

# 基于ISE的土壤硝态氮多参数检测仪研究

杜尚丰 潘奇 曹淑姝

(中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 电极法检测土壤硝态氮时,共存氯离子是影响检测精度的重要因素。针对当前检测仪为单一离子离线检测的问题,设计了基于嵌入式开发的ISE土壤硝态氮多参数检测仪。仪器嵌入BP神经网络模型,实现土壤硝态氮的在线实时检测。针对BP算法收敛速度慢、易陷入局部极小值的缺点,采用5种方法进行改进;采用两个校正方法校准检测仪检测结果;采用稳定判断程序提高电势采集的稳定性。开展标准溶液检测试验,验证检测仪检测精度;开展土壤硝态氮检测试验,并将检测结果与传统的一元线性模型结果和光学法检测结果进行对比,验证检测仪排除氯离子干扰的效果及检测土壤硝态氮的准确性。结果表明,检测仪对离子的检测结果与离子计检测结果误差不超过1.0 mV,满足精度要求;检测仪对土壤硝态氮含量的检测结果与光学法检测结果的平均相对误差为8.83%,低于一元线性模型与光学法检测结果的平均相对误差12.17%,拟合系数 $R^2$ 均大于0.97。基于ISE的土壤硝态氮多参数检测仪可有效减小氯离子干扰,准确性高,可用于土壤硝态氮的在线检测。

**关键词:** 土壤硝态氮; 离子选择性电极; 检测仪; 多参数; BP神经网络

**中图分类号:** S151.9<sup>+</sup>5; S126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)S0-0277-07

## Development of Soil Nitrate-nitrogen Detection Device with Multiple Parameters Based on ISE

DU Shangfeng PAN Qi CAO Shushu

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

**Abstract:** In soil nitrate-nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ -N) detection based on ion-selective electrode (ISE), co-existing chloride ion ( $\text{Cl}^-$ ) is the primary interference factor. Currently most detection devices detect only single ion and are off-line. In order to solve these problems, this paper aimed at developing a soil  $\text{NO}_3^-$ -N detection device with multiple parameters based on ISE. The device embedded a back propagation (BP) neural network model and achieved on-line and real-time detection. Five methods were adopted to improve the BP neural network model due to its shortcomings of slow convergence rate and easily falling into local minimum. Two correction methods were used to calibrate detection results of the device. Several judgement programs were applied to improve the stability of electric potential acquisition. Standard solution tests were conducted to validate the accuracy of device. The experiments of  $\text{NO}_3^-$ -N detection using 20 soil samples was conducted, and the detection results were compared with that of linear regression model and optical detection to validate the effect of reducing the interference of  $\text{Cl}^-$  and the soil  $\text{NO}_3^-$ -N detection accuracy. The results showed that the deviation between the detection results of the device and that of an ion meter was less than 1.0 mV, meeting the soil  $\text{NO}_3^-$ -N detection accuracy requirement. The average relative error between the soil  $\text{NO}_3^-$ -N detection results of the device and the results detected by optical method was 8.83%, while the average relative error between the results of linear regression model and the results detected by optical method was 12.17%. The fitting coefficients  $R^2$  were both greater than 0.97. It indicated that the device could effectively reduce the interference of  $\text{Cl}^-$ , had high accuracy and could be used for on-line detecting soil  $\text{NO}_3^-$ -N.

**Key words:** soil nitrate-nitrogen; ion-selective electrode; detection device; multiple parameters; BP neural network

## 引言

土壤养分检测是测土配方施肥的重要环节,对科学合理施肥具有指导意义<sup>[1-3]</sup>。土壤硝态氮含量能反映土壤的供氮能力<sup>[4]</sup>,其常规检测方法——光学检测法因成本高、耗时长而难以得到推广<sup>[5-6]</sup>。离子选择性电极(Ion-selective electrode, ISE)对特定离子产生特异性电位响应,具有操作方法简单、响应速度快、价格成本低等优点<sup>[7-10]</sup>,为土壤硝态氮含量的检测提供了技术支持。

ISE检测土壤硝态氮含量时存在干扰离子的影响。DI等<sup>[11]</sup>分析了多种离子对硝酸根ISE的影响,研究发现 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 对ISE检测硝态氮含量时有干扰;杜尚丰等<sup>[12]</sup>用ISE测定混合溶液中的硝酸盐氮时,发现共存氯离子会造成硝酸根电极响应电势值的漂移。然而目前的离子检测仪为单一离子检测,未考虑共存离子的干扰,且不能实现在线实时检测离子浓度,需要经过离线收集数据、建立模型和处理检测结果的过程才能得到离子浓度。

针对以上问题,本文开展土壤硝态氮的多参数研究,进行嵌入式土壤硝态氮多参数检测仪设计,旨在排除氯离子干扰,提高土壤硝态氮检测精度,并将模型嵌入到仪器中,最终实现土壤硝态氮的在线实时准确检测。利用检测仪对标准溶液和土壤样本进行检测试验,评估分析仪器性能。

