

基于含水率与温度补偿的土壤 pH 值在线实时检测系统

赵燕东^{1,2} 梁超^{1,3} 杜升^{1,2}

(1. 北京林业大学工学院, 北京 100083; 2. 城乡生态环境北京实验室, 北京 100083;
3. 林业装备与自动化国家林业局重点实验室, 北京 100083)

摘要: 针对目前常用土壤 pH 值传感器在测量过程中受土壤含水率和温度影响较大的问题, 设计了带有温度、含水率补偿模型的锑电极土壤 pH 值在线实时检测系统。利用最小二乘法对 pH 值和测量结果进行线性分析, 补偿土壤 pH 值测量误差。试验结果表明, 经过补偿之后, 由温度和含水率变化导致的 pH 值测量误差至少可降低 84.5%, pH 值测量值随温度和含水率的变化幅度不超过 ± 0.1 。与市场产品 ZD-18 型土壤酸度计、HYSWR-ARC-12V 型土壤含水率传感器、水银温度计对比研究得出, 3 项指标线性拟合决定系数均达到 0.99 以上。为了确保自然环境下土壤 pH 值测量的适用性, 探索了系统在使用过程中土壤含水率的阈值与测量精度, 表明在土壤体积含水率大于 5% 的情况下均可有效测量。试验表明, 在 pH 值 3.06 ~ 10.36 范围之内, 本系统可有效测量, 检测误差为 $-1.53\% \sim 3.51\%$, 满足土壤 pH 值实时在线测量要求。

关键词: 土壤; pH 值; 锑电极; 在线实时检测系统; 补偿; 最小二乘法

中图分类号: S237 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)03-0159-09

Online Real-time Detection System of Soil pH Value Based on Moisture and Temperature Compensation

ZHAO Yandong^{1,2} LIANG Chao^{1,3} DU Sheng^{1,2}

(1. School of Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China
2. Beijing Laboratory of Urban and Rural Environment, Beijing 100083, China

3. State Forestry Administration Key Laboratory of Forestry Equipment and Automation, Beijing 100083, China)

Abstract: With the rapid development of detection technology, a variety of pH value detection methods was invented. However, there were many pH value detection techniques, but few of them can be used in field. Thus a soil pH value online real-time detection system in this situation was designed. It was found that the measurement of pH value sensor was greatly influenced by soil moisture and temperature. In order to reduce the influence of soil moisture and temperature on soil pH value measurement, a model of moisture and temperature compensation for pH value sensor was proposed. Soil pH value measurement values were linearly analyzed by the least square method with soil moisture and temperature. The results showed that the absolute error of pH value measurement caused by temperature and soil moisture was reduced by more than 84.5%, and the variation range of pH value measurement was not more than ± 0.1 . Compared with ZD-18 soil acidity meter, HYSWR-ARC-12V soil moisture sensor and mercury thermometer, three determinant coefficients were all above 0.99. It proved that the performance of the system was equivalent to mature products. In order to ensure the applicability of soil pH value measurement in natural environment, it was explored that the threshold of soil moisture for pH value sensor was effectively measured, which proved that the pH value sensor can be effectively used when the soil volume moisture was more than 5%. Experiments showed that the pH value sensor can be effectively measured in the range of 3.06 ~ 10.36, and the detection error was $-1.53\% \sim 3.51\%$. The design of a high-accuracy soil pH value online real-time detection system was realized.

Key words: soil; pH value; antimony electrode; online real-time detection system; compensation; least square method

收稿日期: 2018-09-26 修回日期: 2018-12-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0600901)、北京市科技计划项目(Z161100000916012)和北京市共建项目专项

作者简介: 赵燕东(1965—),女,教授,博士生导师,主要从事生态信息智能检测与控制研究,E-mail: yandongzh@bjfu.edu.cn

0 引言

土壤主要通过物理、化学及生物学特性影响植物的生长,其中土壤酸碱度是植物生长主要的限制因子之一^[1-3]。近年来,土壤退化问题日益严重,土壤酸化是土壤化学退化的一种形式,严重影响了粮食安全和土地生产潜力的发挥^[4-6]。因此,有效采用金属电极法测量土壤 pH 值,获取土壤酸碱度,对于现代农林业发展有着重要意义^[7]。

目前,土壤 pH 值的测量手段有比色法、电极电位法、光谱法和金属电极法等^[8]。比色法为定性测量,结果不精确;电极电位法需要在室内进行,操作过程繁琐^[9];光谱法对测量环境要求较高,也属于室内测量方法;金属电极测量法为直接测量法,金属电极插入土体直接测得土壤酸碱度。相较于其他几种方法,金属电极法具有实时性、响应快、耐腐蚀和结构简单等优点^[10]。文献[11-12]指出,金属电极测量受温度的影响显著,也受土壤含水率的干扰,因此排除这两项因素的干扰成为关键。本文设计一种具有温度、含水率补偿的锑电极土壤 pH 值在线实时检测系统,实时检测、存储、显示土壤的 pH 值、温度和含水率,并根据土壤温度、含水率对土壤 pH 值的输出结果进行校正,以期能够提高土壤 pH 值的测量精度。

1 测量原理与系统设计

1.1 测量原理

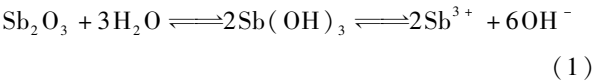
1.1.1 土壤 pH 值测量原理

锑/氧化锑电极的测量原理是基于金属氧化物对 H⁺ 的响应。如图 1 所示,探针主要由参比电极和 Sb/Sb₂O₃ 电极组成。



图 1 锑电极探针示意图
Fig. 1 Schematic of antimony electrode probe
1. 参比电极 2. Sb/Sb₂O₃ 电极

锑(Sb)电极在空气中性状稳定,不和空气中的氧反应,难溶于水,但会与水起微弱化学反应。当锑电极插入土壤当中,锑与土壤中的水分接触,在表面形成一层氧化锑(Sb₂O₃)薄膜。锑与氧化锑之间会形成电位差,其大小取决于 Sb₂O₃ 的浓度,而 Sb₂O₃ 的浓度又与水中的 H⁺ 浓度有关。因此,可以通过锑电极上产生的电势来测量土壤的 pH 值。其中存在化学平衡



