

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.S0.057

基于电极阵列的土壤速效养分快速检测系统*

张 淼¹ 盛明雅¹ 张丽楠¹ 李 莉¹ 张亚静²

(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. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 从降低检测成本和提高时效性出发,设计了基于电极阵列的土壤速效养分快速检测系统,系统主要包括电极阵列、单片机和信号调理等模块,其中电极阵列为传感单元,主要由pH电极、硝酸根电极、钾离子电极、磷酸盐电极和参比电极组成。性能测定结果表明,系统输入阻抗达到 $10^{12}\ \Omega$ 数量级,输入电流小于1 pA,响应电位测量范围为 $-2\ 000\sim 2\ 000\ \text{mV}$,可与主流离子选择电极实现较好匹配。自主研发的基于电极阵列的土壤速效养分快速检测系统可基本满足土壤对pH值、硝态氮和速效钾的速测要求。

关键词: 土壤 速效养分检测 离子选择电极阵列 测土配方施肥

中图分类号: S151.9⁺5; S126 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)S0-0277-06

Development of Soil Available Macronutrients Detection System Based on Ion-selective Electrodes Array

Zhang Miao¹ Sheng Mingya¹ Zhang Linan¹ Li Li¹ Zhang Yajing²

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

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract

In order to decrease the cost and improve the testing efficiency, a four channel detection system for soil macronutrients rapid determination was developed and evaluated. The system was mainly composed of an ion-selective electrodes (ISEs) array, a laptop computer, a microchip and the signal conditioning circuit. As a sensing unit, the ISEs array was integrated with a pH electrode, a nitrate ISE, potassium ISE and a phosphate ISE. According to the testing results, the input impedance of each channel was around $10^{12}\ \Omega$, and the input current was about 1 pA. The detection range was between $-2\ 000\sim 2\ 000\ \text{mV}$, which indicated the good compatibility with the majority of ion-selective electrodes. According to the validation results, the testing accuracy and detection range of soil pH value, nitrate-nitrogen and potassium could meet the needs of site-specific fertilization.

Key words Soil, Available macronutrient detection, Ion-selective electrode array, Site-specific fertilization

引言

土壤和水是人类生命之源,是保障社会文明、经济发展的重要前提。进入21世纪,中国人口持续增

长,耕地总量却逐年递减。为保障粮食安全,提高经济作物产量,以高化肥投入为特点的农业生产随之普及,由此而引发的土壤次生盐渍化、地表水及地下水硝酸盐污染、农产品品质下降等负面影响日益加

收稿日期: 2012-07-12 修回日期: 2012-07-16

* 国家自然科学基金资助项目(61134001)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: 张淼,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

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

剧^[1-2]。因此,开展可靠、低成本的土壤速效养分快速传感技术研究,为乡镇农业公共服务机构条件建设提供低成本平台装备保障,对实现科学施肥、促进农业可持续发展具有重大意义。

氮、磷、钾3种元素是作物生长所必须的主要营养元素,是当季肥料施用量估算和生育期追肥诊断的主要依据。当前,针对速效氮磷钾参数的土壤主要养分信息低成本获取技术正处于发展阶段,许多检测技术的农田土壤速测可行性仍需进一步探明。与其他检测方法相比,离子选择电极可直接对待测土壤溶液中的养分离子产生特异性响应,不受溶液颜色限制,并在易用性、成本以及检测结果的鲁棒性方面表现出突出优势^[3-4],因此在土壤主要速效养分在线检测和动态管理应用中已开展了一些积极的研究探索^[5-8]。

以提高检测过程自动化水平和检测效率为目的,采用离子选择电极阵列作为传感单元,设计一种基于电极阵列的土壤浸提溶液主要速效养分快速检测系统,分析系统的检测性能,初步验证该系统在农田土壤速测中的可行性。

1 理论基础

离子选择电极(ion selective electrode,简称ISE)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,主要由具有选择性的敏感膜、内参比电极、含有待测离子的内参比溶液、电极杆和导线组成,基本结构如图1所示。

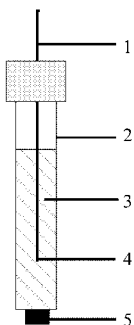


图1 离子选择电极结构

Fig.1 Structure of ion-selective electrode

1. 导线 2. 电极杆 3. 内参比溶液 4. 内参比电极 5. 敏感膜

当离子选择电极与含目标离子的待测溶液接触时,敏感膜和溶液的相界面上将瞬时产生膜电位,该电位与待测溶液中目标离子活度之间符合Nernst方程^[9]关系,即

$$E_M = \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{a}{a_0} \quad (1)$$

