

基于 RSM 的土壤原位测量参比电极制备优化与评估

王茜茜¹ 吕树盛² 侯冲² 路逍¹ 刘子雯¹ 张淼^{1,3}

(1. 中国农业大学智慧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集团有限公司行业技术服务中心, 北京 100083;
3. 中国农业大学农业农村部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 农用电化学原位监测 Ag/AgCl 参比电极存在氯离子泄漏风险, 探讨通过新型液态金属纳米纤维复合毡改进柔性参比电极稳定性, 利用响应面分析方法 (RSM) 确定材料制备工艺对参比电极稳定性的影响趋势, 获取优化方案并进行可行性验证。试验结果表明, 液态金属纳米纤维复合毡制备主影响因素包括纺丝收集距离、纺丝混液质量配比和拉伸次数, 影响程度依次降低; 收集距离和拉伸次数对参比电极稳定性的耦合作用显著; 当制备参数方案为质量比为 1:5、收集距离为 19 cm、拉伸次数为 1 150 次时, 参比电极稳定性最优, 平均相对误差不大于 4.4%; 自制柔性 Ag/AgCl 参比电极, 将其应用于土柱硝态氮和 pH 值监测原位测量, 16 d 的连续监测过程中硝态氮与 pH 值测试数据与离线商用电极测量值的绝对误差、相对误差和均方根误差分别小于 5.55 mg/L、7.2%、1.98 mg/L 和 0.21、2.8%、0.17, 参比电极持续提供稳定参考基准, 保障了两工作电极与外检数据间良好的一致性, 证明了自制 Ag/AgCl 参比电极在土壤农化分析中的可行性。

关键词: 土壤原位测量; Ag/AgCl 参比电极; 响应面; 液态金属; 静电纺丝纳米纤维; 柔性电极

中图分类号: S151.9⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2023)S2-0278-08

Optimization and Evaluation of Preparation of Reference Electrodes for In-situ Soil Measurement Based on RSM

WANG Qianqian¹ LÜ Shusheng² HOU Chong² LU Xiao¹ LIU Ziwen¹ ZHANG Miao^{1,3}

(1. Key Laboratory of Smart Agriculture Systems Integration, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China
2. Industry Technology Service Center, Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Group Co., Ltd., Beijing 100083, China
3. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the potential change caused by chloride leakage of Ag/AgCl reference electrode in in-situ soil monitoring, a flexible Ag/AgCl reference electrode modified with liquid metal fiber mat was prepared. The influence of preparation parameters of liquid metal fiber mat on the potential stability of the reference electrode was studied and the parameters were optimized. In order to improve the stability (reduce the standard deviation (s)), one solution parameter and four process parameters were selected for single factor test. Finally, three key factors were selected, namely the mass ratio of polystyrene (styrene-block-butadiene-block-styrene) (SBS) to 1, 2-dichloroethane, the collection distance of electrospun fibers and the number of tension required for activation electrode. Then based on Box – Behnken principle, the 3-factor and 3-level response surface optimization experiments were carried out. The results showed that the order of influence was as follows: collection distance, mass ratio and drawing numbers. The coupling effect of collection distance and drawing number was significant. When the mass ratio was 1:5, the collection distance was 19 cm, and the drawing number was 1 150 times, the model prediction results were better, and the average relative error of the verification set was no more than 4.4%, indicating that the parameter optimization model was reliable. In addition, the flexible Ag/AgCl reference electrode was prepared based on the optimal parameters and applied to the soil column nitrate

收稿日期: 2023-07-11 修回日期: 2023-08-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1900801)、国家自然科学基金项目(32071898)和云南省院士工作站项目(2015IC16)

作者简介: 王茜茜(1998—), 女, 硕士生, 主要从事双向可拉伸柔性监测系统研究, E-mail: s20223081711@cau.edu.cn

通信作者: 张淼(1982—), 女, 副教授, 主要从事农业信息获取技术研究, E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

nitrogen and pH monitoring test. The absolute error between the nitrate nitrogen detection results and the commercial electrode measurements was less than 5.55 mg/L, the relative error was less than 7.2%, and the root-mean-square error was 1.98 mg/L. The absolute and relative errors between the pH test results and the commercial electrode measurements were less than 0.21, less than 2.8%, and the root-mean-square error was only 0.17. At the same time, the data of the two groups of flexible electrodes were consistent with that of commercial electrodes.

Key words: soil in-situ measurement; Ag/AgCl reference electrode; response surface method; liquid metal; electrospun nano fiber; flexible electrode

0 引言

电化学测量具有操作简单、灵敏度高和检测范围宽的特点,是实现农业土、肥、水、种、密、保、管、工等增产措施的重要检测技术保障^[1-2]。与电学检测中接地的功能相近,参比电极在电化学测量中响应电位恒定,提供基准电位,其可逆性、重现性和稳定性是传感数据有效性的基本保障^[3]。