## 1 检测仪设计

为实现土壤硝态氮的多参数在线准确测量,提出系统的设计方案,在硬件、模型和软件方面进行设计。

### 1.1 硬件设计

土壤硝态氮多参数检测仪的硬件框架如图1所示。硬件包括信号调理模块、核心处理模块、液晶显示控制模块、通信模块、存储模块和电源模块。

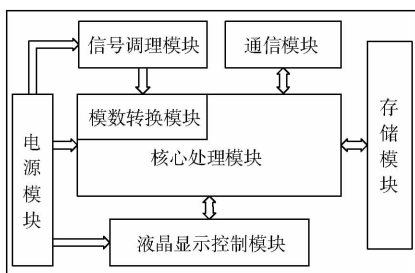


图1 检测仪硬件总体框图

Fig. 1 Overall framework of device

由于ISE内阻高(可达几百 $\text{k}\Omega$ ),且输出信号小,极易受到外界干扰,需对电极信号进行调理后再进行后续处理。信号调理模块包括阻抗变换电路、

放大电路和滤波电路。其中阻抗变换电路芯片采用CA3140,该电路为电压跟随器,实现高输入阻抗(远高于ISE内阻)、低输出阻抗的转变;放大电路芯片采用芯片AD623,采用外接电阻设置增益;滤波电路采用二阶RC低通滤波电路,可有效滤除50 Hz工频干扰。

核心处理模块的主要功能是,通过模拟输入端口接收经过信号调理模块调理的信号,对其进行分析与运算,最终将结果显示到LCD屏上。选择广州友善之臂公司生产的Tiny6410核心板作为数据处理单元。Tiny6410是一款以ARM11芯片(三星S3C6410)作为主处理器的嵌入式核心板,核心板引出各种常见的接口资源,方便开发者进行二次开发使用。

液晶显示控制模块主要为LCD触摸屏,信息和数据在LCD屏上显示,同时用户通过LCD触摸屏控制程序。通信模块包括网口和串口,检测仪通过通信模块实现与上位机通信。存储模块包括SD卡和USB,通过SD卡和USB可实现仪器与上位机的数据交换。电源模块将220 V交流电转换成5 V和3.3 V直流电。

### 1.2 检测模型

土壤硝态氮检测仪嵌入了多参数检测模型,该模型为BP神经网络模型。BP神经网络模型是目前应用最广泛的神经网络模型之一,其特点是无需知道数字内部规律就可以实现从输入到输出的非线性映射<sup>[13]</sup>。BP神经网络由输入层、隐含层和输出层组成。在使用之前,BP神经网络需要先用训练样本对其进行训练,其训练规则是使用梯度下降法,沿着函数下降最快的方向(即负梯度方向),以使样本的期望输出与实际输出间的误差平方和达到最小为目的,对网络权值和阈值从输出层开始逐层修改<sup>[14]</sup>。

BP算法存在收敛速度慢和易陷入局部极小值的缺点<sup>[15]</sup>。为克服BP算法缺点以提高算法收敛速度与精度,采用5种方法对BP算法进行改进,包括:自适应调节学习率、自适应调节误差信号、调整激励函数的参数、附加动量法、调整归一化区间<sup>[16-20]</sup>。

ROBERT等<sup>[21]</sup>经过研究发现,只有1个隐含层的神经网络,只要隐含层结点足够多,就可以逼近任意1个非线性函数。所以选择3层BP神经网络结构。对于隐含层结点个数的选取,可以参考估算公式

$$m = \sqrt{n+l} + \alpha \quad (1)$$

式中  $m$ ——隐含层结点个数

$n$ ——输入层结点个数

$l$ ——输出层结点个数

$\alpha$ ——1~10 之间的常数

再结合试凑法<sup>[15]</sup>, 最后选择出合适的隐含层结点个数<sup>[22]</sup>。在本研究中, 改进后的 BP 神经网络采用 2- $m$ -1 结构, 即 BP 神经网络采用包含 2 个输入层结点、 $m$  个隐含层结点以及 1 个输出层结点的 3 层结构。其中  $m$  可由用户设置, 按照上面的分析, 可设置为 4。BP 神经网络模型的输入为硝酸根电极读数和氯电极读数, 输出为硝酸根离子浓度。此模型的结构如图 2 所示。

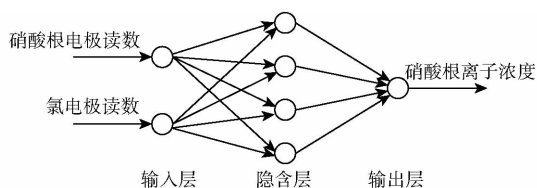


图 2 BP 神经网络模型结构

Fig. 2 Structure of BP neural network model

### 1.3 软件设计

土壤硝态氮多参数检测仪的软件设计在 Linux 系统下基于 Qt4.7 实现, 目的是设计一款功能齐全、界面友好、稳定可靠、可实现土壤硝态氮多参数检测功能的应用程序。Qt 是一个跨平台的 C++ 图形用户界面应用程序的开发框架, 可用于开发 GUI 程序, 易于扩展, 且允许组件编程。软件设计的基本框图如图 3 所示。

