

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.S0.025

# 基于响应面法的 ISE 泥浆直测前处理影响模型研究\*

蒲攀<sup>1,2</sup> 张森<sup>1</sup> 张丽楠<sup>1</sup> 任海燕<sup>1</sup> 孔盼<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 西北农林科技大学信息工程学院, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 系统分析了筛孔尺寸、静置时间、振荡浸提时间 3 个主要参数对硝酸根离子选择电极检测准确度的影响。首先经单因素试验确定出各参数的调控水平范围,进而基于 Box-Behnken 原理设计了 3 因素 3 水平中心组合试验,利用响应面法建立了以 3 因素为自变量、平均相对误差  $\bar{R}_E$  为响应的回归模型。结果表明:各因素影响次序为静置时间 > 振荡浸提时间 > 筛孔尺寸;筛孔尺寸和静置时间的耦合作用显著;当筛孔尺寸为 2 mm、静置时间为 1.4 h、振荡浸提时间为 22 min 时,模型预测结果较好,验证集土样平均相对误差小于 7.5%,可实现对前处理参数影响的分析和预测。

**关键词:** 响应面 离子选择电极 前处理 泥浆直测

**中图分类号:** S126;S131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)S0-0155-07

## 引言

氮素是植物蛋白质、氨基酸、叶绿素等物质的基本成分,对作物增产起着重要推动作用<sup>[1]</sup>。近年来农田氮肥过量施用导致增产效果变差、环境污染、农产品品质及土壤肥力下降等负面影响<sup>[2-3]</sup>。因此,准确、稳定、低成本的土壤氮素测定技术成为国内外精细农业学者探索和研究的重点方向<sup>[4-9]</sup>。较其他测定方法,离子选择电极 (Ion-selective electrode, ISE) 具有操作便捷、易于集成、价格低廉等优点,常用于面向基层应用的土壤硝态氮速测应用<sup>[10-12]</sup>。

土壤前处理参数是影响电极法测量土壤养分准确性的主要因素之一<sup>[11-13]</sup>。Brouder 等使用电极测定搅动泥浆中的速效钾含量,结果表明浸提土液质量比 1:1、搅动 15 s、静置 30 min,泥浆直测法与 AAS 法测量结果的回归系数为 0.93,且有较好的相关性,决定系数可达到 0.76<sup>[14]</sup>;以提高检测效率为目的,Adamchuk 等简化前处理操作,基于离子选择电极检测方法研发田间自动检测装置,原位测定土壤硝态氮含量,原位直测方式 (DSM) 虽可大幅节约检测时间,但测定误差却高达 232 mg/L,超过标准方法的 40 倍,且与实验室标准检测结果的相关性较差 ( $R^2 < 0.51$ )<sup>[15]</sup>;Sethuramasamyraja 等利用电极测定搅动泥浆中的土壤硝态氮,田间原位测量时检测最

大误差为 76 mg/L,与标准结果相关性同样不理想 ( $R^2 = 0.32$ ),使电极技术在土壤养分直测中的应用可行性受到质疑<sup>[16]</sup>。Zhang 等分析了振荡时间、浸提土液质量比等前处理参数对电极法测定过滤浸提清液中硝态氮精度的影响,并报道了在优化前处理参数下,电极法测量土壤养分的最大标准偏差为 4.5 mg/L,相对标准偏差低于 10.8%,与标准检测结果之间具有良好相关性 ( $R^2 = 0.95$ )<sup>[17]</sup>。

综上,前人已开展前处理参数对电极法测土影响的研究多限于单因素分析,常忽略多因素耦合作用影响,同时电极直测泥浆方式的前处理参数影响研究尚未见报道。本研究针对这一问题,系统开展在泥浆直测方式下筛孔尺寸、静置时间、振荡浸提时间 3 个主要参数对硝酸根离子选择电极测量准确度影响的试验,分析及预测前处理参数对电极法测土准确性的交互影响程度及作用机理,旨在获取满足测土配方施肥要求的电极法直测前处理条件,为开展基层测土配方施肥提供指导依据。

## 1 理论基础

离子选择电极是一种利用膜电位测定溶液中离子活度或浓度的电化学传感器。当特异性敏感膜浸入待测溶液后,由于膜两侧目标离子活度 (浓度) 差异引起离子交换形成浓度差膜电势,该电位与待测

