

基于介电特性的水中钾盐浓度检测

席新明¹, Naiqian Zhang², 何东健^{1*}

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 杨凌 712100;
2. 堪萨斯州立大学生物与农业工程系, 美国堪萨斯州曼哈顿 66506)

摘要: 为了寻求快速检测水中污染物的方法, 该文分析了钾盐水溶液中不同离子浓度与其介电特性的关系, 研究基于介电特性的水中钾盐浓度快速检测方法。采用新型液体介电特性检测传感器, 通过试验测量不同浓度的钾盐水溶液在宽频率范围内的频率响应特性, 采用偏最小二乘 (partial least square, PLS) 回归, 建立钾盐水溶液中各种离子浓度的预测模型。通过主成分分析识别钾离子的特征频率, 用得到的特征频率建立预测钾离子浓度的新模型。结果表明, 每种离子都有其独特的频率响应模式, 不同种类的钾盐溶液其频率响应特性在低频区存在明显差异。对低浓度混合溶液, 在只使用增益数据时, 钾离子浓度偏最小二乘 (PLS) 回归训练模型的 R^2 高达 0.98865, 相应的均方根误差为 0.37598 mg/L; 而验证模型的 R^2 达 0.98861, 相应的均方根误差为 0.41031 mg/L。主成分分析和特征频率的识别使数据量大幅度减少, 同时也有较高的预测精度。

关键词: 介电特性, 水, 传感器, 钾盐, 浓度检测

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.07.021

中图分类号: S24

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-07-0124-06

席新明, Naiqian Zhang, 何东健. 基于介电特性的水中钾盐浓度检测[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 124-129.

Xi Xinming, Naiqian Zhang, He Dongjian. Detection of sylvine concentration in water based on permittivity[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(7): 124-129. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

水是人类赖以生存的重要自然资源, 是生命和健康之本。水资源当前面临两大问题: 水资源短缺和水资源污染, 污染使有限的水资源更加稀少, 进一步加剧了水资源的供需矛盾。水资源短缺和质量问题是本世纪许多发展中国家正面临着的最严重的问题之一, 全球超过 10 亿人无法获得安全饮用水, 有三分之一的居民生活用水限量供应, 到 2025 年可能还会增加到三分之二^[1-3]。

河流主要污染物中有近 60%来自于化肥、农药、人畜粪便和农村生活垃圾, 目前农业生产中使用的化肥和农药是破坏河流水质的主要原因。化肥施于土壤中以后, 只有小部分被农作物吸收, 大部分则在雨水的作用下渗透到地下, 造成地下水污染, 或同地表径流一起进入河流、池塘, 直接造成水域的富营养化。钾肥是农业三大肥料之一, 根据世界健康组织 (WHO) 饮用水质量标准, 饮用水中钾含量不能超过 10 mg/L, K_3PO_4 含量不能超过 5 mg/L, KNO_3 含量不能超过 1 mg/L。钾盐是地下水主要

污染物之一, 近几十年来的监测结果显示, 地下水中钾盐的浓度正在逐年增加, 含量大大超过饮用水标准, 严重影响了人类的健康。

作为人类生存与发展的基本保障条件, 水质安全问题已成为人们关注的核心。因此, 有必要对水质进行实时检测与分析。目前国内外水质检测方法主要有: 紫外吸光度法、原子吸收分光光度法、比色法、电位法及电化学法, 这些方法都能测试水质参数, 但存在精度不高、实时性差等缺点, 另外这些方法所用的仪器价格较贵, 使用也不方便。而离子色谱法、气相色谱法、等离子体发射光谱法等除了仪器价格昂贵、运行成本高、不易携带等缺点外, 有些还需要复杂的前处理过程, 在现场测定及连续监测等方面有很大的局限性。目前对于环境污染的检测分析, 所采用的技术基本是离线的, 即现场采样、实验室分析, 不仅加大了人工成本, 也保证不了检测的实时性和可靠性, 不能准确反映环境污染实况, 因此迫切需要高效率、低成本的环境实时监测技术, 来保证环境安全和人类健康^[4-11]。

