

电极法检测土壤硝态氮的干扰因素与测量模型研究

杜尚丰 曹淑姝 潘奇 朱颖

(中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083)

摘要: 基于电极法的土壤硝态氮检测中,共存氯离子、温度变化、土壤水分是影响检测精度的重要因素。为消除干扰因素影响,进行测量模型的研究,基于电极检测原理与最小二乘法多元线性回归进行建模的理论分析,并研究考虑土壤水分影响后湿土直测的校正方法;开展建模集溶液检测实验,探讨各干扰因素对检测结果的影响,并根据建模集64个观测值分别建立25℃的一元线性回归模型(基础模型)、25℃的多元线性回归模型(硝酸根与氯离子浓度同时测量)和5~30℃的多元温度校正模型(温度变化较大时硝酸根与氯离子浓度同时测量);开展验证集溶液检测实验,验证并比较3种模型的可适用性;并开展不同含水率的湿土直测实验,验证湿土直测校正公式的准确性。结果表明,在温度变化、氯离子共存的条件下,25℃的多元线性回归模型效果最佳(硝酸根离子与氯离子浓度的测量误差分别在-8.37%和-12.03%内),满足多组分现场速测的精度要求;用湿土直测校正公式代替繁琐费时的土壤前处理,可有效减小土壤水分引起的误差。因此,利用多元线性回归模型结合湿土直测校正公式进行电极法土壤硝态氮的检测,可减小干扰因素影响、有效提高现场检测的时效性与准确性。

关键词: 土壤硝态氮; 电极法; 离子选择性电极; 氯离子; 测量模型; 干扰因素

中图分类号: S126; S131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)09-0171-09

Interference Factors and Measurement Model of Soil Nitrate-nitrogen Detection Based on Electrode Method

Du Shangfeng Cao Shushu Pan Qi Zhu Ying

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

Abstract: In the ion selective electrode (ISE) based soil nitrate-nitrogen (NO_3^- -N) detection, co-existing chloridion (Cl^-), changing of temperature and soil moisture are the primary interference factors. Aiming at improving the accuracy and timeliness of NO_3^- -N detection on site, measurement models for eliminating interference factor's effects were studied. First, theoretical analysis of modeling and fresh field soil immediate detection was carried on. Modeling theoretical analysis was based on ISE detection principle and multivariate calibration in chemometrics. And to improve timeliness of soil NO_3^- -N detection on site, how to detect fresh field soil immediately and calculate NO_3^- -N content were discussed. Second, two groups of experiments were conducted. One was ISE potential signals collection of mixed solutions with different concentrations (NO_3^- and Cl^-) at various temperatures measured by detection instrument. According to modeling dataset of ISE potential signals, interference factor's effects were discussed and three kinds of measurement models were built, including unitary linear regression model of 25℃ (base model), multivariate linear regression model of 25℃ (simultaneous detection of NO_3^- and Cl^-), and multivariate temperature correction model of 5~30℃ (simultaneous detection of NO_3^- and Cl^- at changing temperature). And the accuracy of three models were verified and compared according to validation dataset. The other one was NO_3^- -N content detection of fresh field soil measured by corrected and uncorrected NO_3^- -N content conservation equation. The results showed that when Cl^- existed and

收稿日期: 2016-02-19 修回日期: 2016-04-07

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在农业领域的应用研究, E-mail: 13520760485@126.com

environment temperature changed, multivariate linear regression model of 25°C was the best (relative error of NO_3^- and Cl^- was respectively less than -8.37% and -12.03%). Besides, corrected soil NO_3^- -N content conservation equation can reduce the error caused by soil moisture.

Key words: soil nitrate-nitrogen; electrode method; ion selective electrode; chloridion; measurement model; interference factor

引言

硝态氮是土壤中重要的无机氮肥^[1],其含量的检测对科学、经济、合理施肥有重要意义^[2]。离子选择性电极由于其快速、灵敏、准确、设备简单和连续测定等特点,在各行业尤其是在化工、医学、环境等方面应用广泛,并为土壤硝态氮含量分析提供了有效方法^[3-6]。

土壤成分较复杂,电极法土壤硝态氮检测中的干扰因素包括共存离子(尤其是氯离子)、温度变化、土壤水分等。GIOIA等^[7]定量分析了各种无机盐的干扰与影响,研究表明 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 Cl^- 对硝态氮含量检测有较大的干扰;华秀等^[8]用硝酸根离子选择性电极测定环境样品中的硝酸盐氮时,验证了EDTA或 NaH_2PO_4 作为离子强度调节剂消除金属阳离子干扰的可行性;黄丽^[9]在测定水质中的硝酸盐氮时,在每50.0 mL水样加入1.0 mL 0.01 mol/L的硫酸银溶液及1.0 mL离子强度调节剂可有效除去氯离子的干扰;张利等^[10]研究了传感器的非线性特性和温度漂移特性,提出了一种基于乘积型最小二乘法的离子计温度补偿方法,适用于现场仪表的软件温度补偿。另外,常规的土壤前处理环节(风干→粉碎→过筛→量样→加液→搅拌→过滤)采用手动的、各单元独立的方法,过于繁琐的操作常无法满足土壤养分检测时效性的要求,尤其是风干操作最为费时,但用新鲜土样直接按固定水土比浸提并测量时,土壤水分是影响电极法土壤硝态氮含量检测的因素之一。