收稿日期: 2014-06-27 修回日期: 2014-08-22

\* 国家自然科学基金资助项目 (61134011, 31201136) 和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20110008120023)

作者简介: 蒲攀, 博士生, 西北农林科技大学讲师, 主要从事农业电气化与自动化研究, E-mail: pupan\_1982@126.com

通讯作者: 张森, 讲师, 博士, 主要从事农业电气化与自动化研究, E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

溶液中的目标离子浓度之间服从 Nernst 方程

$$E = E_0 \pm 2.303 \frac{RT}{Fz_i} \lg \alpha_i \quad (1)$$

式中  $E$ ——电极检测电势, mV

$E_0$ ——电极标准电势, mV

$R$ ——气体常数, 取  $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

$T$ ——绝对温度, K

$F$ ——法拉第常数, 取  $96487 \text{ C}/\text{mol}$

$z_i$ ——离子电荷数, 硝酸根  $z = 1$

$\alpha_i$ ——离子活度, 通常可用浓度替代 mol/L

使用中, Nernst 方程可简化为

$$E = K + S \lg \alpha_i \quad (2)$$

式中  $K$ ——能斯特截距电位, mV

$S$ ——电极响应斜率, mV/decade

decade 为 10 倍摩尔浓度电化学标准单位。

## 2 材料和方法

### 2.1 材料与仪器

硝酸根离子选择电极及紫外可见分光光度计标定所用硝酸盐标准溶液使用硝酸钾(北京试剂公司生产, 分析纯等级)及去离子水配置, 质量浓度为  $1 \sim 250 \text{ mg}/\text{L}$ 。

试验测试 16 个土样采集时间为 2013 年 4 月, 检测前需在  $55^\circ\text{C}$  下低温干燥 8 h, 经土壤粉碎机碾磨后过筛。土样中 10 组用于建模预测, 6 组用于模型验证。所选土样理化信息如表 1 所示, 由中国农科院国家测土配方施肥中心实验室提供。

表 1 测试土样理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of soil samples

样本号	硝态氮/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	pH 值	全氮/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	有机质/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	质地	备注
1	7.1	5.49	1.33	8.9	粘土	建模集
2	4.8	8.39	0.59	8.5	砂土	
3	59.3	7.81	1.82	8.4	壤土	
4	18.2	7.61	2.27	15.7	黑土	
5	43.5	7.91	1.23	5.4	砂土	
6	11.9	7.68	1.67	21.2	黑土	
7	24.9	8.10	1.08	8.4	潮土	
8	97.1	7.95	1.95	7.0	壤土	
9	70.3	7.84	1.19	3.4	壤土	
10	42.3	8.09	1.33	11.2	潮土	
11	5.3	8.40	0.61	6.6	壤土	验证集
12	55.4	5.86	1.55	32.3	黑土	
13	14.4	6.28	1.86	32.8	黑土	
14	24.2	4.36	2.32	21.2	壤土	
15	36.2	6.99	1.88	9.0	砂土	
16	47.5	8.11	1.88	8.6	粘土	

本文所用硝酸根离子选择电极为美国

VanLondon - pheonix 公司 3510x 系列 PVC 膜电极, 数据采集装置选用美国 Pinnacle 公司 M555 型离子计。紫外可见分光光度法作为土壤硝态氮标准测量方法, 采用日本岛津公司生产的 UV2450 型光度计实现。试剂制备使用岛津 BL-220H 型电子天平及北京金泉 Wi706 型回旋振荡器。

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 ISE 泥浆直测

ISE 泥浆直测基于 Nernst 原理, 检测前系统标定方法为: 依次检测浓度为  $1, 2.5, 5, 10, 50, 100$  和  $250 \text{ mg}/\text{L}$  的 7 组硝酸钾标准溶液, 记录膜电位并依据式 (2) 计算电极标定方程为  $E_{\text{NO}_3^-} = 31.601 - 68.7741 \lg \alpha_{\text{NO}_3^-}$ , 回归方程决定系数  $R^2 = 0.9991$ 。

室温下, 称量  $2.5 \text{ g}$  待测土样置于  $50 \text{ mL}$  三角瓶, 加  $25 \text{ mL}$  去离子水振荡  $30 \text{ min}$ 。静置后, 电极插入土壤泥浆, 保持离子敏感膜浸入液面  $1 \text{ cm}$  深度。待电压示数稳定, 读取输出电位, 结合标定结果计算土样硝态氮质量浓度。