常规商用参比电极有甘汞(Hg_2Cl_2)或银/氯化银(Ag/AgCl)两类,由内参比电极(表面沉积固态 AgCl 的 Ag 丝)、内充饱和和电解液(多为饱和氯化钾(KCl)溶液,浓度大于 1 mol/L)、盐桥、多孔材质液接端等结构组成^[4]。 Hg_2Cl_2 电极因内含生物毒性物质——汞,农用测量限制条件较多。大量基于电化学方法的农田肥力、灌溉水质、畜禽环境、农产品品质等分析测量研究常使用 Ag/AgCl 电极作为参比电极^[1-3,5]。陈铭等^[6]使用三电极体系(Ag/AgCl 电极作为参比电极)对原位土壤渗出液 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 进行连续 65 d 的监测,原位渗出液电极测定结果与光学法一致性较好,约为标准浸提液检测值的 5~6 倍。YANG 等^[7]采用电化学方法制备了全固态钙离子选择性电极(Ag/AgCl 电极作为参比电极),电极使用寿命超过 10 d,并成功应用于水培营养液中的钙离子检测。陈成等^[8]以超亲水多孔 TiO_2 薄膜为工作电极、 Ag/AgCl 电极为参比电极组建的超亲水 pH 传感器实现了对栽培基质 pH 值快速、准确在线检测。要美娜等^[9]通过电化学方法制备铌膜电极(Ag/AgCl 电极作为参比电极),实现了对土壤痕量 $\text{Cd}(\text{II})$ 的测定。

在长期连续原位监测过程中,因内参比 AgCl 层溶解及内充液经由多孔液接端渗漏等固有结构缺陷, Ag/AgCl 电极存在电位漂移和待测试样及检测环境污染的问题^[10]。针对此问题,研究人员开展了大量而细致的电极改进工作:一方面通过改进内充电解液形态,混合烧结 KCl 与 AgCl 混合固体粉碎末和聚乙二醇、环氧树脂、树脂、琼脂等有机材料,制备胶状混合电解液填充物,有效控制了 AgCl 溶解^[11-12]。另一方面,利用新型纳米功能材料封装电

极,实现盐桥液接,结合极性材料疏水特性限制电解液 Cl^- 流失,降低内充电解液渗漏污染^[13]。基于液态金属的纳米多孔纤维材料具有良好的疏水、极性特点。WANG 等^[14]利用热塑性聚氨酯膜的疏水性对液态金属进行保护,成功获得全柔性、超可拉伸、高稳定性的柔性电子器件。MA 等^[15]制备了可渗透的超弹性液态金属纤维毡,在 1 800% 应变下拉伸 10 000 次仍然可以保持超高导电性。LIU 等^[16]将缺电子金属引入由石墨碳层包埋的半导体金属氧化物中,成功解决酸性氧化析出反应催化剂稳定性差的问题。研究表明,纳米多孔纤维材料制备过程中静电纺丝溶液配比^[17-19]、进样速率^[20-21]、收集距离^[22-23]等因素会对纤维尺寸和形态产生影响,进而影响纤维材料的稳定性。鉴于制备参数间未探明的耦合作用,如何有效获取液接层新型纳米功能材料的最优制备参数并在典型农业测量场景下开展性能可行性评估,成为参比电极的研究热点。

响应面法(Response surface method, RSM)是一种研究多因子同时作用下分析目标性能指标的响应面和等值线的统计方法,可分析因子间、因子与响应面间的相互关系,已成为化工、生物工程、食品工业等领域反应条件和加工工艺优化的有效方法。AGARWAL 等^[24]生产了聚乳酸基纳米纤维,并使用 RSM 方法研究了各种静电纺丝条件的影响并获取了优化的纺丝制备参数。陈坤杰等^[25]采用热压粘合工艺加工海苔,使用 RSM 方法对该工艺相关参数进行了参数优化。贾江鸣等^[26]设计了一种手持式名优茶嫩梢采摘机械手,并通过 RSM 方法优化采摘参数,使得采摘成功率达到 74.3%。

综上,面向土壤原位连续长期监测需求,需开展基于液态金属纳米纤维复合毡的柔性 Ag/AgCl 参比电极制备及可行性评估研究。为获得最佳制备参数组合,本文首先开展参比电极稳定性的静电纺丝参数单因素影响因子分析,然后使用 RSM 方法探究以上参数对参比电极稳定性的影响规律,尝试建立试验因素与评价指标间的多元回归模型,获取优化参数。最后,对优化参比电极进行评估和应用可行性试验验证。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

1.1.1 化学试剂

试验所用 1,2-二氯乙烷购于麦克林公司,纯度为分析纯。Ag 墨水购于上海幂方电子科技有限公司。共晶镓-铟合金 (EGaIn, Ga 与 In 质量比 75.5:24.5,熔点 15.7℃,电导率 34 000 S/cm)、苯乙烯-嵌段-丁二烯-砌块-苯乙烯 (SBS)、琼脂糖及其它测试试剂均购于 Sigma - Aldrich 公司 (美国),分析纯等级。

