谱法(参考值)的相关系数 R 为 0.9986。温度校正模型可以有效减小由温度变化引起的电极测量误差。

参 考 文 献

1 Bruning B, Rozema J. Symbiotic nitrogen fixation in legumes: perspectives for saline agriculture[J]. Environmental and Experimental Botany, 2013, 92: 134-143.

2 谢飞, 吴俊锋, 任晓鸣, 等. 我国土壤污染现状与防治对策研究[J]. 生态经济:学术版, 2014(1):322 – 324.
Xie Fei, Wu Junfeng, Ren Xiaoming, et al. Research of prevention countermeasures and present conditions of soil pollution in China[J]. Ecological Economy: Academic Edition, 2014(1):322 – 324. (in Chinese)

3 张丽楠, 张森, 任海燕, 等. Superfloc127 用于电极法测定土壤硝态氮含量的可行性分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(增刊 1):196 – 204.
Zhang Linan, Zhang Miao, Ren Haiyan, et al. Feasibility of rapid detection of soil nitrate-nitrogen content using Superfloc127 in ion-selective electrode [J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(Supp.1): 196 – 204. (in Chinese)

4 Tully K L, Weil R. Ion-selective electrode offers accurate, inexpensive method for analyzing soil solution nitrate in remote regions [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2014, 45(14): 1974 – 1980.

5 Lima J L F C, Rangel A O S S, Souto M R S. Flow injection determination of nitrate in vegetables using a tubular potentiometric detector[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(3): 704 – 707.

6 张森, Ang S Simon, Nguyen V Chien, 等. 基于离子选择性电极的硝酸盐快速检测系统[J]. 农业工程学报, 2009, 25(增刊 2):235 – 239.
Zhang Miao, Ang S Simon, Nguyen V Chien, et al. Rapid nitrate detection system based on ion selective electrode [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(Supp.2): 235 – 239. (in Chinese)

7 Sibley K J, Astatkie T, Brewster G, et al. Field-scale validation of an automated soil nitrate extraction and measurement system [J]. Precision Agriculture, 2009, 10(2): 162 – 174.

8 张丽楠. 基于离子选择性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.
Zhang Linan. Study on fast determination of soil available macronutrients based on ion-selective electrodes[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese)

9 刘善良. 离子计的前置放大器[J]. 离子选择电极通讯, 1984(1):16 – 22.

10 常志凯. 基于离子选择性电极的土壤硝态氮测量样机研发[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
Chang Zhikai. Research and development of a prototype of instrument for soil nitrate measurement based on ion selective electrode [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014. (in Chinese)

11 姜叔平. 离子电极分析仪中的高阻抗转换电路[J]. 中国医疗器械杂志, 1997, 21(3): 146 – 149.
Jiang Shuping. The high impedance amplifier in ion-selective electrode analyzer[J]. Chinese Journal of Medical Instrumentation, 1997, 21(3): 146 – 149. (in Chinese)

12 张锡兰. 离子选择性电极电位仪温度校正方法探讨[J]. 分析仪器, 1989(1): 48 – 49.

13 张森. 基于电化学原理的土壤养分快速检测方法与系统集成研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2009.
Zhang Miao. Rapid detection of soil nitrate-nitrogen based on electrochemical principle [D]. Beijing: China Agricultural University, 2009. (in Chinese)

14 Richard P B, Erno L. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(12): 2527 – 2536.

15 王保国. 化工过程综合实验[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.

16 Allen J B, Larry R F. Electrochemical methods: fundamentals and application [M]. New York: John Wiley and Sons, 2001 : 121 – 163.

17 梅朵. 离子选择电极分析法多组分同时测定研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
Mei Duo. Studies on simultaneous determination of multicomponent by ion-selective electrodes analytical method [J]. Tianjin: Tianjin University, 2005. (in Chinese)

18 王永, 司炜, 孙德敏, 等. 温室营养液循环检测系统中离子选择电极的数学建模与测量[J]. 农业工程学报, 2003, 19(4): 230 – 233.
Wang Yong, Si Wei, Sun Demin, et al. Modeling and measurement of ion-selective electrode of nutrient solution measuring system in greenhouse[J]. Transactions of CSAE, 2003, 19(4): 230 – 233. (in Chinese)

19 孙德敏, 张利, 王永, 等. 基于乘积型最小二乘法的传感器特性拟合[J]. 传感技术学报, 2002, 15(4): 293 – 297.
Sun Demin, Zhang Li, Wang Yong, et al. Fitting of sensor characteristics based on least square algorithm by product calculation principle [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2002, 15(4): 293 – 297. (in Chinese)

20 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.