

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202312048



质量法测定植物营养液中电导率可行性

张华宇, 周帆, 廖晓斌, 刘新月, 朱家铭, 张嘉禾

(华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 通过与测定电导率的传统电极法对比,探讨运用质量法测定植物营养液电导率的可行性。结果表明:采用质量法测定植物营养液中的电导率,测定值与采用高精度电导率/总溶解性固体水质测试笔测定结果极为接近,分别为 $19.85, 19.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$;溶液中的颗粒物仅贡献 2.4% 的电导率,悬浮物和胶体对电导率贡献更低(0.5%),络合态的有机物对电导率贡献也有限;解络后,植物营养液的电导率由 $19.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 急剧增至 $66.68 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词: 电导率; 质量法; 电极法; 总溶解性固体

中图分类号: X 824

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2022)02-0271-05

Feasibility of Mass Method to Measure Electrical Conductivity Rate of Plant Nutrient Solution

ZHANG Huayu, ZHOU Fan, LIAO Xiaobin,
LIU Xinyue, ZHU Jiaming, ZHANG Jiahe

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: By comparison with the traditional electrode method for measuring the electrical conductivity rate, the feasibility of mass method for measuring the electrical conductivity rate of the plant nutrient solution is discussed. The results show that the electrical conductivity rate in the plant nutrient solution measured by mass method is very close to the results measured by high precision electrical conductivity rate/total dissolved solid water quality test pen, $19.85, 19.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectively. The particles in the solution contribute only 2.4% the electrical conductivity rate, and suspended solids and colloids contribute less to it (0.5%). The contribution of complexed organic matter to the electrical conductivity rate is also limited. After decomplexation, the electrical conductivity rate of plant nutrient solution increases sharply from $19.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $66.68 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords: electrical conductivity rate; mass method; electrode method; total dissolved solid

液体电导率的测量在地球物理、水处理、食品加工及海洋工程等领域具有重要意义^[1-5]。电导率表示溶液传导电流的能力,它经常用来表示水的纯度。当水中含无机酸、碱、盐或有机带电胶体时,电导率就增加^[6]。水溶液的电导率取决于带电荷物质的性质和质量浓度、溶液的温度和粘度等^[7]。

液体中电导率一般采用电极法来进行测量,而传统的电导率仪采用四电极电导率测量探头^[8],其与液体接触的电极会因腐蚀和污染而变质,从而影响测量的准确性^[9]。因此,目前对电导率测量方法的研究

收稿日期: 2023-12-30

通信作者: 廖晓斌(1984-),女,教授,博士,博士生导师,主要从事水环境和水安全的研究。E-mail: liaoxb@hqu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878301); 青年科技创新资助项目(23YYST06QCB29)

究主要集中在如何解决电极因多次接触液体而遭到腐蚀的问题,有研究提出一种采用非接触式电极取代接触式电极,也称为电磁感应式电导率传感器^[10-11]。非接触式电极不存在电极腐蚀或污染的问题,也不存在极化效应^[12]。然而,此类电极存在测量误差较大的问题^[13]。此外,电容耦合式非接触电导的测量方法也经常被用于液体的电导率测量中^[14]。然而,此类方法无法应用于需要将电导探针浸没在液体中的场合^[15]。因此,对于测量电导率方法的探索仍没有解决可以防止电极污染的同时,又能适用于各种场合的电导率测量。基于此,本文对质量法测定植物营养液中电导率可行性进行研究。

1 研究方法

1.1 实验仪器与试剂

高精度电导率(EC)/总溶解性固体(TDS)水质测试笔(天津市诺华清源科技有限公司);DHG-9030A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海市圣欣科学仪器有限公司);SXL1008 型程控箱式马弗炉(上海市精宏实验设备有限公司);微孔滤膜(孔径为 0.45,0.22 μm)及配套滤器;AR224C 型电子分析天平(美国奥豪斯仪器有限公司);200 mL 瓷坩埚;250 mL 量筒;1 L 烧杯;1 mL 移液枪;AdvantageA10 型超纯水机(美国密理博有限公司);植物营养液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓硫酸,超纯水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$))。