水和各种钾肥水溶液都属于电介质的范围。介电特性是指电介质分子中的束缚电荷对外加电场的响应特性, 即在电场作用下电子、原子、离子的位移。介电常数 ϵ 能很好地反映电介质材料的性能。复介电常数等效于一个阻抗, 包括电阻和电抗 (电容和电感) 两部分, 其相位夹角为 90° 。介电常数和介电损耗都随频率发生变化, 复介电常数的实部和虚部均可以表示为频率的函数。因此, 频率对介电常数的测量效果有着重要的作用^[12-14]。

收稿日期: 2011-07-19 修订日期: 2012-03-06

基金项目: 西北农林科技大学回国人员科研启动资助项目 (01140411)

作者简介: 席新明 (1969-), 男, 陕西扶风人, 副教授, 在读博士, 主要从事能源环境工程与智能化检测方面的研究。杨凌 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 712100。Email: xixinming168@126.com

农业工程学会会员: 席新明 (E042600021M)

*通信作者: 何东健 (1957-), 男, 陕西西乡人, 教授, 博士生导师, 主要从事智能化检测与控制研究。杨凌 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 712100。Email: hdj168@nwsuaf.edu.cn

G.Fan, K. H. Lee 等研究的介电特性传感器, 根据从接近直流到 100 MHz 的宽频率范围内的频率响应数据, 对土壤水分、盐分等特征参数进行检测, 取得了较好的检测结果^[15-19]。

本文采用针对液体电介质特性参数检测而设计开发的新型介电特性传感器, 研究水中钾盐浓度的快速准确检测方法, 为高效率、低成本的水中污染物在线监测技术奠定研究基础。使用频率响应方法, 在宽频率范围内, 对钾盐溶液的频率响应特性(包括振幅增益和相位差)进行研究分析, 确定不同钾盐浓度与其介电特性之间的关系, 建立水中钾盐浓度的预测模型。

1 材料与方法

1.1 试验材料

根据农业区域中常见的地表和地下水域所发现的污染物信息, 采用 4 种钾盐(KNO_3 、 K_3PO_4 、 KH_2PO_4 和 KCl) 的水溶液模拟水中化学肥料残留物含量。

1.2 研究方法

1.2.1 KCl 、 KNO_3 和 KH_2PO_4 高浓度样本的配制

每种钾盐在 3 500~35 000 mg/L 之间等间隔取 10 种质量浓度, 配制相应的样本。用高精度的天平准确称出

所需的钾盐量, 加入 1 L 的容量瓶中, 然后加入去离子水到 1 L 的刻度(接近刻度前用高精度移液器控制加水量), 盖上容量瓶盖, 摇动容量瓶, 以确保钾盐完全溶解于水并混合均匀。将配制好的高浓度溶液倒入 1 L 的样本瓶中, 并贴上标签。再用蒸馏水清洗容量瓶, 然后配制下一个样本。

1.2.2 K_3PO_4 、 KNO_3 低浓度混合溶液原液的配制

K_3PO_4 原液的质量浓度确定为 4 000 mg/L, KNO_3 原液的质量浓度确定为 800 mg/L。将配制好的原液分别倒入 1 L 的样本瓶中, 并贴上标签。

1.2.3 0~20 mg/L 的 K_3PO_4 与 0~4 mg/L 的 KNO_3 低浓度混合溶液样本的配制

K_3PO_4 在 0~20 mg/L 之间等间隔选取 11 种质量浓度, KNO_3 在 0~4 mg/L 之间等间隔选取 11 种质量浓度, 然后将 2 种不同浓度的溶液组合配制为低浓度的混合溶液样本。因此, 总样本形成了 11 行和 11 列的矩阵(见表 1), 样本总数为 121 个。根据每个混合溶液样本中 KNO_3 和 K_3PO_4 各自的浓度, 确定所需要的原液量。如样本 28 中 K_3PO_4 的质量浓度为 2 mg/L, KNO_3 的质量浓度为 2.8 mg/L。则需要加入 K_3PO_4 原液的体积为 0.5 mL, KNO_3 原液的体积为 3.5 mL。

