

栽培基质超亲水 pH 传感器测量误差影响因素分析与补偿

陈 成^{1,2} 张西良¹ 张亚磊¹ 苏小青¹ 徐 坤³ 徐云峰¹

(1. 江苏大学机械工程学院, 镇江 212013; 2. 无锡职业技术学院机械技术学院, 无锡 214121;
3. 河南工业大学电气工程学院, 郑州 450001)

摘要: 栽培基质 pH 值是设施园艺中重要的生产过程信息之一。针对栽培基质 pH 值在线检测误差大、结果易受基质含水率和基质成分影响的问题, 基于超亲水 pH 传感器, 以泥炭、蛭石基质为原料, 以配置的不同质量比和不同含水率的栽培基质为试验对象, 开展了栽培基质超亲水 pH 传感器 pH 值测量试验研究。结果发现: 栽培基质的质量含水率(θ_m)降低会引起超亲水 pH 传感器的 pH 值测量值线性降低和 pH 值测量误差线性增加, 其测量误差绝对值最大为 0.81, 显著低于铈电极 pH 传感器(测量误差绝对值最大为 2.15); 超亲水 pH 传感器的测量误差受混合基质中泥炭、蛭石质量比的影响相对较小, 由基质成分变化导致的测量误差最大变化为 0.23, 显著低于铈电极 pH 传感器(最大变化为 1.10)。在此基础上建立了栽培基质超亲水 pH 传感器的测量误差补偿模型, 并在采集的栽培基质中进行了应用试验; 补偿前测量误差绝对值最大为 0.32, 补偿后降为 0.18, 测量误差进一步降低, 验证了超亲水 pH 传感器及其测量误差补偿模型的有效性。研究结果为实现栽培基质 pH 值快速、准确在线检测奠定了基础。

关键词: 栽培基质; pH 传感器; 超亲水; 在线检测; 测量误差

中图分类号: S237 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2023)03-0356-07 OSID: 

Influence and Compensation of Soilless Culture Substrates on pH Value Detection by Using Super-hydrophilic pH Sensor

CHEN Cheng^{1,2} ZHANG Xiliang¹ ZHANG Yalei¹ SU Xiaoqing¹ XU Kun³ XU Yunfeng¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China
2. Institute of Mechanical Technology, Wuxi Institute of Technology, Wuxi 214121, China
3. College of Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: pH value is an important and frequently measured property in agriculture. Compared with laboratory analysis, direct soil measurement (DSM) involving the direct insertion of a pH sensor into soil, which is rapid, efficient, and inexpensive. pH value detection using DSM in soilless culture substrates exhibits a significant measuring error of 0.8 to 1.1 and is seriously affected by the component of the substrate. A super-hydrophilic pH sensor was developed with the porous TiO₂ film sensitive electrode and the Ag/AgCl reference electrode. Substrates mixed by peat and vermiculite with different ratios and different mass water contents (MWC) were prepared to examine the effects on pH value detection by the super-hydrophilic pH sensors in soilless culture substrates. Statistical analysis of the measured pH values demonstrated that the errors of the super-hydrophilic pH sensors were highly and negatively correlated with MWC but showed limited influence on component ratio of the substrates. Maximum measuring error of the super-hydrophilic pH sensor was 0.81 and the measuring error discrepancy caused by the changes in component ratio was 0.23. Furthermore, a compensation model for the pH sensor was established and evaluated. The compensation results indicated that the maximum error with the super-hydrophilic pH sensor was decreased from 0.48 unit to 0.22 unit and the measuring error discrepancy caused by the changes in component ratio was decreased to 0.09. The application in soilless

收稿日期: 2022-05-08 修回日期: 2022-08-18
基金项目: 国家自然科学基金项目(32071900)、江苏省研究生科研创新培养计划项目(KYCX17_1758)和江苏省博士后科研计划项目(2021K086A)
作者简介: 陈成(1990—),男,博士生,无锡职业技术学院讲师,主要从事传感器技术研究,E-mail: 2111603001@stmail.ujs.edu.cn
通信作者: 徐云峰(1982—),男,副编审,博士后,主要从事农业智能装备和智能仪器研究,E-mail: xuyunfeng@ujs.edu.cn

culture substrates picked from greenhouse showed that the measuring error of the proposed pH sensor was no more than 0.32 and decreased to 0.18 after adjusted by the compensation model. The research result revealed the influences of MWC and component ratio of soilless culture substrates on pH value detection by using super-hydrophilic pH sensors, which was helpful in improving the accuracy of DSM and can contribute to rapid and efficient pH value measurements in soilless culture substrate.