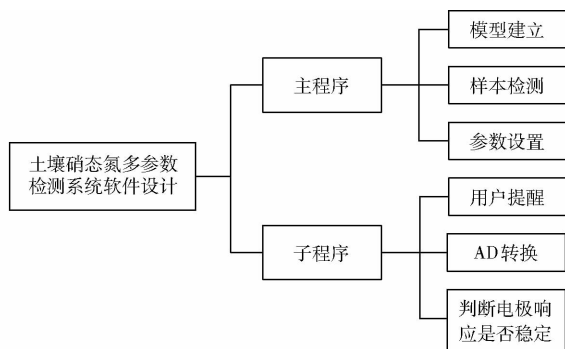


图 3 软件设计框图

Fig. 3 Block diagram of software design

#### 1.3.1 主程序

##### (1) 样本检测

测量界面如图 4 所示。测试界面主要分为显示区和控制区。显示区负责显示硝酸根电极和氯电极读数、硝酸根离子浓度以及土壤硝态氮含量, 显示区中显示框的状态受控制区的按键控制。在控制区中, 有建模、测量、清洗、复位和退出按钮。点击建模按钮则进入建模界面; 模型建立完成后点击测量按钮则在显示区显示测量结果; 点击清洗按钮开始清洗电极, 此时只显示电极读数; 复位

按钮负责复位, 中断一切测量且显示框中数字归零。此外, 控制区中还有模型选择单选框和测量溶液单选框。可选模型有 BP 神经网络模型(默认)和传统的一元线性回归模型(方便对比); 测量溶液种类包括标准溶液和土壤浸提液两种, 选择标准溶液时, 土壤硝态氮含量不会被计算和显示, 测量溶液默认为土壤浸提液。显示区上方显示最近一次模型建立信息, 包括建立时间和建模样本个数。显示区中土壤硝态氮含量与硝酸根离子浓度之间满足

$$R_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{NO}_3^-} \beta w \quad (2)$$

式中  $R_{\text{NO}_3^-}$ ——硝态氮与土壤的质量比, mg/kg

$\beta$ ——氮元素摩尔质量, 为 14 g/mol

$w$ ——水土比例, L/kg

$C_{\text{NO}_3^-}$ ——硝酸根离子浓度

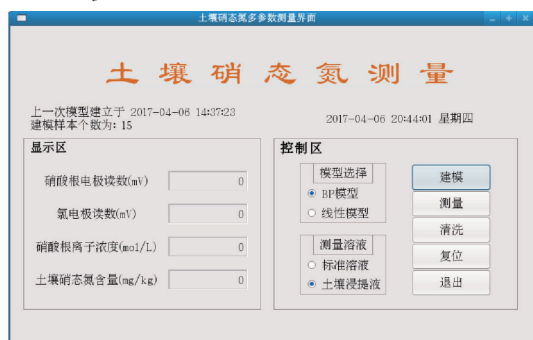


图 4 测量界面

Fig. 4 Interface of measurement

##### (2) 模型建立

点击建模按钮则进入建模界面, 建模界面如图 5 所示。建模时, 首先输入建模样本个数并点击第 1 个确定按钮; 然后依次输入建模样本中硝酸根离子和氯离子浓度并点击第 2 个确定按钮; 此时显示框显示硝酸根电极读数和氯电极读数; 当建模样本检测完成后点击建模按钮开始建模, 建模完成后自动返回测量界面。点击清洗按钮时, 显示框显示电极清洗时的电极读数, 不用于建立模型。点击更多设置按钮则进入参数设置界面。点击返回按钮则返回测量界面。

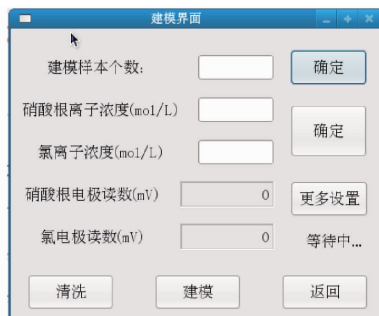


图 5 建模界面

Fig. 5 Modeling interface

### (3) 参数设置

点击建模界面中的更多设置按钮则进入参数设置界面,如图6所示。参数设置界面中的参数为BP神经网络参数和水土比共15个参数,图中所示为默认参数设置。参数设置完成后点击确定按钮完成保存并退出该界面,点击恢复按钮则将参数恢复为默认值。