表 1 由 2 种高浓度原液配备的低浓度混合溶液样本序列
Table 1 Matrix of solution samples prepared from two high concentration sylvite solutions

KNO_3	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2	3.6	4.0	
	所需原液量/mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	
K_3PO_4	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	样本序列号											
	所需原液量/mL	样本序列号											
	0	0	11	12	13	14	15	16	17	18	19	110	111
	2	0.5	21	22	23	24	25	26	27	28	29	210	211
	4	1.0	31	32	33	34	35	36	37	38	39	310	311
	6	1.5	41	42	43	44	45	46	47	48	49	410	411
	8	2.0	51	52	53	54	55	56	57	58	59	510	511
	10	2.5	61	62	63	64	65	66	67	68	69	610	611
	12	3.0	71	72	73	74	75	76	77	78	79	710	711
	14	3.5	81	82	83	84	85	86	87	88	89	810	811
	16	4.0	91	92	93	94	95	96	97	98	99	910	911
18	4.5	101	102	103	104	105	106	107	108	109	1010	1011	
20	5.0	111	112	113	114	115	116	117	118	119	1110	1111	

根据表 1 中的每个样本, 用高精度的移液器从 KNO_3 原液中取出该样本所需要的量, 加入 1L 的容量瓶中, 然后更换另一个移液器头, 从 K_3PO_4 原液中取出该样本所需要的量, 加入到同一容量瓶中, 再加入去离子水稀释到 1L 刻度。将配制好的混合溶液倒入 1L 的样本瓶中, 并贴上标签。用蒸馏水清洗容量瓶, 再配制下一个样本。配制的顺序是从表 1 的第一行到最后一行, 每行从左到右。

1.2.4 测量 3 种钾盐高浓度样本的介电特性

针对液体电介质特性参数检测设计开发的新型介电

特性传感器, 能同时测量特定液体的电容和导电特性, 主要结构包括传感器探头、AD9854 信号发生器、AD8302 振幅与相位检测器、kitCON167 微控制器, 以及相应的辅助电阻(见图 1)。图 1 中: V_{in} 、 V_{out} 分别为探头的输入电压与输出电压; 输入 A、输入 B 为振幅与相位检测器的 2 个输入通道; R 为参考电阻。传感器的测量探头由 6 块铝合金板组成, 等效于 5 个并联的两极电容, 使得电容测量效果大大增强(见图 2)。