1.2 实验步骤

通过高精度 EC/TDS 水质测试笔测定样品的电导率和总溶解性固体,确定电极法测量样品的数据。将 5 个坩埚在 $(105\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘 30 min,冷却 30 min 后称质量,直至恒质量(两次称质量相差不超过 0.5 mg),从而确定坩埚的质量。移取 5 次振荡均匀的水样 200 mL,置于 5 个不同的坩埚内,称其质量,随后移入 $(105\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,每次烘 6 h,冷却 30 min 后称质量,直至恒质量,从而确定可溶性固体的质量分数。将烘干至恒质量的坩埚和样品继续移入马弗炉中,分别在 500,900 $^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧,每次煅烧结束后称质量,再次进行下一个温度的煅烧,从而分别确定有机物和溶液中离子的质量分数。将 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉煅烧过的坩埚分别用 200 mL 超纯水润洗后,用高精度 EC/TDS 水质测试笔测定其电导率和总溶解性固体,从而确定样品中电导率的起主要贡献的物质类别。移取振荡均匀的水样 1 L,置于 1 L 烧杯内,测量其电导率和总溶解性固体,随后将 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓硫酸用 1 mL 移液枪逐滴加入到溶液中,直到溶液 $\text{pH}<2$,再次测量其电导率和总溶解性固体,从而确定样品中络合态离子的质量分数。总共进行了 3 次平行实验。

2 实验结果与分析

2.1 电极法测量植物营养液中的电导率

溶液中电导率的大小可以间接反应溶液中离子的质量浓度^[16]。宋晨等^[17]用两电极法测试 PVS2 聚合物凝胶电解质的电导率,从而证实了 PVS2 凝胶有更多的带正负电荷的基团。因此,用高精度 EC/TDS 水质测试笔测得营养液的电导率,从而找出营养液中各种物质对电导率(σ_{E})贡献。营养液电导率,如图 1 所示。

由图 1 可知:原液电导率为 $19.30\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,稀释 1 倍后的营养液电导率为 $10.40\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,稀释 5 倍后的营养液电导率为 $5.03\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,表明稀释后营养液的电导率并非完全成倍数降低。这是由于营养液中的部分络合物水解成可导电离子,从而使营养液的电导率升高,该结论与先前的研究一致。

在以锂离子传输的局部高浓度电解质中,当溶液电解质进行稀释之后,离子的电导率反而会略有增加,可能是因为电解质粘度的降低,离子扩散率随着非配位氢氟醚(HFE)质量分数的增加而增加^[18]。

聚醚砜膜可根据孔径的大小过滤不同类型的固体物质^[19],0.45 μm 的膜能过滤掉细小颗粒物,但

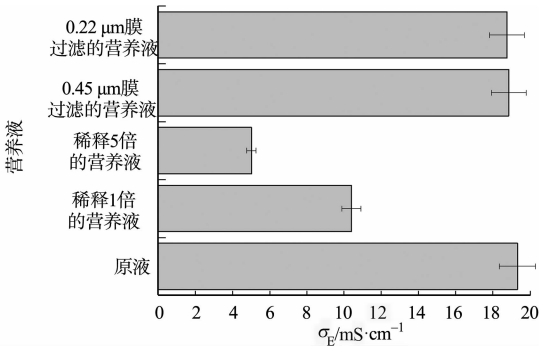


图 1 营养液电导率

Fig. 1 Electrical conductivity rate of nutrient solution

不能去除营养液中的悬浮物、胶体等^[20]; 0.22 μm 的膜能过滤掉营养液中的悬浮物、胶体等^[21]。由图 1 还可知: 营养液通过 0.45 μm 的膜进行过滤, 电导率为 18.86 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 仅降低 0.47 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 颗粒物对溶液电导率的贡献率为 2.4%, 说明在营养液中决定电导率的物质并不是颗粒物, 而在土壤中, 颗粒物对电导率贡献最大^[22]; 营养液继续通过 0.22 μm 聚醚砜膜进行过滤, 两次电导率差值 (0.10 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 就是悬浮物和胶体对电导率的贡献, 因此, 悬浮物和胶体对植物营养液的电导率贡献也不大, 仅为 0.5%。

2.2 质量法测离子质量浓度

电导率表示溶液传导电流的能力^[23], 而传导电流的能力又是由溶液中离子质量浓度决定^[23-24]。据此, 从准确测量溶液中离子质量浓度的角度, 提出运用质量法测定营养液的质量浓度 (ρ), 如图 2 所示。

由图 2 可知: 1 L 营养液的固体质量为 1 018.9 g, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干后, 质量为 50.3 g, 说明固体质量浓度为 50.3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 500~700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, 剩余营养液的固体质量浓度为 14.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于此温度可去除大多数有机物^[25-26], 说明有机物质量浓度为 36.2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 继续升高煅烧温度至 900 $^{\circ}\text{C}$, 固体的质量浓度变化甚微; 经过 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, 不可挥发的总溶解性固体的质量浓度为 13.3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[27]; 105 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的营养液的质量之差为可挥发性有机物, 因此, 可挥发性有机物质量浓度为 37 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 这表明该营养液含有丰富的有机物。

