

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

王永¹, 司炜¹, 孙德敏¹, 段增强²

(1. 中国科学技术大学自动化系, 合肥 230026; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 200076)

摘要: 针对目前设施农业中使用离子选择电极对营养液养分进行在线测量所存在的长时间测量和测量准确性问题, 提出使用基于最小二乘法的“逐步拟合法”拟合钾、钙、硝态氮等离子选择电极模型, 建立被测溶液浓度、电极测量电压和被测溶液温度的三维数学模型, 并由此设计出营养液各养分含量的在线测量方法。以钾离子选择电极为例介绍了离子选择电极的试验测量方法、建模原理和过程。通过建模得到了钾离子选择电极的一个以温度的一次函数作为常数项和测量电压自变量的系数项、溶液浓度为应变量的函数模型。大量的实验结果表明: 所建立的离子选择电极模型准确, 可用于在线检测, 提出的方法在工程上简洁实用, 具有广泛的应用价值。

关键词: 离子选择电极; 曲线拟合; 在线检测

中图分类号: S24

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2003)04-0230-04

1 引言

自 20 世纪 90 年代起我国的设施栽培技术发展迅速, 温室营养液栽培就是其中重要技术之一。国内已有通过检测营养液 EC (电导) 值和 pH (酸度) 值等参数控制作物营养环境的试验^[1]。但是对于使用离子选择电极检测营养液, 国内的研究则刚刚起步^[2]。

在营养液循环控制系统中, 其反馈部分一般采用离子选择电极测量营养液组分^[3~5]。离子选择电极具有处理步骤简单, 测定时间短等优点^[6]。但是现在一般的使用方式是离子选择电极与电极电位测量装置配套使用, 需手动操作进行温度补偿, 而且也难以校正温度变化引起的测量误差, 故测量精度不高。本文提出一种新颖的离子选择电极建模方法, 通过“逐步拟合”的方法获得营养液中各养分与电极电压、温度之间二次曲面函数关系^[7], 在应用中根据实测电极电压和营养液温度直接按拟合的函数关系计算养分含量^[8]。应用结果表明: 该方法简洁实用, 测量精度较高, 适用范围广, 易于消除离子选择电极系统特性漂移的影响, 尤其适用于营养液在线测量, 并且易于推广到其它需要在线测量溶液离子含量的场合。

2 离子选择电极建模

在实际的工作条件下离子选择电极和营养液构成一个复杂的电化学体系, 能斯特方程中各项系数不再是常量, 而是各种影响变量的复杂函数, 如下式所示

$$E = E^0(x_1, x_2, \dots) + S(x_1, x_2, \dots) \log c$$

由上式可见, 离子浓度是传感器系统输出电压 E 和环境因素 x_1, x_2 等的函数。

使用上述复杂的离子选择电极模型分析营养液中的离子浓度不但非常困难, 也是不必要的。通过物理、电子和电气设计可以使得离子选择电极的工作环境尽量保持稳定, 消除流速波动、电机等带来的干扰, 对难以消除的温度扰动, 将温度变量作为离子选择电极响应模型的自变量, 通过建模的方法加以补偿。令 $d = \log c$, 则简化后的离子选择电极模型如下式所示

$$E = E^0(t) + S(t)d$$

通过标定数据就可以拟合这个二元函数。这可看作一个二元逼近问题, 逼近效果受所选的方法和标定的数据影响, 这在实际应用中难以操作。本文从另一个角度分析: 若温度不变, 则上述模型可以简化为一个线性模型, 当温度变化时, 简化模型就成为一个空间曲面, 温度取离散值, 模型成为直线族, 于是很容易得到一系列温度下的简化模型

$$E = E^0(t_i) + S(t_i)d$$

只要拟合出一系列简化模型中系数随温度变化的函数关系 $E^0(t)$ 和 $S(t)$, 就可以得到简化模型对浓度和温度的响应模型。这就是“逐步拟合”的基本思路。

以钾离子选择电极为例, 本试验所选用的是 401 型钾离子, 选择电极测量营养液中钾含量, 参比电极为 801 型双液接饱和甘汞电极。试验采用给定某个标准浓度的溶液, 通过改变溶液的温度, 得到一组标准浓度下钾离子电极输出电势和温度之间的关系数据, 然后改变标准溶液浓度, 测出另一个标准溶液下的电势和温度的关系。一共测量了 8 组, 如图 1 所示。

