

# 电导电极比测实验及其误差分析\*

林国元, 江劲军, 朱继承, 薛飞, 黄永模

(福建省地震局水化学实验站, 福建 福州 350001)

摘要: 260 型电导电极能满足日常地震观测要求, 但其精度在观测高和低电导率水样时有所不同; 电导池常数的标定对电导率的日常观测是非常关键的, 准备一支备用电导电极以确保电导观测的精度, 提高观测数据的质量。

关键词: 电导电极; 对比实验; 观测误差

中图分类号: P319.3 文献标识码: A

## 0 引言

电化学分析法是属于应用仪器进行分析的方法, 是建立在溶液的电化学性质即物质在化学组成与电物理量之间的定量关系的基础上<sup>[1]</sup>。地震观测要求我们测得准确、连续、可靠的数据。水质观测使用的电位电极好坏及其随时间的变化, 是决定水质观测数据质量最重要因素, 如 2005 年 3 月更换电导电极时, 引起高电导率观测值的突变, 实际上是破坏了观测资料的连续性。该项研究是用相同的几支电位电极进行比测分析, 通过不同的条件实验进一步了解电极的性能、稳定性及观测误差的来源。笔者希望通过该研究, 提高对观测数据的本质认识, 提高观测数据的质量, 减少人为干扰, 有利于对地震前兆动态的正常和异常形态的判别。

本实验使用上海电光仪器厂生产的 260 型电导电极, 如无特别说明, 本文所指的电导电极就是该型号电极; 实验仪器为日本 TOA 公司生产的 COM-

30ET 电导仪, 根据《规范》中要求进行实验<sup>[2]</sup>, 其观测和标定的数值单位为  $\text{mS/cm}$ 。下列代号分别是:  $w$  指乌鸦咀泉水样,  $z$  指 Z<sub>III-6</sub> 钻孔水样,  $x$  为厦门水样,  $zh$  为漳州水样; 数字 0、1、2 分别代表 0 号、1 号、2 号电导电极; 其中 0 号、1 号为新电极, 2 号为观测电极; 序号代表不同水样。如表 1 中  $w_0$ 、序号为 5 的数据, 是 0 号电极观测乌鸦咀泉第 5 个水样的电导率。

## 1 电导电极稳定性对比实验及其误差分析

### 1.1 低电导率水样系列对比观测分析

3 支电导电极在相同的观测条件下对同个低电导率水样进行对比观测(表 1), 对比观测结果是各绝对误差均在  $0.002\text{mS/cm}$  之内, 说明 3 个电极观测低电导率水样的绝对误差很小, 相对误差大约在 1% 左右, 电极的稳定性较好。

表 1 低电导率水样比测数据统计表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$w_0$	0.198	0.196	0.199	0.197	0.199	0.195	0.196	0.196	0.205	0.197
$w_1$	0.197	0.196	0.197	0.199	0.196	0.195	0.195	0.195	0.205	0.197
$w_2$	0.196	0.196	0.198	0.198	0.199	0.195	0.195	0.195	0.205	0.198
$x_0$	0.732	0.732	0.729	0.732	0.731	0.732	0.732	0.732	0.728	0.728
$z_1$	0.730	0.731	0.730	0.732	0.731	0.730	0.733	0.732	0.728	0.728
$z_2$	0.732	0.732	0.730	0.731	0.732	0.731	0.734	0.733	0.730	0.728

## 1.2 高电导率水样系列对比观测分析

3支电导电极在相同的观测条件下对同一个高电导率水样进行对比观测(表2),在序号1~8中,3个电极对比观测结果: $x$ 水样观测的绝对误差为0.01~0.05mS/cm,最大绝对误差约为低电导率水样25倍,但相对误差在1%之内; $zh$ 水样观测的绝对误差为0.2~0.4mS/cm,最大绝对误差约为低电导率水样200倍,相对误差约在3%之内;说明电导