根据离子积的定义可以得到

$$a_{\text{Sb}^{3+}} = (K_{\text{sp}}/K_w^3) a_{\text{H}^+}^3 \quad (2)$$

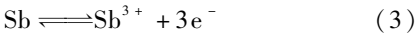
式中 $a_{\text{Sb}^{3+}}$ ——Sb³⁺ 离子活度, mol/L

a_{H^+} ——H⁺ 离子活度, mol/L

K_{sp} ——Sb(OH)₃ 的离子积常数

K_w ——水的离子积常数

电极表面存在平衡



根据能斯特方程可得

$$E_{\text{Sb}} = E_0 + \frac{2.303RT}{3F} \lg a_{\text{Sb}^{3+}} \quad (4)$$

式中 E_{Sb} ——Sb/Sb₂O₃ 电极电压, V

E_0 ——参比电压, V

R ——理想气体常数, J/(K·mol)

F ——法拉第常数, C/mol

T ——热力学温度, K

将式(2)代入式(4)中可得

$$E_{\text{Sb}} = E_0 + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^3} + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad (5)$$

令 $E_\theta = E_0 + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^3}$, 又 pH 值定义为:

$p = -\lg a_{\text{H}^+}$, 简化式(5)得

$$E_{\text{Sb}} = E_\theta - \frac{2.303RT}{F} p \quad (6)$$

故可实现对 pH 值的测量^[10-12]。

1.1.2 温度测量原理

铂电阻是目前常用的测温元件,其原理是铂电阻丝的阻值随温度的变化而变化。选用四线制铂电阻测温元件,构建如图 2 所示电路,使得输出电压 V_{out} 与输入电压 V_{in} 满足

$$\frac{V_{\text{in}}}{R_1} = \frac{V_{\text{out}}}{R_{\text{Pt100}}} \quad (7)$$

而 $V_{\text{in}} = 2.5 \text{ V}$, $R_1 = 2.5 \text{ k}\Omega$, 因此数值上

$$V_{\text{out}} = R_{\text{Pt100}} \quad (8)$$

通过采集电压的方式可得到铂电阻的即时电阻 R_{Pt100} , 再由查表法即可得到温度^[13-17]。

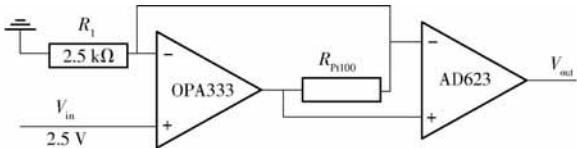


图 2 R_{Pt100} 测温电路示意图
Fig. 2 Schematic of R_{Pt100} temperature measurement circuit

1.1.3 含水率测量原理

驻波率法(Standing-wave ratio, SWR)是通过测量土壤的介电常数来表征土壤含水率的测量方法^[18]。如图 3 所示,100 MHz 信号源产生的无线电波,沿同轴传输线传送到探针上,一部分信号由于探

针与传输线的阻抗不匹配而反射回来,在传输线上与入射波叠加形成驻波,在传输线上形成电压差。而探针间的介电常数的变化会导致传输线上驻波率的变化,由此,通过测量驻波率得到土壤体积含水率^[19-20]。

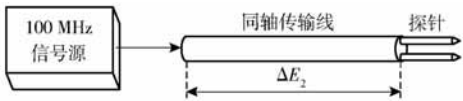


图 3 驻波率含水率测量法示意图

Fig. 3 Schematic of SWR soil moisture measurement

1.2 系统组成及结构

如图 4 所示,土壤 pH 值在线实时检测系统包括传感器和采集器两部分。传感器部分有分时供电模块、pH 值检测模块、含水率检测模块、温度检测模块,通过电源管理对各个测量模块进行分时供电,可以消除相互之间的测量干扰,测量结果由单片机采集;采集器部分包括 STM32 单片机、电源管理模块、时钟模块、SD 存储模块、OLED 显示模块,可以实现数据采集、存储和实时显示。

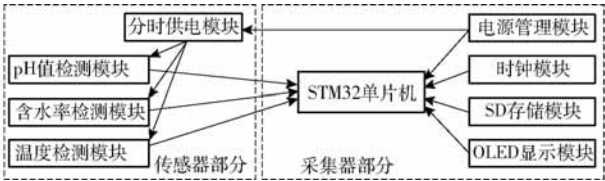


图 4 硬件系统结构示意图

Fig. 4 Structure schematic of hardware system

图 5 为硬件实物图,其中,MCU 采用 ST 公司的 STM32F103RBT6 型号单片机;电源管理模块将 12 V 直流输入电压转换成 5 V 直流电压和 3.3 V 直流电压,为单片机以及其他模块供电;OLED 显示模块采用 0.96 英寸 OLED12864 显示屏,能够将检测数据实时显示;SD 存储模块,移植了 znFAT 文件系统,将数据保存成 CSV 或 TXT 格式,便于处理和分析^[21];时钟模块采用高精度时钟芯片 RX8025,为系统提供基准时间。