尽管前人已开展共存离子和温度变化对电极测定硝态氮影响的研究,但大多限于单因素的定性分析,常忽略多因素综合作用的影响与定量校正。同时,湿土直测时土壤水分的影响尚未见报道。本文针对以上问题,进行上述干扰因素对检测结果影响的实验研究;建立多元校正模型,实现硝酸根与氯离子浓度的多组分同时测量;并以温度为影响因子建立多元温度校正模型;研究湿土直测时进行水分校正的方法;以验证模型准确性为目的进行混合溶液与土壤样本的检测。旨在减小干扰因素影响,提高土壤硝态氮含量现场检测的时效性与准确性,并实现硝酸根与氯离子浓度的同时测量。

1 理论基础

1.1 一元线性回归模型

离子选择电极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^[11]。当离子选择性膜浸入待测溶液后,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,该电位与待测溶液中的目标离子活度的对数呈线性关系,符合Nernst公式

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

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 J/(K·mol)
 T ——绝对温度, K
 F ——法拉第常数,取 96 487 C/mol
 z ——待测离子所带电荷数
 α ——待测离子活度,可用浓度替代

若为阳离子,式(1)中“±”取正号;若为阴离子,“±”取负号。

令 $K = E_0$ 、 $S = \pm \frac{2.303RT}{zF}$,则有

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

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 ——待测离子浓度, mol/L

用最小二乘法估计 K 和 S , 可得电极电势与硝酸根浓度对数之间的一元线性回归模型。

1.2 多元线性回归模型

理想的离子选择性电极只对特定待测离子产生电位响应。而事实上,电极与其他离子也有响应。当检测溶液中存在其他离子干扰时,通常用选择性系数评价干扰离子的影响程度^[12]。电极选择性系数最初由NIKOLSKY提出,后由EISENMAN等从膜电势理论严格推导得出,其数学表达被称为Nikolsky-Eisenman公式,即

$$E = E_0 \pm \frac{2.303RT}{z_A F} \lg (\alpha_A + K_{A,B}^{pot} \alpha_B^{\frac{z_A}{z_B}} + K_{A,C}^{pot} \alpha_C^{\frac{z_A}{z_C}} + \dots) \quad (3)$$

式中 $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_C$ ——待测离子 A 和干扰离子 B、C 的离子活度

$K_{A,B}^{pot}, K_{A,C}^{pot}$ ——电极对 B、C 的选择性系数

z_A, z_B, z_C ——A、B、C 所带电荷数

硝酸根电极对氯离子的选择性系数较高(可达 0.05),忽略其他干扰离子的影响,用离子浓度替代离子活度,则式(3)可转换为

$$E = K + S \lg(C_{NO_3^-} + K^{pot} C_{Cl^-}) \quad (4)$$

式中 $C_{NO_3^-}$ ——硝酸根离子浓度, mol/L

C_{Cl^-} ——氯离子浓度, mol/L

K^{pot} ——硝酸根电极对氯离子的选择性系数

若将式(4)直接用于估算上述共存离子的浓度将十分困难和繁琐。

多元回归分析是化学计量学中典型的应用于多组分同时测定的多变量校正方法。电极响应电势随共存离子浓度发生变化的关系为非确定性相关关系,以被测离子 NO_3^- 和干扰离子 Cl^- 的浓度对数为自变量、硝酸根电极电势为因变量。假设因变量与自变量间具有线性关系,即

$$E = \beta_0 + \beta_1 \lg C_{NO_3^-} + \beta_2 \lg C_{Cl^-} \quad (5)$$

下面对式(5)替代式(4)估算共存离子浓度的可行性进行验证。

通过查阅文献[13]可知,氯离子对不同浓度硝酸盐溶液中 $C_{NO_3^-}$ 检测结果的影响程度不同,在硝酸根离子的高浓度范围内(大于 0.05 mol/L),氯离子的影响可忽略不计。此时,忽略式(4)、(5)中 C_{Cl^-} 项,两式均可转换为式(2)形式。故在硝酸根离子的高浓度范围内,可用式(5)替代式(4)。

在硝酸根离子的中低浓度(小于 0.05 mol/L)范围内,式(4)、(5)均为关于 $C_{NO_3^-}$ 和 C_{Cl^-} 的二元函数。对式(4)、(5)分别进行二阶泰勒展开。在满足工程精度的前提下两者均能展开为 $Ax^2 + By^2 + Cx + Dy + E$ 的形式。另外,在文献[14]及本研究多次实验验证中,利用多元线性回归模型,即式(5)实现多种离子同时测量的误差在现场速测的精度要求范围内。故在硝酸根离子的中低浓度范围内,可用式(5)替代式(4)。

因此,可采用被测离子 NO_3^- 与主要干扰离子 Cl^- 浓度对数的线性组合,即多元线性回归模型

$$\begin{cases} E_1 = \beta_{01} + \beta_{11} \lg C_{NO_3^-} + \beta_{21} \lg C_{Cl^-} \\ E_2 = \beta_{02} + \beta_{12} \lg C_{NO_3^-} + \beta_{22} \lg C_{Cl^-} \end{cases} \quad (6)$$

式中 E_1 ——硝酸根电极检测电势, mV

E_2 ——氯电极检测电势, mV

$\beta_{01}, \beta_{11}, \beta_{21}, \beta_{02}, \beta_{12}, \beta_{22}$ 为回归参数,用最小二乘法估计回归参数,即可分别得到硝酸根电极与氯