在确定的浓度下, 温度对电极输出电势的影响接近直线关系。本文采用最小二乘法拟合数据集 ET , 得到直线集合 $\{l_i | E = a_i + b_i t, i = 1, 2, 3, \dots, 8\}$ 。通过上述方法建立的直线集合, 我们可以得到某个温度下电极输出电压和浓度对数之间的关系。不同温度的电极输出电压和浓度对数的特性, 如图 2a 所示。

基于离子选择电极电化学理论和实测数据分析, 一次曲线族可以很好的拟合不同温度下浓度 (对数) — 电压特性。所以不同温度下的拟合曲线构成一个直线集合

$$\{k_i | \rho = e_i + f_i E, i = 1, 2, \dots, 22\}$$

收稿日期: 2002-09-10 修订日期: 2003-01-15

基金项目: 国家“863”计划农业课题“可控环境农业数据采集与自动控制系统研究”(2001AA 247021)资助

作者简介: 王永, 副教授, 安徽省合肥市 中国科学技术大学自动化系, 230026

式中 D —— 营养液钾离子浓度的对数值; E —— 钾

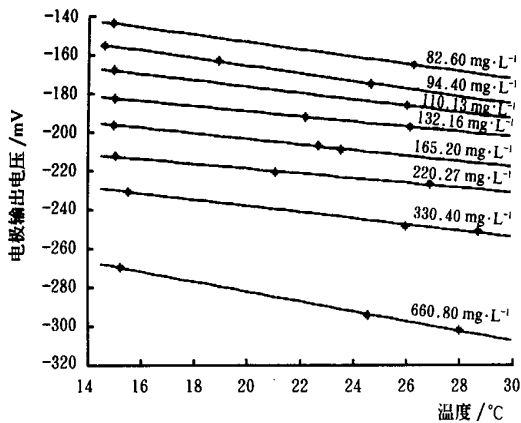


图 1 不同浓度下的钾离子选择电极温度特性

Fig 1 Temperature characteristics of Potassium ISE in different ion concentrations

离子选择电极输出电压, mV; i —— 与一系列温度对应的下标, $i = 1, 2, 3, \dots, 22$. 拟合结果如图 2b 所示。

在直线集合中每一条直线截距 e_i 和对应温度 t_i 构成样本对 (e_i, t_i) , 其中 $t_i = 14.5 + 0.5(i - 1)$, 所有的样本对构成集合 $A T$, 如图 3a 所示。

由图可见截距和温度基本呈线性关系, 用最小二乘法拟合的结果, 如下式所示

$$e = 0.9330 - 0.0079t$$

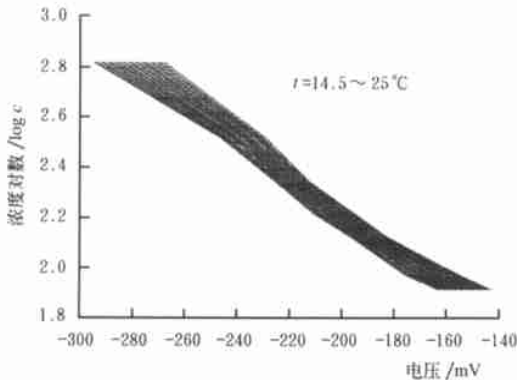
同理集合中每一条直线斜率 f_i 和对应温度 t_i 构成样本对 (f_i, t_i) , 其中 $t_i = 14.5 + 0.5(i - 1)$, 所有的样本对构成集合 $B T$, 如图 3b 所示。

显然, 斜率和温度也呈线性关系, 用最小二乘法拟合的结果, 如下式所示

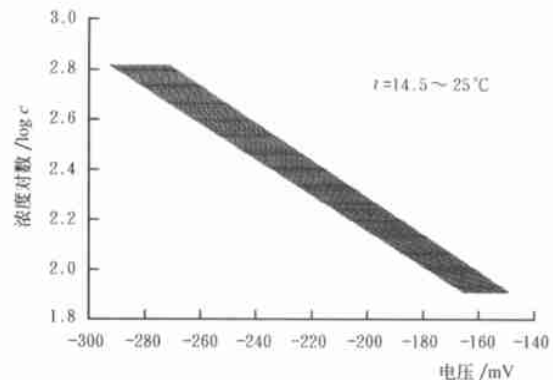
$$f = (-7.56 + 0.01625t) \times 10^{-3}$$

