

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.S0.017

基于多参数融合的土壤硝态氮检测方法^{*}

任海燕¹ 张 淼¹ 孔 盼² 李雁华² 蒲 攀² 张丽楠¹

(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. 中国农业大学农业部信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 针对土壤悬液组分复杂以及单输入变量时电极预测精准度有限的问题,以提高离子选择电极预测土壤硝态氮含量精准度为目标,建立基于多参数融合的支持向量机(SVM)土壤硝态氮预测模型。采用灰色关联分析法对影响电极法测定土壤硝态氮的主要干扰因素进行排序,建立以主干扰因素及硝酸根电极检测电势的多参数融合 SVM 预测模型,并与传统 Nernst 模型和干扰因素全输入下的 SVM 模型作对比验证算法可行性。实验结果表明,土壤电导率、温度与 Cl⁻ 电极检测电势为影响电极预测硝态氮精准度的主要干扰因素;输入参数为硝态氮电极检测电势、土壤电导率、温度与 Cl⁻ 电极检测电势时,SVM 土壤硝态氮预测模型效果最优,与光学法测定结果回归方程的调整决定系数为 0.98,平均绝对偏差为 3.38 mg/L,均方根误差为 4.51 mg/L,基于多参数融合的 SVM 预测模型可显著提高电极法硝态氮检测精准度。

关键词: 土壤 硝态氮检测 离子选择电极 多参数融合 支持向量机

中图分类号: S151.9⁺5; S126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)S0-0096-06

Prediction of Soil Nitrate-nitrogen Based on Sensor Fusion

Ren Haiyan¹ Zhang Miao² Kong Pan² Li Yanhua² Pu Pan² Zhang Li'nan¹

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

2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The conventional method of soil nitrate-nitrogen prediction based on ion-selective electrode had the problem of complex soil suspension components and the limited prediction accuracy and precision in single input variables. To improve the prediction accuracy and precision of soil NO₃⁻-N concentration employing ion-selective electrodes (ISEs), the support vector machine (SVM) model of soil NO₃⁻-N prediction based on sensor fusion was built. Grey relational analysis was applied to screen the major interference factors, which had a great impact on the soil NO₃⁻-N detection employing ISEs, and the support vector machine (SVM) model based on sensor fusion was built with the major factors. Then, the classical Nernst model and the SVM model with major factors and all considered factors were compared with the conventional method. According to the testing results, EC values, temperature and Cl⁻ were the three major interference factors which had great influence on the prediction accuracy and precision of soil NO₃⁻-N concentration employing ISEs. With the optimized input parameters of NO₃⁻-N ISE potentials, EC, temperature and Cl⁻ ISE potentials, the adjusted R², average absolute error and root mean square error of the SVM model were 0.98, 3.38 mg/L and 4.51 mg/L, respectively. The SVM model based on sensor fusion showed more advantages than the Nernst model and it could successfully achieve the

收稿日期: 2015-10-28 修回日期: 2015-11-20
^{*} 国家自然科学基金资助项目(61134011,31201136)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2015XD001)
作者简介: 任海燕,硕士生,主要从事农业电气化与自动化研究,E-mail: renhaiyan@cau.edu.cn
通讯作者: 张淼,副教授,主要从事农业电气化与自动化研究,E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

prediction purpose of NO_3^- -N with high prediction accuracy and precision of the ISEs in soil extracted solution.

Key words: Soil Nitrate-nitrogen detection Ion-selective electrode Sensor fusion Support vector machine

引言

土壤养分检测是测土配方施肥的基础,常规土壤硝态氮检测方法(测土配方施肥推荐)以光学法为主,但光学法存在操作复杂、成本高等问题^[1]。离子选择电极(Ion-selective electrode, ISE)因具有操作简单、易集成、成本低等优点^[2-3]而受到关注。土壤悬液组分复杂,相关研究表明土壤电导率、温度、酸碱度(pH 值)、氯离子(Cl^-)等因素皆可对 ISE 产生影响^[4-6],如何剔除共存主干扰因素对硝酸根离子选择电极(NO_3^- ISE)的干扰,提高电极法测定土壤硝态氮的精准度及稳定性,是关系到电极法应用推广可行性的关键问题^[7]。