1.1.2 试验设备

电极制备及性能测试所需试验仪器有:柔性微电子打印机 (scientific2,上海众濒科技有限公司),支持多种印刷和半导体工程。PI 基底 (0.05 mm × 200 mm × 150 mm,上海幂方科技有限公司)。纳米银打印油墨 (BASE - CP12 型,上海幂方科技有限公司),可通过喷墨打印工艺在塑料基底上进行图案化制备,并在较低的烧结温度下获得高电导率的线路。UV 光清洗机 (CCI250GF - TC 型,上海众濒科技有限公司),有效清洗面积 256 mm × 256 mm。实验室纳米加热板 (HTL - 300E 型,深圳市博大精科生物科技有限公司),设置温度为室温至 450℃,控温精度 ±0.1℃。电化学工作站 (CHI660D 型,上海辰华仪器有限公司),通过电化学方法制备传感芯片并对其进行电化学性能测试。精密天平 (BN - ES1200 型,上海众濒科技有限公司)用于称量试验所需试剂。手持电仿仪 (HEE - 1 型,聚纳达 (青岛) 科技有限公司)用于静电纺丝 SBS。柔性电子测试仪 (FlexTest - TM - L 型,上海众濒科技有限公司)用于 EGaIn 断裂嵌入 SBS 时进行拉伸。

1.2 柔性参比电极制备

柔性参比电极的制备主要包括喷墨印刷 Ag 电极层、电化学沉积 AgCl、刮涂琼脂糖复合电解质层和静电纺丝法制备液接层等 4 个关键工艺,如图 1a 所示。其中,液态金属毡纤维尺寸和形态是影响稳定性的主要因素,也是本文研究重点,静电纺丝法制备液态金属纳米纤维复合毡过程中 SBS 与 1,2-二氯乙烷混合溶解、静电纺丝制备、SBS - EGaIn 刮涂浸润、拉伸裂嵌活化等关键工艺流程及参数典型制备工艺示意如图 1b 所示。基于响应面分析的 SBS - EGaIn 材料优化研究方法包括单因素影响分析、正交影响响应面拟合、最优参数获取,分析方法流程示意如图 1c 所示。制备完成的柔性 Ag/AgCl 参比电极实物图如图 1c 右下方图像所示,该参比电极制备成本相对较低,单支成本约为 5 元,批量生产均价可

降至 1 元/支。SBS - EGaIn 液态金属毡液接层的工作机理如图 1d 所示:液接层表面呈凹凸不平多孔结构,纳米多纤维状空隙中容纳空气隔层,形成优越疏水特性^[13];液接涂层剖面示意清晰展示待测液与琼脂糖饱和 KCl 电解质两侧相界液接通路次;SBS - EGaIn 内部因镓铟合金内 Ga₂O₃呈电负性,静电斥力作用下有效阻止电解质层 Cl⁻的流失,提升参比电极稳定性的作用机制。为验证优化柔性参比电极的性能效果,设计连续 16 d 的土壤原位测定试验,测试过程中参比电极为土壤 pH 值及硝态氮检测提供基准电位,原位监测试验示意图及土柱监测场如图 1e、1f 所示。

1.3 试验方法

1.3.1 电极制备工艺优化

1.3.1.1 主影响分析

单因素试验的测试参数及参数范围选择依据大量文献^[17-23]调研确定,本试验需明确单独参数作用下参比电极稳定性的影响程度及趋势,确定主影响参数,其中,对 SBS 与 1,2-二氯乙烷质量比 (Mass ratio, MR)、静电纺丝溶液进样速率 (Injection rate, IR)、静电纺丝纤维收集距离 (Collection distance, CD)、激活电极所需拉伸次数 (Drawing numbers, DN)和拉伸应变程度 (Strain degree, SD)开展单因素影响分析,选取 MR 为 1:4、1:6、1:8 共 3 个水平进行试验。试验时,设定 IR 为中速,CD 为 15 cm, DN 为 1 000 次,SD 为 5%。每个参数下制备 3 支电极,每支电极重复 3 次并取均值记录,分析 MR 对参比电极稳定性的影响规律。同样地,探讨 IR (低速、中速、高速)、CD (5、15、25 cm)、DN (0、1 000、2 000 次)和 SD (1%、5%、10%)等工艺参数对参比电极稳定性的影响规律。单因素试验每组试验重复 3 次,结果取均值。

1.3.1.2 耦合因素影响及建模

根据单因素试验结果,确定关键影响参数及边界约束条件。根据 Box - Behnken^[25-26]原理进行响应面分析试验设计。以单因素试验确定主影响参数为试验因素^[21-24],解析影响因素的显著性水平,确定耦合因素及其作用效果,建立关键制备参数对参比电极稳定性影响的拟合方程,评估模型最优解对应制备参数组合下的参比电极检测性能。响应面试验每组试验重复 3 次并取均值,对试验结果进行分析并构建回归方程。

1.3.2 测试评估

开展原位检测试验,验证基于柔性参比电极的应用可行性。土柱监测试验地点为中国农业大学信息与电气工程学院 425 实验室。土样制备方法为:在 60℃ 的电热鼓风干燥箱对土壤样本进行 12 ~ 24 h 干燥,干燥至恒质量,用土壤粉碎机进行粉碎,

