

林国元, 朱继承. 可溶性硅酸比测实验及误差分析[J]. 华南地震, 2016, 36(1): 83-86. [LIN Guoyuan, ZHU Jicheng. The Comparative Experiment and Error Analysis of the Soluble Silicate[J]. South china journal of seismology, 2016, 36(1): 83-86.]

可溶性硅酸比测实验及误差分析

林国元, 朱继承

(福建省地震局水化学实验站, 福州 350001)

摘要: 通过可溶性硅酸比测实验说明, 目视比色法受肉眼观测的影响, 精度差, 误差大。分析目视比色法与光电比色法比测实验数据和观测数据, 发现两组观测数据可以进行对比分析, 且各井泉目视观测数据的中值全部比光电观测数据的中值小, 提出以 723 可见分光光度计观测数据中值减去目视比色观测数据中值的差为基数, 把目视观测的每个数据都加上各井泉相应的基数, 基本实现福建局各井泉两种观测数据的衔接。

关键词: 可溶性硅酸; 目视比色法; 光电比色法; 比测实验

中图分类号: P315.724

文献标志码: A

文章编号: 1001-8662 (2016) 01-0083-04

DOI: 10.13512/j.hndz.2016.01.012

The Comparative Experiment and Error Analysis of the Soluble Silicate

LIN Guoyuan, ZHU Jicheng

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

Abstract: The comparative experiment of the soluble silicate shows that the visual colorimetric observation has lower precision and higher error affected by naked eye. It was discovered that the data of visual colorimetric and photoelectricity colorimetric can be compared, and the middle data of visual colorimetric of the wells is smaller than that of the photoelectricity colorimetric. The cardinal number is that the middle data of photoelectricity colorimetric minus the middle data of visual colorimetric, and each data of visual colorimetric observation is coupled with the cardinal number of wells in Fujian, which realized the connection between visual colorimetric and photoelectricity colorimetric.

Keywords: Soluble silicate; Visual colorimetric; Photoelectricity colorimetric; Comparative experiment

收稿日期: 2015-03-16

基金项目: “十五” 重点项目-723 可见分光光度计子项目

作者简介: 林国元 (1962-), 男, 工程师, 主要从事地震地下流体监测预报工作。

E-mail: gylin090933@sina.com.

0 引言

在福建沿海井泉水中可溶性硅酸的含量较高,可溶性硅酸测定不得不减少取样量,采用目视比色法进行日常观测,一是取样量少,对误差起放大作用,二是人为色差影响观测精度,使目视比色法观测的相对误差达到10%以上。为了改变可溶性硅酸的观测条件,消除目视比色引起的人为观测误差,提高观测精度,福建局在十五计划中特设立了分光光度计子项目。在该项目验收时,验收专家提出,由于目视比色法观测已经积累了十多年的观测数据,为了使目视比色的观测数据与分光光度计的观测数据有可比性,使目视比色法观测数据和光电比色法观测数据能有机地衔接,需对目视比色法与光电比色法观测进行比测实验,有利于对地震前兆数据的应用。因此,开展下述比测实验分析,并针对723可见分光光度计的特性,进行系列条件实验,以降低可溶性硅酸的观测误差。

1 观测方法简介

可溶性硅酸测量采用的比色分析法,主要有目视比色法和光电比色法。在酸性溶液($\text{PH}=1.2$)中,钼酸铵与水中可溶性硅酸反应生成柠檬黄色硅酸络合物,将此络合物与一定浓度的铬酸钾标准溶液系列进行比较,测定出可溶性硅酸含量^[1]。目视比色法的工作原理:通过制定标准系列,把被测溶液在相同条件下用肉眼进行比较,根据人对颜色的感觉判断进行测定。光电比色法工作原理:通过制定标准系列,把被测溶液在相同条件下通过分光,得到的单色光通过被测溶液后投射到光电池上,光电池产生电流与光强度成正比,根据比例关系进行计算^[2-4]。两种方法相同的是,都是以所制定的标准系列为准;不同的是,前者是用肉眼同标准系列比较,来判断颜色的深浅,是较为模糊判断;后者是用仪器同标准系列比较,来定量颜色深浅,是较精确观测。

下述比测实验如不特别说明,是根据《地震水文地球化学技术观测规范》^[5]中制订可溶性硅酸测定的实验条件和要求进行的,选取440 nm波长,5 cm比色皿,蒸馏水空白,铬酸钾标准溶液浓度为630 mg/L,配制相当于每升含有4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、14.0 mg的铬酸钾标准溶液系列。