ISE 在溶液中的检测电势与所测目标离子含量对数呈线性关系,服从 Nernst 方程^[8],常规基于 ISE 的土壤硝态氮预测模型多采用经典 Nernst 模型结合定期频繁标定以降低 ISE 检测电势漂移干扰,但经典模型存在变量单一、无法预测环境干扰作用等缺陷^[9],导致模型适应性差、过拟合及局部极值等问题^[10]。支持向量机(SVM)是一种可对多参数输入与输出复杂关系进行建模分析的数据模型工具,在传感器信号回归类问题中有着广泛的应用^[11]。

综上,针对土壤悬液组分复杂以及单输入变量时电极预测精准度有限的问题,本文在改进与优化前期开发的土壤养分检测平台的基础上^[3],以提高电极预测土壤硝态氮(NO_3^- -N)含量精准度为目标,采用灰色关联分析法筛选影响 ISE 法测定土壤硝态氮的主要干扰因素,建立以主干扰因素及 NO_3^- ISE 信息为输入参量的多参数融合 SVM 土壤硝态氮含量预测模型,并与传统 Nernst 模型和干扰因素全输入下的 SVM 模型作对比,验证算法可行性。

1 材料与方法

1.1 理论基础

1.1.1 灰色关联分析法

灰色关联分析法可用于判断影响系统的主要和次要因素,如分析系统中母因素与子因素间变化基本一致则两者关联度大,反之则灰色关联度小。采用灰色关联分析中邓氏关联度分析法解析影响电极法预测土壤硝态氮含量精准度的主要和次要因素,其方法如下^[12]:

令 X_0 为参考数列 $X_0 = \{x_0(k) | k = 1, 2, \cdots, n\}$, X_i 为比较数列 $X_i = \{x_i(k) | i = 1, 2, \cdots, m\}$,其中 i 表示第 i 个比较数列, k 表示比较数列中的第 k 个数据, n 表示参考数列和比较数列中数据的个数, m 表示比较数列列数,则关联度 r 计算式为

$$r(X_0, X_i) = \frac{1}{n} \cdot$$

$$\sum_{k=1}^n \frac{\min_i \min_k |x_0(k) - x_i(k)| + \rho \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|}{|x_0(k) - x_i(k)| + \rho \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|}$$

式中 ρ ——分辨系数,取值为(0,1)

灰色关联度采用 GTMS 3.0 软件计算,取值范围为(0,1],若两数列在各个时刻均重合则灰色关联度为 1,否则关联度小于 1。

本研究采用灰度关联分析筛选 SVM 预测模型的输入参数。

1.1.2 SVM 模型

SVM 可有效解决小样本、非线性及高维等问题,广泛用于回归问题。模型参数选择对回归效果有较大影响,可用网格化(GD)、粒子群(PSO)算法对 SVM 参数优化^[13]。

SVM 建模采用 Matlab 2014b 软件和 LibSVM 3.18 工具包实现。模型训练通过随机选取土样开展,通过训练选取 $c = 12.8657, g = 0.0298$,其中 $c、g$ 分别表示核函数的参数惩罚因子和核函数的参数。文中将优化 SVM 类型(ϵ -SVR 和 γ -SVR)与核函数类型(线性、多项式、RBF 和 Sigmoid),通过训练选取最优参数组合。

1.2 土样及仪器

实验土样采集于 2015 年 4 月—7 月,地点为北京市海淀区上庄镇。样品总量为 120 个,模型训练时随机选取 90 组用于建模,其余 30 组用于模型预测。