Key words: culture substrate; pH sensor; super-hydrophilic; online monitoring; measuring error

0 引言

栽培基质 pH 值是一种设施农业生产中的重要且需要经常监测的生产过程信息,在栽培过程中,pH 值能够反映基质肥力、保证作物产量。目前,栽培基质 pH 值测定流程是遵照土壤 pH 值检测标准 NY/T 1377—2007 进行离线测量^[1]。随着我国对精准农业、智慧农业的大力发展,这种离线测定的方法已经无法满足设施农业对栽培基质 pH 值等主要参数实时在线检测的需求。

ARTIGAS 等^[2]尝试通过直接土壤测量法(Direct soil measurement, DSM)将 pH 传感器直接插入土壤,以测定土壤 pH 值。这种方法能够提高检测效率,实现土壤 pH 值在线测量,降低农业生产成本^[3]。但 DSM 目前仍存在测量误差大的问题,主要原因在于以下两方面:

(1)土壤含水率会对土壤 pH 值的测量产生影响。在稀释效应的作用下,土壤含水率降低会导致 pH 值测量值降低^[4]。农业生产中土壤和栽培基质质量含水率(θ_m)通常为 0.3~0.6^[5],与国家检测标准中要求的土水比 1:2.5(质量含水率约为 0.715)相比有较大差距,因此通过 DSM 获得的 pH 值存在较大测量误差^[6]。为此,大田环境下的 DSM 通常会在田头打洞,向洞内注入 0.01 mol/L CaCl₂ 或 KCl,再插入 pH 传感器进行测量,以抑制由土壤含水率差异导致的 pH 值测量误差^[3,7],从而将 pH 值测量误差控制在 0.08~0.23^[8]。相比土壤,设施农业中使用的栽培基质通常结构松散、孔隙率高、透水性强,打洞注入的溶液会迅速流失,因此这种测量方法难以在栽培基质中推广使用。

(2)与土壤或栽培基质直接接触的 pH 传感器工作电极极易受到环境的影响。土壤以及栽培基质属于非均相体系,结构复杂、成分不均,ADAMCHUK 等^[9]指出土壤成分的差异、与电极接触状态的差异以及异物的存在都会对 DSM 的测量值产生影响。CHEN 等^[10]发现在泥炭-蛭石混合基质中,铈电极的 DSM 测量值会受到基质成分和基质含水率的影响,测量误差绝对值最大可达 1.63。

针对现有 pH 传感器 DSM 测量误差大、不适应栽培基质 pH 值测量的问题,徐坤等^[11]设计了具有

超亲水表面的 pH 传感器来提高 DSM 的测量准确性。基于 TiO₂的光致超亲水特性,ZHAO 等^[12]报道了阳极氧化法制备的 TiO₂纳米管阵列 pH 传感器在紫外线照射后,传感器的亲水性和灵敏度均有所提高。但光致超亲水表面的亲水性通常只能维持数日,甚至数小时^[13-14],因此不适合作为超亲水电极用于栽培基质中 pH 值测量。CHEN 等^[15]通过化学腐蚀法,将纯钛片浸入 80℃ 的 NaOH 溶液中反应,制得了具有超亲水表面的多孔 TiO₂工作电极,电极在储存 60 d 后仍具有超亲水性能和稳定的 pH 响应。

本文以化学腐蚀法制备的超亲水多孔 TiO₂薄膜为工作电极、以通过磁控溅射法制备的 Ag/AgCl 电极为参比电极组建超亲水 pH 传感器^[16-18],对不同混合质量比和不同含水率的泥炭-蛭石栽培基质开展 pH 值测量试验研究,分析超亲水 pH 传感器在栽培基质中的 pH 值测量误差及其影响因素,建立补偿模型修正 pH 测量值,并在栽培现场采集的栽培基质中验证 pH 传感器和补偿模型的有效性。

1 超亲水 pH 传感器响应机理

1.1 pH 值测量原理

pH 传感器是基于能斯特方程、通过测量工作电极和参比电极之间的开路电势的方法来测定 pH 值。其中,参比电极提供恒定的电势,工作电极则具有显著的 pH 响应性。

TiO₂工作电极与水溶液接触后,其表面发生水解,以及各种阴阳离子的吸附与交换过程,在释放出质子的氧化物位点处会形成一对较高价态 Ti⁴⁺和较低价态 Ti³⁺/Ti²⁺的氧化物,并导致在 TiO₂与溶液界面产生界面电势差^[19-20]。由于水解和各种离子的交换都与溶液的 pH 值相关,因此在宏观上表现为 TiO₂的 pH 响应性^[21]。

1.2 超亲水表面对 pH 值测量的影响

材料的亲水性通常由材料表面自由能与表面微结构决定,因此改变表面粗糙度和微观形貌,或是用表面能物质修饰,均可以获得亲水或超亲水表面^[22]。而根据位点结合理论模型,TiO₂工作电极的电势差由其表面的氧化物位点释放质子而产生^[23],