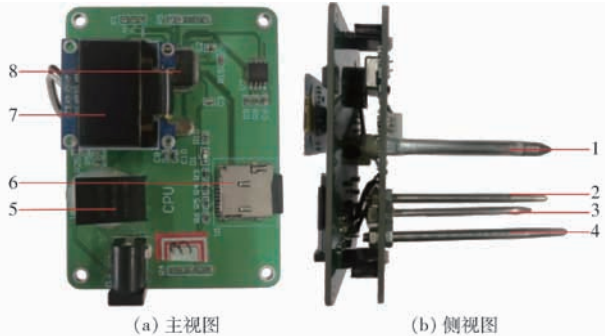


图 5 土壤 pH 值检测仪实物图

Fig. 5 Photos of soil pH value measurement instrument

1. pH 值探针 2、4. 水分检测探针 3. 铂电阻探针 5. 电源管理
6. SD 存储卡 7. OLED 显示模块 8. STM32 单片机

土壤 pH 值检测仪传感器中探针部分有 4 根探针,长度均为 60 mm,探针 1 为 pH 值探针,直径 5 mm;探针 3 为直径 3 mm 的中空不锈钢探针,内部铠装德国贺利氏公司 Pt100 高精度铂电阻,与 pH 值探针距离 2.8 cm,此距离下探针 3 的测量温度可以表征探针 1 处的温度^[22-23];探针 2、4 为直径 3 mm 的实心不锈钢探针,共同组成含水率测量探针。

2 性能测试与结果分析

2.1 传感器的标定与对比

2.1.1 pH 值传感器

土壤酸碱度对植物生长有很大影响,文献[24-26]指出,一般土壤的 pH 值在 4.5 ~ 8.5 之间,pH 值低于 5 或高于 8 的土壤会对植物造成严重的伤害。因此,本文在标定 pH 值传感器时,配置的标定液 pH 值范围须涵盖 4.5 ~ 8.5。使用 pH 值为 4.00、6.86、10.01 的标准液,配置 pH 值范围 4 ~ 10,总计 9 个梯度的溶液。使用 pH 值传感器对样品溶液进行测量,与德国 Sartorius 公司的 PB-10 型酸度计(pH 值测量范围 0 ~ 14,精度 ± 0.01)的测量结果进行线性回归拟合,得到标定曲线,结果如图 6 所示。

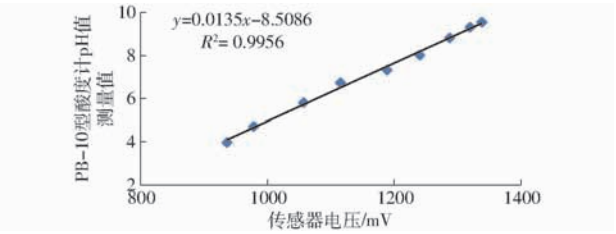


图 6 pH 值传感器标定曲线

Fig. 6 Calibration curve of pH value sensor

取广西高峰林场(108°20'38"E,22°52'43"N)干燥后的浅层粘壤土和 240 目石英砂(本文中使用的石英砂均为 240 目)各 3 kg,分成 1 kg 粘壤土 3 份、石英砂 3 份。向 3 份粘壤土中分别加入 pH 值 4.00 标准液、pH 值 6.86 标准液、pH 值 9.18 标准液,配成体积含水率约为 15% 的样本;同样的方法将 3 份石英砂配成体积含水率约为 15% 的样本。将样本放置在恒温箱中,温度设置 25℃,使用 ZD-18 型酸度计(pH 值测量范围 0 ~ 14,精度 ± 0.1)依次测量样本 pH 值,测量结果与本文设计 pH 值传感器的测量值对比,结果如图 7 所示。

由图 7 可见,两者测量结果有显著相关性,绝对误差范围 - 0.12 ~ 0.12,最大相对误差 1.64%,满足 pH 值测量要求。

2.1.2 含水率传感器

取干燥石英砂 10 kg 作为标定用土,分成 5 等

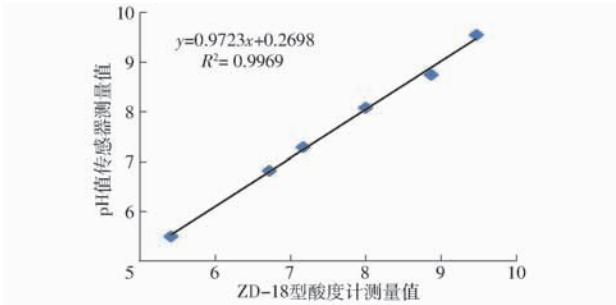


图7 pH值传感器对比曲线

Fig. 7 Comparison curve of pH value sensor

份,分别加入400、800、1 200、1 600、2 000 g水,配置成5个梯度样本。用土壤含水率传感器依次测量上述样本,记录输出值;干燥法测得样本质量含水率,换算得到体积含水率

$$\theta = \omega \rho \tag{9}$$

式中 θ ——体积含水率, %

ω ——质量含水率, %

ρ ——土壤干容重

将传感器的输出电压与干燥法测得的含水率进行线性回归拟合,得到标定曲线,结果如图8所示。

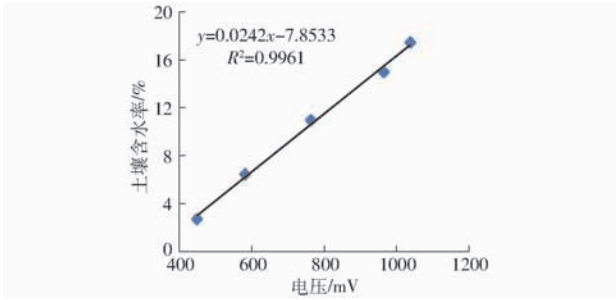


图8 土壤含水率传感器标定曲线

Fig. 8 Calibration curve of soil moisture sensor

取用广西高峰林场浅层和深层粘壤土,用同样的方法各配置5个梯度的土样,将标定好的传感器与 HYSWR-ARC-12V 型土壤含水率传感器(量程0~100%,精度 $\pm 2\%$)作对比试验。如图9所示,含水率传感器与 HYSWR-ARC-12V 型土壤含水率传感器具有显著的线性关系,二者之间的绝对误差范围-1.57%~1.30%,满足土壤含水率测量要求。