电极在测较高电导率水样时,其所产生的绝对误差和相对误差都较低电导率水样大,这是由于电导率越高,电极极化强度也越强,引起的测量误差也大。上述实验说明了该电导电极在测量高电导率水样时,电极的稳定性和精度不如测量低电导率水样好,因此,我们在分析高电导率水样观测值时,要考虑因电极不稳定而引起的测量误差。

表2 高电导率水样比测数据统计表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$x_0$	6.51	6.51	6.53	6.54	6.52	6.52	6.52	6.53	6.53	6.53	6.49	6.48	6.48	6.59
$x_1$	6.53	6.53	6.54	6.53	6.53	6.53	6.53	6.53	6.51	6.52	6.48	6.48	6.48	6.59
$x_2$	6.54	6.55	6.58	6.54	6.54	6.53	6.54	6.55	6.40	6.41	14.0	6.31	6.38	6.41
$zh_0$	14.0	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.8	14.7	14.0	14.0	14.0	14.0
$zh_1$	14.2	14.2	14.2	14.1	14.2	14.3	14.3	14.4	14.7	14.7	14.0	14.0	14.0	14.1
$zh_2$	14.3	14.3	14.4	14.4	14.5	14.2	14.3	14.3	14.6	13.7	12.6	13.0	13.5	13.6

注:序号1~8为3月5日水样,为4月份观测。序号9~10漳州为4月5日、厦门为5月5日水样,序号11~13为6月5日水样,为6月份观测。序号14为7月5日水样,7月份观测。

## 2 电导电极电导池常数比测及其误差分析

### 2.1 电导池常数比测分析

金属的导电性一般是用电阻或电阻率表示,而电解质的导电性是用电阻或电阻率的常数来表示,即电导或电导率。测量溶液与电导的双电极系统构成一个电导池,电导率 $S$ 是表征不同电解质溶液导电能力;电导 $L$ 是外加某一电场强度后所引起的电流的一个量度,它与溶液中带电粒子的数目有关;二者的关系为 $S=Q \cdot L$ ,其中 $Q$ 为比例系数,称为电导池常数<sup>[3~4]</sup>。当电导池装置一定时,则电导电极的截面积与电极间的距离是固定不变的,即电导池常数 $Q$ 不变。本实验室电导池常数的标定,是使用0.01N氯化钾标准溶液、在水温为30℃时进行读数。

表3 电导池常数标定数据统计表

标定时间	4月	5月	6月	7月
0号电极	0.618	0.621	0.616	0.621
1号电极	0.628	0.631	0.626	0.628
2号电极	0.633	0.636	0.633	0.636

表3是4、5、6、7月标定3个电极的电导池常

数,从这几个月标定的电导池常数看,0号和1号电极电导池常数相差为0.005mS/cm,2号电极电导池常数相差为0.003mS/cm;每次标定的3个电极电导池常数相差为0.015~0.017mS/cm;因为各电导电极的截面积与电极间的距离并不是绝对相同的,所以一般来说,各电导电极之间电导池常数不同是由测量引起的约0.005mS/cm误差和电导电极本身结构误差叠加的结果。从理论上讲,一个电导电极的电导池常数是不变的,但实际上由于测试条件和电极表面状态很难恒定,而使电导池常数会出现变化,导致观测值出现误差;而地震地下流体主要是观测地下水的水质,一般电导率很低,所以选用电导池常数很小的电导电极,增加准确测定电导池常数难度。

### 2.2 电导池常数误差分析

因为本仪器电导池常数的设置可达小数点后第三位,但其尾数只能调0或5,因此标定测得电导池常数使用时,依据误差最小的原则,在其小数点后第3位,只能在0或5之间调整。从各电极的标定值的最大相对误差来看,0号为0.8%、1号为0.6%、2号为0.5%,都很精确,我们就以表3的电导池常数的数据为例,作对比实验。假如0号电极的电导池常数取0.620mS/cm,1号电极的电导池常数取

0.630mS/cm, 2号电极的电导池常数取0.635mS/cm作为标准,各电导池常数以0.005mS/cm值增加或减少;即同一电极用不同的电导池常数测定同一水样,看其电导率是如何变化。从表4中可以看到,不同电极用相应的标准电导池常数测量同一水样,其测的数值基本相同,这与表1、表2的结果是一样的(2号电极测高电导率除外)。我们主要是讨论在同一水样、同一电极观测下,不同的电导池常数所测的数值变化,在表4中,乌鸦咀泉水样均为0.002mS/cm, Z<sub>III-6</sub>