离子电极的多元线性回归模型。

设 $X_1 = \lg C_{NO_3^-}, X_2 = \lg C_{Cl^-}, \hat{\beta}_{01}, \hat{\beta}_{11}, \hat{\beta}_{21}, \hat{\beta}_{02}, \hat{\beta}_{12}, \hat{\beta}_{22}$ 分别为上述参数的最小二乘估计。对 n 组实验数据 $(X_{11}, X_{21}, E_{11}, E_{21}), (X_{12}, X_{22}, E_{12}, E_{22}), \dots, (X_{1n}, X_{2n}, E_{1n}, E_{2n})$ 有

$$\begin{cases} \bar{X}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{ji} \\ \bar{E}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_{ji} \end{cases} \quad (j = 1, 2) \quad (7)$$

式中 X_{1i}, X_{2i} ——第 i 组硝酸根离子、氯离子浓度对数

\bar{X}_1, \bar{X}_2 ——硝酸根离子、氯离子浓度对数的平均值

E_{1i}, E_{2i} ——第 i 组硝酸根电极、氯电极检测电势

\bar{E}_1, \bar{E}_2 ——硝酸根电极、氯电极检测电势平均值

设 $x_{ji} = X_{ji} - \bar{X}_j, e_{ji} = E_{ji} - \bar{E}_j$, 则

$$\begin{cases} \hat{\beta}_{11} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1i} e_{1i} \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 - \sum_{i=1}^n x_{2i} e_{1i} \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i}}{\sum_{i=1}^n x_{1i}^2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} \right)^2} \\ \hat{\beta}_{21} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{2i} e_{1i} \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 - \sum_{i=1}^n x_{1i} e_{1i} \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i}}{\sum_{i=1}^n x_{1i}^2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} \right)^2} \\ \hat{\beta}_{01} = \bar{E}_1 - \hat{\beta}_{11} \bar{X}_1 - \hat{\beta}_{21} \bar{X}_2 \\ \hat{\beta}_{12} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1i} e_{2i} \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 - \sum_{i=1}^n x_{2i} e_{2i} \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i}}{\sum_{i=1}^n x_{1i}^2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} \right)^2} \\ \hat{\beta}_{22} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{2i} e_{2i} \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 - \sum_{i=1}^n x_{1i} e_{2i} \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i}}{\sum_{i=1}^n x_{1i}^2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} \right)^2} \\ \hat{\beta}_{02} = \bar{E}_2 - \hat{\beta}_{12} \bar{X}_1 - \hat{\beta}_{22} \bar{X}_2 \end{cases} \quad (8)$$

多元线性回归模型考虑氯离子干扰。在温度变化不大时,可同时测得硝酸根离子与氯离子的浓度。

1.3 多元温度校正模型

测量温度的变化会对敏感膜和离子活度产生影响,造成离子活度的变化、电极电势的漂移及电极斜率的变化^[15],从而引起多元线性回归模型中回归参数的变化。

改变温度,得到不同温度下的多元线性回归模型,各回归参数会随着温度的变化而变化,与温度近似呈线性关系^[14]。以 β_{01} 为例,各温度下的多元线

性回归模型中 β_{0i} 都不同,但与温度近似呈线性关系。用最小二乘法对各温度下的 β_{0i} 与温度 T 进行线性拟合,即可得一元线性函数 $\beta_{0i}(T) = a + bT$, 设 \hat{a} 、 \hat{b} 分别为参数 a 、 b 的最小二乘估计,则

$$\begin{cases} \hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})(\beta_{0i} - \bar{\beta}_{0i})}{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2} \\ \hat{a} = \bar{\beta}_{0i} - \hat{b}\bar{T} \end{cases} \quad (9)$$

式中 T_i ——温度, $^{\circ}\text{C}$

\bar{T} ——温度平均值, $^{\circ}\text{C}$

β_{0i} ——不同温度下的参数

$\bar{\beta}_{0i}$ ——不同温度下的参数平均值

同理可得其他回归参数关于温度的一元线性函数 $\beta_{11}(T)$ 、 $\beta_{21}(T)$, 以及 $\beta_{02}(T)$ 、 $\beta_{12}(T)$ 、 $\beta_{22}(T)$ 。将式(6)中的各回归参数替换为上述关于温度的一元线性函数,即可分别得到硝酸根电极和氯离子电极的多元温度校正模型为

$$\begin{cases} E_1 = \beta_{01}(T) + \beta_{11}(T) \lg C_{\text{NO}_3^-} + \beta_{21}(T) \lg C_{\text{Cl}^-} \\ E_2 = \beta_{02}(T) + \beta_{12}(T) \lg C_{\text{NO}_3^-} + \beta_{22}(T) \lg C_{\text{Cl}^-} \end{cases} \quad (10)$$

多元温度校正模型考虑氯离子干扰与温度变化问题。在温度变化较大时,可同时测得硝酸根离子与氯离子的浓度。

1.4 湿土直测的校正

电极法检测土壤硝态氮含量时,采集的土样经过常规的风干、粉碎、过筛、称量后,一般采用 5:1 的水土比(质量比)加去离子水浸提。用上述模型计算出的硝酸根离子浓度与硝态氮质量比的转换关系为^[16]

$$\omega = 1.4 \times 10^4 \times 5 C_{\text{NO}_3^-} \quad (11)$$

式中, ω 为硝态氮质量比测量值, mg/kg ; 1.4×10^4 表示氮元素的摩尔质量, mg/mol ; 5 表示浸提水土比, kg/kg , 可换算为 L/kg 。