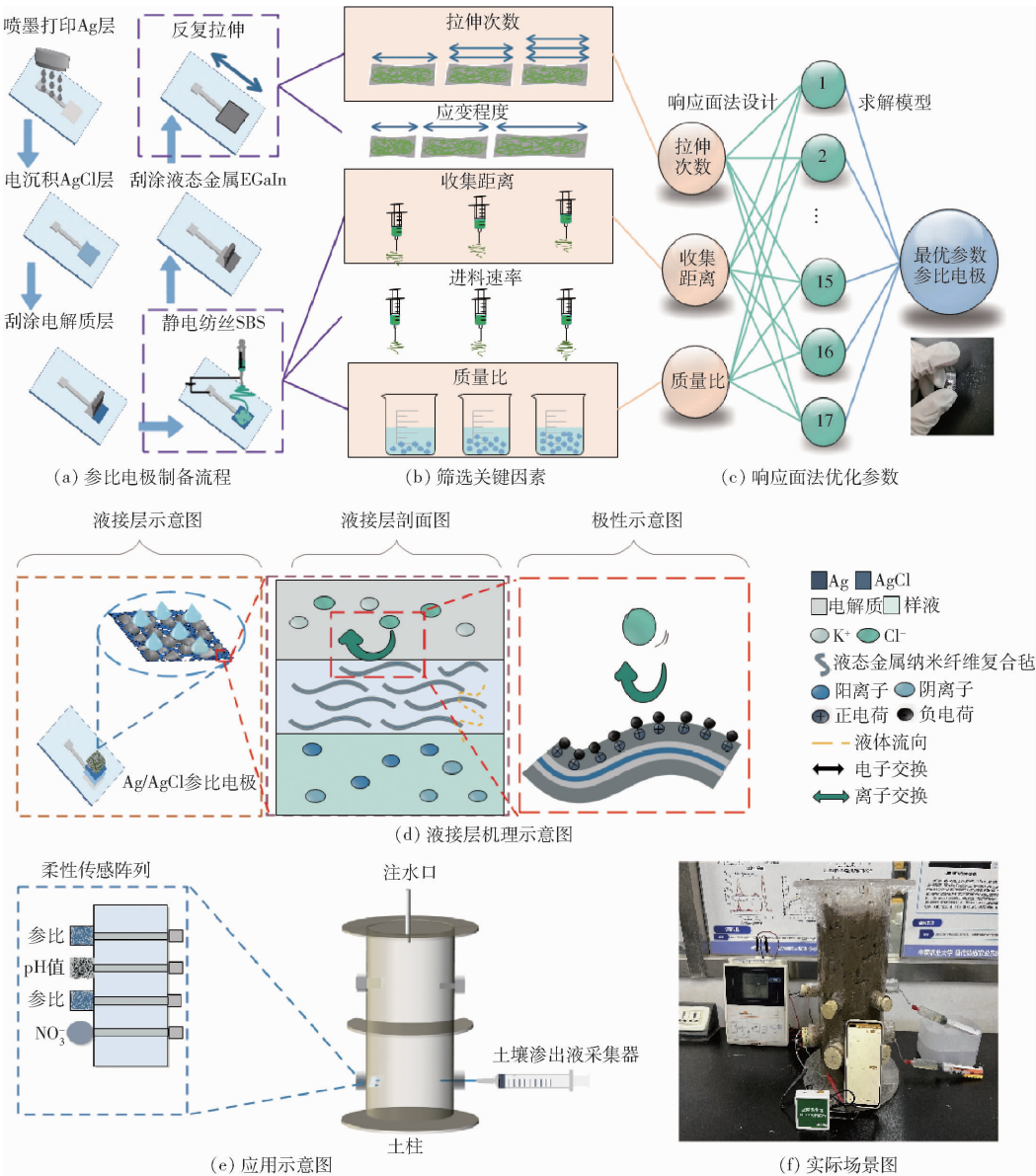


图 1 柔性参比电极制备及效果评价研究内容

Fig.1 Preparation and effect evaluation of flexible reference electrode

随后过 0.9 mm 分样筛。人工调控土壤含水率水平,测试过程中通过实时称量保证监测范围内土柱回填样本保持质量含水率 25%。柔性电极阵列芯片,含 2 支参比电极、1 支硝酸根电极和 1 支 pH 电极包埋于土柱采样口附近,引出导线,使用电位测定法测量其电势值。Rhizon 采集器安装于同一水平面处,用于取出土壤渗出液开展对比分析。监测周期内,参比电极测量数据每天记录 3 次,分别为 09:00、14:00 和 19:00;土壤渗出液每日取一管,分别采用常规商用刚性 Thermo - Orion 硝酸根电极(9707BNWP 型)和 pH 玻璃电极(CHN060 型)测定。监测周期为 16 d。

1.3.3 评估参数与指标

1.3.3.1 参比电极稳定性评估

将制备的喷墨印刷参比电极与 Thermo - Orion

Ag/AgCl 玻璃参比电极形成电极对,浸入 3.5 mol/L KCl 溶液,使用 CHI660D 型电化学工作站记录两电极差,测定时间 30 min,采样间隔 1 s,记录 1 800 个电位值。室温下,每支参比电极稳定性测试重复 3 次,采用平均标准差 s 衡量稳定性,分析时以 s 值较小为佳。标准差计算为

$$s = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{1800} (x_i - \bar{x})^2}{1800}} \tag{1}$$