工作电极灵敏度理论值 β 计算式为^[24]

$$\beta = \frac{2q^2N_s\sqrt{\frac{k_b}{k_a}}}{kTC_D}$$

(1)

式中 q ——电荷量 T ——开氏温度
 N_s ——单位面积上的总位点数
 $k_a、k_b$ ——平衡常数
 k ——玻尔兹曼常数
 C_D ——插入溶液后电极表面形成的双电层的电容

超亲水 TiO_2 工作电极表面的多孔结构会增大电极的比表面积,实际表面积的增加会导致 N_s 上升,从而提高工作电极的灵敏度^[25]。

此外,多孔结构的超亲水表面会吸收周围环境的水分,并让水滴迅速在其表面铺展开^[26]。栽培基质中的氢离子附着在基质颗粒上,遇水解离后通常以 H_3O^+ 的形式随水分迁移^[27-28]。栽培基质水分在超亲水工作电极表面铺开后,其中的氢离子能够充分与工作电极接触,有利于提高工作电极的测量准确性^[16,29]。

2 试验准备

2.1 栽培基质样本配制

首先对泥炭、蛭石进行预处理,剔除其中的石子、根茎等杂物,经 105℃ 干燥 24 h 后,用 2 mm 圆孔筛进一步筛选,采用粒径小于 2 mm 的基质作为试验基质。然后将筛分后的泥炭、蛭石混合,按泥炭-蛭石质量比 8:2、6:4、4:6、2:8 配置 4 种栽培基质;每种栽培基质取 140 g,放入 7 个 200 mL 烧杯中(每个烧杯中含 20 g 栽培基质),分别加入适量去离子水并搅拌均匀后,制得质量含水率为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 的栽培基质样本,共计 28 份。

2.2 栽培基质标准 pH 值测量

4 种栽培基质标准 pH 值(pH_{st})是根据土壤 pH 值检测国家标准 NY/T 1377—2007 来测定的,结果如表 1 所示。

表 1 4 种混合基质标准 pH 值(pH_{st})

Tab.1 pH_{st} of four types of mixedculture substrates

参数	基质 1	基质 2	基质 3	基质 4
泥炭、蛭石质量比	8:2	6:4	4:6	2:8
标准 pH 值	5.42	5.81	5.90	6.31

3 试验与结果分析

3.1 栽培基质 pH 值测量试验

如图 1 所示,超亲水 pH 传感器基于尺寸 30 mm ×

15 mm 的氧化铝陶瓷片制作,氧化铝陶瓷片的一侧为超亲水 TiO_2 多孔薄膜工作电极(图 1a),另一侧为 Ag/AgCl 参比电极(图 1b)组成,使用时用鳄鱼夹分别夹住尾部的接线盘。

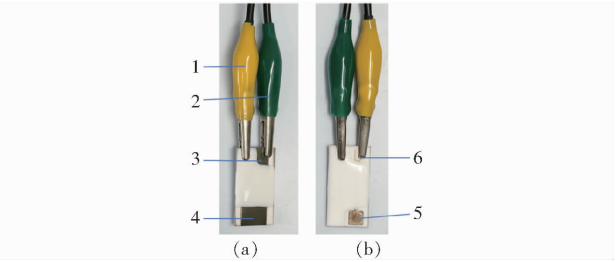


图 1 超亲水 pH 传感器实物图

Fig.1 Physical photographs of super-hydrophilic pH sensor

1. 参比电极夹 2. 工作电极夹 3. 工作电极接线盘 4. 工作电极敏感区域 5. 参比电极敏感区域 6. 参比电极接线盘

如图 2 所示,栽培基质 pH 值测量试验装置包括电化学工作站、水浴锅、pH 传感器等。电化学工作站主要用于精确测量电极的各种化学性质,本试验中用于实时记录 pH 传感器的开路电位,从而得到传感器的响应时间和响应电势(E_m),根据传感器标定公式可得到 pH 值测量值(pH_m)。试验过程中,先将自制电极架盖在装有栽培基质样本的 150 mL 烧杯上,将栽培基质体积压至 120 mL,用砝码压住电极架以保持试验过程中基质体积不变,将栽培基质样本放入 25℃ 的水浴锅中。通过电极架上预留孔洞插入超亲水 pH 传感器和温度计。然后取出传感器用去离子水冲洗、用压缩空气吹干,将电极架旋转一定角度后再次将传感器插入栽培基质样本,每个基质样本测量 10 次。