2.1.3 温度传感器

温度标定试验中,通过 DW-40 型低温保存箱对土样进行降温,在0~30℃范围内,与量程0~50℃、精度0.1℃的水银温度计对比,每降低约1.5℃测量一次。试验土壤放置于圆柱形容器内均匀压实,传感器与温度计均插入距离容器壁1 cm处,尽量接近。使用线性回归拟合测量值,结果如图10所示。

由图10可见,温度传感器和水银温度计的测量值具有显著线性关系,测量绝对误差范围-0.38~

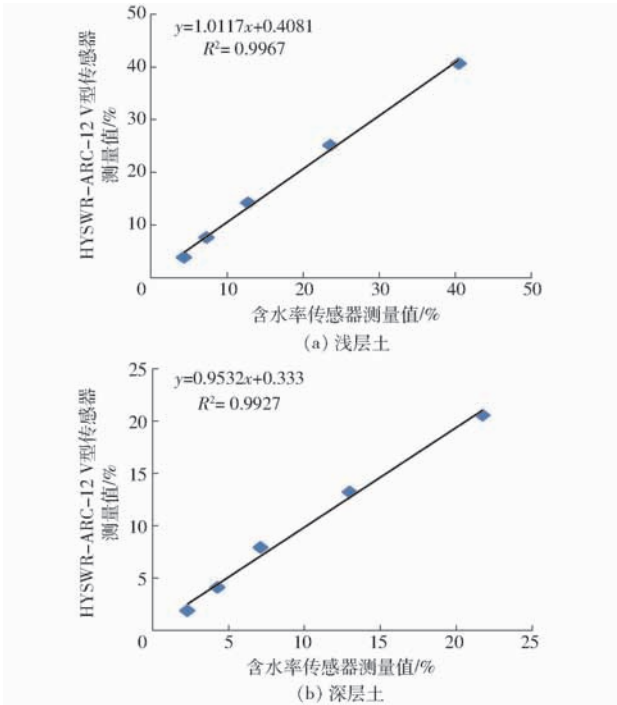


图9 含水率传感器对比曲线

Fig. 9 Comparison curves of soil moisture sensor

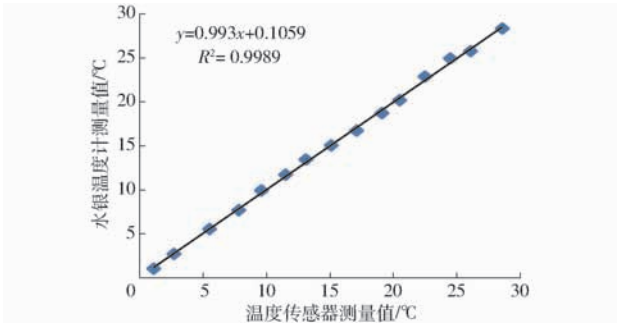


图10 温度传感器标定曲线

Fig. 10 Calibration curve of temperature sensor

0.43℃,最大相对误差3.67%,能够满足温度测量要求。

2.2 稳定性分析

硬件测量电路之间存在信号干扰,本文使用的分时供电法能解决此问题,这一点通过稳定性测量试验可以验证。将传感器插入配置好的土体(含水率约10%),放入高低温试验箱,设置试验箱温度25℃。每隔1 min采集存储一次数据,测量持续1 h,在试验箱的密闭环境下,短时间内土壤含水率基本不变,测量结果如图11和表1所示。

由表1可看出,3项数据的相对标准差都小于1%,说明传感器的稳定性较好^[27]。

2.3 pH值探针测量土壤水分阈值

由测量原理部分可知,本文土壤pH值测量方法是基于锑与土壤中的水分接触时,在探针表面形成一层氧化锑(Sb₂O₃)薄膜,锑与氧化锑之间会形成电位差,电位差的大小取决于土壤中H⁺浓度,由

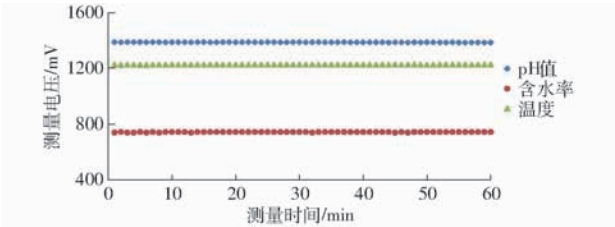


图 11 稳定性测试结果

Fig. 11 Stability test result

表 1 稳定性分析
Tab. 1 Stability analysis

参数	pH 值	含水率/%	温度/℃
标准差	0.010 4	0.035 7	0.064 1
均值	10.525	10.185	25.679 5
相对标准差/%	0.098 9	0.350 6	0.249 8

此获得土壤的 pH 值。当土壤含水率过小时,将解析不出土壤中 H^+ , 因此导致 pH 值测量值出现较大误差, 本文通过控制土壤含水率, 探索铂电极 pH 值探针测量过程中的土壤水分阈值。取 8 kg 干燥石英砂, 分成 8 等份, 向其中加入不同质量的蒸馏水 (5 ~ 300 mL), 配成 8 个含水率梯度的样本, 使用 pH

值传感器依次对每个土样测量 5 次, 记录数据求取平均值, 图 12 为传感器测量结果。

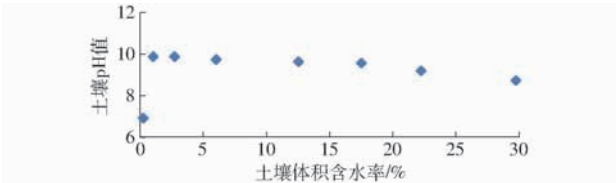


图 12 水分阈值测试结果

Fig. 12 Water threshold test result

结合图 12 和表 2 可以看出, 土壤体积含水率在 0.24% 时的 pH 值测量值与大于 1.03% 时的测量值有显著差异; 对比 pH 值测量值的组内相对标准差, 土壤体积含水率在 0.24% 时为 6.23%, 该值远高于含水率大于 1.03% 时的 pH 值测量值相对标准差, 可以将体积含水率在 0.24% 时的 pH 值测量值定义为无效测量。在一般自然环境下, 即使是风干土壤的质量含水率也都在 2% ~ 4% 之间^[28-29], 换算成体积含水率也不会低于 1%, 而在绝大多数情况下, 土壤含水率远高于 2%。因此, 本文设计的 pH 值传感器在自然条件下, 可有效进行土壤 pH 值测量。