2 比测实验及其误差分析

福建省地下流体共有六个井泉进行可溶性硅酸观测,目视比色法观测可溶性硅酸已有十多年了,从2003年8月开始,光电比色法正式取代目视比测法进行可溶性硅酸观测。因厦门井在2001年更换井,所以不列入研究,其中乌鸦嘴泉(简称乌泉)、泉州井水样取样量为10 mL,ZⅢ-6钻孔(简称钻孔)、漳州井、华安井水样取样量为5 mL。

2.1 目视比色法与光电比色法测量误差

福建局观测可溶性硅酸,采用相当于每升含有4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、14.0 mg的铬酸钾标准溶液系列,取样量为10 mL的水样,用50 mL比色管的标准溶液系列进行比色的间隔为10 mL,取样量为5 mL的水样,用50 mL比色管的标准溶液系列进行比色的间隔为20 mL;因此,对于乌泉和泉州井而言,目视比色法允许最大绝对误差为10 mL,对于钻孔、漳州井、华安井而言,目视比色法允许最大绝对误差为20 mL。以1989年至2002年中值为基数,计算泉州、华安、钻孔、漳州、乌泉最大相对误差分别为:37.7%、30.1%、22.1%、17.6%、18.7%。

根据723可见分光光度计精度 ΔT 为 ± 0.5 ,计算吸光度在0.155~1.00 A的相对误差为 $\pm 1\sim 2\%$ ^[2]。以2011年12月观测数据为例,泉州、华安、钻孔、漳州、乌泉吸光度分别为0.186、0.218、0.300、0.362、0.359,处在吸光度在0.155~1.00 A区间内,相对误差小于 $\pm 2\%$ 。

2.2 比测实验

按日常观测要求,各井泉有10组不同水样进行比测实验,对同一水样先进行目视比色观测(简称目测),然后再进行723可见分光光度计观测(简称机测),观测结果如表1。序号4的目测数据全部比机测低,且相差较大,说明不同观测人员的色差对观测值的影响较大。从目测和机测10组观测数据的动态变化上看,乌泉分别为3 mg/L和4.6 mg/L,钻孔为14 mg/L和6.3 mg/L,泉州为12 mg/L和8.4 mg/L,漳州为14 mg/L和17.6 mg/L,华安为36 mg/L和16.2 mg/L;乌泉目测动态变化较为平缓,华安目测变化最大。因为乌泉观测数据变化较小,比色时,便以历史数据60 mg/L为参照进行比色;华安目测变化大,是由于在目测观测时,失去以前的参照。因此,目测比色法受

人为因素影响很大。因为机测的观测数据相对误差比很小,作为目测的真值,各井 10 组目测和机测观测数据比较,计算出泉州、华安、钻孔、漳州、乌泉最大相对误差分别为: 24.1%、19.7%、13.8%、7.1%、5.6%,泉州、华安目测误差较大; 10 组比测数据各井相对误差小于 5%的水样数分别为: 泉州 2 个、华安 4 个、钻孔 8 个、漳州 9 个、乌泉 9 个,说明钻孔、漳州、乌泉目测数据与机

测数据比较接近,泉州、华安两组数据偏离较大。泉州、华安可溶性硅酸含量最低,显色也最浅,肉眼对浅色分辨率要较深色分辨率差,这也是造成泉州、华安目测误差较大的原因之一。但比测实验的误差处在上述分析观测误差允许范围之内,各井泉误差变化大小与测量误差分析是一致的。说明目视比色观测和 723 可见分光光度计观测数据是可以对比分析的。

表 1 目视比色法与光电比色法比测数据
Table 1 The data of the visual colorimetric and the photoelectricity colorimetric

序号	乌泉目测	乌泉机测	钻孔目测	钻孔机测	泉州目测	泉州机测	漳州目测	漳州机测	华安目测	华安机测
1	60	60.9	100	99.8	30	29.6	120	123.0	72	70.9
2	60	58.8	100	101.8	30	31.7	125	127.6	92	82.3
3	58	58.1	96	93.0	33	25.9	122	116.2	76	66.1
4	59	61.2	88	101.0	23	27.8	116	124.5	56	68.2
5	60	60.8	100	97.9	25	30.3	120	120.6	65	71.1
6	58	56.2	94	99.7	26	28.5	122	120.3	72	71.9
7	60	56.7	96	99.4	31	31.1	130	133.8	68	69.1
8	60	58.1	100	96.8	30	32.1	120	125.2	80	74.7
9	57	57.8	102	97.6	34	30.7	126	120.1	74	68.6
10	58	56.3	100	95.5	35	34.5	128	132.2	75	72.3