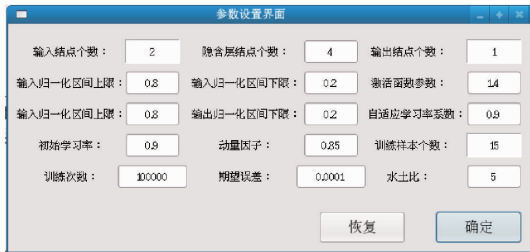


图6 参数设置界面

Fig. 6 Interface of parameters setting

### 1.3.2 子程序

#### (1) 用户提醒

为了提高应用程序的友好度,增加了一些用户提醒。当用户操作不规范或误操作时,会弹出相应的对话框提醒用户正确操作。比如,在测量界面中,当用户未建模就直接点击测量按钮时,会弹出对话框提醒用户模型未建立,请先建立模型。在建模界面中,当用户未检测完预先设定的样本数就点击建模按钮时,会弹出对话框提醒用户还有建模样本未测完,请继续测量;当用户未建立模型就点击返回按钮时,会弹出对话框询问用户模型还未建立,是否现在离开建模界面。

#### (2) AD转换

核心处理模块接收到信号调理电路输出的模拟信号后,需先进行AD转换处理。AD转换的流程图如图7所示。其中,为确保AD转换的稳定性与准确性,对采集的256次AD转换值取平均,将该平均值写入文件后,AD转换程序结束。将得到的数字量转换成电压的理论公式为

$$V = \frac{3\ 300R}{4\ 095r} \quad (3)$$

式中  $R$ ——模数转换值

$r$ ——放大电路电压放大倍数的理论值

式中3300为模数转换参考电压,4095为12位模数转换的最大模拟值。

#### (3) 判断电极响应是否稳定

电极从开始响应到稳定响应需要反应时间,为确保电极读数的正确性,每次显示电极读数前都需要判断电极响应是否稳定。判断电极响应是否稳定的流程图如图8所示。为保证电极读数的稳定性与准确性,判断最近10次电极读数的极差是否小于阈

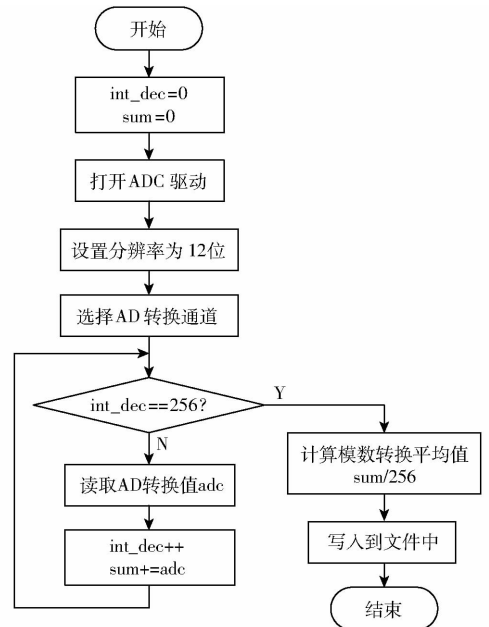


图7 AD转换流程图

Fig. 7 Flow chart of AD conversion

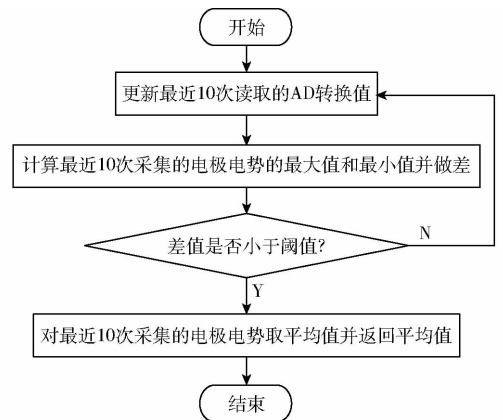


图8 判断电极响应是否稳定程序流程图

Fig. 8 Flow chart of judgement of stability of ISE

值,当小于阈值时,读取最近10次电极读数的平均值作为本次测量的电极读数。其中阈值取1 mV。当电极读数稳定时,相应的显示框背景色变绿,提醒用户本次电极读数采集结束。

### 1.4 调试

为提高检测仪的检测精度,需对检测仪进行调试校正。仪表放大器AD623的增益与外接电阻有关,而由于电阻实际阻值与理论阻值存在偏差,所以放大电路的实际增益与理论增益存在差异,导致检测结果存在误差;另外,核心板的模数转换器也存在系统误差,包括失调误差(模拟输入为零时模数转换器输出数字量存在漂移)和增益误差(模数转换器实际传输特性曲线与理论曲线存在差异)。对于这些误差,可以通过软件校正进行消除。