由上式可得 K^+ 选择电极的模型为:

$$D = 0.9330 - 0.0079t + (-7.56 + 0.01625t) \times 10^{-3} E$$



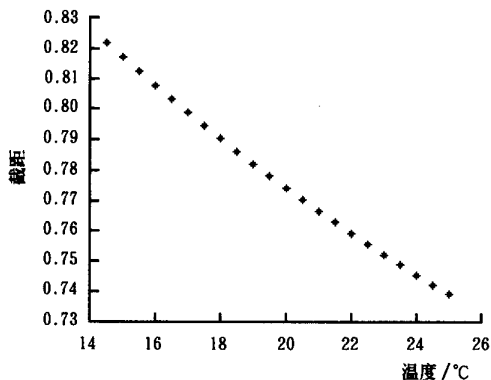
a. 钾离子选择电极特性曲线



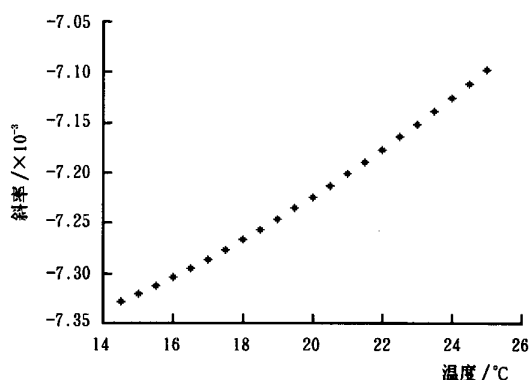
b. 拟合后的钾离子选择电极特性曲线

图 2 拟合前后离子选择电极特性比较图

Fig 2 Comparison between the real and simulated characteristics of Potassium ISE



a. 直线截距与对应温度的关系



b. 直线斜率与对应温度的关系

图 3 直线斜率与截距与对应温度的关系

Fig 3 Relationship between temperatures and beelines' intercepts and slopes

3 离子选择电极的在线测量

由离子选择电极、参比电极与待测溶液所组成的测量电池可等效为一个化学原电池, 它具有电动势 E 和内

阻 r , 这个内阻是由离子选择电极内阻、参比电极内阻 (一般 $10^4 \Omega$) 和溶液内阻 (一般 $10^3 \Omega$) 所构成。其中离子选择电极敏感膜本身的体电阻 (约为 $10^6 \Omega$) 是主要的。为了保证测量电动势 E 的准确性, 电池外电路电阻

R 值应比电极内阻 r 高 3 个数量级以上, 所以我们采取了很多措施提高仪器输入电路的绝缘性能。离子选择电极的工作环境是比较恶劣的, 离子选择电极和参比电极的两个输出端经常产生较大的共模干扰信号。针对这种情况本文采用 3 个 ICL 组成的差动放大电路, 如图 4 所示。

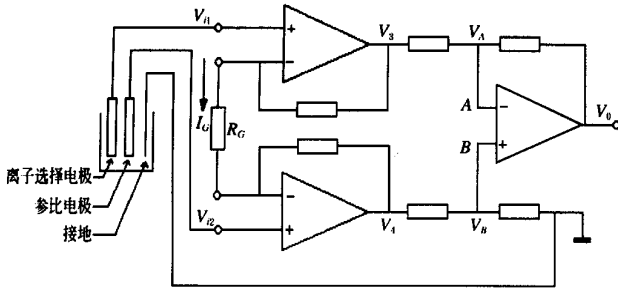
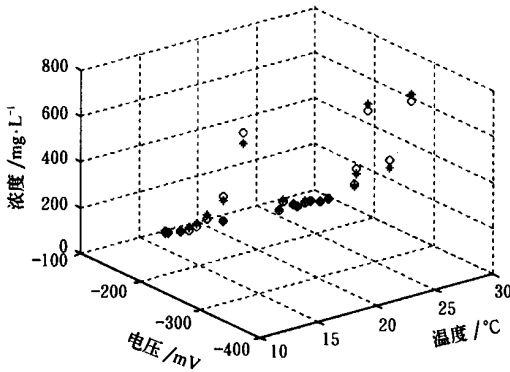


图 4 电极输出二级差动放大电路原理图
Fig 4 Principle of electrodes output dual differential amplifier circuit