式中 E_M ——膜电位, mV z ——离子电荷数
 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

a ——待测离子活度

a_0 ——内参比溶液中离子活度

离子活度与溶液浓度及温度有关,可通过向待测溶液中添加总离子强度调节剂(TISAB,主要由离子强度调节剂(ISA)、pH缓冲剂和掩蔽剂组成)维持稳定^[10]。因此,离子活度通常可由离子浓度代替,此时Nernst方程可简化为

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

式中 K ——截距电位, mV

S ——电位响应斜率, mV/decade

C ——待测溶液目标离子浓度, mol/L

单离子选择电极的膜电位无法直接测量,需与同时浸在待测溶液中的参比电极组成二电极体系,在零电流条件下可用电位测量装置测出该体系的响应电位差。

2 检测装置设计

2.1 电极阵列

硝态氮、速效钾、无机磷酸盐是土壤速效养分的主要组成部分,土壤酸碱度是评价土壤速效养分供给能力的重要指标之一。因此检测系统传感单元采用电极阵列方式加以实现,如图2所示。

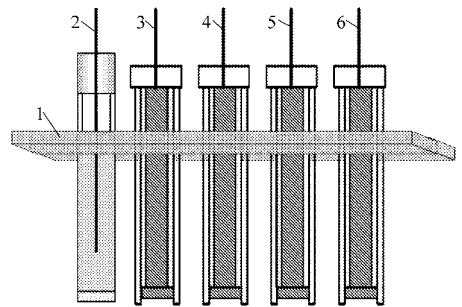


图2 电极阵列结构

Fig.2 Structure of ion-selective array

1. 阵列支架 2. 参比电极 3. 硝酸根电极 4. 钾离子电极
 5. 硝酸盐电极 6. pH电极

电极阵列由自制Ag/AgCl参比电极,硝酸根^[11]、钾离子和磷酸盐离子选择电极^[12],美国phenix公司pH电极组成。

基于能斯特响应原理,传感单元可用于测定土壤浸提溶液中的多种速效养分含量。电极阵列使用前首先需用含目标离子的已知低浓度盐溶液进行活化处理,再用去离子水清洗电极表面直至达到稳定电位(空白电位),然后才能进行土壤浸提溶液样品测量^[9-10]。

2.2 硬件设计

装置硬件主要由上位机、单片机、信号调理和电

极阵列等模块组成。电极阵列是整个装置的信号源;信号调理模块主要完成阻抗变换和模数转换功能;上位机为主控单元,一方面向单片机发送控制指令,另一方面接收从单片机发送来的检测数据,对其进行存储和分析;单片机为底层控制单元,一方面将采集到的电极阵列检测信号通过串口通信方式,发送采集数据到上位机,另一方面,根据接收到的上位机控制指令,发送使能信号至流体控制单元,实现对溶液的自动传输控制和温度测量。硬件电路结构如图3所示。

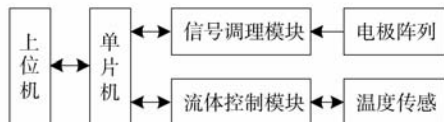


图3 检测装置总体结构

Fig. 3 Block diagram of detection system

实现四通道并行测量需占用较多单片机输入、输出接口资源,综合芯片成本和处理能力等因素,单片机选择德州仪器(TI)公司生产MSP430F149芯片;信号调理模块主要由精密运算放大器芯片OPA129U和16位多通道模数转换器芯片ADS8364构成;温度传感器选用DS18B20型一线总线数字温度传感器;流体控制系统为前期研究成果,主要由微型泵、阀组成^[5]。根据硬件设计,检测系统的测试电位为 $-2\ 000 \sim 2\ 000\ \text{mV}$ 。

3 性能测定

3.1 输入阻抗和输入电流

膜材料是影响传感单元内阻的主要因素,本检测系统中电极阵列所用离子选择电极内阻在 $10^4 \sim 10^8\ \Omega$ 之间,从适用性角度出发,检测系统输入阻抗应为电极最大内阻的1 000倍左右,达到 $10^{11}\ \Omega$ 数量级^[13]。由于检测系统输入电阻较大,输入电流流经系统内阻必将产生电压降,导致测量误差。鉴于两参数相互制约特性,为减小系统输入阻抗和输入电流所引起的电位测量误差,输入电流与输入阻抗的乘积应不超过 10^{-1} 数量级^[14]。