过于繁琐费时的风干操作无法满足硝态氮现场速测时效性的要求。若将采集的湿土直接按固定水土比(5:1)浸提,则水土比实际为所加去离子水与湿土的质量比(5:1)和土壤水分与湿土的质量比之和,则

$$\omega' = 1.4 \times 10^4 \left(\frac{\theta_m}{1 + \theta_m} + 5 \right) C_{\text{NO}_3^-} \quad (12)$$

式中 ω' ——硝态氮质量比真实值, mg/kg

θ_m ——质量含水率, %

故式(11)计算出的硝态氮质量比较真实的硝态氮质量比偏低,将产生误差,为

$$N = \frac{\omega - \omega'}{\omega'} = -\frac{\theta_m}{5 + 6\theta_m} \quad (13)$$

进行湿土直测时,式(12)为考虑土壤含水率校正后的硝态氮质量比计算公式,可有效减小湿土直测时土壤水分对检测结果的影响。

2 材料与方法

2.1 试剂与材料

实验用 403FH 型硝酸根离子选择性电极(复合电极)、301 型氯电极和 801 型双液接饱和甘汞电极(氯电极的参比电极)购自江苏江分电分析仪器有限公司。BILON-MA-702 型磁力搅拌恒温液浴槽购自天津比朗实验仪器制造有限公司,为电极检测提供不同温度下的恒温搅拌环境。硝酸钠、氯化钠购自北京化工厂,用于配制硝酸盐标准溶液及混合溶液。所有试剂为分析纯(AR)等级,溶液用去离子水配制。

2.2 检测仪表

采用多通道土壤硝态氮测量仪表^[16]进行电极响应电势的检测。仪表总体结构如图 1 所示,样机由传感器、数据采集器和上位机构成。数据采集器包括 C8051F020 微处理器(其内部集成了 12 位模数转换器)、信号调理模块、温度采集模块、电源模块、液晶显示模块、键盘、串口通信模块和 JTAG 仿真模块。数据采集器通过 RS232 与上位机连接,上位机接收其采集的电极响应电位并开展数据分析。

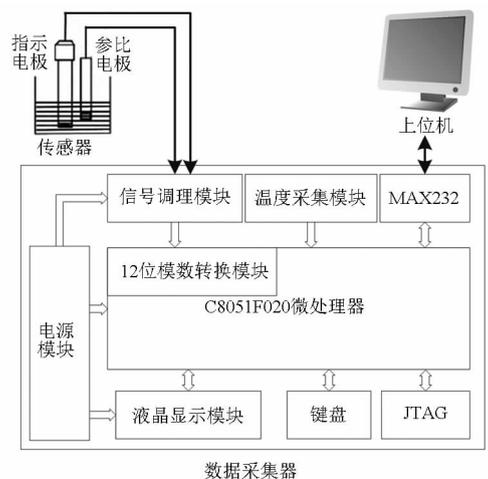


图 1 检测仪表总体结构图

Fig. 1 Structure of detection instrument

2.3 实验方法

使用去离子水和硝酸钠、氯化钠试剂配制溶液。建模集溶液的配制方案如表 1 所示。验证集溶液中硝酸根与氯离子浓度已知,如表 2 所示。

用完全风干的河南安阳土样配制成 7 组不同含

表1 建模集溶液配制方案

Tab.1 Modeling solution preparation method

组别	编号	氯化钠溶液		硝酸钠溶液	
		浓度/ (mol·L ⁻¹)	体积/ mL	浓度/ (mol·L ⁻¹)	体积/ mL
0	0-1	0	75	2 × 10 ⁻⁴	75
	0-2		75	2 × 10 ⁻³	75
	0-3		75	2 × 10 ⁻²	75
	0-4		75	2 × 10 ⁻¹	75
1	1-1	2 × 10 ⁻⁵	75	2 × 10 ⁻⁴	75
	1-2		75	2 × 10 ⁻³	75
	1-3		75	2 × 10 ⁻²	75
	1-4		75	2 × 10 ⁻¹	75
2	2-1	2 × 10 ⁻⁴	75	2 × 10 ⁻⁴	75
	2-2		75	2 × 10 ⁻³	75
	2-3		75	2 × 10 ⁻²	75
	2-4		75	2 × 10 ⁻¹	75
3	3-1	2 × 10 ⁻³	75	2 × 10 ⁻⁴	75
	3-2		75	2 × 10 ⁻³	75
	3-3		75	2 × 10 ⁻²	75
	3-4		75	2 × 10 ⁻¹	75
4	4-1	2 × 10 ⁻²	75	2 × 10 ⁻⁴	75
	4-2		75	2 × 10 ⁻³	75
	4-3		75	2 × 10 ⁻²	75
	4-4		75	2 × 10 ⁻¹	75

表2 验证集溶液浓度对照

Tab.2 Concentration of validation solution

编号	浓度标准值/(mol·L ⁻¹)	
	硝酸根离子	氯离子
样品1	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁵
样品2	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁵
样品3	1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻⁵
样品4	1 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻⁵
样品5	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴
样品6	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁴
样品7	1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻⁴
样品8	1 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻⁴
样品9	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³
样品10	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻³
样品11	1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻³
样品12	1 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻³

水率的标准土样:称量 700 g 风干完全的河南安阳土样,置于 105℃ 的烘箱中干燥 24 h;分别称取 7 份烘干土,各 84 g;设置土样 1 为空白对照组,再依次量取 6、12、18、24、30、36 mL 的去离子水加入到土样 2~7 中并搅拌均匀。则配制的土样 1~7 的质量含水率依次为 0、7.14%、14.29%、21.43%、28.57%、35.71%、42.86%;依次称取搅拌均匀的土样 1~7 各 10 mg 置于锥形瓶中,分别加入 50 mL 的去离子水浸提,过滤得到澄清的土壤浸提液 1~7(简称“土