常规土壤养分检测由中国农业科学院国家测土配方施肥中心实验室提供,理化信息统计如表 1 所示。

ISE 检测硝态氮(电极法)的土样前处理参数沿用课题组前期成果^[3,14-15]: NO_3^- -N 浸提液料比 2.5 mL/g,经振荡、静置、过滤处理后,应用土壤养分检测平台完成土壤浸提液检测。ISE 标定频率为每次 10 个土样,每样品重复测定 3 次。常规土壤硝态氮检测(常规法)采用中国农业科学院国家测土配

方施肥中心实验室推荐方法。

表 1 土壤理化性质
Tab.1 Physical and chemical properties of soil samples

参数	仪器	数值
硝态氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)	日本岛津紫外 可见分光光度计 (UV-2450)	10.55 ~ 164.76
质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
有效磷(P-NaHCO_3)		
质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		1.02 ~ 37.53
全氮(TN)	福斯凯氏定氮仪 (KjelTec 2300)	0.16 ~ 9.4
质量比/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$		
铵态氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)	流动注射分析仪 (FIA-LAB-3500)	2.40 ~ 127.1
质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
有机质	美国力可干烧仪 (TruSpec CN)	2.30 ~ 8.95
质量比/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$		

下述实验方案中,除浸提剂选用去离子水外,土壤硝态氮试液中有有效磷(P-DDW)含量测定的土样预处理参数及检测方法与常规土壤有效磷(P-NaHCO_3)测定一致。

NO_3^- ISE 购自美国热电公司(型号 No. 9707BNWP), Cl^- ISE、酸碱度(pH 值)电极购自美国凤凰公司(型号 CL01502-003B、S200C),电导率、温度传感器购自杭州联测自动化技术有限公司(SIN-TDS210),土壤养分检测平台为自主开发设计。实验中所用试剂皆购自北华精细化工有限责任公司,为分析纯等级,溶液由去离子水配制。

1.3 土壤养分检测平台

对课题组已有土壤养分检测平台^[3]进行改进,增加了电导率和温度采集功能,平台由传感器阵列、流体控制单元、数据采集器和上位机等主要模块组成,可实时采集待测样本中的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度、 Cl^- 质量浓度、pH 值、电导率和温度等 5 个参数,平台硬件实物如图 1 所示。



图 1 土壤养分检测平台

Fig.1 Soil macronutrient detection platform

平台工作流程:首先通过泵阀通断实现选定通道入液;入液完成后,采集传感器阵列检测数据;待数据采集结束,保存检测数据;最后完成通道出液。

1.4 评价指标

研究选用均方根误差(RMSE)、绝对偏差(AE)和预测偏差比率(RPD)评价模型。

RMSE 用于检验模型的预测能力,值越小表示

模型估算能力越好。AE 表示检验模型的预测能力,其绝对值越小表示预测值与常规测定值间的差异越小。RPD 是样本标准差与 RMSE 的比值,用于判断模型的预测能力:RPD 小于 1.5 说明模型无法对样品进行预测;RPD 在 1.5 ~ 2 之间说明模型可用于区分样品的高低水平;RPD 在 2 ~ 3 之间说明模型预测效果良好;RPD 大于 3 说明模型预测效果优异^[15]。

2 结果与分析

2.1 干扰因素对 ISE 硝态氮测定 AE 的影响

实验采用常规法和电极法对随机选取的 90 组模型土壤训练样本的硝态氮含量进行平行检测。ISE 检测使用 Nernst 模型,硝态氮检测绝对误差(AE)为 ISE 与常规法测定结果之差。8 个干扰因素与 AE 之间的关系,如图 2 所示。所测样本范围内,AE 的变化范围为 -17.37 ~ 17.19 mg/L。

图 2a、2b 中 AE 随 Cl^- ISE 检测电势和电导率变化呈近线性比例变化的趋势:文中所用 NO_3^- ISE 对 Cl^- 的选择性系数为 3.33×10^{-3} ,易受其干扰, Cl^- 对 AE 的干扰幅度约为 -0.35 (mg/L)/mV;土壤电导率可有效反映样本总盐量^[7],由测定结果可知,随试样总盐分含量的增大,电极法测定 AE 随之增大,AE 的变化幅度约为 0.05 (mg/L)/($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