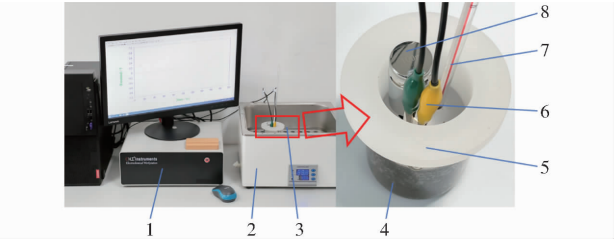


图 2 超亲水 pH 传感器测量栽培基质 pH 值试验装置实物图

Fig.2 Physical photographs of test devices for cultural substrate pH measurement with super-hydrophilic pH sensor

1. 电化学工作站 2. 水浴锅 3. 基质及超亲水 pH 传感器 4. 待测栽培基质样本 5. 自制电极架 6. 参比电极和工作电极夹 7. 温度计 8. 砝码

3.2 pH 值测量结果及其影响因素分析

超亲水 pH 传感器在不同栽培基质样本中的 pH_m 如图 3 所示。

随着基质含水率的上升,4 种栽培基质的 pH_m 均逐渐增加,这是由于含水率变化导致的稀释效应

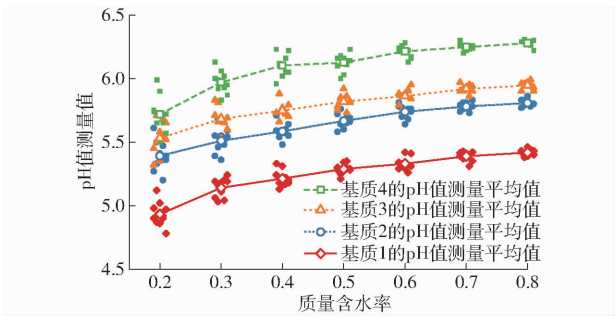


图3 4种栽培基质在不同质量含水率时测得的pH值及其平均值的变化趋势

Fig.3 Measured pH values and variation trend of mean values from four kinds of cultivation substrates at different mass water contents

引起的,这与其它 pH 传感器在土壤中所测得的 pH 值变化趋势相同^[4,30],也与铈电极传感器在栽培基质中的测量结果呈相同变化趋势^[10]。此外,从图3可以看出,当 $\theta_m = 0.8$ 时,各基质样本的 pH_m 数据点分布较为集中,且与 pH_{st} 偏差较小。随着含水率降低, pH_m 的数据点分布越来越离散。

为了衡量 pH_m 数据点的离散程度,定义离散系数 δ 为

$$\delta = \frac{S}{M} \times 100\% \quad (2)$$

式中 S ——数据标准差
 M ——数据平均值

超亲水 pH 传感器在不同基质样本中的 pH_m 的 δ 变化趋势如图4所示。随着栽培基质中含水率降低, δ 逐渐增大,最大值为2.43%,这是含水率降低导致基质中的离子扩散能力下降引起的^[10,31]。这与CHEN等^[10]研究的铈电极 pH 传感器在泥炭-蛭石混合基质中 pH 值测量值 δ 的结果(铈电极传感器的 δ 最大可达12.04%)相比有明显降低。

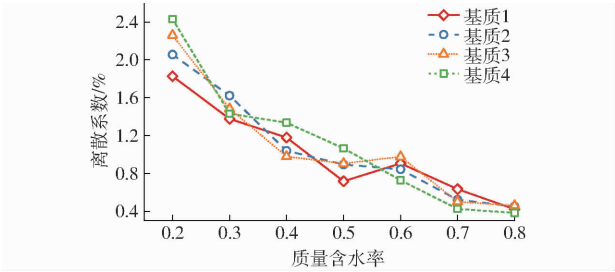


图4 4种栽培基质在不同质量含水率时 pH 值测量值的离散系数

Fig.4 Dispersion coefficient of pH values measured in four kinds of cultivation substrates with different mass water contents

3.3 超亲水 pH 传感器在栽培基质中的测量误差及其影响因素

pH 值测量误差 ΔpH 定义为

$$\Delta pH = pH_m - pH_{st} \quad (3)$$

超亲水 pH 传感器的测量误差如图5所示。

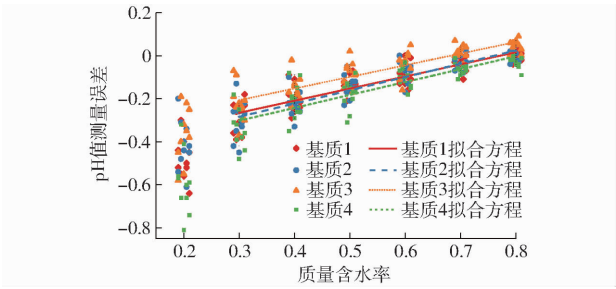


图5 4种混合基质在不同含水率时 pH 值测量误差及其拟合方程

Fig.5 Variation trend fitting equations of pH measurement errors in four mixed substrates at different water contents