该电路的第一级是两个对称的同相放大器, 它不仅提高了输入阻抗和共模抑制比, 而且变双端输入为单端输出。通过调整电阻的大小可改变放大倍数。由第一级放大所得到的电压信号再经过第二级放大, 即可进行 A/D 转换, 并通过计算机采集进行分析处理。

4 试验结果与分析

通过配置不同浓度的标准溶液并在不同温度下测量钾离子选择电极对相应溶液的输出电压, 代入上文中所建立的钾离子选择电极模型, 我们可以得到一个理论浓度和实际浓度的关系图, 如图 5 所示。



“○”为实际浓度值; “◆”为通过钾离子选择电极模型算出的理论浓度值

图 5 理论浓度和通过电极模型得到的测量浓度比较
Fig 5 Comparison between the theoretical concentrations and the actual measured concentrations using the mathematical model

通过 Matlab 程序计算可知理论浓度值与实际浓度值的最大相对偏差 7%。这说明本文拟合的钾离子选择电极特性与实测特性吻合良好, 我们所建立的钾离子选择电极模型能够准确地把握离子选择电极特性。文中建立的离子选择电极模型具有简便、准确等特点, 可以满足营养液循环控制系统的在线测量要求, 也可以推广应用到其它在线测量离子含量的领域。

5 结论

- 1) 本研究通过使用基于最小二乘法的“逐步拟合法”拟合了离子选择电极的输入输出模型, 建立了离子选择电极测量的溶液温度、测量浓度和输出电压三者之间的函数关系, 由此可在线检测营养液中各养分的含量。
- 2) 以往使用离子选择电极进行检测都是通过硬件补偿, 操作繁琐且精度不高, 而通过离子选择电极的数学模型进行软件补偿, 方便迅速且精度高。
- 3) 由于离子选择电极自身存在着“基线电压漂移”, 因此如应用上述数学建模方法进行离子选择电极在线检测则应按定时对离子选择电极进行标定以保持其测量准确性。

[参 考 文 献]

- [1] 毛罕平, 谢明岗, 王多辉 无土栽培营养液循环灌溉系统 [J]. 排灌机械, 1997, 2: 49~ 52
- [2] 孙德敏, 张利, 薛美盛 设施农业中营养液成分的在线检测与估计技术 [C]. Proc of IEEE WCICA 2000, June 2000, Hefei, 3: 2155~ 2157.
- [3] Philip J Smethurst Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review [J]. Forest Ecology and Management 2000, 138: 397~ 411.
- [4] Vamvakaki Maria, Chaniotakis, Nikolas A. Solid-contact ion-selective electrode with stable internal electrode Analytica [J]. Chimica Acta Volume, 1996, 320(1): 53~ 61.
- [5] Buehler M G, Kounaves S P, Martin D P, et al Designing a water-quality monitor with ion selective electrodes [J]. Aerospace Conference, 2001, IEEE Proceedings, Volume: 1, 2001: 331~ 337.
- [6] 黄德培, 沈子琛, 等 离子选择电极的原理及应用 [M]. 北京: 新时代出版社, 1982, 8~ 32
- [7] 王仁宏 数值逼近 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999, 298~ 312
- [8] 孙德敏, 张利 营养液电导的在线测量新方法 [J]. 上海农业学报, 1998, 14(增刊): 51~ 56

Modeling and measurement of ion-selective electrode of nutrient solution measuring system in greenhouse

Wang Yong¹, SiWei¹, Sun Demin¹, Duan Zengqiang²

(1. Department of Automation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Institute of Soil Science of Nanjing, The Chinese Academy of Sciences, Nanjing 20007, China)

Abstract For solving the problem of on-line measurement of the contents of nutrient solutions in greenhouse agriculture, a new method fitting the models of K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- ion-selective electrodes (ISE) named "step-by-step fitting" which is based on the theory of LS was put forward in this paper. The new method establishes a 3-dimensional model of the ion concentrations, the temperatures of the solutions and the voltage outputs of ISE. Taking the K^+ ISE as an example, the measurement, the theory and application of ISE modeling was introduced in the paper. Finally a function that had the ISE voltage output as its independent variable, the temperature's linear functions as its coefficients, and the ISE concentration as its attributive variable was constructed. A lot of application results demonstrated that the model constructed in the paper was precise, and the new method will be widely used in online measurement in a concise way.

Key words: ion-selective electrode; curve fitting; on-line measurement