液 1~7”)待测。

设定恒温液浴槽为 25℃,将盛有待检测建模集溶液的容器置于液浴槽中。将准备好的硝酸根电极连接到检测仪表上,依次检测第 0 组硝酸盐标准溶液(无氯离子)的响应电势,建立 25℃ 的一元线性回归模型;保持 25℃ 不变,将准备好的硝酸根电极、氯电极和参比电极连接到检测仪表上,依次检测第 1~4 组 16 个混合溶液中硝酸根电极与氯电极的响应电势,建立 25℃ 的多元线性回归模型;设定恒温液浴槽为 5℃,检测完第 1~4 组 16 个混合溶液中硝酸根电极与氯电极的响应电势后,再依次改变温度为 15℃、30℃,分别完成 16 个混合溶液的检测,分别建立 5、15、30℃ 的多元线性回归模型,并建立最终的多元温度校正模型。

改变温度,在温度变化时检测验证集溶液中各电极的响应电势值,进行 3 种模型的验证实验,选出效果最好的模型。

改变温度,在温度变化时检测土液 1~7 中各电极的响应电势值;用选出的效果最好的检测模型计算土液 1~7 中硝酸根离子的浓度;再分别用未校正的硝态氮质量比公式(式(11))与校正后的硝态氮质量比公式(式(12))计算硝态氮质量比,并与北京理化中心分光光度法的测定值进行比较,验证湿土直测校正公式(式(12))的准确性。

需要说明的是,本研究需以模型的实际应用为目的,考虑实际测量情景,即完成电极标定、建模并检测这个过程的时间为 1 h,在 1 h 内农田环境温度变化在 ±5℃ 范围内。因此,在上述验证实验中,检测温度的变化范围为 20~30℃。

3 结果与分析

3.1 干扰因素的影响

对比分析 25℃ 时不同氯离子干扰水平对被测溶液中硝酸根电极的影响。硝酸根电极响应电势值的对比如图 2 所示,电极响应曲线与线性斜率的对比如图 3 所示。

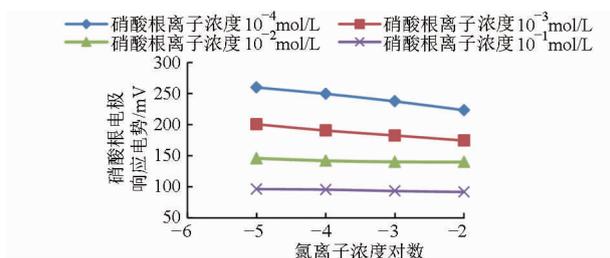


图2 不同氯离子干扰水平时硝酸根电极的响应电势
Fig.2 Nitrate ISE potential signals at different levels of Cl⁻ interference

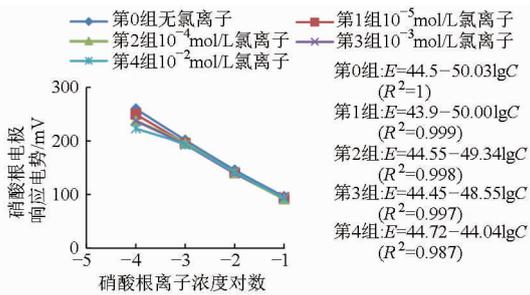


图3 不同氯离子干扰水平时硝酸根电极的响应曲线
Fig. 3 Nitrate ISE response curves at different levels of Cl^- interference

由图2可看出,氯离子的存在会造成硝酸根电极响应电势值的漂移,在硝酸根离子的低浓度范围内尤其严重;由图3可看出,随着氯离子浓度水平的提高,硝酸根电极响应曲线的线性度下降,线性斜率绝对值逐渐减小。

对氯离子浓度水平一致时(以氯离子浓度 10^{-5} mol/L 为例),不同测量温度对被测溶液中硝酸根电极的影响进行对比分析。硝酸根电极响应电势值的对比如图4所示,电极响应曲线与线性斜率的对比如图5所示。

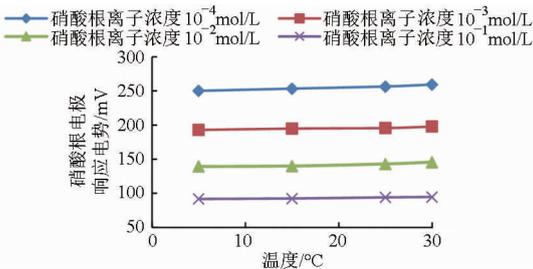


图4 不同测量温度时硝酸根电极的响应电势
Fig. 4 Nitrate ISE potential signals at different temperatures

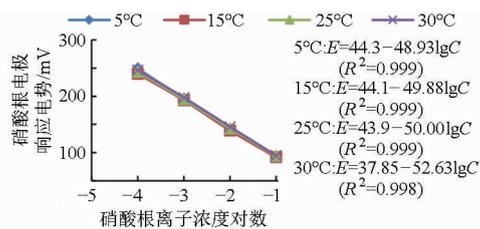


图5 不同测量温度时硝酸根电极的响应曲线
Fig. 5 Nitrate ISE response curves at different temperatures

由图4可看出,温度变化会引起硝酸根电极响应电势的漂移;由图5可看出,温度变化会引起硝酸根电极响应斜率的变化,随着温度的升高,电极响应曲线的线性斜率绝对值逐渐增大。