图 2c、2d 反映温度和 pH 值两因素对 AE 的影响呈随机离散分布,无明显变化趋势。在所测量范围内,温度为 28℃ 以上,pH 值小于 7.3 时,AE 值均大于 -5 mg/L。

图 2e、2f 分别代表待测样本(NaHCO_3 浸提常规法测定, P-NaHCO_3)和 NO_3^- ISE 测定环境(DDW 浸提土壤硝态氮, P-DDW)中速效磷含量对 AE 的影响。测试样本土样速效磷质量浓度多分布在 10.0 ~ 22.5 mg/L 范围内,而 DDW 浸提土壤硝态氮试样中的速效磷测定结果与真值出入较大;ISE 法硝态氮测定 AE 随 P-DDW 降低呈减小趋势,但与 P-NaHCO_3 相关性不大。

图 2g、2h 反映 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和全氮两因素对 AE 的影响。测试样本 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度和全氮质量比分别多分布在 0 ~ 40 mg/L 和 0 ~ 4 g/kg 以内。两因素对 AE 的影响无明显变化,呈随机离散分布。

2.2 基于灰色关联分析的 SVM 输入参数筛选

利用灰色关联分析法计算 Cl^- 电极检测电势、电导率、温度、pH 值、 P-NaHCO_3 、 P-DDW 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 及全氮等 8 个 ISE 干扰因素与 ISE 法硝态氮检测误差(AE)之间的灰色关联度,根据关联度取值大小对干扰因素影响作用进行排序,选取干扰影响大的参量