式中 x_i ——第 i 秒开路电压读数,mV
 $\bar{x}$ ——30 min 开路电压均值,mV
 M ——测量组数

1.3.3.2 优化参比电极制备参数评估

采用优化参数制备 3 支参比电极,对其稳定性重复测量 3 次,求取平均标准差 s 及相对标准偏差

R_{SD}, R_{SD} 计算式为

$$R_{SD} = \frac{\sqrt{\frac{(s_1 - \bar{s})^2 + (s_2 - \bar{s})^2 + (s_3 - \bar{s})^2}{3}}}{s} \times 100\%$$

(2)

式中 s_1, s_2, s_3 ——样本 3 次重复测定结果, mV
 $\bar{s}$ —— s_1, s_2, s_3 均值

2 结果与分析

2.1 单因素影响分析

各因素对柔性参比电极稳定性的影响如图 2 所示。其中 MR 横坐标 1~3 依次对应 1:4、1:6、1:8; IR 横坐标 1~3 依次对应低速、中速、高速; CD 横坐标 1~3 依次对应 5、15、25 cm; DN 横坐标 1~3 依次对应 0、1 000、2 000 次; SD 横坐标 1~3 依次对应 1%、5%、10%。

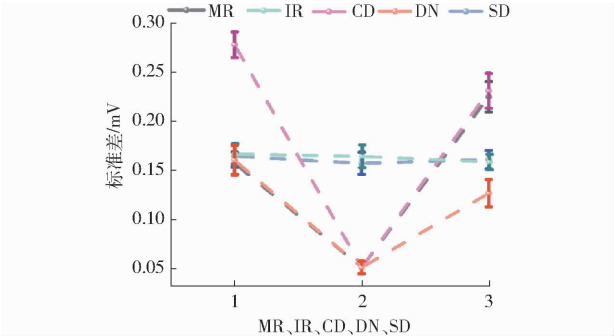


图 2 MR、IR、CD、DN 和 SD 对参比电极稳定性的影响
Fig. 2 Effects of MR, IR, CD, DN and SD on stability of reference electrode

MR、CD 和 DN 参数调控过程中, s 呈先降低后升高的趋势。MR 在 1:4~1:8 内, s 从 0.158 mV 减小至 0.051 mV, 再升至 0.225 mV, 变化差值达到 0.174 mV, 相对比例变化达到 77.3%; CD 在 5~25 cm 内, s 从 0.278 mV 减小至 0.051 mV, 再升至 0.253 mV, 变化差值达到 0.227 mV, 相对比例变化达到 81.7%; DN 在 0~2 000 次内, s 从 0.161 mV 减小至 0.051 mV, 再升至 0.127 mV, 变化差值达到 0.11 mV, 相对比例变化达到 68.3%。

IR 在低速-高速内, s 变化范围仅为 0.007; SD 在 1%~10% 内, s 变化范围仅为 0.008, 均未对参比电极稳定性产生明显影响。在因素耦合作用影响试验中, 未对 IR 和 SD 进行设计。

综合单因素测试结果, 后续试验中 IR 为中速, SD 为 10%, 关键影响参数确定为 MR、CD 和 DN, 开展基于响应面分析的多因素耦合试验设计。

2.2 响应面建模

以 MR、CD 和 DN 为自变量, 变量符号分别为

M_R, C_D 和 D_N , 以标准差 s 为响应值, 如表 1 所示。

表 1 响应面法试验因素编码

Tab. 1 Response surface method of experimental factors and coding

编码	因素		
	M_R	C_D/cm	$D_N/\text{次}$
-1	1:4	5	500
0	1:6	15	1 000
1	1:8	25	1 500

响应面试验结果如表 2 所示, X_1, X_2, X_3 为因素编码值。根据试验结果对试验因素和评价指标间的关系进行多元回归拟合分析, 建立 s 关于 M_R, C_D 和 D_N 的二次回归模型, 并对模型进行方差分析及显著性检验, 结果如表 3 所示。

表 2 响应面法试验设计及结果

Tab. 2 Experimental design and results of RSM

序号	因素			s/mV
	X_1	X_2	X_3	
1	-1	0	-1	0.182
2	0	1	-1	0.116
3	0	0	0	0.042
4	0	0	0	0.056
5	0	-1	1	0.161
6	1	-1	0	0.145
7	0	0	0	0.053
8	-1	1	0	0.121
9	0	1	1	0.082
10	0	0	0	0.055
11	-1	0	1	0.163
12	-1	-1	0	0.182
13	1	0	-1	0.154
14	0	-1	-1	0.141
15	1	1	0	0.092
16	1	0	1	0.132
17	0	0	0	0.046

方差分析结果表明, 构建的二次回归模型表现为极显著 ($P < 0.000 1$), 因此该模型可代替试验真实点对响应结果进行分析。上述试验中, $M_R, C_D, M_R^2, C_D^2, D_N^2$ 及 $C_D D_N$ ($P < 0.01$) 影响极显著, D_N 影响显著 ($0.01 < P < 0.05$), 其他项影响不显著。各因素对参比电极稳定性影响的主次顺序为 C_D, M_R, D_N 。因此, s 回归预测模型可表示为

$$s = 0.050 4 - 0.015 6X_1 - 0.027 3X_2 - 0.006 9X_3 + 0.002X_1X_2 - 0.000 8X_1X_3 - 0.013 5X_2X_3 + 0.058 7X_1^2 + 0.025 9X_2^2 + 0.048 7X_3^2$$