基于上述分析,首先用检测仪输入作为标准值对模数转换得到的数字量进行第1次软件校正。以

硝酸根电极为例,具体方法是将公式(3)嵌入到软件中,用外接电阻分压电路产生 50~350 mV 的电压输入模拟 403FH 硝酸根 ISE 的响应电势,将分压产生的模拟电压输入连接到土壤硝态氮检测仪的模拟输入端;将放大后模数转换器的输出数字量经过公式(3)的转换得到检测仪检测电压,并将其与分压产生的模拟电压输入进行线性拟合,如图 9 所示。将线性拟合得到的线性关系作为检测仪检测电压与输入电压的第 1 次校正公式。由图 9 可知,第 1 次校正公式为

$$V_1 = 0.9637V + 2.5027 \quad (4)$$

式中  $V_1$ ——第 1 次校正后的检测电压, mV

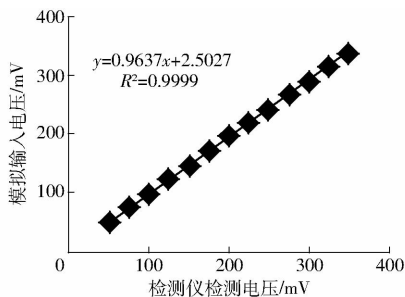


图 9 检测仪检测电压与输入电压的线性拟合

Fig. 9 Linear regression between detection voltage of device and input voltage

由于电极高内阻、易受干扰的特性,外接电阻分压电路产生的电压输入信号仍然不能完全替代 ISE 的响应电势。因此,为了提高多参数检测仪的精度,用电极专用离子计和检测仪检测相同的样本溶液,用离子计检测电压作为标准值对检测仪检测电压进行二次校正。

仍以硝酸根电极为例,具体方法是将公式(4)嵌入到软件中,再使用 403FH 硝酸根 ISE 检测待测样本溶液,依次将电极连接到电极专用离子计(WL-15B 型微处理机离子计,江苏江分电分析仪器有限公司)和土壤硝态氮检测仪上;记录离子计与检测仪的读数;再将检测仪检测到的电势值与离子计检测结果进行线性拟合,如图 10 所示。将线性拟合得到的一元线性关系作为检测仪检测电压与输

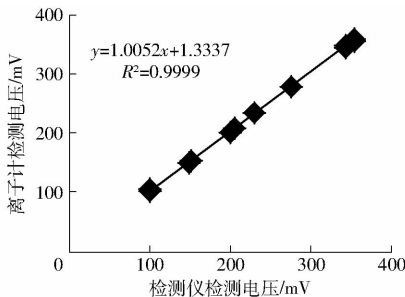


图 10 检测仪与离子计检测电压的线性拟合

Fig. 10 Linear regression between detection voltage of device and that of ion meter

入电压的第 2 次校正公式,并将该公式嵌入到软件中进行软件校正。由图 10 可知,第 2 次校正公式为

$$V_2 = 1.0052V_1 + 1.3337 \quad (5)$$

式中  $V_2$ ——第 2 次校正后的检测电压, mV

## 2 系统评估试验与分析

### 2.1 试验材料

硝酸根电极(复合电极,403FH 型)、氯电极(301 型)、双液接饱和甘汞电极(氯电极的参比电极,801 型)购自江苏江分电分析仪器有限公司,数显恒温磁力搅拌器(85-2A/HJ-3 型)购自金坛市科析仪器有限公司,电子分析天平(FA2004C 型)购自上海佑科仪器仪表有限公司。硝酸钠、氯化钠购自北京化工厂,所有试剂均为分析纯(AR)等级,试验过程中所用水为去离子水。

试验中所用的 20 份土壤样本的采集地点为中国农业大学西校区、中国农业科学院、黑龙江省、河南省安阳市、湖北省宜昌市和北京市雁栖湖山脚。将土壤样本置于 105℃ 的烘箱中烘干 24 h,研碎并经过 1 mm 筛网过筛后分为两份,1 份送至北京理化中心(用分光光度法检测),另 1 份在实验室内用电极检测。

### 2.2 标准样本溶液检测试验与结果分析

为了验证检测仪电势采集的准确性,分别用检测仪和离子计进行标准硝酸钠溶液与标准氯化钠溶液检测的对比试验。

分别配制浓度为  $10^{-1}$ 、 $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$  mol/L 的标准  $\text{NaNO}_3$  溶液和浓度为  $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-5}$  mol/L 的标准  $\text{NaCl}$  溶液。将硝酸根 ISE 先后连接到检测仪和离子计上依次检测  $\text{NaNO}_3$  溶液,并记录检测结果;将氯 ISE 先后连接到检测仪和离子计上依次检测  $\text{NaCl}$  溶液,并记录检测结果。为防止溶液交叉污染,每次检测完 1 份溶液后,均用去离子水清洗电极并用滤纸擦干。

以离子计检测到的各电极响应电势值作为标准参考值,与检测仪的检测结果进行对比分析。离子计和检测仪检测的电极响应电势结果与误差对比如表 1 所示。

由表 1 的数据分析可以看出,检测仪采集到的电势值与离子计相比,误差绝对值不超过 1.0 mV,相对误差不超过 -0.77%。因此,电压采集误差满足精度要求<sup>[10]</sup>,多参数检测仪电势采集的准确度较高。