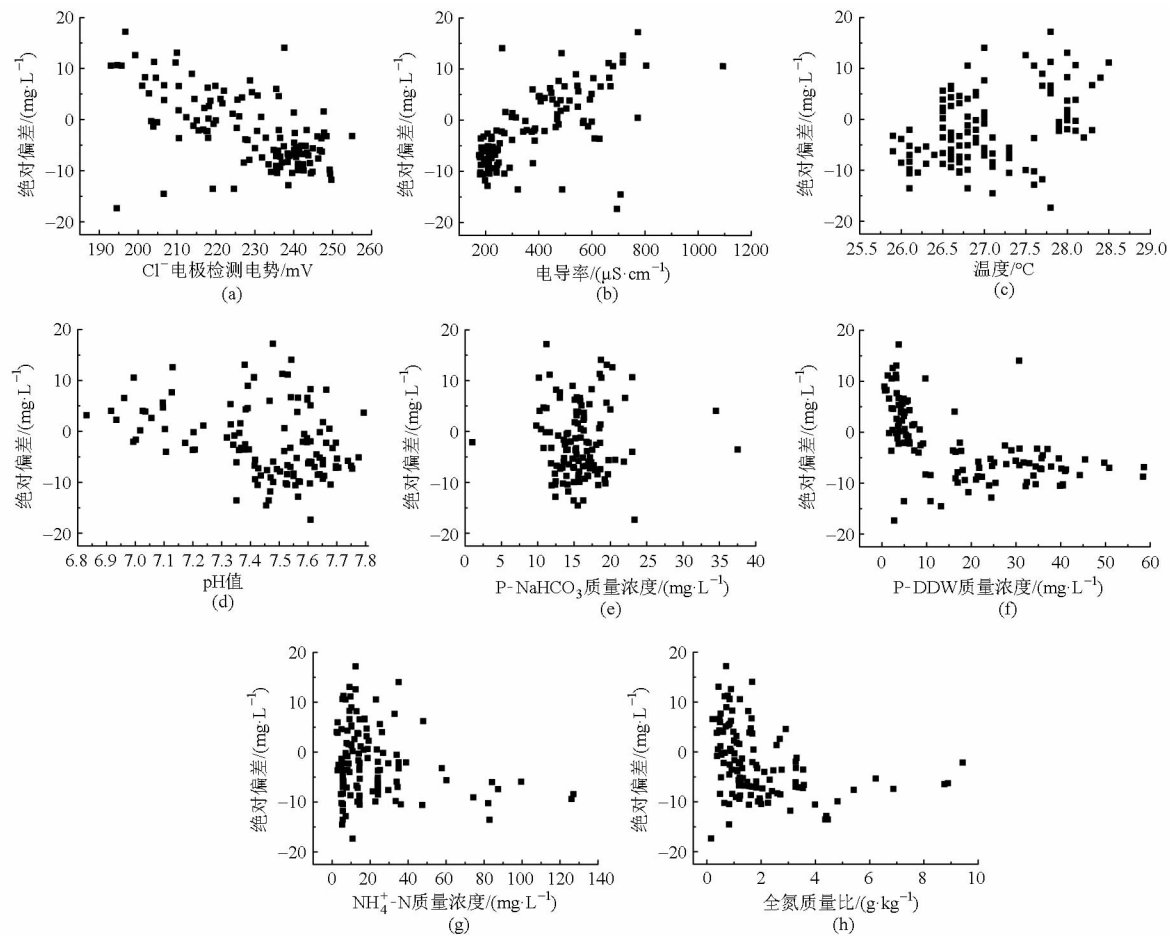


图 2 共存干扰对电极法预测土壤硝态氮绝对偏差的影响

Fig.2 Effect of co-existing interference factors on absolute error of soil NO₃⁻-N concentrations predicted by ISE

作为 SVM 土壤硝态氮模型的输入参数。

8 个干扰因素 (Cl⁻ 电极检测电势、电导率、温度、pH 值、P-NaHCO₃、P-DDW、NH₄⁺-N 及全氮) 与 ISE 法硝态氮检测 AE 间的相关性及关联度分析如表 2 所示。

由表 2 可知,各干扰因素的变化范围为:Cl⁻ 电极检测电势为 193 ~ 255.03 mV;电导率为 175.4 ~ 1 094 μS/cm;温度为 25.9 ~ 28.5℃;pH 值为 6.83 ~ 7.79;P-NaHCO₃ 质量浓度为 1.02 ~ 37.53 mg/L;P-DDW 质量浓度为 0.60 ~ 58.63 mg/L;NH₄⁺-N 质量浓度为 2.4 ~ 127.1 mg/L;全氮质量比为 0.16 ~ 9.4 g/kg。ISE 与常规法检测土壤硝态氮质量浓度之差 AE 为 -17.37 ~ 17.19 mg/L,均值 -2.09 mg/L,标准差为 6.99 mg/L。

相关分析结果表明,ISE 法测定土壤硝态氮的 AE 与同一测量环境下 (DDW 浸提土壤硝态氮试样) 的干扰因素较非一体系下的 P-NaHCO₃ 更为相关;Cl⁻ 电极检测电势、电导率、温度、pH 值、P-DDW

表 2 干扰因素与 ISE 法硝态氮检测 AE 间的相关性及关联度分析

干扰因素	干扰因素范围		绝对误差/(mg·L ⁻¹)			Sig. 值	灰色关联度
	最小值	最大值	最小值	最大值	均值 ± 标准差		
Cl ⁻ 电极检测电势/mV	193.00	255.03				0 **	0.778 9
电导率/(μS·cm ⁻¹)	175.4	1 094.0				0 **	0.808 4
温度/℃	25.9	28.5				0 **	0.782 7
pH 值	6.83	7.79				0 **	0.778 8
P-NaHCO ₃ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	1.02	37.53	-17.37	17.19	-2.09 ± 6.99	0.930	
P-DDW 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0.60	58.63				0 **	0.661 4
NH ₄ ⁺ -N 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	2.4	127.1				0.107	
TN 质量比/(g·kg ⁻¹)	0.16	9.40				0 **	0.674 9

