

文章编号: 1672-3317(2021)01-0071-08

应用电导法实时测定磷酸氢二铵和氯化钾混合肥液浓度

邬梦龙^{1,2,4}, 牛文全^{1,2,3,4*}, 温圣林^{1,2,4}, 何自立^{1,2,4}, 李学凯^{1,2,4}

(1.西北农林科技大学 旱区农业水土工程教育部重点实验室, 陕西 杨凌 712100;

2.西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100; 3.中国科学院水利部
水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100; 4.西北农林科技大学 旱区节水农业研究院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:【目的】通过电导率(EC)准确反应水肥一体化条件下磷酸氢二铵和氯化钾不同配比值的肥液质量浓度。【方法】测定了一定质量浓度范围(2~10 g/L)和温度范围(20~45 ℃)内不同磷酸氢二铵和氯化钾配比混合肥液的EC值,并基于灰色关联分析(GRA)法研究了质量浓度 ρ_f 、温度 T 和配比值 rv 对磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液电导率的影响。【结果】磷酸氢二铵、氯化钾混合肥液电导率(EC)随质量浓度 ρ_f 和温度 T 的升高而增大,随配比值 rv 的增大而减小;3个因素对混合液EC影响的大小顺序为:质量浓度 ρ_f >温度 T >配比值 rv ;基于拟合优度评价指标对比3次样条插值和3次B样条插值后的数据分别优选混合溶液质量浓度-EC、温度-EC、配比值-EC单因素曲线模型,构建了以磷酸氢二铵、氯化钾混合肥液EC、温度 T 、配比值 rv 为自变量的质量浓度预测模型。【结论】该模型预测精度为97.53%,满足实际使用要求,可用于水肥一体化灌溉过程中的肥液浓度的实时监测。

关键词: 混合肥; 配比值; 电导率; 浓度测量; 预测模型

中图分类号: S275

文献标志码: A

doi: 10.13522/j.cnki.ggps.2020203

OSID:



邬梦龙, 牛文全, 温圣林, 等. 应用电导法实时测定磷酸氢二铵和氯化钾混合肥液浓度[J]. 灌溉排水学报, 2021, 40(1): 71-78.

WU Menglong, NIU Wenquan, WEN Shenglin, et al. Electrical Conductivity Method for Measuring Concentrations of Diammonium Hydrogen Phosphate and Potassium Chloride in Their Mixed Solution[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2021, 40(1): 71-78.

0 引言

【研究意义】水肥一体化是一种根据土壤的理化性质以及作物不同生育阶段的水肥需求,通过低压管道定时定量地将作物所需的水分和养分输送到作物根系周围的高效灌溉施肥技术,它具有水肥利用效率高、增加作物产量、提高作物品质、省时省工、方便灵活、利于环保等特点^[1-2]。基于水肥一体化技术和作物不同生育阶段水肥需求规律,自动调节水肥混合比例,实现精准变量灌溉施肥装置与系统的开发是近年来研究的热点。在水肥混合过程中,实时精准监测肥液质量浓度是实现实时可变自动精准灌溉施肥的关键^[3],其有助于水肥一体化技术的推广应用。【研究进展】前人研究表明,肥液电导率和肥液质量浓度之间有着显著的相关性^[4]。在单一种类肥液质量浓度

监测研究中,目前普遍的做法是通过实时监测肥液电导率间接监测肥液的质量浓度^[3-6];在混合肥液质量浓度监测中,主要通过离子选择电极来监测^[7-10]。

【切入点】虽然众多学者对肥液浓度的监测进行了大量的研究且取得了一定的研究成果,但是,在实际应用中还存在如下问题:①基于电导率间接监测肥液质量浓度的方法局限于对单一肥液质量浓度的监测,无法满足农业生产中对混合肥液质量浓度监测的需求;②目前基于离子选择电极的混合肥液质量浓度监测技术还处于研究阶段,该技术还存在干扰离子对离子选择电极测量结果的影响^[8],离子选择电极和离子选择传感器测量系统稳定性差、鲁棒性突出等缺点亟待解决。同时现阶段离子选择电极价格普遍较高、预期使用寿命低,无法满足农业生产中对成本控制的要求^[11]。

【拟解决的关键问题】为了克服上述问题,探寻适用于水肥一体化灌溉肥液质量浓度在线监测方式,降低农业生产投资成本,本文基于不同配比值 rv 、不同质量浓度 ρ_f 、不同温度 T 下磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液电导率(EC)值的差异,通过重复测量磷酸氢二

收稿日期: 2020-04-11

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划(重点)项目(2018BBF02006)