四通道检测系统的输入阻抗及输入电流性能测试电路由精度为0.05级的标准电位发生器HDX-801(北京信诺高科)、电阻 $R(10^9\ \Omega, \text{精度} \pm 10\%)$ 、 2×3 开关K1、绝缘电阻较高的开关K2和高绝缘屏蔽线组成,接线方式如图4所示^[15]。

如图5所示,检测时,首先将K1置于a,向检测输入测试电位 E_0 ($E_0 > 0$,单位mV),记录K2闭合时系统示值 E_1 和K2断开时的示值 E_2 (单位mV),计算出 $\Delta E_1 = E_1 - E_2$;然后将K1置于b,向检测输

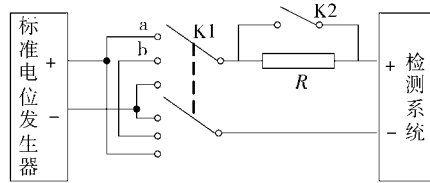


图4 输入阻抗及输入电流测试电路

Fig. 4 Test circuit of input impedance and input current

入测试电位 $-E_0$,记录K2闭合时的示值 E'_1 和K2断开时的示值 E'_2 ,计算出 $\Delta E_2 = E'_1 - E'_2$ 。令系统输入阻抗为 R_g (单位 Ω),输入电流为 I_g (单位A),当 $\Delta E_1 > \Delta E_2$ 时,有

$$\begin{cases} \Delta E_1 = \frac{E_0 R}{R + R_g} + E_0 R I_g \\ \Delta E_2 = \frac{E_0 R}{R + R_g} - E_0 R I_g \end{cases} \quad (3)$$

解出方程,可得到输入阻抗 R_g 和输入电流 I_g 与系统输入测试电位先后两次示值之间有

$$\begin{cases} R_g = \frac{2E_0 - \Delta E_1 - \Delta E_2}{\Delta E_1 + \Delta E_2} R \\ I_g = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{2E_0 R} \end{cases} \quad (4)$$

当 $\Delta E_1 < \Delta E_2$ 时,将式(3)中的 ΔE_1 与 ΔE_2 位置互换即可。根据上述方法,计算得到通道1~4的输入阻抗结果如表1所示。

表1 系统输入阻抗及电流检测结果

Tab. 1 Input impedance and current of testing circuit

参数	通道序号			
	1	2	3	4
输入阻抗/ Ω	2.0×10^{12}	1.1×10^{12}	4.6×10^{12}	1.8×10^{12}
输入电流/ pA	0.21	0.37	0.11	0.29

由表1数据可知,系统4个检测通道输入阻抗的数量级均达到 $10^{12}\ \Omega$,高出电极阵列内阻4个数量级以上。同时根据相关文献调研,现有电极内阻情况为:固态膜离子选择电极内阻为 $10^3 \sim 10^6\ \Omega$,液态膜离子选择电极内阻为 $10^6 \sim 10^7\ \Omega$,玻璃膜离子选择电极内阻为 $10^7 \sim 10^9\ \Omega$ ^[13]。因此,本文研发的检测系统可与主流离子选择电极较好地实现阻抗匹配。同时,4个测量通道的输入电流均小于1 pA,根据离子计检定规程^[14],也可较好满足对检测仪表通用性的要求。

3.2 测量相对误差

装置硬件电路PCB板分布参数、导线以及芯片本身一致性将会对检测系统稳定性产生影响,系统输出与输入值之间存在一定随机偏差,需对系统测量误差进行分析。

根据硬件电路设计指标,在测量误差评估试验时,首先采用标准电位发生器向系统依次输入若干组标准电位,记录装置测量读数,建立4个测量通道的电位标定曲线,对装置示值计算公式进行校正;然后,利用标准电位发生器在 $-2\ 000\sim 2\ 000\text{ mV}$ 量程范围内以 40 mV 为间隔,向系统依次输入100组测试电压,记录装置读数。利用标定后各通道测定结果与实际输入标准电位之间的差值来表征系统测量相对误差,具体计算方程为^[16]

$$S_i = \frac{E_i - E_b}{E_b} \times 100\% \quad (5)$$

式中 S_i ——输出误差, %

E_i ——校正后的系统示值, mV

E_b ——输入标准电位, mV

根据式(5)计算得出本装置的测量相对误差结果,如图5所示。由相对误差的散点分布图可知,当输入测量电位在 $-2\ 000\sim 2\ 000\text{ mV}$ 范围时,装置测量相对误差主要分布于 $-0.5\%\sim 0.5\%$ 之间;系统最大测量误差出现在输入电位为 0 mV 左右,此时最大相对误差略小于 5% ,相对误差主要由硬件电路信号调理模块中模数转换芯片及运放芯片参考电平稳定性水平决定。通过转换可知,此时所对应的电位测量最大绝对误差约为 1 mV 。