表 2 水分阈值数据分析
Tab. 2 Results of water threshold test

参数	体积含水率/%							
	0.24	1.03	2.72	6.02	12.53	17.52	22.24	29.75
pH 值测量均值	6.92	9.88	9.88	9.74	9.63	9.57	9.20	8.73
标准差	0.430 8	0.074 8	0.040 0	0.049 0	0.047 1	0.047 1	0.081 6	0.047 1
相对标准差/%	6.23	0.76	0.40	0.50	0.49	0.49	0.89	0.54

3 误差补偿方法

铂电极法的测量结果受温度和含水率的影响很明显, 为有效消除干扰因素的影响, 就温度和土壤含水率这 2 个影响因素进行干扰试验, 研究其补偿方法。

3.1 测量误差因素

3.1.1 土壤温度对 pH 值测量的影响

取干燥后的广西高峰林场粘壤土, 使用 pH 值为 4.00 和 10.01 的标准液配置体积含水率为 15% 的样土, 使用 TEMI300 型恒温箱对土壤的温度进行控制, 5 ~ 45℃, 每 10℃ 进行一次测量, 得到试验结果如图 13 所示。

从图 13 中可以看出, pH 值测量值随温度的变化而变化, 其中酸性土壤 pH 值随温度增长而下降, 碱性土壤 pH 值随温度增长而上升。

3.1.2 土壤含水率对 pH 值测量的影响

取干燥后的广西高峰林场浅层粘壤土加入蒸馏水, 得到多个土壤含水率梯度样本, 控制土壤温度在

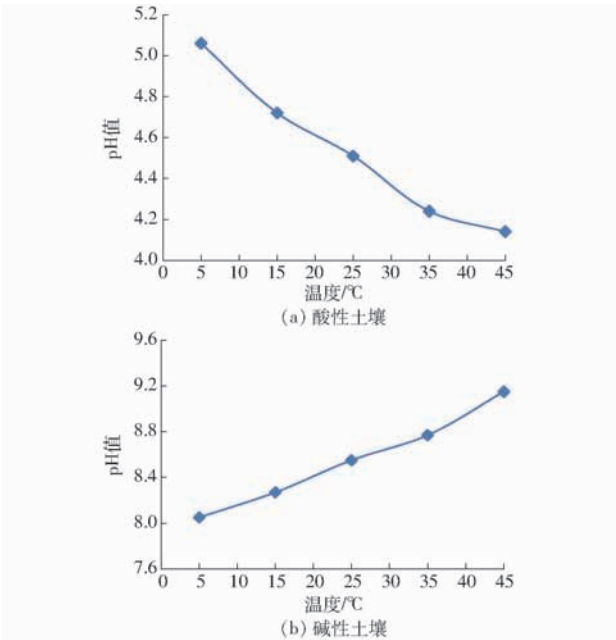


图 13 土壤温度影响曲线

Fig. 13 Temperature interference curves

25℃, 测量其 pH 值的变化, 结果如图 14 所示, pH

值测量值随土壤体积含水率上升而下降。

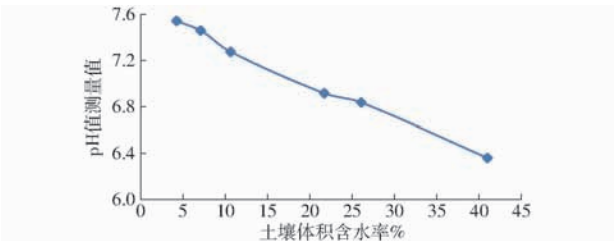


图 14 土壤含水率影响曲线
Fig. 14 Soil moisture interference curve

3.2 测量误差补偿方法

使用最小二乘法分别对温度和含水率进行单因素补偿,以降低补偿公式计算难度。

3.2.1 温度补偿

在进行温度补偿时,需要得到 pH 值与测量值的线性关系,分析关系曲线随温度变化的规律^[30]。

试验中控制温度在 5~45℃,测量不同的温度下(具体梯度为 10、20、30、40℃)样本的 pH 值。配置 5 个 pH 值梯度样本置于 TEMI300 型恒温箱内,设置恒温箱温度,在 25℃ 下用 ZD-18 型土壤酸度计测量样本,得到 pH 值对照值 p_i ($i=1,2,3,4,5$);改变恒温箱温度,使用本文设计传感器记录样本的 pH 值和温度,得到 pH 值测量值 p_{ci} ($i=1,2,3,4,5$)。采用最小二乘法对数据进行线性回归分析,得到关系如图 15 所示。

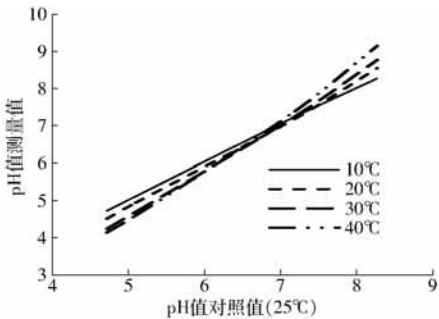


图 15 不同温度下的 pH 值变化曲线
Fig. 15 Variation curves of pH value at different temperature gradients