### 2.3 土壤硝态氮含量检测试验与结果分析

为了验证 BP 神经网络模型的适用性与准确性,用检测仪进行了土壤样本的检测,并将结果与一元线性回归模型结果、光学法测定值进行了对比分析。

表1 离子计与检测仪检测结果误差对比

Tab.1 Comparison between detection result of ion meter and that of device

参数	标准硝酸钠溶液离子浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )				标准氯化钠溶液离子浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )			
	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>
离子计检测结果/mV	256.4	200.5	146	97.1	201.3	181.4	162.2	143.1
检测仪检测结果/mV	257.36	201.24	145.15	96.35	202.15	181.62	161.24	143.75
绝对误差/mV	0.96	0.74	-0.85	-0.75	0.85	0.22	-0.96	0.65
相对误差/%	0.37	0.37	-0.58	-0.77	0.42	0.12	-0.59	0.45

用去离子水、硝酸钠和氯化钠配制 BP 神经网络模型的训练样本溶液。配制的训练样本溶液如表 2 所示。

表2 训练样本溶液

Tab.2 Solutions of training samples

组别	编号	氯化钠溶液浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	硝酸钠溶液浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )
1	1-1	1 × 10 <sup>-5</sup>	1 × 10 <sup>-4</sup>
	1-2	1 × 10 <sup>-5</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>
	1-3	1 × 10 <sup>-5</sup>	1 × 10 <sup>-2</sup>
2	2-1	1 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-4</sup>
	2-2	1 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>
	2-3	1 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-2</sup>
3	3-1	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-4</sup>
	3-2	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>
	3-3	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-2</sup>
4	4-1	1 × 10 <sup>-5</sup>	5 × 10 <sup>-4</sup>
	4-2	1 × 10 <sup>-5</sup>	5 × 10 <sup>-3</sup>
5	5-1	1 × 10 <sup>-4</sup>	5 × 10 <sup>-4</sup>
	5-2	1 × 10 <sup>-4</sup>	5 × 10 <sup>-3</sup>
6	6-1	1 × 10 <sup>-3</sup>	5 × 10 <sup>-4</sup>
	6-2	1 × 10 <sup>-3</sup>	5 × 10 <sup>-3</sup>

分别称取 20 份经过干燥、碾碎、过滤的土样各 20 g 加入到 150 mL 锥形瓶中,按照 5:1 的水土比(质量比)加 100 mL 去离子水配制土壤浸提液。盖好瓶塞后在振荡器上振荡 20 min,振荡结束后立即用减压过滤装置过滤,得到澄清的土壤浸提液。

将活化好的硝酸根 ISE 连接到检测仪上,使用检测仪建模功能,依次检测另外配制好的 10<sup>-4</sup>、10<sup>-3</sup>、10<sup>-2</sup>、10<sup>-1</sup> mol/L 的标准硝酸钠溶液(无氯离子)的响应电势,建立一元线性回归模型;将活化好的硝酸根电极、氯电极和参比电极连接到检测仪上,使用检测仪建模功能,依次检测训练样本第 1~6 组 15 个混合溶液中的硝酸根电极和氯电极的响应电势,训练 BP 神经网络模型;在检测仪测量界面模型选择单选框中分别选择线性回归模型和 BP 神经网络模型,使用测量功能,依次检测各份土壤浸提液中各电极的响应电势,得到通过 2 个模型计算得到的土壤硝态氮含量;将两种模型计算结果与光学法的测定值进行对比分析。检测过程中用恒温磁力搅拌

器搅拌溶液;检测完每份溶液之后用去离子水清洗电极并用滤纸擦干。

将检测仪检测得到的 BP 神经网络模型结果和一元线性回归模型结果与参照值分别进行拟合,拟合结果如图 11 和图 12 所示。

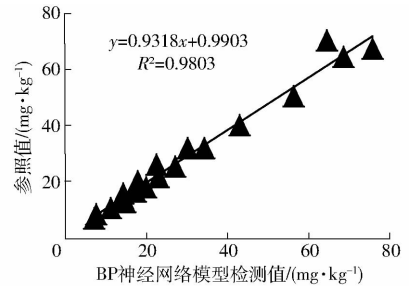


图 11 BP 神经网络模型检测值与参照值的线性拟合

Fig.11 Linear fitting between results of BP neural network model and reference values

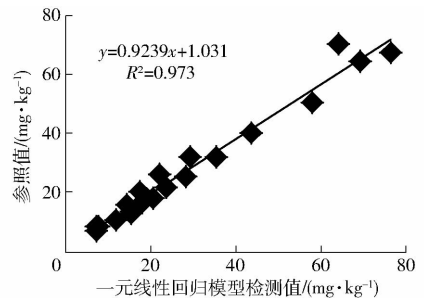


图 12 一元线性回归模型检测值与参照值的线性拟合

Fig.12 Linear fitting between results of linear regression model and reference values