评估结果表明,在 $-2\ 000\sim 2\ 000\text{ mV}$ 范围内,系统电位测量相对误差可控制在 5% 以内,电位测量绝对误差小于 1 mV ,4个检测通道的测量相对误差性能表现出较好的一致性。

3.3 稳定性

鉴于检测系统4个通道的检测性能具有较好的一致性,因此选用通道1为代表通道,评价系统稳定

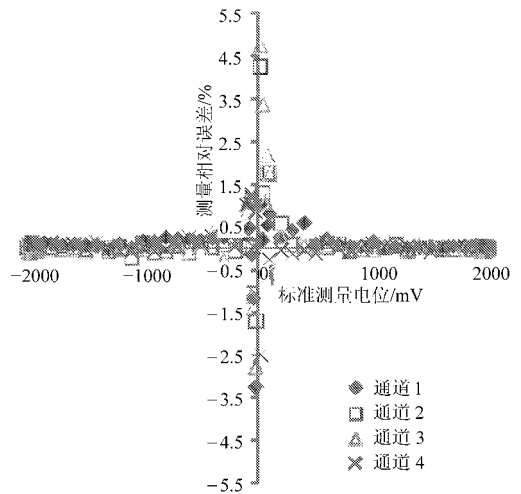


图5 系统测量误差检测结果

Fig. 5 Measurement error of testing circuit

性。具体方法如下:首先利用标准电位发生器向该通道依次输入测量电位 0 、 ± 500 、 $\pm 1\ 000$ 和 $\pm 1\ 500\text{ mV}$,记录电压示值;然后,以 1 h 为间隔连续重复该组测量5次。利用5次测量中最大漂移示值与第1次测量值之间的绝对差值表征系统稳定性,具体计算方法为^[16]

$$\Delta E_h = E_{h\max} - E_{hst} \quad (6)$$

式中 ΔE_h ——系统稳定性系数, mV

$E_{h\max}$ ——最大漂移示值, mV

E_{hst} ——第一次测量示值, mV

测定结果如表2所示,由表2测定结果可知:连续 5 h 对7组标准电位的测量过程中,通道1的电位漂移始终小于 0.5 mV ;标准电位 0 mV 测定时,虽最大电位测量绝对误差达到 4.9 mV ,但连续5次测定结果的电位漂移量小于 0.2 mV ,装置可较好地抑制零点漂移的干扰。

表2 系统稳定性测定结果

Tab. 2 Stability of testing circuit

输入电位	系统示值					ΔE_h
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	
-1 500	-1 506.0	-1 506.1	-1 506.1	-1 505.6	-1 505.9	0.4
-1 000	-1 006.4	-1 006.7	-1 006.7	-1 006.1	-1 006.3	0.3
-500	-505.8	-505.4	-505.9	-505.4	-505.4	0.4
0	-4.8	-4.6	-4.9	-4.8	-4.9	0.2
500	495.7	496.0	495.7	495.9	495.9	0.3
1 000	997.6	997.5	997.3	997.6	997.8	0.3
1 500	1 497.5	1 497.6	1 497.1	1 497.2	1 497.4	0.3

4 测土实验

通过实验对本系统土壤测定效果进行评估和验

证。本组实验所测试的36个土壤样品采自北京小汤山精准农业研究示范基地,采集时间为2012年4月下旬,土壤类型为北方潮土,采集土壤样品均在

55℃下低温烘干8 h,利用土壤粉碎机碾磨后过40目分析筛。

浸提剂选择:硝态氮和土壤pH浸提剂选用去离子水,速效钾和速效磷浸提剂选用kelowna浸提剂。浸提土液比参数选择:硝态氮、速效钾和速效磷土液比选用1:2.5,取10 g土壤样品加入25 mL浸提剂振荡30 min,使之均质化,然后用中速定量分析滤纸过滤,获取澄清土壤浸提液;pH值测定浸提土液比