#### 2.2.2 直测准确度计算

室温下, 对每个样本重复测定 3 次, 采用平均相对误差  $\bar{R}_E$  衡量检测准确度, 分析时以  $\bar{R}_E$  值较小为佳。

$$\bar{R}_E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\bar{c}_i - c_i|}{c_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中  $\bar{c}_i$ ——离子选择电极测定  $i$  号土样硝态氮质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$

$c_i$ ——紫外可见分光光度法测定  $i$  号土样的硝态氮质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$

$N$ ——测定组数

#### 2.2.3 响应面试验设计

根据 Box-Behnken 原理, 以筛孔尺寸、振荡浸提时间、静置时间为自变量  $X_1, X_2, X_3$ , 以平均相对误差  $\bar{R}_E$  为响应值, 分别用  $-1, 0, 1$  代表 3 变量的 3 个调控水平对自变量进行编码, 变量编码计算规则

$$X_i = \frac{x_i - x_{i,0}}{\Delta x_i} \quad (4)$$

式中  $X_i$ ——水平编码值  $x_i$ ——当前取值

$x_{i,0}$ ——调控中心值  $\Delta x_i$ ——调控步长

以振荡浸提时间变量  $X_2$  为例, 确定  $10 \text{ min}$  作为调控步长, 调控中心值  $x_{2,0}$  确定为单因素试验最佳水平  $20 \text{ min}$ , 当前取值为  $30 \text{ min}$  时, 依据式 (4) 计算水平编码值为  $(30 - x_{2,0})/10$ 。依据上述 3 因素编码规则, 各因素调控范围及水平编码汇总如表 2 所示。

#### 2.2.4 优化前处理参数评估

随机选取 6 个土壤样本, 每个样本在上述的参数下重复测定 3 次, 求取平均相对误差  $\bar{R}_E$  及相对标

准偏差  $R_{SD}$ 。

$$R_{SD} = \sqrt{\frac{(C_1 - \bar{C})^2 + (C_2 - \bar{C})^2 + (C_3 - \bar{C})^2}{3}} / \bar{C} \times 100\% \quad (5)$$

式中  $C_1, C_2, C_3$ ——样本 3 次重复测定结果, mg/L  
 $\bar{C}$ ——3 次测试均值, mg/L

表 2 响应面分析法试验因素与水平编码

Tab.2 Coded factors and levels for response surface method (RSM)

水平 编码	因素		
	筛孔尺寸 $x_1$ /mm	振荡时间 $x_2$ /min	静置时间 $x_3$ /h
-1	1	10	0.5
0	2	20	1.5
1	3	30	2.5

### 3 结果与分析

#### 3.1 单因素试验分析

##### 3.1.1 振荡浸提时间影响

取过 1 mm 筛网的土壤样本, 加去离子水回转振荡, 静置 0.5 h 后, 测定建模集 10 个土样硝态氮质量浓度。振荡浸提时间对  $\bar{R}_E$  影响如图 1 所示。

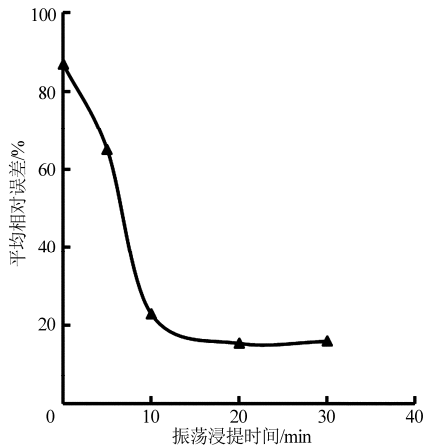


图 1 振荡浸提时间对测量准确度的影响  
 Fig.1 Effect of shaking time on accuracy of measurement

本研究中振荡浸提时间分别控制为 0、5、10、20、30 min。当振荡浸提时间控制在 20 min 内时,  $\bar{R}_E$  随时间增长而减小, 从不振荡情况的近 87% 减少至 15% 左右。利用  $t$  检验对振荡浸提 10、20、30 min 的结果进行“均值成对二样本  $t$  假设检验”分析。 $t$  检验结果如表 3 所示。根据表 3 振荡浸提 20 min 的平均相对误差较振荡浸提 10 min 显著降低 ( $P = 0.002 < 0.05$ )。振荡浸提时间为 30 min 时, 测量结果的平均相对误差较 20 min 时无明显变化 ( $P = 0.64 >$