在含水率非常低($\theta_m = 0.2$)的情况下,栽培基质 pH 值测量误差绝对值显著增大,最大为0.81,与CHEN等^[10]在研究铈电极在栽培基质中所得结果(测量误差绝对值最大为2.15)相比有明显下降,说明超亲水 pH 传感器在栽培基质 pH 值测量中具有更高的准确性。随着含水率上升,测量误差绝对值呈降低趋势。由于 $\theta_m = 0.2$ 样本的 pH_m 具有较大测量误差和离散系数,设施农业中,栽培基质质量含水率通常在0.3~0.6之间,在灌溉、雨水等环境下会有更高的含水率,因此对4种栽培基质中 $\theta_m \geq 0.3$ 的样本的 ΔpH 与 θ_m 做线性拟合,4种基质的拟合方程、决定系数(R^2)和均方根误差(RMSE)如表2所示。 R^2 为0.8001~0.8673, RMSE为0.038~0.052。这说明 ΔpH 与 θ_m 之间存在线性相关性^[30-32]。

表2 拟合方程的相关性参数统计		
Tab.2 Corresponding statistics of predicting models		
拟合方程	R^2	RMSE
$\Delta pH_1 = 0.5629\theta_m - 0.4344$	0.8438	0.042
$\Delta pH_2 = 0.6161\theta_m - 0.4691$	0.8673	0.042
$\Delta pH_3 = 0.5411\theta_m - 0.3691$	0.8592	0.038
$\Delta pH_4 = 0.5995\theta_m - 0.4823$	0.8001	0.052

同时,图5还表明,在混合基质配比不同、含水率相同的基质样本中, ΔpH 数据点有较大范围重合,在基质1~4中的测量误差绝对值最大分别为0.64、0.61、0.58和0.81,由基质成分差异导致的测量误差最大变化值为0.23。而CHEN等^[10]研究发现,铈电极 pH 传感器插入泥炭-蛭石混合基质中,由基质成分差异导致的测量误差最大变化值为1.10。因此,超亲水 pH 传感器的测量误差在栽培基质中受基质成分比例的影响相比铈电极 pH 传感器明显降低。

3.4 栽培基质超亲水 pH 传感器的测量误差补偿模型

如图 6 所示,在 $\theta_m \geq 0.3$ 区间内拟合不同栽培基质的平均测量误差与质量含水率之间的线性关系,可得

$$\Delta pH = 0.573\ 5\theta_m - 0.435\ 2 \tag{4}$$

其决定系数 (R^2) 为 0.877 2,表明平均测量误差与质量含水率之间具有显著的相关性。

根据式 (3)、(4),经补偿后 pH 值修正值 (pH_{adj}) 为

$$pH_{adj} = pH_m + 0.435\ 2 - 0.573\ 5\theta_m \tag{5}$$

利用式 (5) 对 4 种栽培基质的 pH_m 进行补偿,补偿后的 pH_{adj} 如图 7 所示。

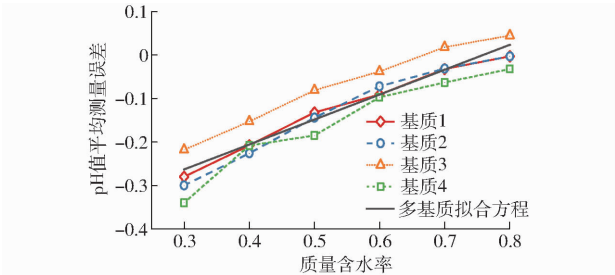
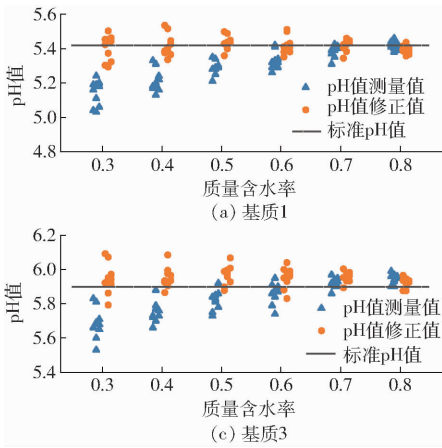


图 6 4 种混合基质在不同质量含水率时的平均测量误差及其总体变化趋势拟合方程

Fig. 6 Fitting equations of average measuring errors from four mixed substrates at different mass water contents