3.2 测量模型的比较

根据上位机接收的数据,利用 Matlab 软件建立 25°C 的一元线性回归模型、 25°C 的多元线性回归模型和 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 的多元温度校正模型,并进行模型的统计检验,验证模型的可适用性;在温度变化、存在氯离子干扰的条件下分析验证集检测结果,比较

3种模型检测结果的准确性。

对 25°C 时仪表检测第0组 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} mol/L 硝酸盐标准溶液的响应电势进行一元线性拟合,回归得出以硝酸根电极响应电势 E_1 为因变量、硝酸根离子浓度对数 $\lg C_{\text{NO}_3^-}$ 为自变量的一元线性回归模型为

$$E_1 = 44.5 - 50.03 \lg C_{\text{NO}_3^-} \quad (14)$$

对上述模型进行统计检验,结果如表3所示。

表3 一元线性回归模型的回归参数及统计检验
Tab. 3 Regression parameter and statistical test of unitary linear regression model

截距 K		斜率 S		R^2	F
估计值	P	估计值	P		
44.5	0.001	-50.03	0.000 1	0.999 7	0.000 1

由表3的统计检验结果可知:拟合优度检验中,决定系数 R^2 高于 0.999,回归直线对观测值的拟合程度较好;方程的显著性检验 (F 检验) 中, P 值为 0.000 1,模型线性关系高度显著;系数的显著性检验 (t 检验) 中, P 值均小于 0.01,各回归系数高度显著。因此,此模型可实现硝酸根电极响应电势对硝酸根离子浓度的分析和预测。

对 5 、 15 、 25 、 30°C 时仪表检测第1~4组混合溶液的响应电势进行多元线性拟合。回归得出各温度下,以硝酸根电极响应电势 E_1 为因变量、硝酸根离子浓度对数 $\lg C_{\text{NO}_3^-}$ 为自变量 X_1 、氯离子浓度对数 $\lg C_{\text{Cl}^-}$ 为自变量 X_2 的多元线性回归模型,以及以氯电极响应电势 E_2 为因变量、硝酸根离子浓度对数 $\lg C_{\text{NO}_3^-}$ 为自变量 X_1 、氯离子浓度对数 $\lg C_{\text{Cl}^-}$ 为自变量 X_2 的多元线性回归模型。各温度下模型参数及统计检测结果如表4所示。

则 25°C 时硝酸根离子、氯离子浓度同时测量的多元线性回归模型为

$$\begin{cases} E_1 = 38.51875 - 48.15251 \lg C_{\text{NO}_3^-} - 2.11251 \lg C_{\text{Cl}^-} \\ E_2 = 32.88875 - 4.62751 \lg C_{\text{NO}_3^-} - 32.09251 \lg C_{\text{Cl}^-} \end{cases} \quad (15)$$

由表4的统计检验结果可知:用 25°C 多元线性回归模型描述电极响应电势与待测离子浓度对数的关系时,对观测值的拟合程度较好,模型线性关系高度显著,各回归系数高度显著。若测得硝酸根电极与氯电极的响应电势,上述模型转换为二元一次方程组,即可求得硝酸根与氯离子的浓度。

依次对各温度下的回归参数与温度进行一元线性拟合,结果如图6所示。

则 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 硝酸根离子、氯离子浓度同时测量的多元温度校正模型为

表4 多元线性回归模型的回归参数及统计检验

Tab.4 Regression parameter and statistical test of multivariate linear regression model

温度/ ℃	因变量 Y_1						R^2	F
	β_{01}		β_{11}		β_{21}			
	估计值	P	估计值	P	估计值	P		
5	38.016 25	<0.000 1	-48.432 5	<0.000 1	-2.027 5 *	0.100 0 *	0.992 3	<0.000 1
15	39.212 50	<0.000 1	-48.485 0	<0.000 1	-1.200 0	0.050 0	0.998 3	<0.000 1
25	38.518 75	<0.000 1	-48.152 5	<0.000 1	-2.112 5	0.007 7	0.997 5	<0.000 1
30	41.625 00	<0.000 1	-48.920 0	<0.000 1	-1.525 0 *	0.100 0 *	0.994 6	<0.000 1

温度/ ℃	因变量 Y_2						R^2	F
	β_{02}		β_{12}		β_{22}			
	估计值	P	估计值	P	估计值	P		
5	27.901 25	0.05	-3.312 5 *	0.20 *	-29.692 5	<0.000 1	0.885 7	<0.000 1
15	22.057 50	0.01	-5.400 0	0.01	-32.980 0	<0.000 1	0.896 0	<0.000 1
25	32.888 75	0.03	-4.627 5	0.01	-32.092 5	<0.000 1	0.886 4	<0.000 1
30	34.336 25	0.03	-6.372 5 *	0.06 *	-32.107 5	<0.000 1	0.892 5	<0.000 1