2.3 目视比色法与光电比色法观测数据衔接

根据上述比测分析认为:目视比色法受肉眼观测的影响,精度差,误差大;同时还有不可忽略的因素,即头脑中原有的观测数据对比色的判断有一定的影响,主观上容易与原有数据比较,造成目视比色的观测数据动态变化较为平缓。723

可见分光光度计观测可以提高观测精度,能够较好地反映地下水中的可溶性硅酸的动态变化。目视比色法和光电比色法观测的数据有些差别,各井泉目视观测数据的中值全部比光电观测数据的中值小(图 1),1989 年 1 月至 2002 年 12 月目测的中值和 2004 年 1 月至 2011 年 12 月机测的中

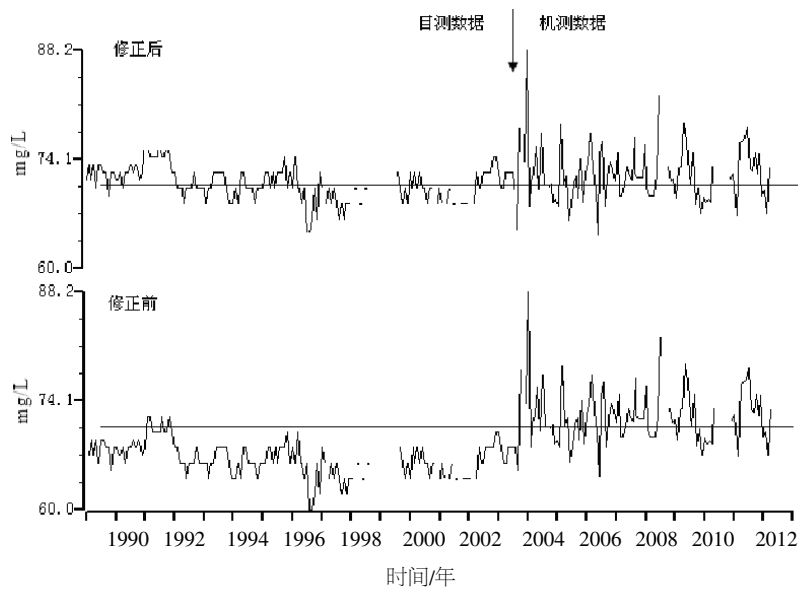


图 1 华安井可溶性硅酸原始曲线图

Fig.1 The original graph of the soluble silicate of Huanan well

值差分别为：泉州 4.2 mg/L、华安 4.8 mg/L、钻孔 8.8 mg/L、漳州 10.5 mg/L、乌泉 4.1 mg/L，远小于目视比色观法允许最大的绝对误差。如果以该中值差为基数，把目视观测的每个数据都加上各自中值差数，基本可以实现各井泉两种观测数据的衔接。如以华安井为例，修正前的原始曲线图两种观测数据不在一个基准线上，有明显差别，前后数据不利于对比分析；把目视观测的数据整体提高 4.8 mg/L，修正后的原始曲线图两种观测数据处在一个基准线上，有利于两种观测数据对比分析。

3 结语

据比测实验和对两种测观测数据分析认为，目视比色法和光电比色法的观测数据可以进行对比分析，具有可对比性；但两者存在一些差别，各井泉目视观测数据的中值全部比光电观测数据的中值小。为了更有利于地震前兆分析，以各井目视观测数据中值与光电观测数据中值的差值为

基数，把目视观测的数据整体提高各自中值差数，基本可以实现福建局可溶性硅酸目测和机两种观测数据的衔接。

目视比色法受肉眼观测的影响，精度差，误差大，应尽快选用精度高的光电比色法进行观测。

参考文献：

- [1] 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.
- [2] 杨孙楷，陈昌云. 仪器分析实验 [M]. 厦门：厦门大学出版社，1996.
- [3] 方惠群. 电化学分析 [M]. 北京：原子能出版社，1984.
- [4] 刘珍. 化验员读本(下册) [M]. 北京：化学工业出版社，1983.