图 7 表明,补偿前,在 $\theta_m \geq 0.3$ 时,4 种栽培基质中的测量误差绝对值最大为 0.48,经补偿后降为

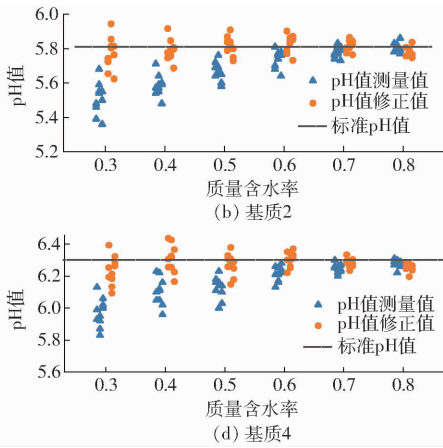


图 7 4 种基质在不同含水率时补偿前后的 pH 值

Fig. 7 pH values of four substrates at different water contents before and after compensation

0.22,由混合基质成分差异导致的最大测量误差变化值为 0.09。

3.5 超亲水 pH 传感器应用试验

应用试验的栽培基质样本采集自江苏大学设施农业大棚。由于电化学工作站体积较大,无法实现原位作业,因此栽培基质样本采集后在实验室测量其 pH 值。

栽培基质样本配方及参数如表 3 所示,其中泥炭、蛭石和蚯蚓粪的比例为配置时的体积比;含水率为试验结束后用烘干法测定;标准 pH 值按 NY/T 1377—2007 测定。

表 3 应用试验用栽培基质的配方及主要参数

Tab.3 Component, water content and pH _{st} of applied culture substrates			
基质	成分	含水率	标准 pH 值
应用试验基质 1	泥炭、蛭石 (体积比 1:1)	0.69	5.70
应用试验基质 2	泥炭、蛭石、蚯蚓粪 (体积比 1:1:0.5)	0.62	5.82
应用试验基质 3	泥炭、蛭石 (体积比 1:2)	0.49	6.10
应用试验基质 4	泥炭、蛭石、蚯蚓粪 (体积比 1:2:1)	0.54	6.16

使用超亲水 pH 传感器对 4 种应用试验栽培基质进行测量,并利用式 (5) 对 pH 值测量值进行修正,所得结果如图 8 所示。

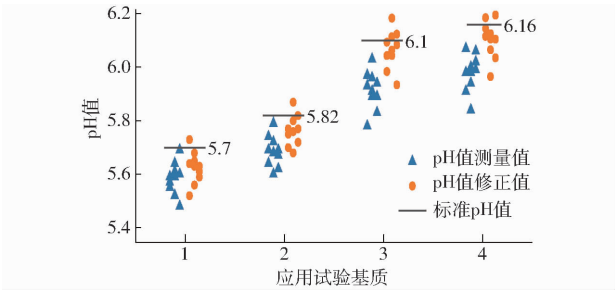


图 8 4 种栽培基质应用试验补偿前后的 pH 值

Fig. 8 pH values of four substrates in application before and after compensation

图 8 表明,在不含蚯蚓粪的两种栽培基质中,超亲水 pH 传感器的最大测量误差分别为 0.22 和 0.32,经修正后降为 0.18 和 0.17;表明超亲水 pH 传感器受混合基质成分差异的影响相对较小。加入蚯蚓粪后,其最大测量误差分别为 0.24 和 0.30,经修正后降为 0.14 和 0.19,表明施用蚯蚓粪对超亲水 pH 传感器的影响并不显著。

4 结论

(1)栽培基质的质量含水率会影响超亲水 pH 传感器的 pH 值测量值。随质量含水率的减小,pH 值测量值与标准 pH 值的偏差及 pH 值测量值的数据离散程度均增大,测量误差绝对值最大为 0.81。栽培基质的泥炭-蛭石质量比对超亲水 pH 传感器的测量误差影响较小,由基质成分差异导致的测量误差最大变化值为 0.23。

(2)通过对试验数据拟合计算,得到了在 $\theta_m \geq 0.3$ 区间内的泥炭-蛭石栽培基质 ΔpH 与 θ_m 关系的拟合方程,并基于该方程建立了超亲水 pH 传感器

的测量误差补偿模型;经补偿后,测量误差绝对值从 0.48 降为 0.22,由基质成分差异导致的测量误差最大变化值为 0.09。

(3)超亲水 pH 传感器在栽培现场采集的不同栽培基质中的最大测量误差小于 0.32,经补偿后降至 0.18 以下;施用蚯蚓粪后,其最大测量误差小于 0.30,经补偿后降至 0.19 以下。

(4)试验结果验证了超亲水 pH 传感器通过 DSM 测量泥炭-蛭石的栽培基质 pH 值的有效性;经补偿后,传感器的 pH 值测量误差能够满足不同基质配比、不同含水率的泥炭-蛭石栽培基质的 pH 值在线检测需要。