注: * * 表示在 P<0.01 水平上显著相关。

及全氮等 6 个因素和 AE 的相关关系皆极显著(在 $P < 0.01$ 水平上, Sig. 值近似为零),除全氮外同一检测环境下 Cl^- 电极检测电势、电导率、温度、pH 值及 P-DDW 干扰因素对 NO_3^- ISE 检测精准度的影响较大;而 P-NaHCO_3 和 NH_4^+-N 与 AE 间未通过 Spearman 相关分析显著性检验。因此,选择 Cl^- 电极检测电势、电导率、温度、pH 值、P-DDW 及全氮共 6 个因素作为影响电极预测硝态氮含量精准度的主要干扰因素。

采用灰色关联度表征因素对电极预测硝态氮质量浓度精准度影响的大小,灰色关联分析的母因素为 AE,子因素为相关分析得出的 6 个主要干扰因素(Cl^- 电极检测电势、电导率、温度、pH 值、P-DDW 及全氮)。灰色关联分析法的分辨系数 ρ 值取为 0.5。根据灰色关联度计算值,对干扰因素的影响能力进行排序,从大到小依次为:电导率、温度、 Cl^- 电极检测电势、pH 值、全氮、P-DDW。为提高建模效率并简化模型,从中选取灰色关联度排序靠前的 3 个干扰因素(电导率、温度和 Cl^- 电极检测电势)作为 SVM 模型的输入参数。

2.3 SVM 土壤硝态氮含量预测模型

通过反复训练确定最优 SVM 模型:SVM 类型为 ε -SVR,核函数为 RBF,4 输入 SVM 模型下最优 c 和 g 参数分别为 7.295 8 与 0.029 8,9 输入 SVM 模型下分别为 12.865 7 与 0.040 79。

以紫外可见分光光度法测定土壤硝态氮质量浓度作为真实值,30 个验证集土样的硝态氮质量浓度范围为 10.55 ~ 164.76 mg/L。以 3 种模型(Nernst 模型、4 输入多参数融合 SVM 模型和 9 输入全参数 SVM 模型)下 ISE 法土壤硝态氮测定结果作为预测值。将预测值与真值进行回归,结果如图 3 所示。

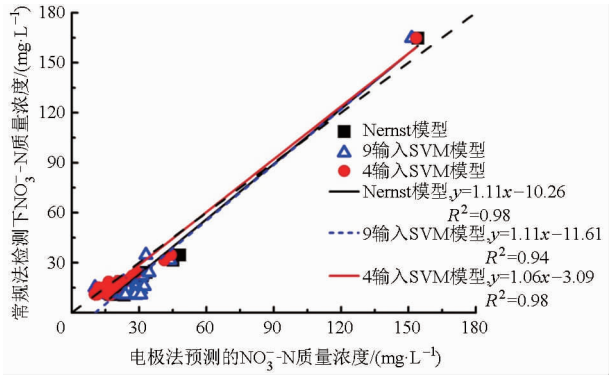


图 3 不同模型预测值与常规检测结果间回归关系
Fig. 3 Relationship between prediction value and expected value with different models

图 3 中, Nernst 模型回归方程为 $y = 1.11x - 10.26$, 调整 $R^2 = 0.98$ 。线性回归方程斜率接近于 1, 截距为 -10.26 mg/L, 表明预测值与真实值之间

仍存在一定漂移偏差;9 输入 SVM 模型回归方程为 $y = 1.11x - 11.61$, 调整 $R^2 = 0.94$, 斜率、截距与调整 R^2 略差于 Nernst 模型。而 4 输入 SVM 模型, 预测结果与真实值间的回归方程为 $y = 1.06x - 3.09$, 调整 $R^2 = 0.98$ 。两者间线性关系更为显著, 且截距为 -3.09 mg/L, 较 Nernst 模型回归方程截距明显降低。SVM 土壤硝态氮质量浓度预测模型与常规方法检测结果间表现出更好的一致性。