注：*表示回归系数不显著。

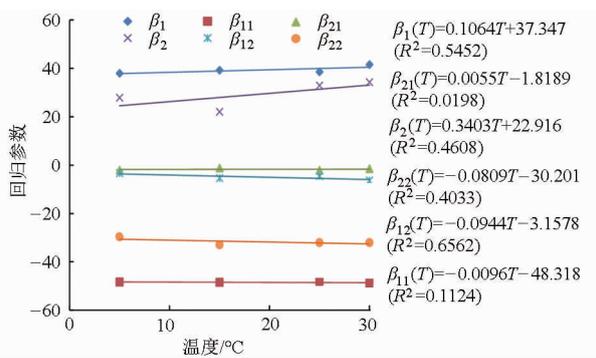


图6 各回归参数与温度的一元线性拟合

Fig.6 Unitary linear fitting of each regression parameter and temperature

$$\begin{cases}
 E_1 = 0.1064T + 37.347 - (0.0096T + 48.318) \lg C_{NO_3^-} + \\
 (0.0055T - 1.8189) \lg C_{Cl^-} \\
 E_2 = 0.3403T + 22.916 - (0.0944T + 3.1578) \lg C_{NO_3^-} - \\
 (0.0809T + 30.201) \lg C_{Cl^-}
 \end{cases} \quad (16)$$

验证集溶液与土壤浸提液的检测数据如表5所示。

将验证集溶液样品1~12的温度与电势值分别代入25℃的一元线性回归模型(式(14),模型1)、25℃的多元线性回归模型(式(15),模型2)和5~30℃的多元温度校正模型(式(16),模型3),分析并比较3种模型离子浓度计算值与准确值的相对误差,结果如表6所示。

由表6可看出:在温度变化、氯离子共存条件下,25℃的一元线性回归模型(模型1)硝酸根离子浓度计算值的最大相对误差达到了32.53%;5~30℃的多元温度校正模型(模型3)硝酸根离子浓度计算值的最大相对误差为9.60%,氯离子浓度计算值的最大相对误差为18.66%;而25℃的多元线性

回归模型(模型2)硝酸根离子浓度计算值的最大相对误差仅为-8.37%,氯离子浓度计算值的最大相对误差为-12.03%。

表5 验证集实验数据

Tab.5 Experimental data of validation set

编号	响应电势/mV		温度/℃
	E_1	E_2	
样品1	241.3	211.9	22.5
样品2	194.5	206.8	22.0
样品3	147.1	202.3	21.8
样品4	97.1	197.3	21.8
样品5	241.0	180.5	21.8
样品6	191.4	174.7	21.8
样品7	142.4	169.4	21.8
样品8	96.9	165.3	21.7
样品9	238.5	149.4	25.4
样品10	190.1	144.9	28.2
样品11	141.2	139.4	28.5
样品12	91.9	134.1	27.9
土液1	214.3	186.9	25.1
土液2	214.9	187.0	21.7
土液3	215.2	187.0	25.4
土液4	218.4	187.3	28.2
土液5	218.2	187.3	25.0
土液6	218.4	187.3	25.3
土液7	218.7	187.4	26.1

综上所述,25℃的一元线性回归模型无法消除干扰离子的影响,检测误差较大;25℃的多元线性回归模型有效减小了因氯离子干扰引起的硝态氮测量误差,并实现了硝酸根离子与氯离子含量的同时分析与预测;由于电极在低温和高温时性能下降,导致5℃和30℃的多元线性回归模型的回归参数不显著(表4),而各回归参数与温度一元线性回归的拟合

表6 3种模型离子浓度计算值的对比

Tab.6 Contrastive analysis of ion concentrations measured by three kinds of models

编号	浓度测量值/(mol·L ⁻¹)					相对误差/%				
	NO ₃ ⁻			Cl ⁻		NO ₃ ⁻			Cl ⁻	
	模型1	模型2	模型3	模型2	模型3	模型1	模型2	模型3	模型2	模型3
样品1	1.17 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻⁴	1.05 × 10 ⁻⁴	9.95 × 10 ⁻⁶	9.85 × 10 ⁻⁶	16.51	1.91	5.18	-0.55	-1.50
样品2	1.00 × 10 ⁻³	9.53 × 10 ⁻⁴	9.67 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁻⁵	9.50 × 10 ⁻⁶	0.42	-4.65	-3.25	3.87	-5.01
样品3	8.90 × 10 ⁻³	9.20 × 10 ⁻³	9.18 × 10 ⁻³	1.03 × 10 ⁻⁵	8.96 × 10 ⁻⁶	-11.03	-8.01	-8.20	3.46	-10.35
样品4	8.88 × 10 ⁻²	1.00 × 10 ⁻¹	9.85 × 10 ⁻²	1.05 × 10 ⁻⁵	8.73 × 10 ⁻⁶	-11.16	0.43	-1.46	4.93	-12.75
样品5	1.18 × 10 ⁻⁴	9.36 × 10 ⁻⁵	9.83 × 10 ⁻⁵	9.58 × 10 ⁻⁵	9.04 × 10 ⁻⁵	18.13	-6.39	-1.66	-4.20	-9.63
样品6	1.16 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³	1.03 × 10 ⁻³	1.03 × 10 ⁻⁴	9.35 × 10 ⁻⁵	15.81	-0.01	3.35	3.22	-6.51
样品7	1.10 × 10 ⁻²	1.04 × 10 ⁻²	1.06 × 10 ⁻²	1.08 × 10 ⁻⁴	9.37 × 10 ⁻⁵	10.45	3.93	5.68	7.72	-6.28
样品8	8.97 × 10 ⁻²	9.16 × 10 ⁻²	9.17 × 10 ⁻²	1.06 × 10 ⁻⁴	8.80 × 10 ⁻⁵	-10.33	-8.37	-8.30	5.62	-11.98
样品9	1.33 × 10 ⁻⁴	9.57 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁴	8.89 × 10 ⁻⁴	1.08 × 10 ⁻³	32.53	-4.33	3.76	-11.07	7.86
样品10	1.23 × 10 ⁻³	9.69 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁻³	8.80 × 10 ⁻⁴	1.19 × 10 ⁻³	22.95	-3.15	4.27	-12.03	18.66
样品11	1.17 × 10 ⁻²	1.00 × 10 ⁻²	1.06 × 10 ⁻²	9.32 × 10 ⁻⁴	1.18 × 10 ⁻³	16.72	0.12	6.01	-6.80	17.55
样品12	9.83 × 10 ⁻²	1.06 × 10 ⁻¹	1.10 × 10 ⁻¹	9.91 × 10 ⁻⁴	1.12 × 10 ⁻³	-1.69	5.58	9.60	-0.89	12.06