0.05)。根据图 1 平均相对误差变化趋势, 振荡浸提时间超过 15 ~ 20 min 后, 测量结果的准确度将不再出现显著差异, 因此振荡浸提时间选择 20 min 左右为宜。

表 3 振荡浸提时间影响作用的  $t$  检验

Tab.3  $t$ -test of shaking time effect

样本号	相对误差		
	10 min	20 min	30 min
1	0.302	0.184	0.176
2	0.263	0.150	0.160
3	0.226	0.199	0.178
4	0.204	0.126	0.158
5	0.184	0.244	0.223
6	0.247	0.124	0.176
7	0.275	0.225	0.183
8	0.100	0.033	0.035
9	0.172	0.120	0.133
10	0.263	0.143	0.169
均值	0.223 6	0.154 8	0.159 1
方差	0.003 6	0.003 7	0.002 4
观测值	10	10	10
df	9		9
假设平均差	0		0
$t$ 单尾临界	1.83		1.83
$P(T \leq t)$ 单尾	0.002 0		0.321 5
$t$ 双尾临界	2.26		2.26
$P(T \leq t)$ 双尾	0.004 0		0.643 0

##### 3.1.2 静置时间影响

取过 1 mm 筛网的土壤样本, 加去离子水振荡 20 min, 静置处理后, 测定样本硝态氮质量浓度。测量结果  $\bar{R}_E$  随静置时间的变化如图 2 所示。

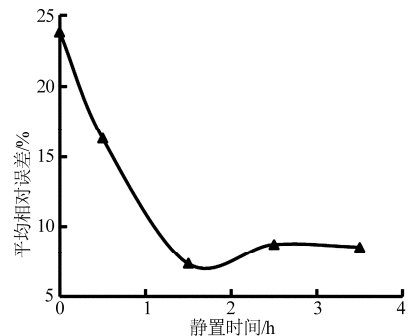


图 2 静置时间对测量准确度的影响

Fig.2 Effect of settling time on accuracy of measurement

本研究中, 静置时间分别调控为 0、0.5、1.5、2.5 和 3.5 h。当静置时间短于 1.5 h 时, 平均相对误差随着静置时间增长迅速降低, 从振荡后直接测量情况的 25% 左右降低至近 8%。对 0.5、1.5 和 3.5 h 静置处理结果进行如前所述的“均值成对二样本” $t$  假设检验分析, 统计结果表明: 静置 1.5 h

时,测量结果的平均相对误差显著降低( $P = 0.0039 < 0.05$ )。当静置时间超过 1.5 h 时,平均相对误差变化不显著( $P = 0.602 > 0.05$ )。根据图 2 变化趋势,确定静置时间 1.5 h 为该因素的最佳取值水平。

### 3.1.3 筛孔尺寸影响

将粉碎土样均分 5 份,分别过筛孔尺寸为 0.5、1、2、3、4 mm 的土样筛,加去离子水振荡浸提 20 min,静置 1.5 h 后,测定土样硝态氮质量浓度并计算平均相对误差随筛孔尺寸的变化规律,检测结果如图 3 所示。

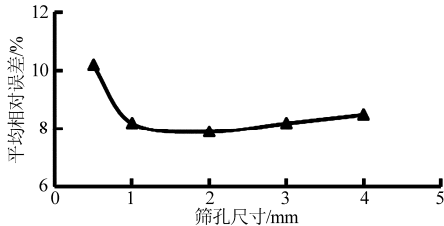


图 3 筛孔尺寸对测量准确度的影响

Fig.3 Effect of mesh size on accuracy of measurement

由图 3 可知,当筛孔尺寸由 0.5 增大至 1 mm 时,平均相对误差由略高于 10% 减小至 8%。对 0.5、1、3 mm 筛孔尺寸处理的结果进行同前所述的“均值成对二样本” $t$  假设检验分析,尺寸在 1 mm 处的测量结果  $\bar{R}_E$  显著降低( $P = 0.0039 < 0.05$ )。当筛孔尺寸超过 2 mm 后, $\bar{R}_E$  随筛孔尺寸增加虽表现出缓慢上升趋势,但在 3 mm 以内变化不显著( $P = 0.971 > 0.05$ )。根据平均相对误差的变化趋势,选择 2 mm 筛孔作为该因素最佳取值水平,此分析结果与现行土壤样品前处理推荐标准一致<sup>[18]</sup>。