作者简介: 邬梦龙(1995-),男,硕士研究生,主要从事灌溉排水新技术的研究。E-mail: menglongWu@126.com

通信作者: 牛文全(1971-),男,研究员,博士生导师,主要从事节水灌溉理论与技术研究。E-mail: nwq@vip.sina.com

铵与氯化钾混合溶液的电导率, 构建以磷酸氢二铵、氯化钾混合液电导率 (EC) 值、温度 T 、配比值 rv 为自变量, 质量浓度 ρ_T 为因变量的函数模型对混合液质量浓度进行预测。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示, 主要包括小型水泵、电热恒温水浴锅 (温度波动 ± 0.5 °C)、高精度温度计、电导电极、电导率仪主机、笔记本电脑以及烧杯等。其中, 小型水泵负责水浴锅内水的循环流动, 以保持水浴锅内水温一致。基于实际农业生产中常用肥液质量浓度 ρ_T (0.1%~1.0%) 所对应的电导率范围为 $500\sim 5\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}^{[3]}$, 本试验选用量程为 $2\sim 20\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导率仪 (杭州联测自动化有限公司), 其具有自动和手动温度补偿功能, 可同时实现 RS485 通信功能。该电导率仪电导电极为圆柱形不锈钢材质, 电极常数 1.0, 准确度 $\pm 1\%$ FS, 稳定性 $\pm 1\%$ FS/24 H。装置在使用之前, 将电导电极连接到电导率仪主机, 再通过 RS485 通信转 USB 串口传输到电脑端, 以实现测量数据的实时读取、显示和存储, 最后将数据以表格形式导出分析。

1.2 试验试剂

磷酸氢二铵质量分数 99.0%, 分析纯, 广东光华

表 1 混合肥液配方表

Table 1 Formula of mixed fertilizer solution

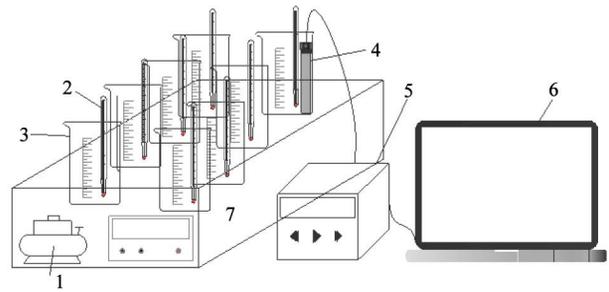
配比值	DP_2	PC_2	DP_4	PC_4	DP_6	PC_6	DP_8	PC_8	DP_{10}	PC_{10}	g
1:4	0.40	1.60	0.80	3.20	1.20	4.80	1.60	6.40	2.00	8.00	
1:3	0.50	1.50	1.00	3.00	1.50	4.50	2.00	6.00	2.50	7.50	
1:2	0.67	1.33	1.33	2.67	2.00	4.00	2.67	5.33	3.33	6.67	
1:1	1.00	1.00	2.00	2.00	3.00	3.00	4.00	4.00	5.00	5.00	
2:1	1.33	0.67	2.67	1.33	4.00	2.00	5.33	2.67	6.67	3.33	
3:1	1.50	0.50	3.00	1.00	4.50	1.50	6.00	2.00	7.50	2.50	
4:1	1.60	0.40	3.20	0.80	4.80	1.20	6.40	1.60	8.00	2.00	

注 表中 DP_2 、 DP_4 、 DP_6 、 DP_8 和 DP_{10} 分别为混合肥液质量浓度为 2、4、6、8 和 10 g/L 时磷酸氢二铵的质量 (g); PC_2 、 PC_4 、 PC_6 、 PC_8 和 PC_{10} 分别为混合肥液质量浓度为 2、4、6、8 和 10 g/L 时氯化钾的质量 (g)。

1.3.2 电导率测定

烧杯在每次使用之前, 先清洗干净, 再用二次去离子水润洗 2~3 次, 确保烧杯洁净, 最后自然晾干。将电极提前预热并浸入待测溶液中, 通过调节恒温水浴锅的温度调节按钮, 配合高精度温度计使用, 将电导率仪调至手动温补的状态下, 待温度恒定后, 分别读取不同质量浓度下混合溶液的电导率值。在实际试验中, 由于温度波动以及其他因素的影响, 电导率值也会有一定的波动, 为了尽可能减少单次测量中偶然性大偏差试验数据对试验结果的影响, 本试验在每个测量点上每次读取一系列数据值, 最终稳定值作为该溶液在该温度下的电导率值。每个测量点测量 3 次,

科技股份有限公司; 氯化钾质量分数 99.5%, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 二次去离子水。



1.水泵; 2.高精度温度计; 3.烧杯; 4.电导电极;

5.电导率仪主机; 6.笔记本电脑; 7.精密数显恒温水浴锅

图 1 试验装置

Fig.1 Test device

1.3 试验方法

1.3.1 配制溶液

用电子天平 (精度为 0.01 g) 称量磷酸氢二铵和氯化钾置于 500 mL 的烧杯中, 加入适量的二次去离子水, 用玻璃棒搅拌至其完全溶解, 移入 1 L 的容量瓶内, 用适量的二次去离子水洗烧杯 2~3 次, 移入容量瓶内。将未定容的容量瓶置于 20 °C 的恒温环境中, 待其温度稳定在 20 °C 时, 定容储备待用。使用同样的方法, 分别按表 1 所示的溶液配方表配制不同配比值 rv 的不同质量浓度混合溶液。

每次读取 30 个数据作为该次测量的 1 组数据, 最后把数据汇总, 得到前期的数据结果。

1.3.3 试验数据预处理

试验中, 针对每个测量点进行多次重复测量, 得到一系列数据。但是因为外部环境的实时变化以及每次试验可能存在的偶然误差, 最终试验获得的数据为非平稳数据^[12]。如果直接对这些数据进行下一步的处理, 最终试验的结果误差是不可控的。为了尽可能减少人为主观因素的影响以及非平稳数据因素的干扰, 本文引进客观赋权的熵权法^[13-14]对试验数据进行预处理, 有利于减小测量误差, 增加数据的可靠度以及代表性。