(3)

2.3 耦合因素作用分析

依据回归模型方差分析结果, 对 CD 和 DN 因素间的显著耦合作用进行解析。将 MR 确定为最佳取值水平 1:5.17, CD 和 DN 对检测结果 s 的耦合作用如图 3 所示。

表 3 Box – Behnken 回归模型方差分析

Tab.3 ANOVO of quadratic model of Box – Behnken experimental design

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	0.039 1	9	0.004 3	117.54	<0.000 1 **
M_R	0.002 0	1	0.002 0	52.80	0.000 2 **
C_D	0.005 9	1	0.005 9	160.59	<0.000 1 **
D_N	0.000 4	1	0.000 4	10.22	0.015 1 *
$M_R C_D$	<0.000 1	1	<0.000 1	0.432 5	0.531 8
$M_R D_N$	2.25×10^{-6}	1	2.25×10^{-6}	0.060 8	0.812 3
$C_D D_N$	0.000 7	1	0.000 7	19.71	0.003 **
M_R^2	0.014 5	1	0.014 5	391.85	<0.000 1 **
C_D^2	0.002 8	1	0.002 8	76.50	<0.000 1 **
D_N^2	0.01	1	0.01	269.67	<0.000 1 **
残差	0.000 3	7	<0.000 1		
失拟项	0.000 1	3	<0.000 1	0.980 9	0.485 6
纯误差	0.000 1	4	<0.000 1		
总离差	0.039 4	16			
$R^2=0.993\ 4$ $R^2_{Adj}=0.985$ Adeq Precision 为 27.755 7					

注：** 表示影响极显著 ($P < 0.01$)；* 表示影响显著 ($0.01 \leq P < 0.05$)。

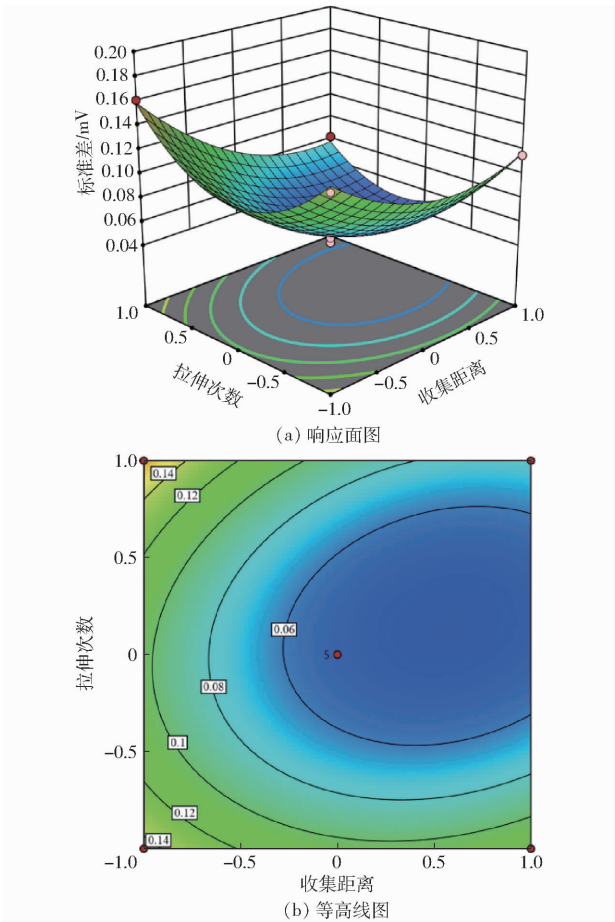


图 3 标准差 s 与 M_R 和 D_N 的响应面图和等高线图

Fig.3 Standard deviation s vs M_R and D_N response surface plot and contour plot

C_D 和 D_N 作用下的三维响应曲面如图 3a 所示,呈连续凹面走势。标准差 s 随 C_D 和 D_N 增长均

呈先降低后升高趋势,在 C_D 为 0.42 (19.20 cm)、 D_N 为 0.15 (1 150.45 次) 时达到最低;其原因可能是: C_D 太短,溶剂在空气中挥发不完全会导致纤维的成纤状态不好,但 C_D 过长时纤维受空气气流影响,很难在收集装置上收集到纤维; D_N 太少,EGaIn 没有充分均匀地断裂嵌入 SBS, D_N 过多可能导致纤维毡的纤维断裂或损坏,使得纤维之间的连接变弱或失去连续性,降低 EGaIn 的渗透能力,使其难以充分渗透到纤维毡的内部。

图 3a 投影在底面的等值点连线如图 3b 所示。由等高线变化趋势可看出,标准差变化范围为 0.042 ~ 0.182 mV, s 最小值为 0.042 mV,此时对应的因素 X_1 、 X_2 、 X_3 分别取值为 0.17、0.42、0.15。

2.4 优化参比电极参数验证

考虑实际操作,2.3 节优化参数预测值修正为: M_R 为 1:5、 C_D 为 19 cm、 D_N 为 1 150 次。在优化的条件下,验证集 3 个样本的标准差 s 及相对标准偏差 R_{SD} 分析结果统计如表 4 所示。