选用1:1,取20 g土壤样品加入20 mL浸提剂搅拌后,静置1 h后测定。

每土样测定时间约为1 min,检测前依据标准方法分别对4种离子选择电极进行了标定^[13]。土样送检结果由中国农科院土肥所土壤分析中心提供。对36个土样的浸提溶液pH值、硝态氮、速效钾、速效磷的测量结果对比,如图6所示。

图6中纵坐标为离子选择电极的自测结果,横

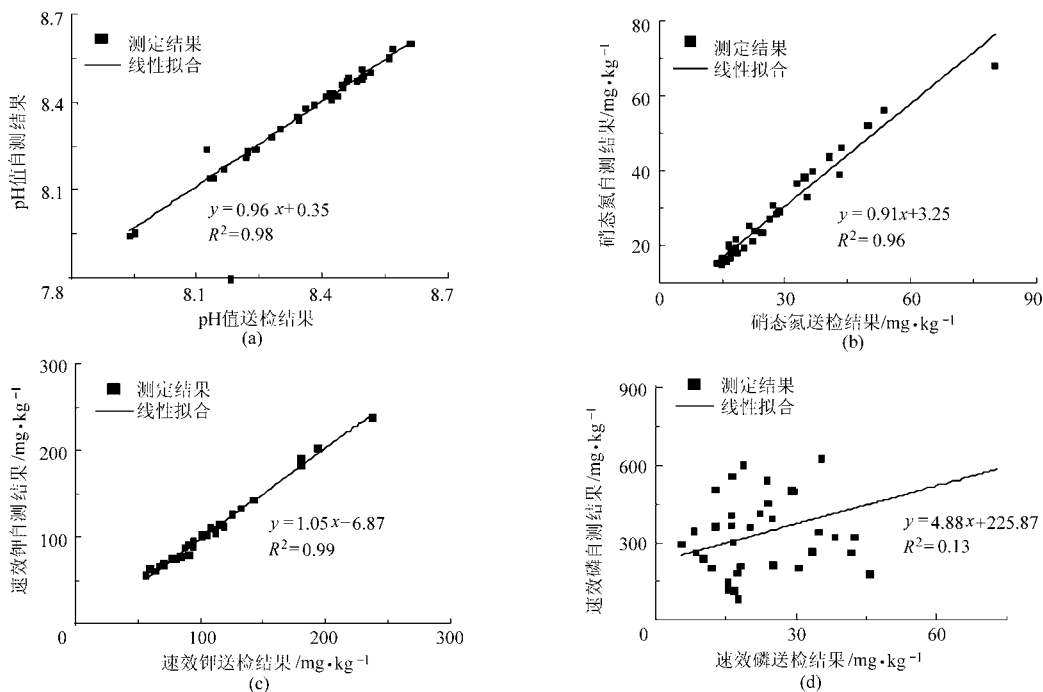


图6 土壤浸提溶液速效养分测量结果对比

Fig. 6 Comparison on soil testing results between self-design system and conventional methods

(a) pH值 (b) 硝态氮 (c) 速效钾 (d) 速效磷

坐标为土肥所土壤分析中心的送检结果。根据检测结果图6a可知,所测土壤样品为略碱性,pH分布范围为8.0~8.6之间,自检结果与送检酸碱度结果基本相同,两者相关系数约为0.98,pH值绝对误差小于0.05;图6b测定结果表明,土壤硝态氮含量集中在20~60 mg/kg之间,自制硝酸根离子选择电极检测结果与常规检测方法保持了较好的一致性,两者之间相关系数约为0.96,自制系统的测定结果略低于送检结果,两者之间绝对示值误差在5 mg/kg左右,相对误差小于10%;图6c表明,该批土样的速效钾含量主要分布在50~150 mg/kg之间,含量较高。自测结果与送检结果几乎完全相同,两者线性回归方程的比例系数接近于1,相关系数达到0.99,测定绝对误差基本小于4 mg/kg,相对误差小于5%;图6d结果表明,受磷酸盐电极性能限制,自制系统的土壤速效磷测定结果不理想,仍需进一步完善。

5 结论

(1) 以离子选择电极阵列作为前端传感器,设计开发了4通道土样浸提溶液pH值、硝态氮、速效钾和速效磷快速检测系统。

(2) 检测系统输入阻抗在 $10^{12} \Omega$ 数量级,输入电流小于1 pA,系统测量范围为-2 000~2 000 mV,具有较好的通用性、精度和稳定性,可实现与主流离子选择电极的较好匹配。