数据预处理步骤如下:

在每个测量点上，我们得到一个原始的数据矩阵 $X_{(m \times n)}(X_{ij})$ ，其中 n 为每次测量读取的数据个数， m 为每个测量点的测量次数。标准化处理得到规范化矩阵 $Z_{m \times n}$ 后，通过式 (1) 进行归一化处理：

$$P_{ij} = \frac{Z_{ij}}{\sum_{i=1}^n Z_{ij}} (j = 1, 2, \dots, m), \quad (1)$$

式中： P_{ij} 为归一化处理后的数据，进而求出各组数据的熵值 E_j [15]：

$$E_j = -\frac{1}{\ln n} \sum_{i=1}^n P_{ij} \ln P_{ij} (j = 1, 2, \dots, m), \quad (2)$$

式中：如果 $P_{ij}=0$ 或者 1 时，则认为 $\ln P_{ij}=0$ 。然后求出各组数据的权重系数 W_j ：

$$W_j = \frac{1 - E_j}{m - \sum_{j=1}^m E_j}, \quad (3)$$

不难看出 W_j 满足： $0 \leq W_j \leq 1, \sum_{j=1}^m W_j = 1$ 。

设每个测量点处每次测量每组数据的平均值为 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m$ 数据预处理结果为：

$$X = W_1 \bar{x}_1 + W_2 \bar{x}_2 + \dots + W_j \bar{x}_j (j = 1, 2, \dots, m). \quad (4)$$

1.4 灰色关联分析

混合溶液的电导率同时受溶液的质量浓度 ρ_f 、温度 T 以及配比值 rv 的影响。现阶段研究没有在一个统一的层面上用量化的数据来表明这 3 个变量分别对溶液电导率的影响程度，为此，引入标准化的因素重要性评价方法—灰色关联分析法，来定量说明混合溶液的温度、浓度以及配比值分别对电导率影响的大小。灰色关联分析是对一个系统发展变化态势的定量描述和比较的方法 [16]，应用灰色关联分析 (GRA) 算法可以通过确定其灰色关联等级来对不同的影响因素进行关联等级排序，影响因素的等级值越高表示该影响因素对结果的影响程度越大。

1.4.1 数据标准化

在灰色关联分析前，通常需要将不同变量数据进行标准化预处理，利用标准化后得到的数据进行数据分析。这是因为不同评价指标往往具有不同的量纲，这种情况会影响灰色关系的生成 [17]，为了消除数据之间量纲的影响，需要进行数据标准化处理，以解决数据指标之间的可比性。原始数据经过数据标准化处理后，各指标处于同一数量级，适合进行综合对比评价。为了得到一个标准化矩阵 $Z_{(m \times n)}(Z_{ij})$ ，可通过 4 种方法 [18-20] 完成，本文选用将标准化后的数据限定在 $[0, 1]$ 之间的方法，且 $\sum_{j=1}^n z_{ij} = 1$ 。

$$z_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{j=1}^n x_{ij}} (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n). \quad (5)$$

1.4.2 灰色关联系数和灰色关联度

数据标准化后，为了表示第 j 个指标的期望和实际标准化试验结果之间的关系，首先使用式 (6) 计算参考系列的偏差序列，然后通过式 (7) 计算灰色关联系数，最后用式 (8) 通过关联系数计算灰色关联度。

$$\Delta_{ij} = |z_{i1} - z_{ij}|, \quad (6)$$

式中： z_{i1} 是参考数列， z_{ij} 是比较数列。

$$\xi_{ij} = \frac{\min_i \min_j \Delta_{ij} + \rho \max_i \max_j \Delta_{ij}}{\Delta_{ij} + \rho \max_i \max_j \Delta_{ij}}, \quad (7)$$

式中： ρ 称为分别系数， $\rho \in (0, \infty)$ 。 ρ 越小，分别率越大。一般 ρ 取值区间为 $(0, 1)$ ，具体取值可按实际情况而定。当 $\rho \leq 0.5463$ 时，分别率最好，通常取 $\rho = 0.5$ 。

$$r_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \xi_{ij} (i = 1, 2, \dots, m; j = 2, 3, \dots, n). \quad (8)$$

最终得到的 r_j 就是参考数列与比较数列的关联度。将所求的关联度从大到小排序，就可以判断出每个自变量分别对因变量影响程度。

2 模型构建

模型构建主要分为 3 个步骤：① 3 次样条插值处理；② 以拟合优度为评价指标分别优选适用于混合液质量浓度 ρ_f -EC、温度 T -EC、配比值 rv -EC 之间关系的单因素函数模型；③ 以拟合优度为评价指标，对混合溶液质量浓度 ρ_f -EC、温度 T -EC、配比值 rv -EC 之间关系函数模型进行融合，构建混合溶液质量浓度 ρ_f -温度 T -配比值 rv -EC 之间函数关系模型。

2.1 拟合优度评价指标

在关系曲线拟合时，为了定量描述拟合曲线与原始数据之间的误差大小，引入拟合优度统计量确定系数 R^2 [21] 作为衡量曲线拟合优劣程度的定量说明。当确定系数 R^2 越接近 1 时，表明曲线的拟合程度越好，本文以确定系数 R^2 作为评价指标来优选函数模型。

2.2 插值处理

为了增加函数模型的数据量，提高函数模型的拟合优度，利用 3 次样条插值在节点上二阶连续可导的特性，对预处理后的数据进行插值处理，以保证每个数据节点间的连续性 [22]。3 次样条插值的原理及插值步骤见文献 [23]。

2.3 模型构建

对插值处理后得到的一系列散点数据，进行多种函数模型拟合，构建拟合函数集，以拟合优度为评价指标，由 $\max[R^2]$ 选择拟合度最好的函数模型。分别对混合溶液 EC-质量浓度 ρ_f 散点数据、温度 T -EC 散

点数据、配比值 rv - EC 散点数据进行函数模型拟合，并选择拟合度最好的函数模型^[24]。最后将混合溶液质量浓度 ρ_f - EC 函数模型、温度 T - EC 函数模型、配比值 rv - EC 函数模型进行融合，以拟合优度为评价指标，构建以磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液电导率 (EC)、温度 T 、配比值 rv 为自变量，质量浓度 ρ_f 为因变量的函数模型。

3 结果与分析

3.1 溶液电导率影响因素分析

一定质量浓度条件下，温度 T 和配比值 rv 对溶液电导率的影响见图 2。从图 2 可以看出，混合肥溶液的电导率随着质量浓度 ρ_f 的增大而升高，温度 T 对混合肥液的导电能力具有促进作用，溶液的电导率随着温度 T 的升高而增大。在质量浓度 ρ_f 为 0.6%，配比值 rv 为 1:1，温度 T 为 20~45 °C 时，电导率在

8 592.96~9 266.81 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间渐趋增大。温度 T 相同时，混合溶液的电导率随着配比值 rv 的增大而减小。在质量浓度 ρ_f 为 1.0%，温度 T 为 25 °C，配比值 rv 为 1:4~4:1 时，溶液的电导率 EC 在 15 034.51~12 291.95 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间逐渐减小。

为探寻混合溶液的温度 T 、配比值 rv 以及质量浓度 ρ_f 对溶液电导率影响的相关性，对试验数据进行相关性分析。将混合溶液的 EC 作为因变量，质量浓度 ρ_f 、温度 T 、配比值 rv 分别作为自变量，结果表明，混合溶液的 EC 与 ρ_f 极显著正相关 ($P<0.01$)，相关性系数为 0.98；混合溶液的 EC 和温度 T 的相关性不显著 ($P>0.05$)，相关性系数仅为 0.053，说明温度 T 对混合溶液 EC 的影响较小；混合溶液的 EC 和配比值 rv 的相关性较显著 ($0.01<P<0.05$)，相关性系数为 -0.15，说明配比值 rv 对混合溶液的 EC 有一定的影响。数据分析结果与图 2 所示结果一致。

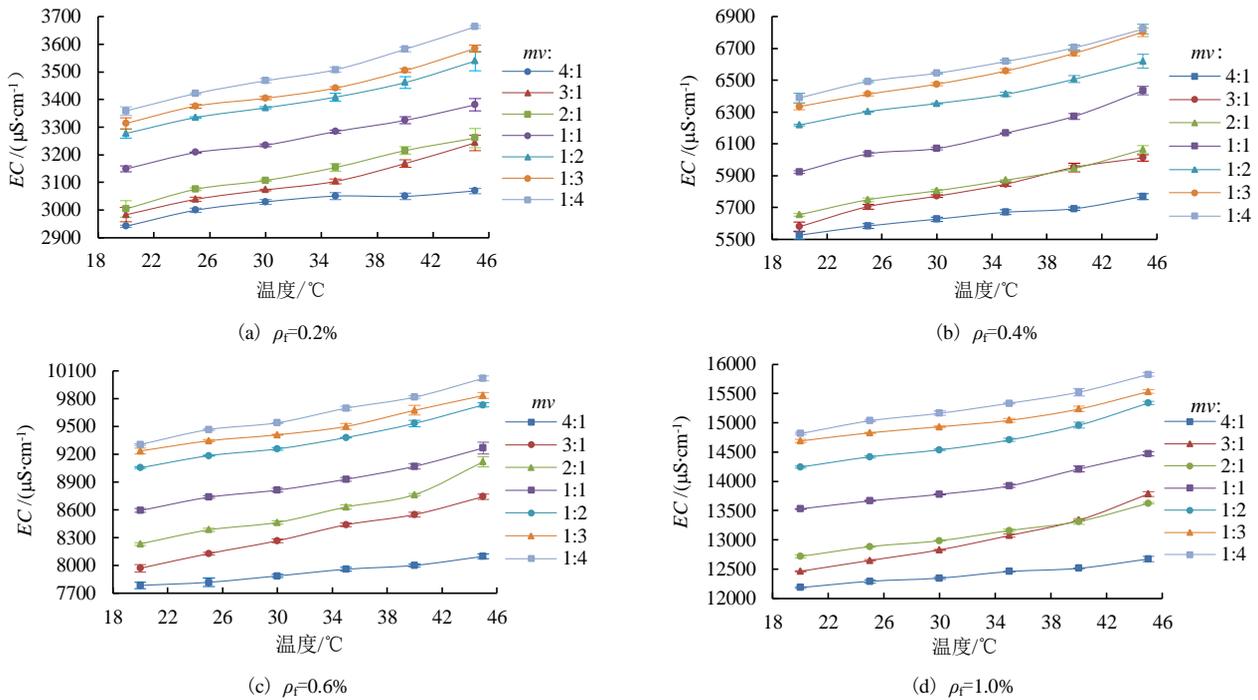


图 2 不同质量浓度不同配比混合溶液温度- EC 关系

Fig.2 Temperature- EC value relationship under different concentration mixed solution and proportions

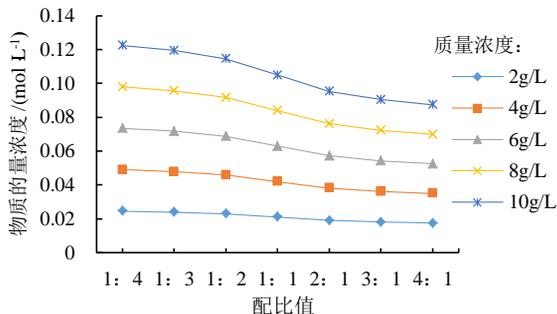


图 3 不同浓度混合溶液配比与物质的量浓度关系

Fig.3 The relationship between the ratio of mixed solutions of different concentrations and the Substance concentration

3.2 溶液电导率影响因素的影响程度分析

为了量化 3 个变量对混合溶液导电能力的影响，基于灰色关联分析 (GRA) 法确定灰色关联等级。结果表明，混合溶液电导率 EC 与质量浓度 ρ_f 、温度 T 、配比值 rv 的灰色关联系数分别为 0.892 5、0.633 9、0.601 2，即混合肥液电导率影响因素的影响程度为质量浓度 ρ_f >温度 T >配比值 rv 。

3.3 混合溶液质量浓度与温度、配比值、电导率之间的关系

将温度 T - EC 、质量浓度 ρ_f - EC 、配比值 rv - EC 数据组分别在 Origin2019 中进行 3 次样条插值和 3

次 B 样条插值，最后实际得到的质量浓度 ρ_f -温度 T -配比值 rv - EC 数据组由原始的 210 组增加为 3 978 组，见图 4 和图 5。图 4、图 5 从底面第 1 层到最上面第 9 层的三维曲面分别为肥液质量浓度 $\rho_f=2、3、4、5、6、7、8、9、10$ g/L 时的混合溶液温度 T -配比值 rv - EC 关系三维曲面。

分别对插值处理后的数据基于最小二乘法^[25]对混合溶液质量浓度 ρ_f - EC 关系曲线、温度 T - EC 关系曲线、配比值 rv - EC 关系曲线进行拟合，以拟合优度 (R^2) 最大值作为筛选指标，筛选出最优曲线拟合函数类型，筛选结果见表 2。

由表 2 中质量浓度 ρ_f - EC 、温度 T - EC 、配比值

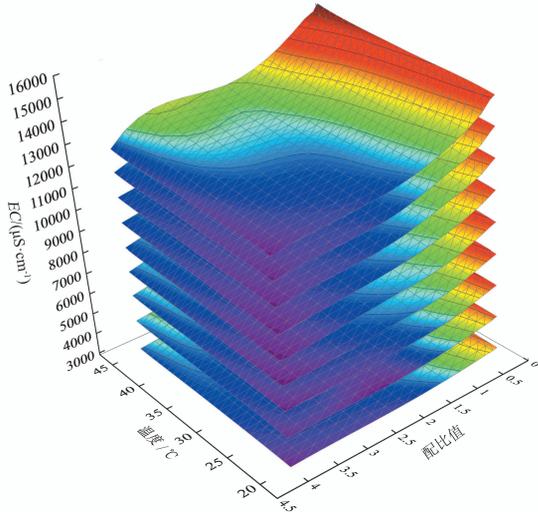


图 4 3 次样条插值后数据效果

Fig.4 Data effect diagram after cubic spline interpolation

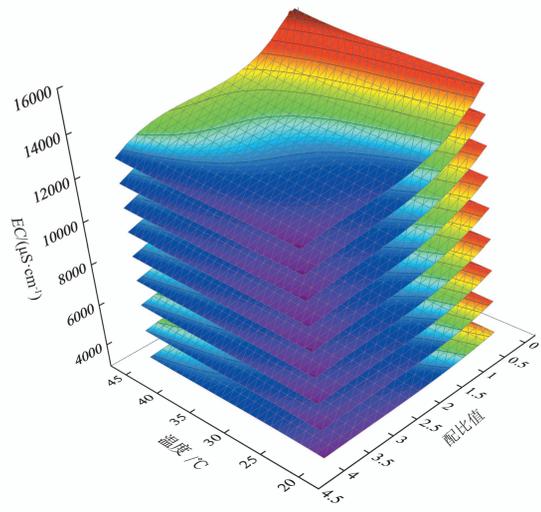


图 5 3 次 B 样条插值后数据效果

Fig.5 Data effect diagram after cubic B-spline interpolation

$$\begin{cases} y = ax_3^4 + bx_3^3 + cx_1^2 + dx_2^2 + ex_3^2 + fx_1 + gx_2 + hx_3 + i \cdots (i) \\ y = ax_3^4 + bx_3^3 + cx_1^2 + dx_2^2 + ex_3^2 + fx_1x_2 + gx_1x_2 + hx_2x_3 + ix_1 + jx_2 + kx_3 + l \cdots (ii) \\ y = ax_3^4 + bx_3^3 + cx_1^2 + dx_2^2 + ex_3^2 + fx_1x_2 + gx_1x_3 + hx_2x_3 + ix_1x_2x_3 + jx_1 + kx_2 + lx_3 + m \cdots (iii) \end{cases}, \quad (9)$$

式中： x_1 为 EC ； x_2 为温度； x_3 为配比值； y 为质量浓度。

从表 3 可知：式 (9-ii) 能很好地拟合混合溶液质量浓度 ρ_f -温度 T -配比值 rv - EC 之间的函数关系，拟合优度 R^2 都大于 0.999。同时，通过 3 次样条插值与 3 次 B 样条插值增加了函数模型的拟合优度，3 次 B 样条插值要好于 3 次样条插值的效果。因此，在磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液质量浓度 ρ_f -温度 T -配比值 rv - EC 之间函数关系拟合中，选用 3 次 B 样条插值数据，并通过函数模型式 (9-ii) 进行模型拟合，最终得到式 (10)，函数模型的拟合优度为 0.999 2。

$$y = 3.41151 \times 10^{-6} x_3^4 + 2.22345 \times 10^{-5} x_3^3 + 8.29793 \times 10^{-12} x_1^2 - 2.46037 \times 10^{-7} x_2^2 - 3.07871 \times 10^{-4} x_3^2 - 2.49846 \times 10^{-9} x_1x_2 + 5.02896 \times 10^{-8} x_1x_3 - 7.26397 \times 10^{-7} x_2x_3 + 6.18621 \times 10^{-7} x_1 + 1.99555 \times 10^{-5} x_2 + 6.39082 \times 10^{-4} x_3 - 6.08766 \times 10^{-4} \quad (10)$$

rv - EC 之间的最优函数关系式可以组成混合溶液质量浓度 ρ_f -温度 T -配比值 rv - EC 之间的函数关系式 (见式 (9))，同样，基于最小二乘法，以拟合优度 (R^2) 为评价指标，筛选出最优的多元函数模型，筛选结果见表 3。

表 2 最优曲线拟合函数类型筛选结果表

数据	最优模型	R^2
$EC-\rho_f$	$y=ax^2+bx+c$	1
$T-EC$	$y=ax^2+bx+c$	>0.99
$rv-EC$	$y=ax^4+bx^3+cx^2+dx+e$	>0.999

表 3 多元函数模型筛选结果

数据类型	函数模型	拟合优度	备注
原始数据	(9-i)	/	拟合失败
	(9-ii)	0.998 88	
	(9-iii)	/	拟合失败
3 次样条插值数据	(9-i)	/	拟合失败
	(9-ii)	0.998 98	
	(9-iii)	/	拟合失败
3 次 B 样条插值数据	(9-i)	/	拟合失败
	(9-ii)	0.999 20	
	(9-iii)	/	拟合失败

式中: x_1 为 EC ; x_2 为温度 T ; x_3 为配比值 rv ; y 为质量浓度 ρ_f 。

3.4 试验模型验证

为了验证函数模型的精度,按照上文所述方法配制一系列不同质量浓度不同配比值的混合溶液并分别测其不同温度下混合溶液的电导率值。试验结果表明,通过3次B样条插值后构建的函数模型最大误差为6.35%,平均误差为2.47%,误差在实际应用的允许范围内,可满足实际使用。

4 讨论

根据电解质理论,溶液中离子定向运动是溶液导电的机理所在,因此,凡是影响溶液中离子运动速度以及离子数量的因素都会对溶液的导电能力产生影响^[25],同时,溶液的导电能力还与溶液中离子本身活动能力的大小有关^[26]。本试验也发现磷酸氢二铵、氯化钾混合肥液电导率受肥液质量浓度 ρ_f 、温度 T 及配比值 rv 的影响。混合溶液的电导率随着温度的升高而增大,这是因为温度升高,溶液中 HPO_4^{2-} 、 K^{2+} 数量会增加,离子本身的导电性会升高,溶液的黏度会降低,离子的淌度会增加,因此离子间静电作用产生的阻滞作用会降低^[25]。单种离子对溶液总电导率的贡献 K_i ^[27]为:

$$K_i = \frac{C_i |Z_i| U_i F}{1000}, \quad (11)$$

式中: C_i 为离子的物质的量浓度 (mol/L); Z_i 离子价位数; U_i 为离子的淌度,表示离子在一定的溶剂中,当电位梯度为 1 v/m 时的迁移速率 ($\text{m}^2/(\text{s}\cdot\text{v})$); F 为法拉第常数。从式(11)可知,温度升高,混合溶液中的离子对总电导率的贡献都会增加,另外,温度升高会导致离子定向运动的速度增加,因此,温度升高能够促进磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液的导电能力。本试验发现混合溶液的电导率随着配比值 rv 的增大而减小,这主要是因为混合溶液的电导率与溶液中离子的物质的量浓度有关。混合溶液的质量浓度 ρ_f 分别为 2、4、6、8、10 g/L 时,随着溶液的配比值 rv 增大,一方面溶液中总离子数量会减小(图3),同时混合溶液中大离子(HPO_4^{2-})所占比例也会增加。离子越大,溶液中离子的运动速度越慢^[26],因此溶液电导率随着配比值 rv 的增大而降低。

基于此,单纯依靠溶液的电导率无法准确判断肥液质量浓度,须与肥料的主要成分、环境温度结合综合考虑,建立判断算法。

5 结论

1) 磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液的电导率随着

质量浓度的升高而增大,随着配比值的增大而减小,且减小速率逐渐增大,温度对混合溶液导电能力有促进作用。

2) 混合液电导率影响因素的影响程度为质量浓度 ρ_f > 温度 T > 配比值 rv 。

3) 构建了以磷酸氢二铵、氯化钾混合溶液电导率 EC 、温度 T 、配比值 rv 为自变量,质量浓度 ρ_f 为因变量的混合肥液浓度预测函数模型。预测平均误差为 2.47%,在允许范围内。

参考文献:

- [1] 张承林, 邓兰生. 水肥一体化技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2012.
ZHANG Chenglin, DENG Lansheng. Water and fertilizer integration technology [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2012.
- [2] 张志洋, 李红, 陈超, 等. 溶解混施水肥一体化装置设计与试验[J]. 节水灌溉, 2018(4): 46-49.
ZHANG Zhiyang, LI Hong, CHEN Chao, et al. Design and experiment of Dissolved and mixed water fertilizer integrated device[J]. Water Saving Irrigation, 2018 (4): 46-49.
- [3] 李加念, 倪慧娜, 马燕, 等. 基于电导电极的肥液浓度在线检测仪设计与实现[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(12): 3465-3467, 3470.
LI Jianian, NI Huina, MA Yan, et al. Design and implement of an on-line detector for fertilizer solution concentration based on conductivity electrode[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(12): 3465-3467, 3470.
- [4] 戴建军, 樊小林, 梁有良, 等. 应用电导法测定肥料溶液浓度标准曲线的校验研究[J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(4): 15-17.
DAI Jianjun, FAN Xiaolin, LIANG Youliang, et al. Study on calibration of standard regression curve of fertilizer solution concentration by conductivity method[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2005, 20 (4): 15-17.
- [5] 马泽宇, 张建阔, 李加念, 等. 同心圆柱环型电容式肥液浓度传感器设计与试验 [J]. 传感器与微系统, 2018, 37(3): 91-94.
MA Zeyu, ZHANG Jiankuo, LI Jianian, et al. Design and experiment of concentric cylindrical capacitive sensor for liquid fertilizer concentration[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2018, 37 (3): 91-94.
- [6] 范丽, 尹文庆, 王川, 等. 作物营养液电导率传感器及其测量系统设计[J]. 传感器与微系统, 2016, 35(12): 92-95.
FAN Li, YIN Wenqing, WANG Chuan, et al. Design of crop nutrient solution conductivity sensor and its measurement system[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2016, 35(12): 92-95.
- [7] 邱雪峰, 薛美盛, 孙德敏, 等. 在线检测与估计营养成分[J]. 中国科学技术大学学报, 2000, 30(3): 351-355.
QIU Xuefeng, XUE Meisheng, SUN Demin, et al. The on-line