参 考 文 献

- [1] 徐坤. 基于修饰膜的全固态 pH 传感器及应用研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
XU Kun. Research and application of an all-solid-state pH sensor based on modification membranes[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017. (in Chinese)
- [2] ARTIGAS J, BELTRAN A, JIMENEZ C, et al. Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2001, 31(3): 281 – 293.
- [3] ROSSEL A, WALTER C. Rapid, quantitative and spatial field measurements of soil pH using an ion sensitive field effect transistor[J]. Geoderma, 2004, 119(1 – 2): 9 – 20.
- [4] THOMAS G W. Soil pH and soil acidity[M]. Madison WI: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1996: 475 – 490.
- [5] 赵燕东, 梁超, 杜升. 基于含水率与温度补偿的土壤 pH 值在线实时检测系统[J]. 农业机械学报, 2019, 50(3): 159 – 167.
ZHAO Yandong, LIANG Chao, DU Sheng. Online real-time detection system of soil pH value based on moisture and temperature compensation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(3): 159 – 167. (in Chinese)
- [6] STAGGENBORG A, CARIGNANO M, HAAG L. Predicting soil pH and buffer pH in situ with a real-time sensor[J]. Agronomy Journal, 2007, 99(3): 854 – 861.
- [7] ELBERLING B, MATTHIESEN H. Methodologically controlled variations in laboratory and field pH measurements in waterlogged soils[J]. European Journal of Soil Science, 2007, 58(1): 207 – 214.
- [8] ADAMCHUK V, LUND E, SETHURAMASAMYRAJA B, et al. Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2005, 48(3): 272 – 294.
- [9] ADAMCHUK V, MORGAN M, BROUDER S. Development of an on-the-go soil ph mapping method: analysis of measurement variability[J]. Applied Engineering in Agriculture, 2006, 22(3): 335 – 344.
- [10] CHEN C, ZHANG X, XU K, et al. Compensation methods for pH direct measurement in soilless culture substrates using the all-solid-stated pH sensor[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(23): 26856 – 26867.
- [11] 徐坤, 张西良, 崔守娟, 等. 一种微纳结构化石墨烯基仿生 pH 传感器及其制备方法:CN105842313B[P].2018 – 06 – 26.
- [12] ZHAO R, XU M, WANG J, et al. A pH sensor based on the TiO₂ nanotube array modified Ti electrode[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(20): 5647 – 5651.
- [13] 余家国, 赵修建, 陈文梅, 等. TiO₂/SiO₂纳米薄膜的光催化活性和亲水性[J]. 物理化学学报, 2001, 17(3): 261 – 264.
YU Jiaguo, ZHAO Xiujian, CHEN Wenmei, et al. Photocatalytic activity and hydrophilic property of TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, 17(3): 261 – 264. (in Chinese)
- [14] 崔晓莉, 沃松涛, 任达森, 等. 不同波长紫外光照下纳米 TiO₂薄膜的光致亲水性与循环伏安行为[J]. 化学学报, 2003, 61(11): 1872 – 1876.
CUI Xiaoli, WO Songtao, REN Dasen, et al. Photo-induced hydrophilicity and cyclic voltametric behavior of TiO₂ thin film under ultraviolet illumination with different wavelengths[J]. Acta Shimica Sinica, 2003, 61(11): 1872 – 1876. (in Chinese)
- [15] CHEN C, ZHANG Y, GAO H, et al. Fabrication of functional super-hydrophilic TiO₂ thin film for pH detection[J]. Chemosensors, 2022, 10(5): 182.
- [16] ZHANG X, LU C, GENG M, et al. Effects of surface area on all-solid-stated pH sensor based on antimony electrode[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 20(2): 680 – 688.
- [17] XU K, XIN Y, ZHANG X, et al. Preparation and performance of a solid-state thin-film Ag/AgCl quasi-reference electrode modified by chitosan-graphene[J]. Materials Technology, 2021, 36(2): 63 – 71.
- [18] XU K, ZHANG X, HOU K, et al. The effects of antimony thin film thickness on antimony pH electrode coated with Nafion membrane[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(8): 417 – 421.