(3) 测土分析结果表明,与标准方法相比,自制系统的pH值测量绝对误差小于0.05,硝态氮和速效钾测量绝对误差均小于5 mg/kg,速效磷的测定效果仍需改进。

(4) 根据测土配方施肥对基层速测技术的要求^[17],自制系统可较好满足土壤pH值、硝态氮、速效钾的速测需求,有望为基层土壤养分测定提供一种低成本装备。

参 考 文 献

- 1 朱兆良, 孙波, 杨林章, 等. 我国农业面源污染的控制政策和措施[J]. 科技导报, 2005, 23(4): 47~51.
Zhu Zhaoliang, Sun Bo, Yang Linzhang, et al. Policy and countermeasures to control non-point pollution of agriculture in China[J]. Science & Technology Review, 2005, 23(4): 47~51. (in Chinese)
- 2 巨晓棠, 张福锁. 关于氮肥利用率的思考[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 192~197.
Ju Xiaotang, Zhang Fusuo. Thinking about nitrogen recovery rate[J]. Ecology and Environment, 2003, 12(2): 192~197. (in Chinese)
- 3 Joseph V S, Daniel F, Oliver C. Evaluation of sensing technologies for on-the-go detection of macro-nutrients in cultivated soil [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2010, 70(1): 1~18.
- 4 Kim H J, Hummer J W, Sudduth K A, et al. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes [J]. Soil Fertil and Plant Nutrition, 2007, 71(6): 1 867~1 877.
- 5 张淼, Simon S Ang, Nguyen V Chien, 等. 基于离子选择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, Simon S Ang, Nguyen V Chien, et al. Rapid nitrate detection system based on ion-selective electrode[J]. Transactions of CSAE, 2009, 25(Supp. 2): 235~239. (in Chinese)
- 6 Zhang Miao, Wang Maohua, Simon S Ang, et al. Evaluation of a solid-state electrode for the rapid detection of soil nitrate-nitrogen [J]. Advanced Material Research, 2012, 422(1): 96~101.
- 7 王永, 司炜, 孙德敏, 等. 温室营养液循环检测系统中离子选择电极的数学建模与测量[J]. 农业工程学报, 2003, 19(4): 230~233.
Wang Yong, Si Wei, Sun Demin, et al. Modeling and measurement of ion-selective electrode of nutrient solution measuring system in greenhouse [J]. Transactions of CSAE, 2003, 19(4): 230~233. (in Chinese)
- 8 Lin Jianhan, Wang Maohua, Zhang Miao, et al. Development and modeling of soil nitrate and potassium simultaneous rapid detection system based on ion-selective electrodes [J]. New Zealand Journal of Agricultural Research, 2007, 50(5): 635~640.
- 9 Allen J, Larry R F. Electrochemical methods: fundamentals and applications [M]. New York: John Wiley and Sons Ltd., 2001: 92~256.
- 10 Richard P B, Erno L. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes [J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(12): 2 527~2 536.
- 11 张淼. 基于电化学原理的土壤硝态检测技术研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2009.
Zhang Miao. Rapid detection of soil nitrate-nitrogen based on electrochemical principle [D]. Beijing: China Agricultural University, 2009. (in Chinese)
- 12 林建涵. 基于电化学原理的土壤养分快速检测方法研究与系统集成研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
Lin Jianhan. Electrochemical sensor based soil nutrient rapid detection methods and system integration technology [D]. Beijing: China Agricultural University, 2007. (in Chinese)
- 13 张丽楠. 多通道土壤养分快速采集信号分析处理器的研究与开发[D]. 北京: 中国农业大学, 2011.
Zhang Li'nan. Research and development of a multi-channel data acquisition and processor for soil nutrient rapid detection [D]. Beijing: China Agricultural University, 2011. (in Chinese)
- 14 国家质量监督检验检疫总局. 离子计检定规程 (JJG 757—2007)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- 15 Kim H J. Ion-selective electrodes for simultaneous real-time analysis of soil macronutrients [D]. Missouri: University of Missouri, 2006.
- 16 李万霞, 郭璇华, 龙蜀南. 离子选择性电极在食品分析中的应用[J]. 分析仪器, 2005, 3(1): 8~12.
Li Wanxia, Guo Xuanhua, Long Shunan. Applications of ion-selective electrodes in food analysis [J]. Analytical Instruments, 2005, 3(1): 8~12. (in Chinese)
- 17 自由路, 杨俐苹, 金继运. 测土配方施肥原理与实践[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.