- Measurement and estimation of the nutritive medium ingredient[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2000, 30 (3): 351-355.
- [8] 李加念, 李云青, 杨启良, 等. 肥液氮素浓度在线检测装置研制[J]. 农业工程学报, 2015, 31(5): 139-145.
LI Jianian, LI Yunqing, YANG Qiliang, et al. Development of real-time detecting device for nitrogen concentration of liquid fertilizer[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(5): 139-145.
- [9] 秦琳琳, 孙德敏, 王永, 等. 无土栽培营养液循环控制系统[J]. 农业工程学报, 2003, 19(4): 264-266.
QIN Linlin, SUN Demin, WANG Yong, et al. Control system of circulating nutrient solution system in soilless culture[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2003, 19(4): 264-266.
- [10] 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 the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2003, 19(4): 230-233.
- [11] GIELING T H, CORVER F J M, JANSSEN H J J, et al. Hydriion-line, towards a closed system for water and nutrients: Feedback control of water and nutrients in the drain[J]. Acta Horticulturae, 2005(691): 259-266.
- [12] TAJVIDI A, AZADEH A, SABERI M, et al. An integrated simulated-based fuzzy regression algorithm and time series for energy consumption estimation with non-stationary data and case studies[C]//IEEE International Conference on Digital Ecosystems & Technologies. IEEE, 2009.
- [13] WANG Z H, ZHAN W. Dynamic engineering multi-criteria decision making model optimized by entropy weight for evaluating bid[J]. Systems Engineering Procedia, 2012, 5: 49-54.
- [14] 程小辉, 梁启亮, 何军权. 基于熵权法的 WSNs 性能指标权重决策方法[J]. 传感器与微系统, 2013, 32(10): 44-47.
CHENG Xiaohui, LIANG Qiliang, HE Junquan. Method for weight decision of WSNs performance index based on entropy weight method[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2013, 32(10): 44-47.
- [15] 高金花, 高晓珊, 廉冀宁, 等. 基于 AHP-熵权法的农业节水技术综合效益评价[J]. 农机化研究, 2019, 41(12): 58-63.
GAO Jinhua, GAO Xiaoshan, LIAN Jining, et al. Comprehensive benefit evaluation of agricultural water saving technology based on AHP-entropy weight method[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2019, 41(12): 58-63.
- [16] ASLAN N, SHAHRIVAR A A, ABDOLLAHI H. Multi-objective optimization of some process parameters of a lab-scale thickener using grey relational analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 90: 189-195.
- [17] LIN J, LIN C. The use of the orthogonal array with grey relational analysis to optimize the electrical discharge machining process with multiple performance characteristics[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2002, 42(2): 237-244.
- [18] FUNG C. Manufacturing process optimization for wear property of fiber-reinforced polybutylene terephthalate composites with grey relational analysis[J]. Wear, 2003, 254(3): 298-306.
- [19] CAYDAS U, HASCALIK A. Use of the grey relational analysis to determine optimum laser cutting parameters with multi-performance characteristics[J]. Optics and Laser Technology, 2008, 40(7): 987-994.
- [20] JOHN H M. Handbook of Biological Statistics[M]. Maryland: Sparky House Publishing Baltimore, 2008:173.
- [21] 习胜丰. 数据拟合程序的研究与应用[J]. 浙江工业大学学报, 2003, 31(5): 586-590.
XI Shengfeng. The research and application of program fitting data[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2003, 31(5): 586-590.
- [22] GE M S, WU P T, ZHU D L, et al. Application of different curve interpolation and fitting methods in water distribution calculation of mobile sprinkler machine[J]. Biosystems Engineering, 2018, 174: 316-328.
- [23] 吴黎杰, 蒋志迪, 吴振谦. 基于曲面拟合的超声波液体浓度高精度测量方法[J]. 传感技术学报, 2018, 31(8): 1 169-1 175.
WU Lijie, JIANG Zhidi, WU Zhenqian. High precision measurement method of ultrasonic liquid concentration based on surface fitting[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2018, 31(8): 1 169-1 175.
- [24] 王典. 基于二维激光扫描的林木联合采育机作业环境测量[D]. 北京: 北京林业大学, 2012.
WANG Dian. Measurement of working environment of combined forest harvester based on two-dimensional laser scanning [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2012.
- [25] 李国霞, 涂凌飞, 王辛龙, 等. 磷酸氢二钾和磷酸三钾混合溶液的电导率测定[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(1): 18-19, 22.
LI Guoxia, TU Lingfei, WANG Xinlong, et al. Determination on electric conductivity of dipotassium hydrogen phosphate and potassium phosphate mixed solution[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(1): 18-19, 22.
- [26] 张荣发, 廖爱娣, 张淑芳, 等. 环保型电解质对溶液电导率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 927-931.
ZHANG Rongfa, LIAO Aidi, ZHANG Shufang, et al. Influence of environmentally friendly electrolytes on solution conductivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 927-931.
- [27] RYDING M J, ANDERSSON P U, ZATULA A S, et al. Proton mobility in water clusters[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2012, 18(2): 215-222.

Electrical Conductivity Method for Measuring Concentrations of Diammonium Hydrogen Phosphate and Potassium Chloride in Their Mixed Solution

WU Menglong^{1,2,4}, NIU Wenquan^{1,2,3,4*}, WEN Shenglin^{1,2,4}, HE Zili^{1,2,4}, LI Xuekai^{1,2,4}

(1. Key Laboratory of Agricultural Soil and Water Engineering in Arid and Semiarid Areas, Ministry of Education, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3. Institute of Soil and Water Conservation, CAS&MWR, Yangling 712100, China; 4. Institute of Water-saving Agriculture in Arid Areas of China, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: **【Background】** Integrating fertilization and irrigation is a potential agricultural management technology and its success depends on accurately real-time monitoring the change in fertilizers concentration. The existing electric conductivity (*EC*) method is only able to detect concentration of single fertilizer, and developing simple and cheap device to accurately real-time monitor concentration of mixed fertilizers solution is hence needed. **【Objective】** The purpose of this paper is to study the feasibility and accuracy of an electric conductivity method to real-time monitor the concentrations of diammonium hydrogen phosphate and potassium chloride at in their mixed solution.

【Method】 We first measured the *EC* of the mixture of diammonium phosphate and potassium chloride at different concentrations ranging from 2 g/L to 10 g/L and different temperatures ranging from 20 °C to 45 °C, and then analyzed the change in *EC* with temperature, concentration and ratios of the two fertilizers using the grey correlation analysis (GRA). **【Result】** The *EC* of the mixed solution increased with its concentration and temperature and decreased as the ratio (*n*) of diammonium hydrogen phosphate to potassium chloride increased. It was also found that the factors affecting the *EC* of the mixed solution was ranked in the descending order of concentration > temperature > *n*. Based on goodness of the fitting, the evaluation index of the GRA was compared with the measured data after cubic spline interpolation and cubic B-spline interpolation, from which we obtained pairwise models for concentration-*EC*, temperature-*EC* and *n-EC* relationships, respectively. These enabled us to derive a model to predict the concentration of each fertilizer in their mixed solution based on *EC*, temperature, and the ratio *n*.

【Conclusion】 Testing against measured data showed that the model accuracy was 97.53%, meeting the requirement in practical application. The method can thus be used for real-time monitoring concentration of mixed fertilizers solution in integrated irrigation and fertilization.

Key words: mixed fertilizers; electrical conductivity; concentration measurement; grey correlation model

责任编辑: 赵宇龙