在每个温度梯度内,对照值 p_i 与测量值 p_{ci} 具有显著线性关系,可以使用 $E = kp + b$ 来表示,随温度变化, k 、 b 值均发生改变。采用最小二乘法对 p_i 与 p_{ci} 进行线性回归分析,令 D 为测量值 p_{ci} 的残差加权平方和,则

$$D = \sum_{i=1}^5 [p_{ci} - (kp_i + b)]^2 \tag{10}$$

结合方程式

$$\begin{cases} \frac{\partial D}{\partial k} = 0 \\ \frac{\partial D}{\partial b} = 0 \end{cases} \tag{11}$$

求得线性回归系数 k 、 b 值。计算 4 个温度下的结果如表 3 所示。

表 3 不同温度下的回归系数
Tab.3 Regression coefficient at different temperature gradients

温度/℃	斜率 k	常数 b
10	1.001 3	0.010 6
20	1.122 5	-0.792 4
30	1.263 7	-1.744 2
40	1.396 4	-2.502 3

表 3 中温度每上升 10℃,斜率 k 的变化为 0.121 2、0.141 2、0.132 7,平均值 0.131 7;常数 b 的变化为 -0.803 0、-0.951 8、-0.758 1,平均值 -0.837 6。计算得回归系数 k 、 b 变化率分别为 $\Delta k = 0.013 17$ 、 $\Delta b = -0.083 76$ 。由 Δk 、 Δb 计算 25℃ 下的 k 、 b ,得到 pH 值传感器的温度补偿模型为

$$p_c = [0.013 17(t - 25) + 1.188 4]p_i + [-0.083 76(t - 25) - 1.211 2] \tag{12}$$

整理得

$$p_t = \frac{p_c + 0.083 76t - 0.882 8}{0.013 17t + 0.859 2} \tag{13}$$

式中 p_c ——pH 值测量值
 p_t ——温度补偿后的 pH 值
 t ——温度,℃

3.2.2 含水率补偿

土壤含水率补偿方法与温度补偿方法类似。通过控制温度在 25℃,取不同 pH 值的梯度的样本,加入蒸馏水配置体积含水率为 5%、15%、25%、35% 的土壤样本,记录 pH 值测量结果。对照体积含水率为 15% 时 ZD-18 型土壤酸度计的测量结果,变化曲线如图 16 所示。

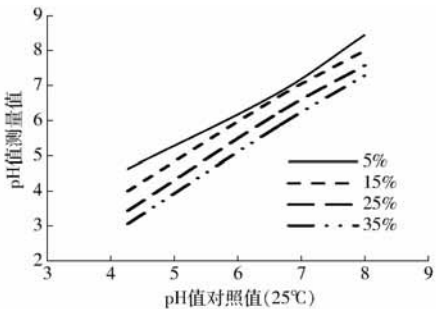


图 16 不同土壤含水率下的 pH 值变化曲线
Fig. 16 Variation curves of pH value at different soil moisture gradients

同 3.2.1 节中方法,求得线性回归系数 k_w 、 b_w 如表 4 所示。由表 4 中的数据可得到补偿模型为

$$p_w = \frac{p_c + 0.068 9\theta_w - 0.856 8}{0.004 2\theta_w + 0.980 6} \tag{14}$$

式中 p_w ——含水率补偿后的 pH 值
 θ_w ——土壤体积含水率, %

表 4 不同土壤含水率下的回归系数

Tab.4 Regression coefficient at different soil moisture gradients

体积含水率/%	斜率 k_w	常数 b_w
5	1.010 1	0.257 2
15	1.077 8	-0.564 7
25	1.116 7	-1.290 3
35	1.136 8	-1.763 8

3.2.3 补偿性能分析

在进行温度和含水率补偿之后,对补偿性能进行分析,所得结果如图 17、18 所示。

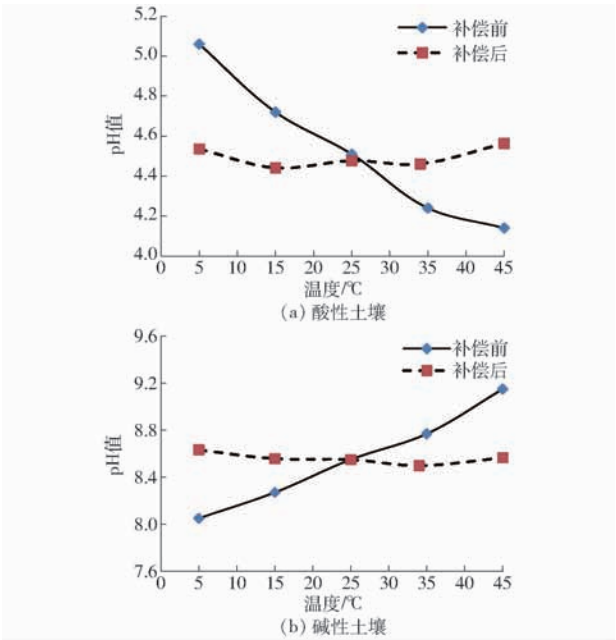


图 17 土壤温度补偿对比

Fig. 17 Comparison of temperature compensation

由图 17 可看出,温度从 5℃ 增长到 45℃ 的过程,对比 25℃ 时的测量值,进行补偿前后,酸性土壤 pH 值测量误差从 -0.34 ~ 0.58 下降到 -0.04 ~ 0.09,最大绝对误差从 0.58 下降到 0.09,降低了 84.5%;碱性土壤 pH 值测量误差从 -0.50 ~ 0.60 下降到 -0.05 ~ 0.08,最大绝对误差从 0.60 下降到 0.08,降低了 86.7%。由图 18 可得出,体积含水率