30 组验证集土样的 Nernst 和 SVM 模型硝态氮预测质量浓度与光学法检测结果间 AE 绝对值、RMSE 以及 RPD 信息统计, 如表 3 所示。

表 3 Nernst 模型与 SVM 模型预测土壤硝态氮统计参数
Tab. 3 Statistical parameters of NO_3^- -N concentration predicted by Nernst model and SVM model

模型	AE 绝对值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			RMSE/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RPD
	最小值	均值	最大值		
Nernst	2.05	8.01	13.57	8.50	24.51
9 输入 SVM	0.89	9.58	19.91	10.95	23.77
4 输入 SVM	0.15	3.38	11.30	4.51	25.57

由表 3 可知, Nernst 模型 AE 绝对值范围为 2.05 ~ 13.57 mg/L, 均值为 8.01 mg/L, RMSE 为 8.50 mg/L, RPD 为 24.51 (大于 3.0), 模型预测效果优异;9 输入 SVM 模型 AE 绝对值范围为 0.89 ~ 19.91 mg/L, 均值为 9.58 mg/L, 略高于 Nernst 模型 AE 均值, RMSE 为 10.95 mg/L, RPD 为 23.77 (大于 3.0);4 输入 SVM 模型 AE 绝对值与 Nernst 模型和 9 输入 SVM 模型相比相对较小, 为 0.15 ~ 11.30 mg/L, 均值降低为 3.38 mg/L, RMSE 为 4.51 mg/L, RPD 为 25.57, 模型预测效果优异。如以预测模型 AE 和 RMSE 衡量 3 种土壤硝态氮预测模型的精准性及有效性, 认为 SVM 模型较 Nernst 模型性能有所改进。

对验证集土壤开展 3 模型硝态氮预测值与光学法硝态氮测定值之间 AE 绝对值的 Games - Howell 多重比较分析, 比较 Nernst 模型、4 输入 SVM 模型和 9 输入 SVM 模型土壤硝态氮预测精准性的统计差异是否显著, 结果如表 4 所示。

Nernst 模型 AE 绝对值与 4 输入 SVM 模型、Nernst 模型 AE 绝对值与 9 输入 SVM 模型以及 4 输入 SVM 模型 AE 绝对值与 9 输入 SVM 模型的 AE 绝对值差均值分别为 4.63、 -1.58 、 -6.20 mg/L, 标准差分别为 0.77、1.12、1.13 mg/L。Nernst 模型与 9 输入 SVM 模型无显著差异 ($P > 0.05$), 而 4 输入 SVM 模型与其它 2 种模型在土壤硝态氮预测准确性方面呈显著差异 (P 值近似为零)。因此, 4 输入

多参数融合的 SVM 模型较其它 2 种模型更适用于 ISE 法测定土壤硝态氮。

表 4 Nernst 模型、4 输入 SVM 模型与 9 输入 SVM 模型下 AE 绝对值的 Games – Howell 多重比较分析统计结果
Tab.4 Games – Howell multiple comparison analysis (ANOVA) of absolute error with different models

模型(I)	模型(J)	均值差/ (mg·L ⁻¹)	标准误差/ (mg·L ⁻¹)	P 值	显著性
Nernst	4 输入 SVM	4. 63	0. 77	0	* *
	9 输入 SVM	-1. 58	1. 12	0. 344	
4 输入 SVM	Nernst	-4. 63	0. 77	0	* *
	9 输入 SVM	-6. 20	1. 13	0	* *
9 输入 SVM	Nernst	1. 58	1. 12	0. 344	
	4 输入 SVM	6. 20	1. 13	0	* *

注：* * 表示在 P<0.01 水平上显著相关。

参 考 文 献

1 金继运,白由路,杨俐苹. 高效土壤养分测试技术与设备[M]. 北京:中国农业出版社,2006.