优度较差,导致温度校正模型的准确度欠佳。

3.3 湿土直测的校正效果

将表5中土液1~7的电势值代入上述效果最佳的25℃多元线性回归模型(式(15),模型2),计算土液1~7中硝酸根离子的浓度;再分别用未校正的硝态氮质量比公式(式(11))与校正后的硝态氮质量比公式(式(12))计算硝态氮质量比,与参考值(北京理化中心分光光度法检测结果)的对比结果如表7所示。

表7 不同含水率的的湿土直测结果

Tab.7 NO₃⁻-N content of fresh field soil with different soil moistures

编号	含水率 θ_m /%	硝态氮质量比/(mg·kg ⁻¹)		硝态氮质量比 参考值/(mg·kg ⁻¹)	相对误差/%	
		未校正	校正后		未校正	校正后
土液1	0	24.16	24.16		-8.82	-8.82
土液2	7.14	23.45	27.56		-11.51	4.01
土液3	14.29	23.15	27.48		-12.64	3.69
土液4	21.43	19.85	23.64	26.5	-25.09	-10.78
土液5	28.57	20.02	23.89		-24.45	-9.85
土液6	35.71	19.83	23.69		-25.17	-10.61
土液7	42.86	19.62	23.45		-25.96	-11.49

4 结论

(1)电极法土壤硝态氮现场速测过程中,环境温度的变化、共存氯离子的干扰会引起电极响应电势的漂移、线性斜率的变化等,使测量结果产生误差。

(2)在氯离子共存和温度变化时,25℃的多元线性回归模型硝酸根测量误差最大仅为-8.37%,氯离子最大误差为-12.03%,满足多组分现场速测的准确度与精度要求。多元线性回归模型实现设备简单,有效减小了因氯离子干扰引起的硝态氮测量

由表7可知:用未校正的硝态氮质量比计算公式进行湿土直测时,土壤水分会影响硝态氮含量的检测结果,使检测结果偏小;随着土壤含水率的增加,未校正的测量值与参考值的相对误差也逐渐增大,最高达到-25.96%;而校正后的相对误差明显减小,不大于-11.49%。因此,校正后的硝态氮质量比计算公式可有效减小湿土直测时由土壤水分引起的误差。

误差,并实现了硝酸根离子与氯离子含量现场速测的同时分析与预测。

(3)温度变化时,由于电极在低温和高温时性能下降,导致5℃和30℃的多元线性回归模型的回归参数不显著,而各回归参数与温度一元线性回归方程的拟合优度较差,最终导致多元温度校正模型的准确度欠佳。另外,建立多元温度校正模型的设备复杂、操作费时。现场速测时不建议使用多元温度校正模型。

(4)湿土直测时,硝态氮质量比计算公式经过校正后可有效减小由土壤水分引起的误差。现场速

测时,先测得湿土的质量含水率,再按5:1水土比(质量比)浸提过滤后可直接测得土壤硝态氮含量。用软件校正代替费时繁琐的土壤前处理,有效提高了土壤硝态氮含量现场检测的时效性与准确性。

参 考 文 献

- 1 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- 2 何蒙蒙. 硝酸根离子选择电极的开发与应用研究[D]. 无锡:江南大学,2013.
HE Mengmeng. Research on the nitrate selective electrode development and application[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013. (in Chinese)
- 3 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.
- 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 LI C, LI L. Prediction of nitrate and chlorine in soil using ion selective electrode[C]//World Automation Congress (WAC). IEEE, 2010: 231-234.
- 6 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)
- 7 GIOIA F D, SIMONNE E H, GONNELLA M, et al. Assessment of ionic interferences to nitrate and potassium analyses with ion-selective electrodes[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41(14): 1750-1768.
- 8 华秀,张金兰,陆爱珍,等. 硝酸根离子选择性电极测定环境样品中的硝酸盐氮或氮氧化物[J]. 化学世界,1981, 36(10): 299-300.
- 9 黄丽. 离子选择性电极法直接测定水质中硝酸盐氮[J]. 中国公共卫生,1999, 15(3): 220.
- 10 张利,孙德敏,王永. 一种新的离子计温度补偿方法[J]. 电子测量与仪器学报,2004, 17(4): 4-8.
- 11 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 Li'nan, 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)
- 12 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)
- 13 LI C, LI L. Simultaneous determination of soil nitrate and chlorine by ISE [C] //9th International Conference on Electronic Measurement & Instruments, ICEMI'09. IEEE, 2009:3-1064-3-1067.
- 14 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 [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005. (in Chinese)
- 15 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 Li'nan. Study on fast determination of soil available macronutrients based on ion-selective electrodes[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese)
- 16 朱颖. 多通道土壤硝态氮测量仪表研发[D]. 北京:中国农业大学,2015.
ZHU Ying. Research and development of a multi-channel instrument for soil nitrate nitrogen measurement [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese)