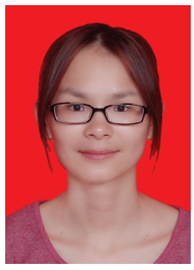
排灌机械工程学报
Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering
2020 年 6 月 June 2020 | 第 38 卷 第 6 期 Vol.38 No.6

肥液 pH 值和电导率测量仪的设计与试验

冯瑞珏[1]，王智东[2*]，李志锋[1]
（1. 华南理工大学广州学院电气工程学院，广东 广州 510800；2. 华南理工大学电力学院 智慧能源工程技术研究中心，广东 广州 510640）


冯瑞珏

摘要：为实现肥液 pH/*EC* 的快速在线检测，设计了一种 pH/*EC* 测量仪，主要由 MSP430F2132 单片机、pH/*EC* 传感器、电源稳压模块、人机交互界面、pH 信号调理电路、*EC* 信号调理电路等组成. 通过配制 9 种不同 pH 的溶液，在 10~40 ℃范围内，测试了温度对 pH 值的影响，并与经验方程的计算值作对比，结果表明在适合农作物生长的土壤环境（pH 值为 6.5~7.5）中，由温度引起的测量误差可忽略. 以 1.0~19.5 ms/cm 范围内的 195 种不同电导率值溶液为待测肥液，试验确定了采用 8 档电阻分档测量模式，其测量激励信号为幅值±3.5 V、频率 4 kHz 的方波信号，并进行了电导率的温度补偿. 对测量仪进行了标定与验证试验，结果表明：pH 值测量的最大绝对误差为 0.04，*EC* 值测量的绝对误差在±0.1 ms/cm 内，能在农业工程上满足要求.

关键词：肥液；肥液浓度；pH 值；电导率；测量仪
中图分类号：S224.21　**文献标志码**：A　**文章编号**：1674-8530(2020)06-0643-06
Doi：10.3969/j.issn.1674-8530.19.0246　**开放科学（资源服务）标识码（OSID）**：

冯瑞珏，王智东，李志锋. 肥液 pH 值和电导率测量仪的设计与试验[J]. 排灌机械工程学报，2020，38(6)：643-648.
FENG Ruijue，WANG Zhidong，LI Zhifeng. Design and experiment on fertile solution pH value and electrical conductivity measuring instrument[J]. Journal of drainage and irrigation machinery engineering(JDIME)，2020，38(6)：643-648.(in Chinese)

Design and experiment on fertile solution pH value and electrical conductivity measuring instrument

FENG Ruijue[1]，*WANG Zhidong*[2*]，*LI Zhifeng*[1]
(1. School of Electrical Engineering，Guangzhou College of South China University of Technology，Guangzhou，Guangdong 510800，China；2. Research Center of Smart Energy Technology，School of Electric Power，South China University of Technology，Guangzhou，Guangdong 510640，China)

Abstract：In order to realize rapid and on-site detection of fertile solution pH/*EC*，one instrument was designed，which was composed of MSP430F2132，pH/*EC* sensor，regulated power module，human-computer interface，pH/*EC* signal processing circuit，*EC* signal processing circuit，etc. Through preparing 9 different pH solutions between 10-40 ℃，one test for the effect of temperature on the pH value was made by comparing with the calculated value of empirical equation，and the result shows that in the soil environment (6.5-7.5 pH) which is suitable for crop growth，the measurement error by temperature can be neglected. 195 different kinds of fertile solution were tested，whose *EC* value ranged from 1.0 to 19.5 ms/cm，and the test used 8 grades of resistance grading measurement mode，whose measuring excitation signal was square wave signal with amplitude ±3.5 V and 4 kHz frequency，and temperature compensation of *EC* was made. The calibration and verification test of measuring in-

收稿日期：2019-09-18；**修回日期**：2019-11-25；**网络出版时间**：2020-05-27
网络出版地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1814.TH.20200526.1537.024.html
基金项目：广东省自然科学基金博士科研启动基金资助项目（2017A03030288）；华南理工大学广州学院杰出青年教师资助项目（JQ180001）
第一作者简介：冯瑞珏（1985—），女，广东罗定人，讲师（674853429@qq.com），主要从事电气信息技术研究.
通信作者简介：王智东（1980—），男，广东海丰人，高级实验师，博士（zdwang@scut.deu.cn），主要从事电气智能化研究.

strument show that the maximum absolute measured value errors of pH and *EC* are 0.04 and within ±0.1 ms/cm, which can meet the requirements of agricultural engineering.