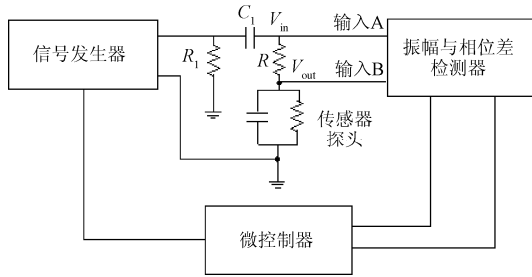


图1 检测系统与传感器原理图

Fig.1 Schematic diagram of detection system and sensor

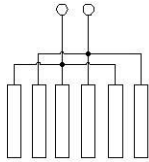


图2 传感器探头结构

Fig.2 Structure of sensor probe

用介电特性传感器测量每个样本的频率响应特性，包括振幅增益和相位差。为了保证传感器探头浸入不同样本溶液中的深度一致，选择合适的测量容器，并确定测量容积为 850 mL。将配制好的样本溶液从样本瓶倒入测量容器，溶液量控制为 850 mL。在测量的时候，传感器的测量探头浸入测量容器的样本溶液中，铝合金电极板之间的溶液阻抗等效于一个电容和电阻并联。信号发生器在微控制器作用下，发出 120 Hz~120 MHz 的正弦电压信号，施加于探头电极。在测量频率范围内，选取 606 个频率点，电极在相应频率下的输出电压由 AD8302 检测。测量与数据采集的控制程序用 C 语言编写，由 EDE 和 Flash Tools 16W 下载到微控制器运行，振幅增益与相位数据通过 Hyperterminal 由 RS232 端口下载到计算机中。温度的变化，会影响介电特性的测量。因此在整个测量过程中，将样本温度控制在 23.5~25℃。每个样本测量之后，清洗探头和测量容器，用高压空气喷嘴吹干后，再测量下一个样本。为了减少测量误差，对每个样本连续测量 3 次，测量时间只需要 5 min 左右，和其他方法相比，测量速度大大提高，为水中钾盐浓度的实时监测奠定了基础。

1.2.5 测量低浓度混合溶液样本的介电特性

用同样的方法测量第 1 组 121 个低浓度混合溶液样本的频率响应特性，然后配制第 2 组 121 个低浓度混合溶液样本，并进行测量。

1.3 数据处理

1.3.1 计算高浓度钾盐溶液中各种离子的浓度

首先计算出 3 种钾盐中各种离子的比例，再乘以各样本的浓度，就可以得到高浓度钾盐溶液中各种离子的浓度。

1.3.2 计算低浓度混合溶液中钾离子的浓度

根据每个样本中 K_3PO_4 和 KNO_3 的浓度，计算混合溶液中钾离子的浓度。

1.3.3 频率响应数据的处理与分析

设计 Matlab 程序，读取所有的数据，包括频率响应数据（振幅增益和相位）、溶液中各种离子的浓度以及测量频率。计算每个频率下 3 次测量的平均值，以减少误差。AD8302 检测的增益和相位信号，通过 ADC 转换成数字量，再按以下两式，将其换算成增益和相位值。

$$\begin{aligned} Gain &= -ADC1/1023 \times Vr / Gs + G0 \\ &= -ADC1 \times 0.163 + 30(dB) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Phase &= ADC2/1023 \times Vr / Ps + P0 \\ &= ADC2 \times 0.488 - 180(^{\circ}) \end{aligned}$$

式中：Gain 为增益，Phase 为相位；ADC1、ADC2 分别为增益和相位信号通过 ADC 转换成的数字量；检测系统采用的 ADC 的分辨率为 10 位 ($2^{10}-1=1023$)； V_r 为参考电压 (5000 mV)； G_s 为 AD8302 的增益信号比例 (30 mV/dB)， P_s 为相位信号比例 (10 mV/°)； G_0 为 0 V 电压时的增益值 (30 dB)， P_0 为 0 V 电压时的相位值 (-180°)。

用设计的 Matlab 程序绘制 3 种钾盐溶液与去离子水的频率响应特性曲线（相位部分），即相位与频率的关系曲线，如图 3 所示。每种溶液用不同的线型区分。

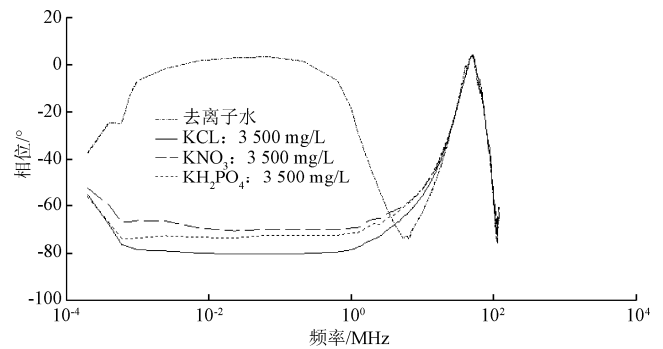


图3 去离子水与3种钾盐的频率响应曲线

Fig.3 Frequency-response patterns of deionized water and three kinds of salt solutions

高浓度钾盐溶液的频率响应数据通过 PLS 回归建立高浓度钾盐溶液中各种离子浓度的定量预测模型^[20]，预测水溶液中的钾离子、硝酸根离子、磷酸根离子和氯离子的浓度，预测结果如表 2 所示（表中 RMSE 为均方根误差）。PLS 程序在 Matlab 的 PLS_Toolbox 下运行。在利用增益数据构建的 PLS 回归模型中，因变量为离子浓度，而自变量则为 606 个频率下测量的增益值。通过训练数据得到每个增益对该离子浓度的最佳权重，所以由测量的增益值就能预测出水中特定离子的浓度。为了减少在 PLS 模型中使用频率的数量，防止模型过度拟合，对 30 组高浓度的 KCl、 KNO_3 和 KH_2PO_4 溶液的增益数据进行 PLS 主成分分析，研究提取水溶液中钾离子的特征信息，识别钾离子增益的特征频率。图 4 为钾离子增益的第 1 个主成分，通过分析对主成分因子负荷系数的峰值进行定位，再将峰值处（包括正值和负值）的频率识别为特征频率。通过 7 个主成分分析，共识别出 30 个钾离子增益的特征频率。

表 2 高浓度溶液中各种离子的预测结果

Table 2 Prediction results for ions and cation in three kinds of salt solutions with high concentrations

模型所用数据 离子类型	增益		相位		增益和相位	
	R^2	RMSE/ (mg·L ⁻¹)	R^2	RMSE/ (mg·L ⁻¹)	R^2	RMSE/ (mg·L ⁻¹)
K ⁺	0.9801	639.5	0.9850	554.9	0.9802	638.9
Cl ⁻	0.9532	1 108.6	0.9681	915.4	0.9582	1 047.4
NO ₃ ⁻	0.9649	1 237.5	0.8374	2664.1	0.8345	2 687.7
PO ₄ ³⁻	0.8323	3 078.3	0.8807	2596.5	0.8312	3 088.1

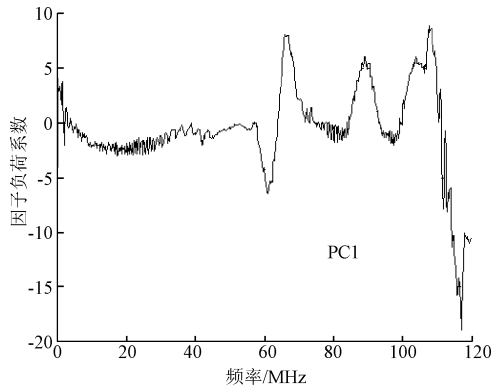


图 4 钾离子增益的第 1 个主成分(PC1)

Fig.4 First principal component (PC1) of gain for potassium cation detection

用第 1 组 121 个低浓度混合溶液样本的频率响应数据进行数据训练，第 2 组 121 个混合溶液样本的频率响应数据进行验证，建立 PLS 模型，预测低浓度混合溶液中钾离子的浓度，预测结果如表 3 所示。使用高浓度下识别出的钾离子增益的 30 个特征频率建立新模型，预测低浓度混合溶液中钾离子的浓度，预测结果如表 4 所示。

表 3 低浓度混合溶液中钾离子浓度 PLS 模型的预测结果

Table 3 Performance of PLS models for concentration prediction of potassium cation in mixing solutions

模型所用数据 离子类型	增益		相位		增益和相位	
	R^2	RMSE/ (mg·L ⁻¹)	R^2	RMSE/ (mg·L ⁻¹)	R^2	RMSE/ (mg·L ⁻¹)
训练模型	0.98865	0.37598	0.98781	0.38961	0.98849	0.37854
验证模型	0.98651	0.41031	0.98803	0.42983	0.98776	0.43647

表 4 使用 30 个特征频率预测低浓度混合溶液中钾离子浓度的预测结果

Table 4 Prediction results of potassium in low concentration mixing solutions using 30 characteristic frequencies

模型类别	R^2	RMSE/(mg·L ⁻¹)
训练模型	0.97082	0.60287
验证模型	0.96447	0.679

2 结果与分析

通过研究 3 种钾盐溶液与去离子水的频率响应特性(图 3)发现：在去离子水中溶入钾盐后彻底改变了其频率响应模式；不同种类的钾盐溶液其频率响应特性在低频区(200 Hz~1 MHz)存在明显差异，这表明，盐溶液

的主要特征在于电导，而不是电容；在 1 kHz~10 MHz 的频率范围内，每种离子都有其独特的频率响应模式。分析原因，是由于在外部电场作用下，液体内部发生电极化行为，组成液体介质的原子(或离子)中的电子壳层在电场作用下发生畸变，以及由于正负离子的相对位移而出现感应电矩。原子不同，其电子极化率是不同的，通常负离子的电子位移极化远大于正离子；不同离子的离子位移极化率也不相同。在变动电场中，极化产生的滞后会引起介质损耗。所以，液体的介电特性与各种离子的浓度之间具有很高的相关性。

采用介电特性和频率响应法建立的模型显示了高精度的预测结果。对低浓度混合溶液，在只使用增益数据时，钾离子浓度 PLS 回归训练模型的 R^2 高达 0.98865，相应的均方根误差为 0.37598 mg/L(图 5)；而验证模型的 R^2 达 0.98861，相应的均方根误差为 0.41031 mg/L。由特征频率建立的模型只需要检测 30 个特征频率下的增益值，数据量大为减少，也缩短了检测时间，每个样本连续测量 3 次只需要 15 s 左右，同时具有较高的预测精度，模型的 R^2 在 0.96 以上。这表明，正确识别出特征频率后，可用于快速检测水中特定离子的浓度。

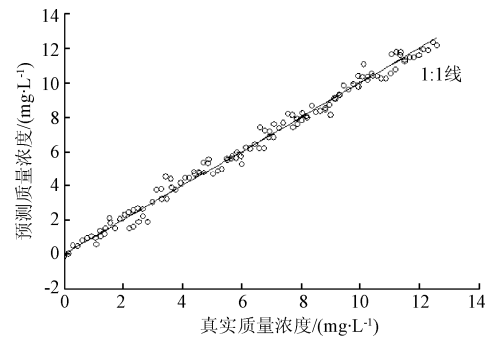


图 5 使用增益数据预测钾离子浓度的结果

Fig.5 Prediction result of concentration of potassium cation using training gain data

本研究提出采用介电特性和频率响应法检测水中钾盐等污染物的浓度，研究了不同种类钾盐溶液的频率响应模式，分析识别出了钾离子的特征频率，得到了钾离子浓度的预测模型。与目前其他介电特性测量技术相比，本研究中所用的检测系统具有以下特点：1) 传感器探头的独特设计允许同时测量材料的电容和电导性能；2) 在很宽的频率范围内测量材料的介电常数，因此可以实现对电介质材料多种性质和成分的同时测量；3) 传感器结构简单、成本低。为了进一步提高相关性，在后续的研究和试验中，还需要对测量系统进行优化，提高试验精度，尽量减少其他因素(如测量系统的寄生电容等)对材料介电特性的影响，另外在数据处理方法上也可以尝试小波分析、逐步回归等其他方法。本研究所做的工作还只是一个初步的探索，因为在实际中，水中还含有硝酸盐、重金属等其他污染物，各种污染物对水的导电特性和电容特性都有不同的影响，因此在多种污染物混合的情况下，要从测量的频率响应特性中区分每种组分的影响，具有一定的挑战性。在后续研究中，需要针对每

种特定的污染物成分, 研究其特定的频率响应模式, 再通过介电谱和主成分分析, 正确识别出反映每种组分特征的频率或频谱, 最后通过大量试验和分析, 得到不同组分的预测模型, 从而实现对不同成分含量的同时检测。本研究为高效率、低成本的水中污染物实时监测技术奠定了基础, 同时该系统和方法也可以应用于土壤中各种肥料成分的检测, 研究成果对解决土壤养分传感器的技术突破有一定的借鉴和参考价值。

3 结 论

1) 在去离子水中溶入钾盐后彻底改变了其频率响应模式; 不同种类的钾盐溶液其频率响应特性在低频区(200 Hz~1 MHz)存在明显差异, 这表明, 盐溶液的主要特征在于电导, 而不是电容; 在 1 kHz~10 MHz 的频率范围内, 每种离子都有其独特的频率响应模式。

2) 振幅和相位信息可以作为水中钾盐浓度的特征参数。采用介电特性和频率响应法测量水中的钾盐浓度可以得到较高的精度, 钾离子浓度 PLS 回归模型的判定系数 R^2 高达 0.98865; 而且检测速度快, 每个样本连续测量 3 次的时间只需要 5 min 左右, 本研究为水中钾盐浓度的实时监测奠定了基础。

3) 主成分分析和特征频率的提取大大减少了数据量, 缩短了检测时间, 同时具有较高的预测精度。由特征频率建立的模型只需要检测 30 个特征频率下的增益值, 每个样本连续测量 3 次仅需要 15 s 左右, 模型的 R^2 在 0.96 以上。这表明, 正确识别出特征频率后, 可用于快速检测水中特定离子的浓度。

[参 考 文 献]

- [1] 金章赞, 肖刚, 陈久军, 等. 基于视觉感知与 V-detector 的水质异常检测方法[J]. 信息与控制, 2011, 40(1): 130—136.
Jin Zhangzan, Xiao Gang, Chen Jiujun, et al. Anomaly detection of water quality based on visual perception and v-detector[J]. Information and Control, 2011, 40(1): 130—136. (in Chinese with English abstract)
- [2] Peeler K A, Opsahl S P, Chanton J P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria and nutrients in rural freshwater and urban marine systems[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(24): 7616—7622.
- [3] Hoda Ahmed, Donat-Peter Häder. Monitoring of waste water samples using the ECOTOX biosystem and the flagellate alga *Euglena gracilis*[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2011, 216: 547—560.
- [4] 杨勇. 水质检测技术在管道检漏方面的应用[J]. 宁波工程学院学报, 2010, 22(4): 53—55.
Yang Yong. Application of water quality testing technology in pipeline leakage[J]. Journal of Ningbo University of Technology, 2010, 22(4): 53—55. (in Chinese with English abstract)
- [5] 唐露新, 阳仲伯, 陈辉, 等. 基于非线性误差修正的智能水质检测仪的研制[J]. 计算机测量与控制, 2011, 19(1): 224—226.
Tang Luxin, Yang Zhongbo, Chen Hui, et al. Development of intelligent water detecting instrument based on non-linearity correction[J]. Computer Measurement and Control, 2011, 19(1): 224—226. (in Chinese with English abstract)
- [6] 洪陵成, 张红艳, 王艳, 等. 流动注射分析在环境水质重金属检测中的应用进展[J]. 化学分析计量, 2010, 19(4): 90—92.
Hong Lingcheng, Zhang Hongyan, Wang Yan, et al. Application progress of flow injection analysis for heavy metals in environmental water monitoring[J]. Chemical Analysis and Stoichiometric, 2010, 19(4): 90—92. (in Chinese with English abstract)
- [7] 段美霞, 姚淑霞. 基于 Linux 的水质检测仪的远程数据采集设计与实现[J]. 计算机测量与控制, 2010, 18(4): 968—970.
Duan Meixia, Yao Shuxia. Design and realization of instrument of detecting water quality based on wince remote-data capturing[J]. Computer Measurement and Control, 2010, 18(4): 968—970. (in Chinese with English abstract)
- [8] 赵友全, 王慧敏, 刘子毓, 等. 基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(9): 1927—1931.
Zhao Youquan, Wang Huimin, Liu Ziyu, et al. Novel method for on-line water COD determination using UV spectrum technology[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(9): 1927—1931. (in Chinese with English abstract)
- [9] Reischer G H, Kollanur D, Vierheilig J, et al. Hypothesis-driven approach for the identification of fecal pollution sources in water resources[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(9): 4038—4045.
- [10] Jezierska Karolina, Gonet Bolesaw, Podraza Wojciech, et al. A new method for the determination of water quality[J]. Water SA, 2011, 37(1): 127—130.
- [11] Zhuiykov Serge, Kats Eugene, Marney Donovan, et al. Improved antifouling resistance of electrochemical water quality sensors based on Cu_2O -doped RuO_2 sensing electrode[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 67—73.
- [12] Nelson S O, Trabelsi S. Dielectric spectroscopy of wheat from 10 MHz to 1.8 GHz[J]. Measurement Science and Technology, 2006, 17(8): 2294—2298.
- [13] Nunes A C, Bohigas X, Tejada J. Dielectric study of milk for frequencies between 1 and 20 GHz[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 76(2): 250—255.
- [14] Nelson S O, Trabelsi S, Kraszewski A W. Advances in sensing grain moisture content by microwave measurements[J]. Transactions of the ASAE, 1998, 41(2): 483—487.
- [15] Lee K H, Zhang N, W B Kuhn, et al. A Frequency-response permittivity sensor for simultaneous measurement of multiple soil properties[J]. Transactions of the ASABE, 2007, 50(6): 2315—2336.
- [16] Zhang N, Fan G, Lee K H. Simultaneous measurement of soil water content and salinity using a frequency-response method[J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(5): 1515—1525.