钻孔水样为0.005~0.007mS/cm,厦门井水样也均为0.05mS/cm,漳州井水样为0.10~0.13mS/cm(不计2号电极),这些数据说明了电导池常数对日常观测的影响是明显的,因为它会影响一个月观测数据上升或下降一个台阶,在观测曲线图上可看到明显的突变。以Z<sub>III-6</sub>钻孔水样为例,如图1b所示,3月份标定的电导池常数为0.639mS/cm,4月份标定为0.633mS/cm(因比测实验多组确定),则3月的曲线就明显高了一个台阶。

表4 不同电导池常数比测数据统计表

电导池常数	0号电极			1号电极				2号电极			
	0.615	0.620	0.625	0.625	0.630	0.635	0.630	0.635	0.640		
w0	0.201	0.203	0.205	w1	0.201	0.203	0.205	w2	0.201	0.203	0.205
x0	0.723	0.728	0.735	z1	0.721	0.726	0.732	z2	0.723	0.728	0.735
x0	6.53	6.58	6.63	x1	6.53	6.58	6.63	x2	6.43	6.47	6.54
zh0	13.95	14.05	14.18	zh1	13.97	14.07	14.19	zh2	13.48	13.59	13.69

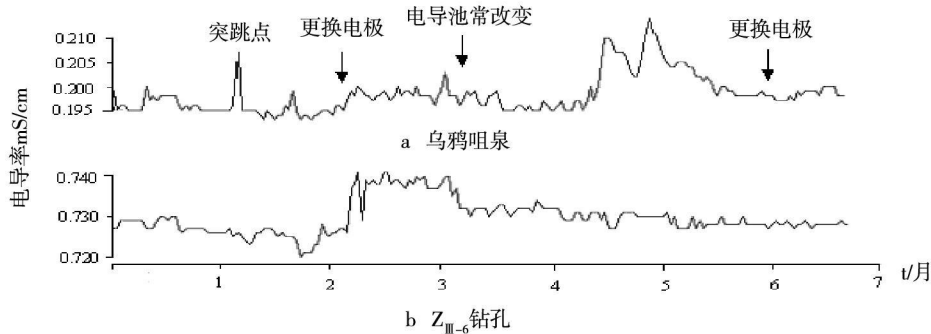


图1 2005年1~7月电导率日测动态图

### 2.3 电导池常数标定注意措施

实际上标定电导池常数经常会有变化,其原因如下:(1)仪器本身如电容的影响,对电阻测量的重复性造成一定误差;(2)电极极化引起的测量误差;(3)电极铂黑能增大电极的表面积,减少电流密度,但铂黑会吸附大量溶液,使电导不稳定,引起测量的波动;(4)虽然标定的氯化钾标准溶液的精度要求达到万分之一,但配制的标准溶液还是存在相对误差。

因此,测量电导率的准确性与电导池常数有密切关系,准确无误地标定电导池常数,对电导日常观测是非常重要的,在现有操作规范的基础上,应明确以下几点:(1)新配制的标准溶液应与原有的标准溶液进行比测,以确定配制的标准溶液准确无误;(2)每月标定时要测平行样;(3)要有备用电导电极,每

月同工作电极一起标定,作为工作电极的参照;(4)当标定电导池常数与上个月比较有较大偏差时,应用新配制的和原有的标准溶液分别标定,进行比较,保证电导池常数的准确性。

## 3 电导电极日常观测的测量误差分析

### 3.1 电导电极本身测量误差

根据多年的260型电导电极观测实践,该电极性能稳定,精度高,但这只是相对而言,每个电极都有其局限性,有些电导电极使用寿命较长,可达到3~5年,有的很短,只有几个月(如2号电极)。如表2中在序号9~10实验数据中,我们发现2号电极测值偏低,并且重复性差,因此增加了多组实验,如表2中序号11~14。结果是2号电极测低电导率