总溶解性固体代表水中不可挥发的总溶解性固体, 可在一定程度反映水质^[28]。通常总溶解性固体质量越低, 表明水中的重金属离子等可溶性盐类越少, 离子质量浓度越少, 水质越纯^[29]。电导率和盐质量浓度之间存在一定的比例关系, 电导率和不同水的关系, 如表 1 所示^[30]。表 1 中: K 为比例常数。

$\rho_{\text{TDS}} = K \times \sigma_{\text{E}}$, 当原液的电导率为 19.3 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 则根据表 1, 系数 $K = 0.67$, 根据有机物质量浓度计算出营养液的电导率为 19.85 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 该值与用高精度 EC/TDS 水质测试笔测得的 19.30 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 接近, 表明两种方法殊途同归。用 1 L 超纯水润洗 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉煅烧过的坩埚, 测定电导率和总溶解性固体质量浓度。营养液煅烧前、后的参数的比较, 如图 3 所示。

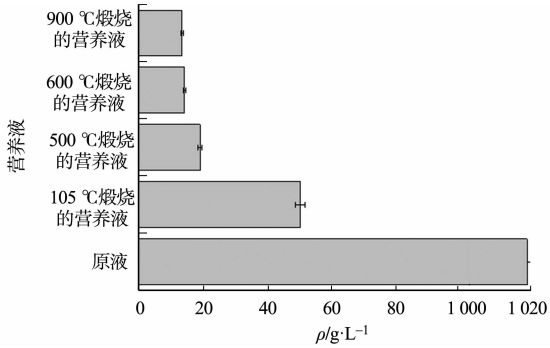
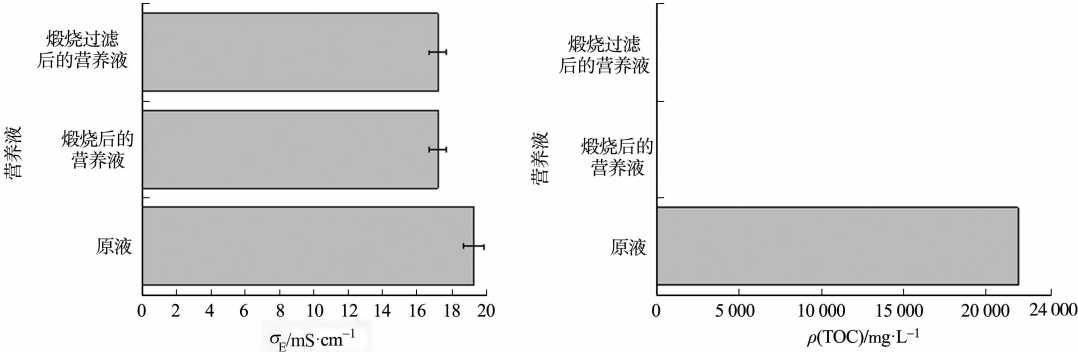


图 2 质量法测定营养液的质量浓度

Fig. 2 Mass concentration of nutrient solution measured by mass method

表 1 电导率和不同水的关系
Tab. 1 Relationship between electrical conductivity rate and water

水	$\sigma_{\text{E}}/\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	K
日常用水	0~0.3	0.50
苦咸水	0.3~4.0	0.55
	4.0~20.0	0.67
海水	40.0~60.0	0.70



(a) 电导率 (b) 总溶解性固体质量浓度
图 3 营养液煅烧前、后的参数比较

Fig. 3 Comparison of nutrient solution before and after calcination parameters

由图 3(a)可知: 煅烧前、后的营养液电导率仅从 19.3 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 降低至 17.2 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这表明营养液的电导率主要由不可挥发的溶解性固体贡献, 而可挥发的有机物对电导率得贡献有限, 这与上述电极法测定的结果相同。由图 3(b)可知: 营养液营养丰富, 总溶解性固体质量浓度高达 22 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

而经过煅烧后,几乎没有残留。

2.3 营养液解络前后电导率

营养液含有大量的有机物(图 2),这些有机物大多数以络合态的形式存在,可络合其中大部分的无机离子,使游离的离子质量浓度大大减少。为证实这一猜想,将营养液用浓硫酸酸化($\text{pH}<2$),使络合态的有机物全部解络合,释放出无机离子^[31],再测定其电导率,营养液解络前、后的电导率,如图 4 所示。