- [17] Fan G. Simultaneous sensing of soil conductive and capacitive properties[D]. Manhattan, KS, US: Kansas State Univ, 2002.
- [18] Lee K. A dielectric permittivity sensor for simultaneous measurement of multiple soil properties[D]. Manhattan, KS, US: Kansas State Univ, 2005.
- [19] Kyeong Hwan Lee, Naiqian Zhang, Gerard Kluitenberg, et al. A dielectric permittivity sensor for simultaneous measurement of multiple soil properties[R]. US: ASAE meeting paper, 2004.
- [20] Beebe K R, Kowalski B R. An introduction to multivariate calibration and analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59(17): 1007A–1017A.

Detection of sylvine concentration in water based on permittivity

Xi Xinming¹, Naiqian Zhang², He Dongjian^{1*}

(1. *College of Mechanical and Electronics Engineering, Northwest Agriculture and Forestry University, Yang Ling 712100, China;*

2. *Department of Biological and Agricultural Engineering, Kansas State University, Manhattan Kansas 66506, US*)

Abstract: In order to find out a fast detection method for pollutants in water, through analysis on the relationship between concentration of different ion or cation in sylvine solutions and dielectric properties, the rapid and accurate detection method for sylvine concentration in water based on permittivity was studied. Using the new permittivity detection sensor designed for liquid dielectric materials, frequency-response data of sylvine solutions with different concentrations over a wide frequency range were measured by experiments. With PLS regression, the concentration prediction model for various ions or cation in sylvine solutions was established. By principal component analysis, the characteristic frequencies of potassium cation have been identified. With the characteristic frequencies, the new prediction model for concentration of potassium cation was established. The results showed that each ion or cation solution has its unique frequency-response pattern; frequency-response properties of different kinds of sylvine solution are significant difference at the low frequency region. For mixing solutions of low concentration, the coefficient of determination (R^2) was high up to 0.98865 while RMSE was 0.37598 mg/L for training PLS regression model of potassium cation concentration when only using gain data. For validation of PLS regression model, R^2 was high up to 0.98861 while RMSE was 0.41031 mg/L. Principal component analysis and identification of the characteristic frequencies can reduce the amount of data significantly, and also have a high accuracy.

Key words: permittivity, water, sensors, potassium salt, concentration detecting