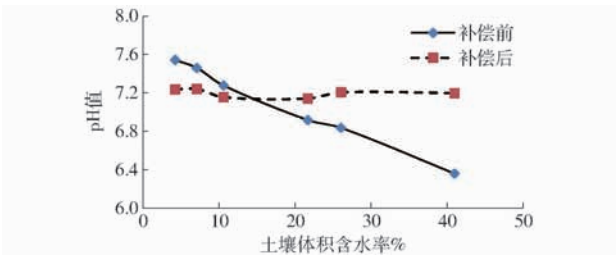


图 18 土壤含水率补偿对比

Fig. 18 Comparison of soil moisture compensation

从 5% 增长到 40% 的过程,对比体积含水率在 15% 时的测量值,pH 值测量误差从 -0.82 ~ 0.37 下降到 -0.03 ~ 0.07,最大绝对误差从 0.82 降低到 0.07,下降了 91.5%。由此得出,经过土壤温度和含水率补偿之后,土壤 pH 值测量稳定性大大提高。

4 结论

(1)在分析改进 pH 值测量方法的基础上,采用四线制铂电阻温度测量法和驻波比法土壤体积含水率测量法,利用最小二乘法修正温度及含水率对测量产生的影响,设计并实现了土壤 pH 值实时检测。

(2)试验结果表明,土壤 pH 值、含水率、温度 3 种传感器的测量结果与 PB-10 型土壤酸度计、干燥法、水银温度计对比,线性拟合决定系数分别为 0.995 6、0.996 1、0.998 9,验证了本设计方案的可行性。

(3)经过土壤含水率与温度干扰的修正,由温度变化导致的 pH 值测量误差降低了 84.5%,由土壤含水率变化导致的 pH 值测量误差降低了 91.5%,土壤 pH 值测量的稳定性大大提高,验证了土壤含水率、温度补偿方法的有效性。

(4)试验表明,铈电极 pH 值测量的含水率阈值低于 1% (石英砂),对于体积含水率低于 5% 的粘壤土也可正常测量。因此,设计的 pH 值传感器在土壤体积含水率大于 5% 的情况下都能进行有效测量。

(5)设计的土壤 pH 值在线实时检测系统相较于 ZD-18 型土壤酸度计,补偿土壤含水率和温度的影响后,测量精度更高,检测误差 -1.53% ~ 3.51%。且携带方便,工作稳定,能很好地应用于现代农林业土壤 pH 值的监测。

参 考 文 献

[1] 唐琨,朱伟文,周文新,等. 土壤 pH 对植物生长发育影响的研究进展[J]. 作物研究, 2013, 27(2):207-212.
TANG Kun, ZHU Weiwen, ZHOU Wenxin, et al. Research progress on effects of soil pH on plant growth and development[J]. Crop Research, 2013, 27(2):207-212. (in Chinese)

[2] 李志安,邹碧,丁永祯,等. 植物残茬对土壤酸度的影响及其作用机理[J]. 生态学报, 2005, 25(9):2382-2388.
LI Zhian, ZOU Bi, DING Yongzhen, et al. Effect of plant residues on soil acidity and its mechanisms[J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(9):2382-2388. (in Chinese)

[3] SMITH P, COTRUFO M F, RUMPEL C, et al. Biogeochemical cycles and biodiversity as key drivers of ecosystem services