### 3.2 响应面回归模型

综合单因素试验确定的最佳水平,室温下以土液质量比 1:10(2.5 g 土:25 mL 去离子水)浸提土壤硝态氮,利用响应面法研究筛孔尺寸、振荡浸提时间和静置时间 3 因素对电极测量准确度的复合量化影响模型。

根据 Box-Behnken 原理,以筛孔尺寸、振荡浸提时间、静置时间为自变量  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ ,以平均相对误差  $\bar{R}_E$  为响应值,分别用 -1、0、1 代表 3 变量的 3 个调控水平。3 因素 3 水平响应面中心组合试验设计与结果如表 4 所示。

利用 Design-Expert 软件对表 4 获得的数据进行多元非线性拟合,回归得出以平均相对误差  $\bar{R}_E$  为因变量,3 因素为自变量的 3 元 2 次模型为

$$\begin{aligned} \bar{R}_E = & 6.53 - 0.17X_1 - 0.19X_2 - 2.31X_3 - \\ & 0.01X_1X_2 + 1.16X_1X_3 + 0.07X_2X_3 + \\ & 0.78X_1^2 + 0.64X_2^2 + 5.70X_3^2 \end{aligned} \quad (6)$$

表 4 响应面法试验设计及结果

Tab.4 Experimental design and results of RSM

序号	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{R}_E/\%$
1	0	1	-1	15.03
2	0	0	0	7.05
3	1	1	0	7.75
4	0	-1	-1	15.47
5	-1	-1	0	8.11
6	1	0	-1	13.70
7	-1	1	0	7.67
8	1	-1	0	8.24
9	0	0	0	7.21
10	0	1	1	10.40
11	0	0	0	7.13
12	0	0	0	7.13
13	1	0	1	11.54
14	0	-1	1	10.56
15	0	0	0	6.96
16	-1	0	-1	16.80
17	-1	0	1	9.99

对表 4 中的数据及回归模型进行方差统计分析,结果如表 5 所示。方差分析表明,用上述回归模型描述 3 因素与因变量的关系时, $F = 71.76 > F_{0.05}(9,4)$ , $P < 0.0001$ ,模型高度显著;模型的信噪比为 24.017 远大于 4,表明模型可信;模型调整决定系数  $R^2 = 0.9755$ ,平均相对误差与全体自变量之间的拟合度较高,线性关系显著;失拟项  $P = 0.7916 > 0.05$ ,失拟度不显著,残差主要由随机误差引起,因

表 5 3 因素 3 水平 Box-Behnken 回归模型方差分析

Tab.5 ANOVA of quadratic model of 3-factor-3-level

Box-Behnken experimental design

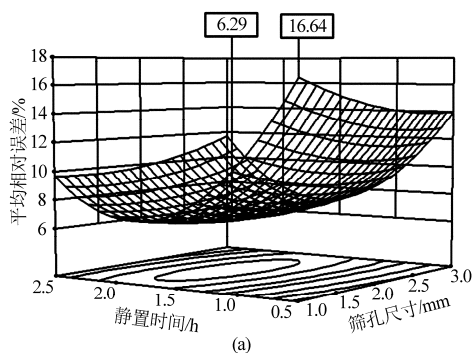
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	194.62	9	21.62	71.67	<0.0001	**
$X_1$	0.23	1	0.23	0.75	0.4162	N
$X_2$	0.30	1	0.30	0.98	0.3545	N
$X_3$	42.79	1	42.79	141.82	<0.0001	**
$X_1X_2$	0.000676	1	0.000676	0.00224	0.9636	N
$X_1X_3$	5.38	1	5.38	17.82	0.0039	**
$X_2X_3$	0.02	1	0.02	0.065	0.8065	N
$X_1^2$	2.55	1	2.55	8.45	0.0228	*
$X_2^2$	1.70	1	1.70	5.64	0.0492	*
$X_3^2$	136.80	1	136.80	453.40	<0.0001	**
残差	2.11	7	0.30			
失拟项	0.44	3	0.15	0.35	0.7916	N
纯误差	1.67	4	0.42			
总离差	196.73	16				
$R^2 = 0.9893$				Adj $R^2 = 0.9755$		Adeq Precision = 24.017