Key words: fertile solution; fertile solution concentration; pH value; electrical conductivity; measuring instrument

在传统农业向精准农业转型的过程中,水肥一体化自动灌溉技术得到广泛关注并在实际农业工程中得到普及.其优势是根据农作物在不同的生长阶段所需的养分不同,精确调节肥液的浓度,促进农作物的生长,有效地利用水资源和化肥资源.水肥一体化灌溉已成为发达国家一种标准的农业现代化作业方式[1-2].

目前,为实现自动灌溉系统对肥液浓度的实时在线检测,常用电导率 *EC* 值和 pH 值的肥液浓度检测方法.国内外大多数自动化施肥灌溉系统均采用此检测模式.如新西兰研发的 Autogrow Systems 系统、美国的 Intellidose 系统等.李加念等[3]、袁洪波等[4]、戚艳艳[5]所设计的肥液或营养液在线自动混合灌溉系统中,通过实时检测灌溉肥液的 *EC* 值和 pH 值,实行按需施肥,达到高效、精确灌溉的目的.当前对水肥一体化灌溉系统的研究集中在灌溉系统的研制或各部件结构参数的优化,对肥液浓度和 pH 值的在线检测的相关技术还较少提及.

为提高水肥一体化灌溉中肥液浓度的测量精确度和实现肥液浓度的在线检测,文中设计一款肥液 pH 值和电导率测量仪,并通过试验验证其测量的准确性,测量仪可以独立使用,通过人机交互界面直观显示数值,也可通过串口将数据发送至自动化施肥系统中,可为水肥一体化灌溉系统反馈肥液浓度信息.

1 测量仪设计及原理

1.1 总体设计方案

测量仪主要由电源稳压模块、MSP430F2132 单片机、*EC* 信号调理电路、pH 信号调理电路、温度采集电路、人机交互界面和 2 个 *EC*/pH 传感器组成,如图 1 所示.采用 TI 公司的 MSP430F2132 单片机为微处理器,以 6 V 蓄电池作为电源,通过电源稳压模块将电压转换成合适的电压为各模块供电;人机交互界面用于读取 *EC* 值和 pH 值,同时配置按键用于进行 pH,*EC* 的标定.pH/*EC* 信号调理电路将从 pH/*EC* 传感器采集到的信号传送至单片机进行检测处理;温度传感器将所测肥液温度反馈至单片机,单片机按所设定的温度补偿公式对实时检测到的 *EC* 值进行温度补偿;串口传输模块可连接水肥一体化灌溉施肥系统,反馈肥液浓度信息.

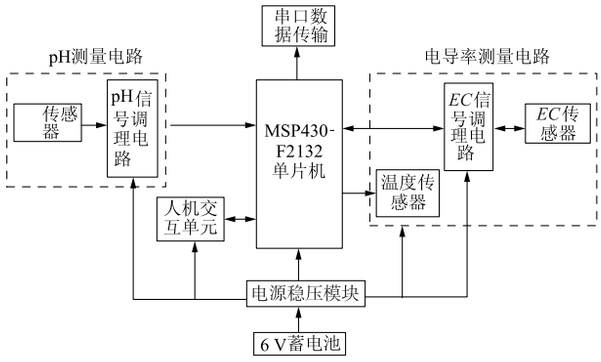


图 1 测量仪结构框图

Fig.1 Structural block diagram of measuring instrument

1.2 测量原理

1.2.1 pH 值的测量原理

测量仪采用电位分析法.电位分析法由电极和待测溶液构成原电池系统,将化学反应能量转换为电能.原电池系统产生的电压信号称为电动势 *E*,该电动势与 pH 值存在线性关系,即在同一温度下,pH 的数值变化 1,电动势值改变 59 mV,并符合式(1)所示的能斯特方程[6].

$$E = E_0 - 2.306\ 2\mathrm{pH}\frac{RT}{NF}, \tag{1}$$

式中:E_0 为标准电动势;E 为 pH 电极所产生的电动势;R 为气体常数;F 为法拉第常数;T 为绝对温度;N 为参加反应的得失电子数.

1.2.2 pH 电极的选择及其温度补偿试验

基于肥液可能出现过酸或过碱的情况,选用测量范围较宽的上海罗素科技在线 pH 玻璃电极(型号 8051).

根据式(1),温度 T 作为其中的变量,使得溶液 pH 值与 pH 电极输出电动势的对应关系受到一定的影响.为了获知是否需要根据环境温度对其进行相应的补偿,进行了温度对 pH 值的影响试验.试验中,分别以 3.13,6.86,9.18 的标准 pH 值缓冲液、盐酸 HCl 和水配制出不同 pH 值的溶液(以 25 ℃作为标准测量温度);pH 计(雷磁 pHS-3C 型)所测值作

为准确值;智能水浴锅(予华仪器有限责任公司生产,型号为 ZKYY)提供试验中所需要的温度;数字万用表(型号为 FLUKE 18B)测量 pH 电极所输出的电压信号.测试步骤:① 随机配制 9 种不同 pH 的溶液,在 10~40 ℃范围内,以 5 ℃为进阶,测量 pH 电极所对应的电压值,每组数据测量 10 次,取其平均值作为最终值,对比分析同一种溶液在不同温度下所对应电压值的差别.② 以步骤①中 25 ℃所得的E-pH 关系式作为经验方程,配制 1 份酸性溶液、1 份碱性溶液和 1 份中性溶液,计算出在不同温度下按经验方程所对应的 pH 值,对比分析误差关系.

图 2 给出了试验中 9 种溶液在不同温度 t 下电极输出的电压值 E 与 pH 值的对应关系.所示直线为在 25 ℃数值趋势线,所示方程为其经验方程.由图 2 可得,不同温度所测的电压值基本重合在直线上,但也有不同程度的偏离,在强酸性溶液(pH 值 0~3.00)中,温度越低,偏离直线值越大.而在碱性溶液中,温度越高,偏离直线越大.表 1 为步骤①中 25 ℃经验方程在 1 酸性 1 碱性 1 中性溶液中的计算结果.其中 t 为温度,pH_A 为标准值,pH_C 为计算值,E_A 为绝对误差.由表可得,pH 值为 4.00 的酸性溶液在 20 ℃以下时,误差最大为 0.36;而 pH 值为 7.00 的中性溶液在整个温度测量范围内较为稳定;pH 值为 9.18 的碱性溶液随温度的增大,误差呈变大趋势.表 1 所呈现结果与图 2 所表现的一致.

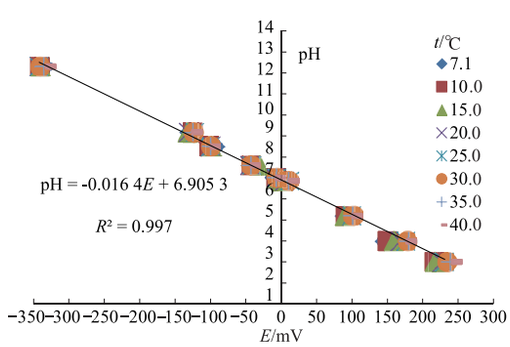


图 2　不同温度下 pH 值与电压的对应关系

Fig.2　Correspondence between pH value and voltage at different temperatures

由上述可得,温度对强酸与强碱的影响较大,而在弱酸、弱碱(pH 为 6.50~9.00)影响不明显.适合农作物生长的土壤环境一般为中性或弱酸性、弱碱性为宜,pH 值在 6.50~7.50[7],而温度对此范围内的影响所造成的误差均可接受.因此,测量仪在进行 pH 测量中忽略其温度补偿.

表 1　按经验方程得出的计算结果对比

Tab.1　Comparisons of calculation results based on empirical equation

T/℃	pH_A	pH_C	E_A
10	4.00	4.36	0.36
	7.00	7.01	−0.01
	9.18	8.89	0.29
15	4.00	4.34	−0.34
	7.00	7.00	0.00
	9.18	9.01	0.17
20	4.00	4.21	−0.21
	7.00	7.00	0.00
	9.18	9.05	0.13
25	4.00	4.08	−0.08
	7.00	7.01	−0.01
	9.18	8.89	0.29
30	4.00	4.04	−0.04
	7.00	6.99	0.01
	9.18	8.86	0.32
35	4.00	4.02	−0.02
	7.00	7.01	−0.01
	9.18	8.90	0.28
40	4.00	4.06	−0.06
	7.00	7.02	−0.02
	9.18	8.91	0.27

1.2.3　电导率的测量原理

肥液为一种电解质溶液,电解质溶液的导电能力可以用电导 G、电导率 Γ 表示.电导 G_X 是溶液电阻 R_X 的倒数,电导率 Γ 是电阻率 ρ 的倒数.R_X 满足电阻定律,即式(2),因此可推导出电导率 Γ(ms/cm)计算公式(3).

$$R_X = \rho \frac{L}{A}, \tag{2}$$

$$\Gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A} \cdot \frac{1}{R_X} = K \cdot G_X, \tag{3}$$

式中:L 为电导电极两极板间距离,cm ;A 为电极极板的面积,cm^2,$K=L/A$ 为电极常数,电极结构确定,电极常数不变.因此可通过测量溶液的电阻/电导来确定电导率.测量仪采用电极电导率测量法,即配比溶液法电阻分压原理来测量电导率.

1.2.4　激励源频率选择与电阻分档试验

电极电导率测量法的原理图如图 3 所示.其中激励源 E 的恰当选择是测量仪精确测量的基础.为了有效避免或减少电极极化对溶液电阻测量的影响,主要采用交流激励源.而激励源的类型、频率的高低、幅度的大小,会在一定程度上影响溶液电阻测量的准确性[8-9].由式(3)可知,溶液的电导率越高,其等效电阻越小.为了更好地抑制极化效应、电容效应和利于硬件电路的设计,在文献[3]提出的

激励源幅值为±3.5 V 方波的基础上对电导率 1.0~19.5 ms/cm 范围内的溶液进行试验分析,以得出频率与溶液电阻的关系.

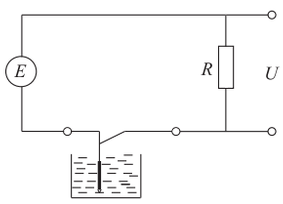


图 3 电导率测量原理
Fig.3 Principle of conductivity measurement

以 SPF05 型信号发生器提供所需的方波信号,模拟测量激励源 E;Tektronix TDS3052B 示波器监测分压电阻 R 两端的电压 V、激励源 E 的各类参数,包括峰峰值、有效值和频率等;sension156 便携式多参数测量仪为测量电导率标准值仪器.试验方法:① 利用 NaCl 粉末与水配制出在 1.0~19.5 ms/cm 范围内共 195 种不同电导率值的水溶液,每种以 0.1 ms /cm 为步进.如 0,0.1,0.2 ms/cm,…;② 函数发生器提供±3.5 V、频率可调的方波信号,变换分压电阻 R 的阻值,使分压电阻与溶液电阻约各占激励源电压的 50%,记录电导率、激励源 E 的频率和分压电阻的有效值,并通过分压公式求得溶液电阻 R_X.试验结果如图 4 所示.

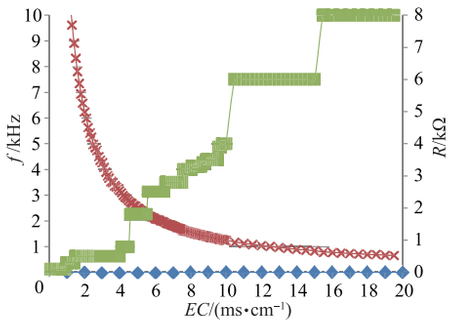


图 4 激励源频率与溶液电阻关系图
Fig.4 Relationship between frequency of excitation source and solution resistance

由图 4 可得,电导率 EC 越大,等效的电阻 R 越小,测量所需的频率 f 则越大.从理论上而言,变频变阻是准确测量电导率的条件.但在试验中发现,频率较低时(低于 1 kHz)电导电极的响应时间较慢,最长需要 3 s.经过试验反复验证,综合考虑各项因素,统一采用高频变阻的方式进行测量.频率选用 4 kHz,并在使用时通过标定的方式减小定频测量所造成的误差.根据试验数据,变阻的挡位采用 8 个等级,即分压电阻 R_X 有 8 个不同的阻值,如表 2 所示.

表 2 电导率分档范围与所对应的分压电阻
Tab.2 Range of conductivity grade and corresponding piezoresistor

EC/(ms·cm^{-1})	R_X/ kΩ	EC(ms·cm^{-1})	R_X/ kΩ
[0,2)	10.0	[5,8)	1.5
[2,3)	4.7	[8,10)	1.0
[3,4)	2.5	[10,16)	0.8
[4,5)	2.0	[16,20]	0.5

2 主要硬件电路设计

2.1 pH 信号调理电路

pH 电极产生的电压信号经由电压跟随器、反向加法器和反向器 3 个部分组成的 pH 信号调理电路(如图 5 所示)送至单片机内部集成的 ADC 转换器进行检测处理.信号调理电路的前置级为由运算放大器 AD8667 构成的电压跟随器,起缓冲隔离作用.信号调理电路的后级电路为由 AD8667 构成的反向加法器和反向器电路.

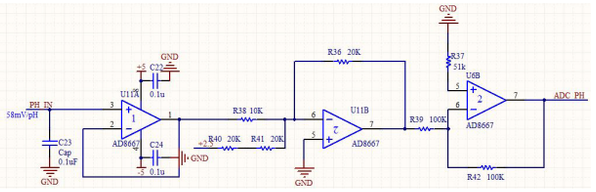


图 5 pH 信号调理电路
Fig.5 pH signal conditioning circuit

2.2 EC 信号调理电路

EC 信号调理电路主要有电导电极激励源发生电路(参考文献[3])、分压电阻分档电路(如图 6 所示).

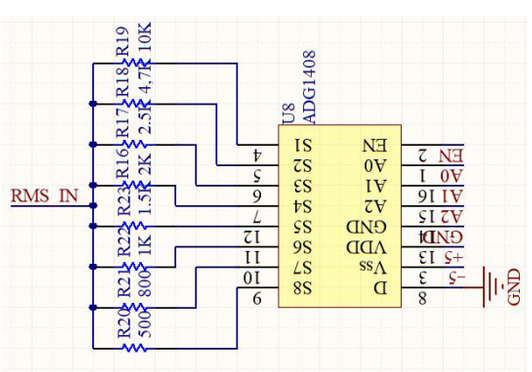


图 6 分压电阻分档电路
Fig.6 Piezoresistor grading circuit

根据表 2 的结果,构建了图 6 的分压电阻分档电路,主要由多路复用器 ADG1408 与不同阻值的分压电阻构成.当待测溶液的电导率发生变化而超出当前档位对应的范围时,则通过单片机控制

ADG1408 来切换相应的电阻与电极串联,从而达到分压电阻分档的目的.

3　软件设计

当测量肥液的 pH 与电导率时,仪器外接 pH 电极与电导率电极,接通电源,按下“复位”键,系统开始自检和初始化,然后进入按键标定程序.首次使用时需先对测量仪进行标定.当完成对电导率和 pH 的标定后,系统进入测量状态,单片机启动标定时暂存的数据,并读取 A/D 转换器返回数值,通过计算处理,显示在液晶屏上,待数值稳定 0.5 s 后,重启测量程序对溶液进行实时测量,并可选择通过串口发送数据到施肥系统中.其程序设计如图 7 所示.

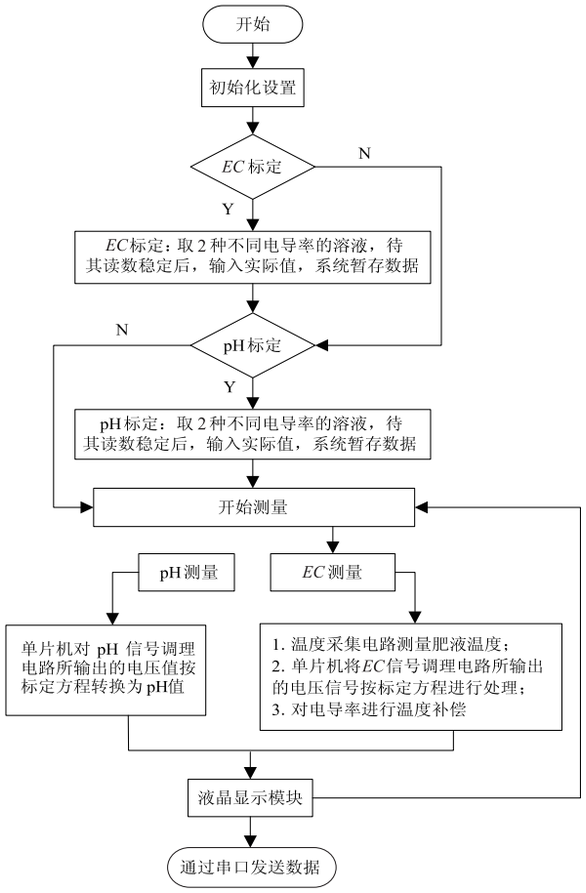


图 7　程序流程图

Fig.7　Program flow chart

4　标定与验证试验

4.1　pH 值的标定与验证试验

采用两点校正法来标定测量仪 pH 值.校正测量时,选用 2 种标准 pH 缓冲液,其 pH 值在 25 ℃时分别为 6.86 和 9.18.测量仪测得的电压值和标定的 pH 值分别为 $E_{6.86}=1.29$ V,pH = 6.91;$E_{9.18}=1.04$ V,pH = 9.19.代入能斯特方程(1)得电压和 pH 值的关系为

$$\mathrm{pH}=-8.942E+18.44. \tag{4}$$

为了验证标定方程的准确性,选取芭田中芬大量元素水溶复合肥溶解于水后的肥液作为母液,酸性调节液为 HCl 溶液,配制不同浓度的 14 种样品测量肥液的 pH 值.其测试结果如表 3 所示.$\mathrm{pH_A}$ 为标准值,$\mathrm{pH_C}$ 为测量值,E_A 为绝对值误差.由表 3 可得,较大的误差值出现在强酸性溶液(pH 值为 2 以下),在 pH 值为 2 以上时,最大绝对误差为 0.04,满足肥液测量的需求.

表 3　肥液 pH 测量值

Tab.3　Fertilizer pH measurement

$\mathrm{pH_A}$	$\mathrm{pH_C}$	E_A	$\mathrm{pH_A}$	$\mathrm{pH_C}$	E_A
1.77	1.41	0.36	3.94	3.92	0.02
1.78	1.46	0.32	4.70	4.74	0.04
1.84	1.63	0.21	5.17	5.21	−0.04
2.39	2.36	0.03	6.91	6.90	0.01
2.98	2.96	0.02	7.74	7.73	0.01
3.47	3.49	−0.02	8.53	8.60	−0.07
3.91	3.94	−0.03	8.92	8.95	−0.03

4.2　电导率的标定与验证试验

电导电极的电极常数在出厂时校准为 $K=10$.由于测量溶液的浓度和温度不同,在使用一段时间后,电极常数 K 会出现变化,应重新对电极常数 K 进行测量与标定.为解决因电极常数 K 的变化引起的误差问题,目前一般采用两点标定法.经多次试验发现,进行两点标定时所选的 2 种溶液的电导率不同,其测量误差也有所不同.图 8 为电导率测量仪分别在电导率为 1.26 ms/cm 和 5.13 ms/cm,1.52 ms/cm 和 6.45 ms/cm,1.67 ms/cm 和 8.02 ms/cm 的 3 组 NaCl 溶液中进行两点标定后的测量误差,图中横坐标 K_A 为溶液电导率标准值,纵坐标 K_B 为测量误差.其中,对于每一组经过两点标定后的电导率测量仪,分别在 0~10 ms/cm 范围内随机配置 27 个不同电导率的芭田中芬大量元素水溶复合肥溶解于水进行测试.

由图 8 可知,总体上(除个别数据点外),进行两点标定时所选的 2 种溶液的电导率相差越大,电导率测量仪的误差就越小;3 组标定情况下的测量误差在电导率大于 5.0 ms/cm 时均随着溶液电导率的增大而增大;当溶液电导率小于 5.0 ms/cm 时,采用电导率为 1.26 ms/cm 和 5.13 ms/cm 的 2 种溶液

进行标定后的测量误差在0~-0.2 ms/cm范围内，其他2组溶液标定后的测量误差小于±0.1 ms/cm.由于一般农作物所需的肥料浓度对应的电导率范围为0.5~4.5 ms/cm，因此电导率测量仪在进行肥液的检测误差小于±0.1 ms/cm，满足农作物肥液所允许的误差±0.15 ms/cm的需求.

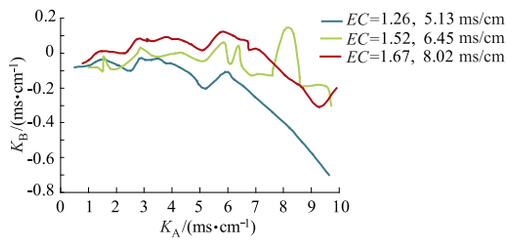


图8 不同电导率溶液标定时电导率测量仪的测量误差

Fig.8 Measurement error of conductivity measuring instrument in calibration of solutions with different conductivity

5 结 论

1）设计了一种pH/*EC*测量仪，能实现肥液pH值和浓度的在线快速测量.

2）在适合农作物生长的土壤环境（pH值为6.50~7.50）中，由温度引起的pH值测量误差可忽略不计；*EC*值采用8档电阻分档测量模式，其测量激励信号为幅值±3.5 V、频率4 kHz的方波信号，且需进行温度补偿.

3）对测量仪的标定与验证试验结果表明：在非强酸溶液即pH值为2.00以上时pH测量的最大绝对误差为0.04，在一般农作物所需肥料浓度范围（对应电导率为0.5~4.5 ms/cm）内，*EC*值检测误差小于±0.1 ms/cm，能在农业工程上满足检测肥液pH/*EC*值的要求.

参考文献（References）

[1] 李加念，倪慧娜，马燕，等.基于电导电极的肥液浓在线检测仪设计与实现[J].安徽农业科学，2014，42(12)：3465-3467.
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]. Journal of Anhui agricultural sciences，2014，42(12)：3465-3467.(in Chinese)

[2] MARGARET A C，JACKIE B L，PETER M，et al. Effects of nutrient solution electrical conductivity on the compositional and sensory characteristics of greenhouse tomato fruit[J]. Postharvest biology and technology，2012，74：132-140.

[3] 李加念，洪添胜，冯瑞珏，等. 基于模糊控制的肥液自动混合装置设计与试验[J].农业工程学报，2013，29(16)：22-30.
LI Jianian，HONG Tiansheng，FENG Ruijue，et al. Design and experiment of automatic of automatic mixing apparatus for liquid fertilizer based on fuzzy control[J]. Transactions of the CSAE，2013，29(16)：22-30.(in Chinese)

[4] 袁洪波，李莉，王俊衡，等.温室水肥一体化营养液调控装备设计与试验[J].农业工程学报，2016，32(8)：27-32.
YUAN Hongbo，LI Li，WANG Junheng，et al. Design and test of regulation and control equipment for nutrient solution of water and fertilizer integration in greenhouse[J]. Transactions of the CSAE，2016，32(8)：27-32.(in Chinese)

[5] 戚艳艳.基于Labview的水肥耦合灌溉控制系统的研究[D].武汉：华中农业大学，2011.

[6] 陈鸣慰，周杏鹏，刘秀宁.基于ATmega16的pH参数在线测控仪设计[J].东南大学学报(自然科学版)，2005，35(S2)：75-78.
CHEN Mingwei，ZHOU Xingpeng，LIU Xiuning. Design of ATmega16 based on-line measurement and control instrument for pH value[J]. Journal of Southeast University(natural science edition)，2005，35(S2)：75-78.(in Chinese)

[7] 马中昇，谭军利，马小福，等. 不同种植年限对压砂地土壤盐分及西瓜产量的影响[J]. 排灌机械工程学报，2018，36(11)：1200-1204.
MA Zhongsheng，TAN Junli，MA Xiaofu，et al. Effects of planting years on soil salinity and watermelon yield in gravel-sand mulched field[J]. Journal of drainage and irrigation machinery engineering，2018，36(11)：1200-1204.(in Chinese)

[8] SUDDUTH K A，KITCHEN N R，BOLLERO G A. Comparison of electromagnetic induction and direct sensing of electrical conductivity[J]. Agronomy journal，2003，95(3)：472-482.

[9] 范丽. 营养液电导率传感器及测量系统的设计[D]. 南京：南京农业大学，2016.

（责任编辑 徐云峰）