由图 4 可知:解络前的营养液的电导率为 $20.10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,酸解络后的营养液的电导率急剧增加,高达 $66.68\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这表明营养液中,被络合的离子是游离态离子的 3 倍多,这与之前的研究结果相似,植物营养液中含有充足的铁络合物^[32]。因此,营养液可为植物提供充足的营养,且具有巨大的缓冲能力,可适应不同的土壤环境。同时,也再次验证了质量法对营养液中电导率测量是可行的。

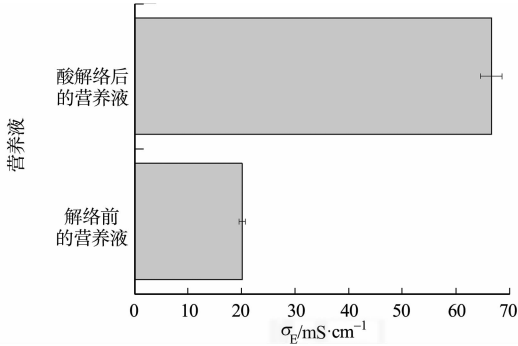


图 4 营养液解络前、后电导率

Fig. 4 Electrical conductivity rate before and after nutrient solution decomplexation

3 结束语

运用质量法测量植物营养液中的电导率是可行的,该法测得的电导率($19.85\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)与电极法($19.30\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)相近;溶液中的电导率是由溶解性的游离无机离子贡献的,颗粒物、悬浮物、胶体、有机物对电导率贡献有限。在实验室无仪器时,可采用质量法测试溶液中的电导率。质量法解决了电极法测量下由于电极与液体接触而造成的腐蚀和污染问题,可测试腐蚀性的液体,应用更为广泛。此外,与传统的电极法相比,采用质量法测定液体中电导率法具有误差更小的优点。

参考文献:

[1] MANTHILAKE G,BOLFAN-CASANOVA N,NOVELLA D,*et al.* Dehydration of chlorite explains anomalously high electrical conductivity in the mantle wedges[J]. *Science Advances*,2016,2(5):e1501631. DOI:10.1126/sciadv.1501631.

[2] NAU-HIX C,HOLSEN T M,THAGARD S M. Influence of solution electrical conductivity and ionic composition on the performance of a gas-liquid pulsed spark discharge reactor for water treatment[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021,130(12):1-13. DOI:10.1063/5.0054327.

[3] SRIVASTAV S,ROY S. Changes in electrical conductivity of liquid foods during ohmic heating[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*,2014,7(5):133-138. DOI:10.3965/j.ijabe.20140705.015.

[4] MOONEYD E. Does the ‘Marine Signature’ of driftwood persist in the archaeological record? An experimental case study from Iceland[J]. *Environmental Archaeology*,2018,23(3):217-227. DOI:10.1080/14614103.2017.1377404.

[5] DA SILVA A J C,DOS SANTOS E V,DE OLIVEIRA M C C,*et al.* Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ and BDD in flow reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*,2013,233:47-55. DOI:10.1016/j.cej.2013.08.023.

[6] 代天豪,王中美,陈尧,等. 贵阳花溪养牛村暗河枯水期岩溶水动态特征分析[J]. *中国岩溶*,2019,38(4):546-551.

[7] 刘应学. 人工湿地处理生活污水研究[J]. *环保科技*,2015,21(6):52-57.

[8] MA Hongsen,LANG J H,SLOCUM A H. Calibration-free measurement of liquid permittivity and conductivity using electrochemical impedance test cell with servomechanically adjustable cell constant[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2009,9(5):515-524. DOI:10.1109/JSEN.2009.2015401.

[9] 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. DOI:10.13873/J.1000-9787(2016)12-0092-04.

[10] 武玉华. XCTD 温度和电导率传感器技术研究[D]. 天津:国家海洋技术中心,2007.

[11] HUANG Xi,PASCAL R W,CHAMBERLAIN K,*et al.* A miniature, high precision conductivity and temperature sensor system for ocean monitoring[J]. *IEEE Sensors Journal*,2011,11(12):3246-3252. DOI:10.1109/JSEN.2011.2149516.