注: \*\* 表示影响极显著,  $P < 0.01$ ; \* 表示影响显著,  $P < 0.05$ ; N 表示影响不显著,  $P > 0.05$ 。

此该模型可代替试验真实点对响应结果进行分析, 所建立的响应面分析模型可以实现前处理参数对电极直测准确度的影响分析和预测。

综上所述, 该回归模型可用于 3 调控因素下电极法直接测量土壤泥浆硝态氮准确度的分析和预测。以测量平均相对误差最小为判定标准, 前处理优化参数为  $X_1 = 0.13$ ,  $X_2 = -0.11$ ,  $X_3 = 0.16$ , 即筛孔尺寸 2.13 mm, 静置时间 1.39 h、振荡浸提时间 21.6 min 时检测结果  $\bar{R}_E$  最小, 该预测值为 6.81%。

上述试验中, 回归模型  $X_3$  因素的一次项及二次项影响极显著 ( $P < 0.0001$ ), 与  $X_1$  的交互项  $X_1X_3$  影响极显著 ( $P = 0.0039 < 0.01$ ), 二次项  $X_1^2$  和  $X_2^2$  影响显著 ( $P = 0.0228$  及  $P = 0.0492 < 0.05$ )。回归模型统计结果表明,  $X_3$  是土壤硝态氮泥浆直测法测量准确度的主要影响因素; 由于土壤悬液的沉降速度



与土样粒度正相关<sup>[19]</sup>,  $X_3$  与  $X_1$  对测量准确度的影响反映为耦合作用机制。通过回归模型一次项系数绝对值的大小判断各因子影响的主次性<sup>[20]</sup>, 3 因素的主效应排序为: 静置时间  $X_3 >$  振荡浸提时间  $X_2 >$  筛孔尺寸  $X_1$ 。

### 3.3 因素耦合作用响应面分析

根据回归模型, 固定任一因素为最佳取值水平, 可生成其余 2 因素耦合影响的响应面及等高线分析图。

依据回归模型方差分析结果, 对筛孔尺寸  $X_1$ 、静置时间  $X_3$  因素间的显著耦合作用进行解析。将振荡浸提时间确定为最佳取值水平 20 min, 静置时间和筛孔尺寸 2 因素对检测结果  $\bar{R}_E$  的耦合作用如图 4 所示, 其中图 4a 为 2 因素作用下的三维响应曲面, 呈连续凹面走势, 图 4b 为图 4a 投影在底面的等值点连线。

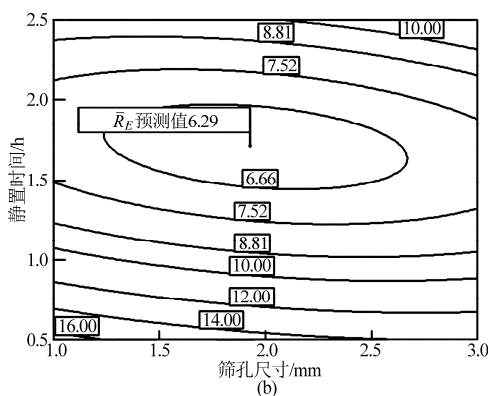


图 4 筛孔尺寸和静置时间对测量准确度的影响

Fig. 4 Effect of mesh size and settling time on accuracy of measurement

(a)  $X_1X_3$  响应面分析图 (b)  $X_1X_3$  等高线分析图

图 4a 响应面曲线由式 (6) 模型中  $X_2$  取值为 20 min, 保留  $X_1$ 、 $X_3$  时, 简化的二元二次回归模型绘制而成, 依据此图可预测检测范围内平均相对误差存在最小值为 6.3%, 与之对应的调控因素取值为静置时间 1.4 h, 筛孔尺寸 2.13 mm。