的水样,如乌鸦咀泉、Z<sub>III-6</sub>钻孔水样时,其性能是正常的,测值与0号1号电极一样;如果测高电导率的水样,如厦门井和漳州井水样时,其电极的性能不正常,低于0号和1号电极的观测值,且测值重复性很差,说明2号电极不能胜任正常的日常观测(可能是电极极化影响的结果)。而我们也只有在做比测实验中才发现2号电极对测高电导率的水样已失效,所以我们认为日常观测中需要准备一支工作正常的电导电极作为备用电极,随时可以对日常观测数据出现异常情况时,进行比测参照。以2005年更换的两支电导电极为例,2005年3月以前是用一支寿命达5年之久的电极观测的(简称旧电极),当更换2号电极时,因没有比测,2号电极也不是备用电极,所以在更换电极时,观测曲线出现一个坎(图1a、b);同样,1号和2号电极一开始就进行比测,而1号电极实际上是作为2号电极的备用电极,因此,2005年7月当1号电极更换2号电极作为日常观测电极时,在日常观测动态曲线上就没有出现“坎”(图1a、b),避免了测量误差。

### 3.2 电导池常数标定误差

电导电极电导池常数的标定不准确,也是重要的测量误差来源,在上面已有详细介绍,但电导池常数的标定误差可能使观测数值上形成一种趋势变化,严重干扰地震前兆信息分析和应用,应尽可能减少电导池常数标定产生的误差。

### 3.3 偶然测量误差

在日常电导观测中,偶尔会出现所测水电导率要比前后一天测值要高,即单点突跳;或一段时间测

值出现突跳<sup>[5]</sup>,如2005年2月3日测得乌鸦咀泉电导率为0.207mS/cm,而其前一天为0.196mS/cm,后一天为0.195mS/cm(图1a)。因此,我们认为诸如图1a中这样的突跳点,可能不是该泉水质突变观测的结果,而可能是由于仪器或电极等原因引起的,如电压不稳、电极铂黑吸附等,或是外界污水入侵等干扰的结果。对处理突跳点的建议是:除测平行样外,还要用备用电极进行比测,如果两支电极观测结果相同,那么,最好是保留水样在第二天再进行比测。

## 4 结论与建议

(1)比测实验说明260型电导电极的性能稳定,能满足日常观测要求。

(2)在实验中发现该型号的电导电极在测量低电导率的水样时,稳定性好、精度高;在测量高电导率的水样时,电极的稳定性和精度不如低电导率水样。

(3)实验数据说明了电导池常数的标定对保证观测数据的可靠性很重要,并根据实验提出4条措施,以提高电导池常数标定的质量。

(4)经过实验以及总结经验认为,在日常电导率观测中,需要1支工作正常的电导电极作为备用电极,以保证观测数据的质量。

(5)对电导率日常观测出现的偶然误差,应增加备用电导电极进行比测,以及保留水样在第二天再进行比测。

### 参考文献:

- [1] 杨孙楷,等. 仪器分析实验[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1996, 169-221.
- [2] 国家地震局编制. 地震水文地球化学观测技术规范[M]. 北京: 地震出版社, 1985, 23-47.
- [3] 方惠群,等. 电化学分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1984, 1-148.
- [4] 刘珍. 化验员读本(下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983, 51-91.
- [5] 文艳霞, 杨显斌. 一起非地震前兆的水质测项突跳异常[J]. 华北地震科学, 2004, 22(2): 26-28.

## Experiment of conductance electrode and its error

LIN Guo-yuan, JANG Jin-jun, ZHU Ji-cheng, XUE Fei, HANG Yong-mo

(Hydrochemical Laboratory of Earthquake Administration of Fujian Province, Fuzhou 350003, China)

**Abstract:** 260 type conductance electrode can meet the needs of daily seismic observation, but its precision is different with high and low conductivity water sample. The calibration of conductivity pond constant is key to daily observation. Standby electrode can insure the observational precision and data quality.

**Key words:** conductance electrode; contrasting experiment; observational error