2 Kim H, Hummel J W, Sudduth K A, et al. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71(6): 1867 – 1877.

3 张丽楠,张森,蒲攀,等. 土壤硝态氮自动检测平台研究[J]. 农业机械学报,2013, 44(增刊 2):220 – 225.
Zhang Li'nan, Zhang Miao, Pu Pan, et al. Automatic detection platform for soil nitrate-nitrogen[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(Supp. 2): 220 – 225. (in Chinese)

4 Heinen M, Harmanny K. Evaluation of the performance of ion-selective electrodes in an automated NFT system [C]//International Society for Horticultural Science (ISHS), 1992.

5 Kim H J, Sudduth K A, Hummel J W, et al. Validation testing of a soil macronutrient sensing system[J]. Transactions of the ASABE, 2013, 56(1): 23 – 31.

6 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000.

7 盛明娅. 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,2012.
Sheng Mingya. Rapid detection of soil macronutrient based on ion-selective electrodes [D]. Beijing: China Agricultural University, 2012. (in Chinese)

8 Wang J. Analytical electrochemistry[M]. New York:John Wiley & Sons, 2006.

9 Bailey B J, Haggett B G D, Hunter A, et al. Monitoring nutrient film solutions using ion-selective electrodes[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1988, 40(2): 129 – 142.

10 Beebe K, Uerz D, Sandifer J, et al. Sparingly selective ion-selective electrode arrays for multicomponent analysis[J]. Analytical Chemistry, 1988, 60(1): 66 – 71.

11 李如发. 基于多元回归和支持向量机的电涡流传感器的研究[D]. 上海: 东华大学,2014.
Li Rufa. The research of the eddy current sensor based on the multiple regression and support vector machine (SVM) [D]. Shanghai: Donghua University, 2014. (in Chinese)

12 杨玮,孙红,郑立华,等. 基于土壤参数的冬小麦产量预测模型[J]. 农业工程学报,2013, 29(23):118 – 123.
Yang Wei, Sun Hong, Zheng Lihua, et al. Prediction model of winter wheat yield based on soil parameters[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(23): 118 – 123. (in Chinese)

13 鞠鲁峰,王群京,李国丽,等. 永磁球形电机的支持向量机模型的参数寻优[J]. 电工技术学报,2014, 29(1): 85 – 90.
Ju Lufeng, Wang Qunjing, Li Guoli, et al. Parameter optimization for support vector machine model of permanent magnet spherical motors [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2014, 29(1): 85 – 90. (in Chinese)

14 Li'nan Z, Miao Z, Mingya S, et al. Optimization of pretreatment parameters for ISE-based soil NO₃⁻-N detection [J]. International Agricultural Engineering Journal, 2013, 22(1): 61 – 69.

15 蒲攀,张森,张丽楠,等. 基于响应面法的 ISE 泥浆直测前处理影响模型研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(增刊): 155 – 161.
Pu Pan, Zhang Miao, Zhang Li'nan, et al. Modeling of influences on ISE-based soil slurry measurement using response surface method [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(Supp.): 155 – 161. (in Chinese)

16 Saeys W, Mouazen A M, Ramon H. Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy[J]. Biosystems Engineering, 2005, 91(4): 393 – 402.

3 结论

(1)环境干扰因素对 ISE 硝态氮测定 AE 的影响分析结果表明:电导率、Cl⁻ 电极检测电势与 AE 间呈线性比例变化趋势,温度、pH 值、P-DDW、P-NaHCO₃、NH₄⁺-N 和全氮与 AE 间变化影响趋势不明显。

(2)利用灰色关联度对 ISE 法土壤硝态氮测定环境因素的影响程度从大到小排序依次为:电导率、温度、Cl⁻ 电极检测电势、pH 值、全氮、P-DDW,选取 NO₃⁻ ISE 检测电势、电导率、温度和 Cl⁻ ISE 检测电势作为 SVM 模型的输入参数。

(3)基于 ISE 方法的多参数融合 SVM 土壤硝态氮含量预测模型与光学检测结果之间的回归方程为 $y = 1.06x - 3.09$,调整 $R^2 = 0.98$,RMSE 为 4.51 mg/L,RPD 为 25.57,预测准确性显著优于其他 2 种模型。