图 4b 等高线变化趋势可直观反映误差变化范围为 6.3% ~ 16.6%, 相同筛孔尺寸下, 等高线密度以静置时间 1.3 ~ 1.5 h 为分割区域呈明显疏密度变化, 小于 1.3 h 时, 浸提液中土壤悬浮颗粒对电极的干扰影响随静置时间增加而迅速降低, 等高线更密集。不经静置, 电极直接测定混合泥浆时误差最大。静置时间大于 1.5 h 后, 浸提液中的悬浮土壤颗粒基本全部沉降, 电极易达到稳定平衡电位,  $\bar{R}_E$  趋于稳定, 等高线较为稀疏。

图 4b 中, 筛孔尺寸与静置时间对检测结果的耦合影响反映为等高线随筛孔尺寸增加呈轻微下落且“两端上弯”趋势。浸提液中的土壤悬浮颗粒直接

干扰电极稳定性, 其沉降速度和筛孔尺寸正相关<sup>[19]</sup>, 较小筛孔尺寸较长静置时间与较大筛孔尺寸较短静置时间对电极检测准确度的影响程度相近。当筛孔尺寸选择为 2 mm, 静置时间 1.3 ~ 1.5 h 时, 电极法直测土壤硝态氮的准确性较好。

### 3.4 电极直测法优化前处理参数验证

考虑实际操作, 本研究将 3.2 节前处理优化参数预测值修正为: 筛孔尺寸 2 mm、静置时间 1.4 h、振荡浸提时间 22 min。在优化的前处理条件下, 验证集 6 个样本的平均相对误差  $\bar{R}_E$  及相对标准偏差  $R_{SD}$  分析结果统计如表 6 所示。由表 6 可知, 各验证样本的相对误差皆小于 7.5%,  $R_{SD}$  均控制在 5% 以内, 经  $t$  检验分析与预测值之间无显著差异 ( $P = 0.67 > 0.05$ )。与表 4 中试验结果较好的 2 号及 15 号试验对比, 优化条件下的 6 组土样平均相对误差均值为 6.7%, 小于 2 号及 15 号条件下的  $\bar{R}_E$  (分别为 7.05% 及 6.96%)。在优化的前处理参数下, 电

极直测准确度可满足农田土壤硝态氮快速测量要求。

表6 优化前处理参数的验证

Tab.6 Verification test for optimized pretreatment

parameters	%	
序号	$\bar{R}_E$	$R_{SD}$
1	7.2	3.4
2	7.4	2.8
3	6.4	4.1
4	7.0	3.5
5	6.2	4.4
6	6.0	4.6
均值	6.7	3.8

## 4 结论

(1)通过单因素试验筛选了3因素最佳取值水

平,经响应面建模分析,各因素主效应次序为静置时间>振荡浸提时间>筛孔尺寸,其中静置时间的影响极显著,是提高测量准确度的关键;筛孔尺寸和静置时间耦合作用显著,适当增大筛孔尺寸可减少静置时间。

(2)利用响应面法研究3因素对电极测量准确度的复合量化影响模型,所建模型拟合度较高,线性关系显著,可实现前处理参数对电极直测准确度的影响分析和预测。

(3)以 $\bar{R}_E$ 为衡量依据,优化前处理参数下,电极法测量平均相对误差低于7.5%,相对标准偏差 $R_{SD}$ 小于5%,电极直测准确度和精度均满足硝态氮测量要求。