表 4 优化静电纺丝参数的验证

Tab.4 Validation of optimized electrostatic spinning parameters

序号	s/mV	$R_{SD}/\%$
1	0.042	3.5
2	0.038	4.4
3	0.043	3.9
均值	0.041	3.9

由表 4 可知,各验证样本的标准差不大于 0.043 mV, R_{SD} 不大于 4.4%。与表 3 中试验结果较好的 3 号及 17 号试验对比,优化条件下的 3 组标准差为 0.041 mV,小于 3 号及 17 号条件下的 s (分别为 0.042 mV 及 0.046 mV),在优化参数下参比电极稳定性良好。

2.5 柔性参比电极可行性测定

对土柱的 NO_3^- 和 pH 值参数开展连续 16 d 的动态追踪,实时获取商用 NO_3^- 、pH 电极与自制参比电极、 NO_3^- 、pH 电极监测数据,绘制曲线如图 4 所

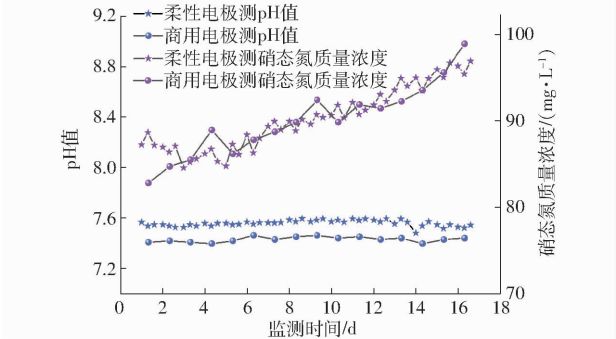


图 4 参比电极应用试验结果

Fig.4 Reference electrode application test results

示。监测周期内硝态氮浓度整体呈现上升趋势,这是因为土壤胶体带负电,并不吸附同样带负电荷的离子,所以硝态氮易随水淋溶。传感器布置位置靠下,记录硝态氮浓度呈累积的状态。综合比较监测周期内两参数的测量偏差及数据相关性,自制电极测量硝态氮质量浓度从 87.42 mg/L 升至 93.36 mg/L,商用电极从 82.77 mg/L 升至 98.91 mg/L,两者绝对误差小于 5.55 mg/L,相对误差小于 7.2%,均方根误差为 1.98 mg/L。自制电极测量 pH 值在 7.48 ~ 7.59 之间波动,商用电极测量值在 7.35 ~ 7.42 间波动,两者绝对误差小于 0.21,相对误差小于 2.8%,均方根误差仅为 0.17。同时两组自制电极均与商用电极数据一致性良好。

3 结论

(1)明确了 SBS-EGaIn 纺丝混合液配比、收集

距离及拉伸次数是影响柔性 Ag/AgCl 参比电极稳定性的关键因素,利用响应面法建立了主影响参数的三因素三水平 Box-Behnken 回归模型,模型拟合度高,线性关系显著,明确三因素主效应由大到小依次为收集距离、质量比、拉伸次数,收集距离和拉伸次数耦合作用显著,获得最优制备参数组合为质量比 1:5、收集距离 19 cm、拉伸次数 1 150 次。

(2)优化制备参数下,自制 Ag/AgCl 柔性参比电极稳定性良好,数据波动低于 0.043 mV/30 min,相对标准偏差 R_{SD} 不大于 4.4%,满足电化学参比电极使用需求。在连续 16 d 的土柱硝态氮和 pH 值动态监测中,柔性参比电极电位输出稳定,为基于电化学方法的土壤硝态氮与 pH 值原位监测提供了可靠基准电位,两参数原位测定结果与离线商用电极测定绝对误差分别小于 5.55 mg/L 和 0.21,验证了柔性参比电极在土壤农化应用中的可行性。