- [19] MANJAKKAL L, SZWAGIERCZAK D, DAHIYA R. Metal oxides based electrochemical pH sensors: current progress and future perspectives[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 109: 100635.
- [20] 张西良, 胡国强, 徐云峰. 固相浓度电容传感器特性分析与结构参数优选[J]. *排灌机械工程学报*, 2021, 39(6): 589–595.
ZHANG Xiliang, HU Guoqiang, XU Yunfeng. Characteristic analysis and structural parameter optimization of solid-phase concentration capacitance sensor[J]. *Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering*, 2021, 39(6): 589–595. (in Chinese)
- [21] 陈东初. Ir、W 金属/金属氧化物 H^+ 选择性电极的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
CHEN Dongsheng. Study on H^+ selective electrode of Ir/IrO_x and W/WO₃[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [22] WANG Y, ZHANG M, LI K, et al. Study on the surface properties and biocompatibility of nanosecond laser patterned titanium alloy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 139: 106987.
- [23] 黄菲菲. 铱氧化物 pH 电极制备、响应机理及其应用研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
HUANG Feifei. IrO_x pH electrode fabrication, response mechanism and its application study[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016. (in Chinese)
- [24] YATES D E, LEVINE S, HEALY T W. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1974, 70: 1807.
- [25] HUANG Y, TSAI F S, WANG S. Preparation of TiO₂ nanowire arrays through hydrothermal growth method and their pH sensing characteristics[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(6S): 06JG02.
- [26] GAO K, WANG X, YANG B, et al. A novel wearable sweat rate sensor for both dominant and recessive sweat rate measurement[C] // 2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII). Berlin, Germany, 2019.
- [27] 王康. 土壤学与农作学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2016.
- [28] 余红, 檀文炳, 席北斗. 土壤腐殖质电子转移过程及其环境影响[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.
- [29] OHTO T, MISHRA A, YOSHIMUNE S, et al. Influence of surface polarity on water dynamics at the water/rutile TiO₂(110) interface[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26(24): 244102.
- [30] KOME G K, ENANG R K, YERIMA B, et al. Models relating soil pH measurements in H₂O, KCl and CaCl₂ for volcanic ash soils of Cameroon[J]. *Geoderma Regional*, 2018, 14: e00185.
- [31] OLESEN T, MOLDRUP P, GAMST J. Solute diffusion and adsorption in six soils along a soil texture gradient[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63(3): 519–524.
- [32] ADAMCHUK V, LUND E, REED T, et al. Evaluation of an on-the-go technology for soil pH mapping[J]. *Precision Agriculture*, 2007, 8(3): 139–149.

(上接第 355 页)

- [31] ELMALOGLU S, DIAMANTOPOULOS E. Simulation of soil water dynamics under subsurface drip irrigation from line sources[J]. *Agricultural Water Management*, 2009, 96: 1587–1595.
- [32] 李明思, 康绍忠, 孙海燕. 点源滴灌滴头流量与湿润体关系研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(4): 32–35.
LI Mingsi, KANG Shaozhong, SUN Haiyan. Relationships between dripper discharge and soil wetting pattern for drip irrigation[J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, 22(4): 32–35. (in Chinese)
- [33] 张振华, 蔡焕杰, 郭永昌, 等. 滴灌土壤湿润体影响因素的实验研究[J]. *农业工程学报*, 2002, 18(2): 17–20.
ZHANG Zhenhua, CAI Huanjie, GUO Yongchang, et al. Experimental study on factors effecting soil wetted volume of clay loam under drip irrigation[J]. *Transactions of the CSAE*, 2002, 18(2): 17–20. (in Chinese)
- [34] QI W, ZHANG Z, WANG C, et al. Prediction of infiltration behaviors and evaluation of irrigation efficiency in clay loam soil under moistube irrigation[J]. *Agricultural Water Management*, 2021, 248: 106756.
- [35] LIU B C, LIU W, PENG S W. Study of heat and moisture transfer in soil with a dry surface layer[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48(21): 4579–4589.
- [36] 王铁行, 李宁, 谢定义. 非饱和黄土重力势、基质势和温度势探讨[J]. *岩土工程学报*, 2004, 26(5): 715–718.
WANG Tiexing, LI Ning, XIE Dingyi. Discussion on gravity potential, matrix potential and temperature potential of unsaturated loess[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2004, 26(5): 715–718. (in Chinese)
- [37] 张玲, 陈光明, 黄奕沅. 土壤一维热湿传递实验研究与数值模拟[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2009, 43(4): 771–776.
ZHANG Ling, CHEN Guangming, HUANG Yiyun. Experimental study and numerical simulation of one dimensional heat and moisture transfer in soil[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2009, 43(4): 771–776. (in Chinese)
- [38] 杨代泉, 沈珠江. 非饱和土孔隙气、水、汽、热耦合运动之模拟[J]. *岩土工程学报*, 2000, 22(3): 357–361.
YANG Daiquan, SHEN Zhujiang. Modelling fully coupled moisture air and heat transfer in unsaturated soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2000, 22(3): 357–361. (in Chinese)
- [39] 李彦龙, 王俊, 王铁行. 温度梯度作用下非饱和土水分迁移研究[J]. *岩土力学*, 2016, 37(10): 2839–2844.
LI Yanlong, WANG Jun, WANG Tiehang. Moisture migration of unsaturated soil due to thermal gradients[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2016, 37(10): 2839–2844. (in Chinese)