## 参 考 文 献

- Bas B, Jelte R. Symbiotic nitrogen fixation in legumes; perspectives for saline agriculture[J]. Environmental and Experimental Botany, 2013, 92:134-143.
- Liu Xuejun, Zhang Ying, Han Wenxuan, et al. Enhanced nitrogen deposition over China[J]. Nature, 2013, 494:459-463.
- Peel J L, Haeuber R, Garcia V, et al. Impact of nitrogen and climate change interactions on ambient air pollution and human health[J]. Biogeochemistry, 2013, 114(1-3):121-134.
- Emanuele P, Giacomo C, Erika P, et al. Drivers of precision agriculture technologies adoption; a literature review[J]. Procedia Technology, 2013, 8: 61-69.
- 郎春玲,王金武,王金峰,等. 深施型液态肥变量施肥控制系统[J]. 农业机械报,2013,44(2):43-47.  
Lang Chunling, Wang Jinwu, Wang Jinfeng, et al. Variable fertilizer control system for deep-fertilization liquid fertilizer applicator[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(2): 43-47. (in Chinese)
- 李民赞,郑立华,安晓飞,等. 土壤成分与特性参数光谱快速检测方法及传感技术[J]. 农业机械学报,2013,44(3):73-87.  
Li Minzan, Zheng Lihua, An Xiaofei, et al. Fast measurement and advanced sensors of soil parameters with NIR spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(3):73-87. (in Chinese)
- Masakazu K, Sakae S. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping[J]. Geoderma, 2013, 199: 64-79.
- Mouazen A M, Kuang B, Baerdemaeker J D, et al. Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy[J]. Geoderma, 2010, 158(1-2): 23-31.
- Christy C D. Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2008,61(1):10-19.
- Claudio Z, Dermot D. Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors[J]. Electrochimica Acta, 2012, 84(1): 29-34.
- Joseph V S, Daniel F, Oliver C. Evaluation of sensing technologies for on-the-go detection of macro-nutrients in cultivated soils[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2010,70(1):1-18.
- 张森,Ang S S,Nguyen V C,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 S, Nguyen V C, et al. Rapid nitrate detection system based on ion selective electrode[J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(Supp.2): 235-239. (in Chinese)
- Brown J R. Recommended chemical soil test procedures for the north central region[M]. Illinois: North Central Regional Research Publication, 1998:221.
- Brouder S M, Thom M, Adamchuk V I. Potential uses of ion-selective K electrodes in soil fertility management[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2003,34(19-20): 2699-2726.
- Adamchuk V I, Lund E D, 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.
- Sethuramasamyraja B, Adamchuk V I, Dobermann A, et al. Agitated soil measurement method for integrated on-the go mapping

- of soil pH, potassium and nitrate contents[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2008,60(2):212–225.
- 17 Zhang Linan, Zhang Miao, Sheng Mingya, et al. Optimization of pretreatment parameters for ISE-based soil  $\text{NO}_3\text{-N}$  detection[J]. *International Agricultural Engineering Journal*, 2013,22(1):61–69.
- 18 ISO 11464—2006 土壤质量. 物理化学分析试样的制备[S]. 2006.  
ISO 11464—2006 Soil quality-pretreatment of samples for physico-chemical analysis[S]. 2006. (in Chinese)
- 19 Heiliger C, Kaye N B, Testik F Y. A computational study of the role of particle size standard deviation on the collision frequency in differential settling[J]. *International Journal of Sediment Research*, 2013,28(1):34–45.
- 20 王定美,袁浩然,王跃强,等. 污泥水热炭化中碳氮固定率的影响因素分析[J]. *农业工程学报*,2014,30(4):168–175.  
Wang Dingmei, Yuan Haoran, Wang Yueqiang, et al. Analysis on influencing factors of carbon and nitrogen fixation rates in sludge hydrothermal carbonization[J]. *Transactions of the CSAE*, 2014,30(4):168–175. (in Chinese)

## Modeling of Influences on ISE-based Soil Slurry Measurement Using Response Surface Method

Pu Pan<sup>1,2</sup> Zhang Miao<sup>1</sup> Zhang Li'nan<sup>1</sup> Ren Haiyan<sup>1</sup> Kong Pan<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China*

2. *College of Information Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shannxi 712100, China*)

**Abstract:** Soil pretreatment parameters play significant impacts on the accuracy of ion-selective electrode (ISE) in direct soil slurry detection. In this paper, the average relative error ( $\bar{R}_E$ ) was used to evaluate the influences of three main pretreatment factors, including mesh size, shaking time, and settling time. First, the range of three factors was determined based on the single factor experiment. And then, a 3-level, 3-factor Box-Behnken experimental design was conducted to investigate their effects. The relationship between  $\bar{R}_E$  and three factors was quantitatively described by a multivariate quadratic model through the response surface method. The results showed that settling time was the most influencing one among three tested factors. Mesh size was less significant than shaking time. Coupling settling time and mesh size, the optimal pretreatment parameters were obtained to minimize the detection error, the mesh size was 2 mm, settling time was 1.4 h, and shaking time was chosen to be 22 min. Under the optimized parameters, the  $\bar{R}_E$  of the validation soil group were all less than 7.5%, which indicated the prediction accuracy, and the predicted results had a high fitting degree with the measurements. In all, the model was promising for accuracy prediction and analysis in the ISE-based soil slurry measurement.

**Key words:** Response surface Ion-selective electrode Pretreatment Soil slurry measurement