从图 11 和图 12 中可以看出,一元线性回归模型检测值与参照值之间线性拟合曲线的斜率、截距与测定系数均略差于 BP 神经网络模型。可以得出,相比一元线性回归模型,BP 神经网络模型对土壤硝态氮含量的预测值与光学法检测结果之间具有更好的一致性。

对结果进行统计分析发现,BP 神经网络模型相对误差的最大值(13.81%)小于一元线性回归模型相对误差的最大值(17.96%);BP 神经网络模型的平均相对误差为 8.83%,小于一元线性回归模型的平均相对误差 12.17%。结合图 11 和图 12 可得出,BP 神经网络模型精度高于一元线性回归模型精度。因此,经过改进后的 BP 神经网络模型可有效抑制



氯离子对硝酸根电极的干扰,土壤硝态氮多参数检测仪可以实现对土壤硝态氮的准确测量。

### 3 结论

(1) 设计了基于 ISE 的土壤硝态氮多参数检测仪,基于 Tiny6410 核心板设计了外围电路,在 Linux 系统下,使用 Qt 完成了软件设计。在软件设计中加入了多次用户提醒,提高了软件的友好度。将 BP 神经网络模型嵌入到检测仪内,实现了土壤硝态氮的在线实时检测。

(2) 从信号调理电路、2 个校正方法和稳定判断程序方面提高检测仪检测的准确性。标准样本溶液

检测试验结果表明,检测仪的检测结果与离子计的检测结果误差在 1.0 mV 范围内,满足精度要求。

(3) 为排除主要干扰离子——氯离子的干扰,提高检测精度,检测仪采用多参数检测。同时采用 5 种方法改进 BP 神经网络模型的缺点,从模型方面提高了检测精度。

(4) 土壤硝态氮检测试验结果表明,改进的 BP 神经网络模型检测精度高于一元线性回归模型检测精度,表明 BP 神经网络模型有效减小了氯离子的干扰,且检测结果与光学法检测结果的平均相对误差为 8.83%。土壤硝态氮多参数检测仪可用于土壤硝态氮的准确检测。

### 参 考 文 献

- 1 白由路,杨俐苹. 我国农业中的测土配方施肥[J]. 土壤肥料,2006(2):3-7.  
BAI Youlu, YANG Liping. Soil testing and fertilizer recommendation in Chinese agriculture[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2006(2): 3-7. (in Chinese)
- 2 何东健,杨成海,杨青,等. 面向精准农业的农田土壤成分实时测定研究进展[J]. 农业工程学报,2012,28(7):78-85.  
HE Dongjian, YANG Chenghai, YANG Qing, et al. Research progress of real-time measurement of soil attributes for precision agriculture[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(7): 78-85. (in Chinese)
- 3 李雁华,张森,潘林沛,等. 基于 ISE 的湿土硝态氮检测方法研究[J/OL]. 农业机械学报,2016,47(增刊):285-290. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=2016s044&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2016s044&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.044.  
LI Yanhua, ZHANG Miao, PAN Linpei, et al. ISE-based sensor fusion method for wet soil nitrate-nitrogen detection[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.): 285-290. (in Chinese)
- 4 曹淑妹. 基于电化学方法的土壤硝态氮现场速测系统的研究[D]. 北京:中国农业大学,2016.  
CAO Shushu. Study on soil nitrate-nitrogen rapid detection system based on electrochemical method[D]. Beijing: China Agricultural University, 2016. (in Chinese)
- 5 任海燕,张森,孔盼,等. 基于多参数融合的土壤硝态氮检测方法[J/OL]. 农业机械学报,2015,46(增刊):96-101. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=2015S017&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2015S017&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.S0.017.  
REN Haiyan, ZHANG Miao, KONG Pan, et al. Prediction of soil nitrate-nitrogen based on sensor fusion[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(Supp.): 96-101. (in Chinese)
- 6 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):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.): 196-204. (in Chinese)
- 7 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.
- 8 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.
- 9 ZHANG L N, ZHANG M, REN H Y, et al. Comparative investigation on soil nitrate-nitrogen and available potassium measurement capability by using solid-state and PVC ISE[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2014, 112: 83-91.
- 10 杜尚丰,曹淑妹,潘奇,等. 电极法测定土壤硝态氮精度的提高方法[J/OL]. 农业机械学报,2016,47(1):118-125. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160116&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160116&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.01.016.  
DU Shangfeng, CAO Shushu, PAN Qi, et al. Improving accuracy of soil nitrate-nitrogen detection based on ion selective electrode[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(1): 118-125. (in Chinese)
- 11 DI G F, 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.
- 12 杜尚丰,曹淑妹,潘奇,等. 电极法检测土壤硝态氮的干扰因素与测量模型研究[J/OL]. 农业机械学报,2016,47(9):171-179. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160925&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160925&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.09.025.  
DU Shangfeng, CAO Shushu, PAN Qi, et al. Study on interference factors and measurement model of soil nitrate-nitrogen detection based on ion selective electrode[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(9): 171-179. (in Chinese)