参 考 文 献

- [1] 汪懋华,李道亮.力推数字技术与农业农村的深度融合[N].农民日报,20200118:008.
- [2] 赵春江.智慧农业的发展现状与未来展望[J].华南农业大学学报,2021,42(6):1-7.
ZHAO Chunjiang. Current situations and prospects of smart agriculture[J]. Journal of South China Agricultural University, 2021, 42(6):1-7. (in Chinese)
- [3] 董绍俊,车广礼,谢远武.化学修饰电极(修订版)[M].北京:科学出版社,2003.
- [4] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.
- [5] ARCHBOLD G, PARRA C, CARRILLO H, et al. Towards the implementation of ISFET sensors for in-situ and real-time chemical analyses in soils: a practical review[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2023, 209: 107828.
- [6] 陈铭,蓝天,姚岚,等.基于复合纳米介导固态电极的原位土壤硝态氮检测研究[J].农业机械学报,2020,51(增刊2):402-407.
CHEN Ming, LAN Tian, YAO Lan, et al. In-situ soil nitrate nitrogen detection system based on novel solid-state on-selective electrode with composite nano-conductive layer[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Sup. 2):402-407. (in Chinese)
- [7] YANG Q, ZHANG M, CHEN M, et al. All-solid-state Ca^{2+} ion-selective electrode with black phosphorus and reduced graphene oxide as the mediator layer[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(6): 4933-4945.
- [8] 陈成,张西良,张亚磊,等.栽培基质超亲水 pH 传感器测量误差影响因素分析与补偿[J].农业机械学报,2023,54(3): 356-362.
CHEN Cheng, ZHANG Xiliang, ZHANG Yalei, et al. Influence and compensation of soilless culture substrates on pH value detection by using super-hydrophilic pH[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(3): 356-362. (in Chinese)
- [9] 要美娜,杨贤金,崔振铎,等.铋膜电极阳极溶出伏安法检测痕量 Cd 金属[J].无机材料学报,2019,34(1):91-95.
YAO Meina, YANG Xianjin, CUI Zhenduo, et al. Detection of Cd^{2+} by square wave anodic stripping voltammetry using an activated bismuth-film electrodes[J]. The Chinese Institute of Ceramics, 2019, 34(1):91-95. (in Chinese)
- [10] TAYLOR G A, TORRES H B, RUIZ F, et al. pH measurement IoT system for precision agriculture applications[J]. IEEE Latin America Transactions, 2019, 17(5): 823-832.
- [11] VALDES-RAMIREZ G, ALVAREZ-ROMERO G A, GALAN-VIDAL C A, et al. Composites: a novel alternative to construct solid state Ag/AgCl reference electrodes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 110(2): 264-270.
- [12] 尹娜娜,李明谦,代鑫,等.导电凝胶型全固态 Ag/AgCl 参比电极的制备及性能[J].中国无机分析化学,2018,8(3):58-62.
YIN Nana, LI Mingqian, DAI Xin, et al. Preparation and properties of electrographic gel-style all-solid Ag/AgCl reference electrode[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3):58-62. (in Chinese)
- [13] LU X, ZHANG M, WANG L, et al. Liquid metal fiber mat as a highly stable solid-state junction for inkjet-printed flexible reference electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(18): 6728-6735.
- [14] WANG M, MA C, UZABAKIRIHO P C, et al. Stencil printing of liquid metal upon electrospun nanofibers enables high-performance flexible electronics[J]. ACS Nano, 2021, 15(12): 19364-19376.
- [15] MA Z, HUANG Q, XU Q, et al. Permeable superelastic liquid-metal fibre mat enables biocompatible and monolithic

stretchable electronics[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(6): 859 – 868.

[16] LIU X, XI S, KIM H, et al. Restructuring highly electron-deficient metal-metal oxides for boosting stability in acidic oxygen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5676.

[17] HAIDER A, HAIDER S, KUMMARA M R, et al. Advances in the scaffolds fabrication techniques using biocompatible polymers and their biomedical application: a technical and statistical review[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(2): 186 – 215.

[18] ZARGHAM S, BAZGIR S, TAVAKOLI A, et al. The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2012, 7(4): 155892501200700414.

[19] MILLERET V, SIMONA B, NEUENSCHWANDER P, et al. Tuning electrospinning parameters for production of 3D-fiber-fleeces with increased porosity for soft tissue engineering applications[J]. *Eur Cell Mater*, 2011, 21(1473 – 2262): 286 – 303.

[20] CHINNAPPAN B A, KRISHNASWAMY M, XU H, et al. Electrospinning of biomedical nanofibers/nanomembranes: effects of process parameters[J]. *Polymers*, 2022, 14(18): 3719.

[21] RAKHMANOVA A, KALYBEKKYZY S, SOLTABAYEV B, et al. Application of response surface methodology for optimization of nanosized zinc oxide synthesis conditions by electrospinning technique[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(10): 1733.

[22] SHEIKHZADEH S, ALIZADEH KHALEDABAD M, ALMASI H. Fabrication of electrospun polycaprolactone/xanthan nanofibers; modeling and optimization of electrospinning parameters by central composite design[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(4): 1536 – 1552.

[23] HE Z, RAULT F, VISHWAKARMA A, et al. High-aligned PVDF nanofibers with a high electroactive phase prepared by systematically optimizing the solution property and process parameters of electrospinning[J]. *Coatings*, 2022, 12(9): 1310.

[24] AGARWAL P, MISHRA P K, SRIVASTAVA P. Statistical optimization of the electrospinning process for chitosan/poly lactide nanofabrication using response surface methodology[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 4262 – 4269.

[25] 陈坤杰, 贺鑫业, 祁恒阳, 等. 海苔片热压粘合工艺参数试验优化[J]. *农业机械学报*, 2023, 54(4): 407 – 415.
CHEN Kunjie, HE Xinye, QI Hengyang, et al. Optimization and experiment on process parameters of hot pressing bonding of seaweed sheet[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2023, 54(4): 407 – 415. (in Chinese)

[26] 贾江鸣, 叶玉泽, 程培林, 等. 手持式名优茶嫩梢采摘机械手设计与试验优化[J]. *农业机械学报*, 2022, 53(5): 86 – 92.
JIA Jiangming, YE Yuze, CHENG Peilin, et al. Design and experimental optimization of hand-held manipulator for picking famous tea shoot[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2022, 53(5): 86 – 92. (in Chinese)