- provided by soils[J]. *Soil*, 2015, 1(2):665–685.
- [4] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2):238–244.
XU Renkou. Research progresses in soil acidification and its control[J]. *Soils*, 2015, 47(2):238–244. (in Chinese)
- [5] BRADY D J, EDWARDS D G, ASHER C J, et al. Calcium amelioration of aluminum toxicity effects on root hair development in soybean [Glycine-Max (L) Merr][J]. *New Phytologist*, 2010, 123(3):531–538.
- [6] WRIGHT R F, COSBY B J, FLATEN M B, et al. Evaluation of an acidification model with data from manipulated catchments in Norway[J]. *Nature*, 1990, 343(6253):53–55.
- [7] 曾勇军, 周庆红, 吕伟生, 等. 土壤酸化对双季早、晚稻产量的影响[J]. *作物学报*, 2014, 40(5):899–907.
ZENG Yongjun, ZHOU Qinghong, LÜ Weisheng, et al. Effects of soil acidification on the yield of double season rice[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2014, 40(5):899–907. (in Chinese)
- [8] 刁硕, 王红旗, 邱晨. 土壤酸碱度测定方法的差异研究与探讨[J]. *环境工程*, 2015(增刊1):1015–1017.
DIAO Shuo, WANG Hongqi, QIU Chen. Differences and discussion on determination methods of soil pH value[J]. *Environmental Engineering*, 2015(Supp.1):1015–1017. (in Chinese)
- [9] WALTER A, SILK W K, SCHURR U. Effect of soil pH on growth and cation deposition in the root tip of *Zea mays* L [J]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2000, 19(1):65–76.
- [10] SCHIRRMANN M, GEBBERS R, KRAMER E, et al. Soil pH mapping with an on-the-go sensor[J]. *Sensors*, 2011, 11(1):573–598.
- [11] 曹良坤, 艾昌文, 杨艳华, 等. 锑/玻璃双电极 pH 实时测控系统的设计与开发[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2007, 29(增刊2):113–116.
CAO Liangkun, AI Changwen, YANG Yanhua, et al. The design and development of antimony and glass electrode pH real-time measurement and control system[J]. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*, 2007, 29(Supp.2):113–116. (in Chinese)
- [12] 姜和. 聚合物膜与高纯金属 pH 电极的研制[J]. *表面技术*, 2003, 32(3):98–104.
JIANG He. Development of polymer film and high pure metal pH electrode[J]. *Surface Technology*, 2003, 32(3):98–104. (in Chinese)
- [13] 赵燕东, 李宁, 皮婷婷. 土壤多参数复合测试系统研究[J/OL]. *农业机械学报*, 2015, 46(8):289–298.
ZHAO Yandong, LI Ning, PI Tingting. Multi-parameter compounded testing system for soil[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(8):289–298. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150840&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.08.040. (in Chinese)
- [14] 胡鹏程, 时玮泽, 梅健挺. 高精度铂电阻测温系统[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(4):988–995.
HU Pengcheng, SHI Weize, MEI Jianting. High precision Pt-resistance temperature measurement system[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(4):988–995. (in Chinese)
- [15] 汪定国, 王怡苹. 一种高精度铂电阻温度测量方法[J]. *电子测量技术*, 2012(11):104–107.
WANG Dingguo, WANG Yiping. Method of high precision temperature measure based in platinum resistance[J]. *Electronic Measurement Technology*, 2012(11):104–107. (in Chinese)
- [16] 王晓宁, 史俊富. 查表法校正铂电阻的非线性误差[J]. *医疗卫生装备*, 2004, 25(11):59–60.
WANG Xiaoning, SHI Junfu. Non-linear error correction of platinum resistance by look-up table method[J]. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2004, 25(11):59–60. (in Chinese)
- [17] 顾吉林, 刘淼, 耿杨, 等. 基于 PT100 的高精度温度测量电路的设计[J]. *测控技术*, 2018, 37(5):108–110.
GU Jilin, LIU Miao, GENG Yang, et al. Design of a high-precision temperature measuring circuit based on PT100[J]. *Measurement & Control Technology*, 2018, 37(5):108–110. (in Chinese)
- [18] 孙宇瑞, 汪懋华. 一种基于驻波比原理测量土壤介电常数的方法[J]. *农业工程学报*, 1999, 15(2):37–41.
SUN Yurui, WANG Maohua. A kind of determinations of soil dielectric constant using the principle of standing-wave ratio[J]. *Transactions of the CSAE*, 1999, 15(2):37–41. (in Chinese)
- [19] 赵燕东, 王一鸣. 基于驻波率原理的土壤水分传感器的测量敏感度分析[J]. *农业工程学报*, 2002, 18(2):5–8.
ZHAO Yandong, WANG Yiming. Analysis of sensitivity of soil moisture measurement based on standing-wave ratio[J]. *Transactions of the CSAE*, 2002, 18(2):5–8. (in Chinese)
- [20] 孙宇瑞. 非饱和土壤介电特性测量理论与方法的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2000.
SUN Yurui. Study on the measuring theory & method of dielectric characteristics for unsaturated soil[D]. Beijing: China Agricultural University, 2000. (in Chinese)
- [21] 石长华, 谢恩. 基于 FAT32 文件系统和 SD 卡的陶瓷窑炉测温仪设计[J]. *激光杂志*, 2014(7):100–103.
SHI Changhua, XIE En. Design of thermoscope of ceramic kiln based on FAT32 file system and SD card[J]. *Lasernal*, 2014(7):100–103. (in Chinese)
- [22] 陈敏, 陈孝杨, 桂和荣, 等. 煤矸石充填重构土壤剖面温度变化对覆土厚度的响应[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(12):3270–3279.
CHEN Min, CHEN Xiaoyang, GUI Herong, et al. Temperature variation and its response to topsoil thickness from reconstruction soil profile filled with coal gangue[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(12):3270–3279. (in

Chinese)

[23] 嘎拉泰, 朱双双, 徐道春, 等. 鹞峰森林多层土壤温度变化规律的研究[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3):136 – 141.
GA Latai, ZHU Shuangshuang, XU Daochun, et al. Investigation of temperature changing patterns of multi-layer soil in Jiufeng Forest[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3):136 – 141. (in Chinese)

[24] 郑应泽. 土壤酸碱度对农作物生长的影响[J]. 玉溪师范学院学报, 1994, 10(增刊 2):64 – 67.
ZHENG Yingze. Effects of soil pH on crop growth[J]. Journal of Yuxi Teachers College, 1994, 10(Supp. 2):64 – 67. (in Chinese)

[25] 王仁山, 王义华, 隋好林, 等. 改良土壤是测土配肥过程中的重要环节——土壤酸碱度的改良[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(6):68 – 70.
WANG Renshan, WANG Yihua, SUI Haolin, et al. Soil amendment is the important link of formula fertilization by soil testing—improving the soil acidity and alkalinity[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2006, 21(6):68 – 70. (in Chinese)

[26] 隋好林, 王仁山, 王义华, 等. 土壤酸碱度对作物生长的影响及改良剂应用效果初探[J]. 山东农业科学, 2007(2):90 – 91.
SUI Haolin, WANG Renshan, WANG Yihua, et al. Effects of soil acidity and alkalinity on crop growth and application of amendments[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2007(2):90 – 91. (in Chinese)

[27] 周富臣, 孙玉莲. 总体标准差 σ 的五种估计及估计精密度[J]. 计量技术, 2006(12):60 – 64.
ZHOU Fuchen, SUN Yulian. Five estimations and its precision of population standard deviation σ [J]. Measurement Technique, 2006(12):60 – 64. (in Chinese)

[28] 金世杰, 费良军, 傅渝亮, 等. 土壤初始含水率对浑水膜孔灌自由入渗特性影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(5):235 – 239.
JIN Shijie, FEI Liangjun, FU Yuliang, et al. Effect of initial soil moisture content on single-line interference infiltration characteristics of muddy water film hole irrigation[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, 30(5):235 – 239. (in Chinese)

[29] 吴忠东, 王全九. 不同初始含水率条件下的微咸水入渗实验[J]. 农业机械学报, 2010, 41(增刊):53 – 58.
WU Zhongdong, WANG Quanjiu. Saline water infiltration with different initial moisture contents[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(Supp.):53 – 58. (in Chinese)

[30] 陈瑶, 薛月菊, 陈联诚, 等. pH 传感器温度补偿模型研究[J]. 传感技术学报, 2012, 25(8):1034 – 1038.
CHEN Yao, XUE Yueju, CHEN Liancheng, et al. Research on pH sensor temperature compensation model[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2012, 25(8):1034 – 1038. (in Chinese)