- on IEEE, 2011: 1688 – 1691.
- 16 熊迎军, 沈明霞, 刘永华, 等. 混合架构智能温室信息管理系统的设计[J]. 农业工程学报, 2012, 28(增刊): 181 – 185. XIONG Yinjun, SHEN Mingxia, LIU Yonghua, et al. Design of intelligent greenhouse information management system with hybrid architecture[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(Supp.): 181 – 185. (in Chinese)
- 17 郑强, 彭琳, 邹秋霞, 等. 基于嵌入式 Web 服务器的远程温室监控系统设计[J]. 农机化研究, 2013, 35(11): 84 – 87. ZHENG Qiang, PENG Lin, ZOU Qiuxia, et al. The design of remote greenhouse monitoring system based on the embedded Web server[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2013, 35(11): 84 – 87. (in Chinese)
- 18 汪小志, 王林生, 刘志刚, 等. 基于无线传感器网络覆盖技术的农作物温室自动化监控系统设计[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2015, 28(1): 39 – 43. WANG Xiaozhi, WANG Linsheng, LIU Zhigang, et al. Design of agricultural greenhouse automatic monitor and control system based on wireless sensor network coverage technology[J]. Journal of ZhongKai University of Agriculture and Technology, 2015, 28(1): 39 – 43. (in Chinese)
- 19 马浚诚, 李鑫星, 温皓杰, 等. 面向叶类蔬菜病害识别的温室监控视频采集系统[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(3): 282 – 287. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20150341&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20150341&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.03.041. MA Juncheng, LI Xinxing, WEN Haojie, et al. Monitoring video capture system for identification of greenhouse vegetable diseases[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(3): 282 – 287. (in Chinese)
- 20 江朝晖, 李想, 马友华, 等. 基于 ARM 和 Android 的通用化农田信息检测终端研究[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(11): 294 – 300. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20161140&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20161140&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.11.040. JIANG Zhaohui, LI Xiang, MA Youhua, et al. Universal detecting terminal for farmland information based on ARM and Android [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(11): 294 – 300. (in Chinese)
- 21 侯琛, 王海波, 刘凤之, 等. 温室环境监控系统网关多进程调度方法[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(5): 167 – 173. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20170520&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170520&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.05.020. HOU Chen, WANG Haibo, LIU Fengzhi, et al. Schedule algorithm of multiple threads of gateway of environmental monitoring system in greenhouse[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(5): 167 – 173. (in Chinese)

---

(上接第 283 页)

- 13 金伟龙, 周美英. 基于不同 BP 网络层数的双目立体视觉标定研究[J]. 光学技术, 2015, 41(1): 72 – 76. JIN Weilong, ZHOU Meiyong. Study on calibration of binocular stereovision based on BP neural network with different layers[J]. Optical Technique, 2015, 41(1): 72 – 76. (in Chinese)
- 14 PAU M, MARIA G, PABLO G. An artificial neural network approach to the estimation of stem water potential from frequency domain reflectometry soil moisture measurements and meteorological data[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2013, 91: 75 – 86.
- 15 王吉权. BP 神经网络的理论及其在农业机械化中的应用研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2011. WANG Jiquan. Research on BP neural network theory and its application in agricultural mechanization[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2011. (in Chinese)
- 16 孙妮妮. BP 神经网络的算法改进与应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009. SUN Weiwei. Study on improved algorithm and application of BP neural network[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009. (in Chinese)
- 17 赵小明. BP 神经网络模型中平台现象的抑制[J]. 台州学院学报, 2002, 24(3): 7 – 9. ZHAO Xiaoming. Controlling the platform phenomenon in BP neural network model[J]. Journal of Taizhou University, 2002, 24(3): 7 – 9. (in Chinese)
- 18 HARUHIKO T, HIDEHIKO K, TERUMINE H. Partially weight minimization approach for fault tolerant multilayer neural networks[C]//International Joint Conference on Neural Networks. IEEE, 2002: 1092 – 1096.
- 19 邓娟, 杨家明. 一种改进的 BP 算法神经网络[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2005, 31(3): 123 – 126. DENG Juan, YANG Jiaming. An improvement of learning algorithm for BP neural network[J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2005, 31(3): 123 – 126. (in Chinese)
- 20 刘天舒. BP 神经网络的改进研究及应用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2011. LIU Tianshu. The research and application on BP neural network improvement[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2011. (in Chinese)
- 21 ROBERT H N. Theory of the back propagation neural network[M]//Neural networks for perception (Vol. 2). Harcourt Brace & Co., 1992: 593 – 605.
- 22 韩力群. 人工神经网络教程[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2006.