- [12] STRIGGOW K,DANKERT R. The exact theory of inductive conductivity sensors for oceanographic application [J]. IEEE Journal of Oceanic Engineering,1985,10(2):175-179. DOI:10.1109/JOE.1985.1145085.
- [13] SCHIEFELBEIN S L,FRIED N A,RHOADS K G,*et al.* A high-accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of liquids[J]. Review of Scientific Instruments,1998,69(9):3308-3313. DOI:10.1063/1.1149095.
- [14] JIA Jiabin,WANG Huarui,MILLINGTON D. Electrical resistance tomography sensor for highly conductive oil-water two-phase flow measurement[J]. IEEE Sensors Journal,2017,17(24):8224-8233. DOI:10.1109/JSEN.2017.2705063.
- [15] KANTAMANI T,GEORGE B. Assay of inductive-capacitive probe for the measurement of the conductivity of liquids[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2020,68(9):8911-8918. DOI:10.1109/TIE.2020.3013754.
- [16] 余新红,赵丽霞. 学科核心素养引领下信息技术与实验教学的融合创新:以数字化实验测定饮用水的电导率为例[J]. 中国现代教育装备,2023(16):29-30,46. DOI:10.13492/j.cnki.cmee.2023.16.015.
- [17] 宋晨,张思瑶,刘文娜,等. 双网络凝胶的制备及在锌空气电池中的性能[J]. 印染,2023,49(12):67-71.
- [18] WATANABE Y,UGATA Y,UENO K,*et al.* Does lithium transport occur rapidly in localized high-concentration electrolytes? [J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2023,25(4):3092-3099. DOI:10.1039/d2cp05319e.
- [19] HUBE S,ESKAFI M,HRAFINKELSDÓTTIR K F,*et al.* Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review[J]. Science of the Total Environment,2020,710:136375. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.136375.
- [20] 常静,刘敏,李先华,等. 城市路面径流重金属固液分配系数及其影响因素[J]. 水科学进展,2009,20(5):714-720.
- [21] SHAND C A,SMITH S,EDWARDS A C,*et al.* Distribution of phosphorus in particulate, colloidal and molecular-sized fractions of soil solution[J]. Water Research,2000,34(4):1278-1284. DOI:10.1016/S0043-1354(99)00240-7.
- [22] CHOO H,SONG J,LEE W,*et al.* Effects of clay fraction and pore water conductivity on electrical conductivity of sand-kaolinite mixed soils[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2016,147:735-745. DOI:10.1016/j.petrol.2016.10.009.
- [23] 刘丽贞,黄琪,迟殿委,等. 基于随机森林回归模型和高频数据的鄱阳湖子湖电导率预测[J]. 水电能源科学,2023,41(10):50-53. DOI:10.20040/j.cnki.1000-7709.2023.20222548.
- [24] 高金墙. 无卤电缆材料 pH 值与电导率相关性研究[J]. 广东建材,2023,39(3):52-54.
- [25] 江梅,范秀清. 水中溶解性总固体测定方法探讨[J]. 市政技术,2012,30(1):121-123.
- [26] XU Jiang,ZHANG Hong,DING Junjie,*et al.* Calcined oil shale semi-coke for significantly improved performance alginate-based film by crosslinking with Ca^{2+} [J]. Journal of Polymers and the Environment,2022,30:2405-2418. DOI:10.1007/s10924-021-02353-6.
- [27] 宋远明,钱觉时,刘景相,等. SO_3 对固硫灰渣胶凝系统水化及性能的影响[J]. 建筑材料学报,2013,16(4):688-693.
- [28] NOORI A,MOHAJERI S H,DELNAVAZ M,*et al.* A spatiotemporal monitoring model of TSM and TDS in arid region lakes utilizing Sentinel-2 imagery[J]. Journal of Arid Environments,2023,216:105024. DOI:10.1016/j.jaridenv.2023.105024.
- [29] ASHRAF S,RIZVI N B,RASOOL A,*et al.* Evaluation of heavy metal ions in the groundwater samples from selected automobile workshop areas in northern Pakistan[J]. Groundwater for Sustainable Development,2020,11:100428. DOI:10.1016/j.gsd.2020.100428.
- [30] 戴海洋. 典型畜禽粪便堆肥过程中保氮和减排氨气研究[D]. 南京:南京信息工程大学,2022. DOI:10.27248/d.cnki.gnjqc.2021.000441.
- [31] WANG Qi,ZHANG Ying,LI Yutong,*et al.* Simultaneous Cu-EDTA oxidation decomplexation and Cr(VI) reduction in water by persulfate/formate system: Reaction process and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal,2022,427:131584. DOI:10.1016/j.cej.2021.131584.
- [32] BIENFAIT H F,GARCIA-MINA J,ZAMAREÑO M. Distribution and secondary effects of EDDHA in some vegetable species[J]. Soil Science and Plant Nutrition,2004,50(7):1103-1110. DOI:10.1080/00380768.2004.10408581.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 方德平)