

林国元, 朱继承, 秦双龙. 氟离子观测水温干扰因素的排除及实验[J]. 华南地震, 2015, 35 (2): 50–54. LIN Guoyuan, ZHU Jicheng, QIN Shuanglong. Exclusion Experiment of Temperature Disturbances of the Water Sample During Fluoride Observation [J]. South china journal of seismology, 2015, 35(2): 50–54.]

氟离子观测水温干扰因素的排除及实验

林国元, 朱继承, 秦双龙
(福建省地震局, 福州 350003)

摘要: 由于受观测水温因素干扰, 氟离子标准序列的溶液温度和水样水温的温度差值越大, 引起氟离子观测误差也越大。通过比测实验, 结果表明: 恒温 and 同温氟离子观测方法能消除水温与溶温不同引起的观测误差。得出经验: 每日配制氟离子标准序列, 选择恒温观测方法; 氟离子标准序列不是每天配制, 而是批量配制, 选择“同温”观测方法。

关键词: 氟电极; 比测实验; 观测误差; 标准序列

中图分类号: P315.72 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-8662 (2015) 02-0050-05

DOI: 10.13512/j.hndz.2015.02.008

Exclusion Experiment of Temperature Disturbances of the Water Sample During Fluoride Observation

LIN Guoyuan, ZHU Jicheng, QIN Shuanlong
(Seismological Bureau of Fujian Province, Fuzhou 350003, China)

Abstract: Due to the observations temperature disturbances of the water sample, the larger the temperature difference of the water sample and the solution of fluorine ion standard array, the greater the fluoride observation error. Based on the comparative temperature, the observation method of the constant temperature and the same temperature can eliminate the observation error caused by two distinct temperatures of the water sample and the solution. If the fluorine ion standard array is compounded every day, the observation method of the constant temperature is choused; otherwise, the observation method of same temperature should be chosen.

Key words: Fluorine ion; Comparative experiment; Observation error; Standard array

收稿日期: 2014-09-27

基金项目: 福建省地震局基金项目(FZ201213)

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

氟离子观测的水样一般为泉水和井水，泉水和井水含水层埋藏在地下，水温受气温影响小，年变化幅度很小；氟离子观测所需的标准序列由于是常温存放，标准序列的溶液温度直接受气温影响，表现为与气温同步变化。因此，由于观测水样水温与氟离子标准序列溶温不同，引起了氟离子观测误差，本课题以福建省乌泉台观测资料进行研究时，发现乌泉因水温而产生 8.5% 相对误差。地下水中氟离子含量很少，要求氟离子观测精确度高，观测误差小，因工作人员操作方法引起观测数据的误差，有时会掩盖了地震前兆信息的变化^[1]。针对观测水温干扰因素，本课题设计同步提高观测水样水温与氟离子标准序列溶温的恒温观测实验；以及在氟离子标准序列溶温不变的条件下，提高或降低观测水样水温与溶温相同观测实验；实现同温观测，消除水温和溶温不同引起观测误差。因为氟离子观测需要每日配制氟离子标准序列，配制标准序列会产生较大的随机误差，而恒温观测同时可以检验配制标准序列的准确性。

福建省地下流体氟离子观测采用离子选择电极法——标准曲线法，根据《地震水文地球化学观测技术规范》^[2]进行日常氟离子观测。测量仪器由上海精密科学仪器有限公司生产的 PHS-3C 型精密

PH 仪，电极是该公司生产的 PF-1 型“氟离子选择性电极”。

1 不同水温观测误差实验

根据多年氟离子观测经验分析，因为乌泉台是常温观测氟离子，气温变化会引起氟离子标准序列的溶液温度变化，但井水和泉水水温年变幅度较小，观测水样的水温与氟离子标准溶液的温度不同，引起氟离子观测误差；一般在冬天低温和夏天高温天气，造成标准序列的溶液温度与水样的水温相差较大，引起氟离子观测误差也大。针对不同气温变化做了多组对比实验，从中选取 3 组较为典型数据进行对比分析(结果见表 1)。其中溶温指氟离子标准序列的溶液温度，水温指观测水样温度；正常观测(数据)指氟离子日常观测数据；同温观测(数据)指水样在观测室静置约 2 h 左右，使水样水温和序列溶温基本相同的条件下，再进行观测所得到的观测数据。温度差是溶温和水温的差值。结果差是正常观测(数据)和同温观测(数据)的差值。

从表 1 可以看出，温度差越大，观测的结果差越大；即氟离子标准序列的溶液温度和水样水温的差值越大，引起氟离子观测误差也越大。因此，通过不同温度的恒温实验对比，使氟离子标准序列的溶液温度和水样水温的差值变小，将最

表 1 氟离子不同温度对比观测数据

Table 1 The data of comparative experiment with different temperature

序号	观测状态	溶温/℃	水温/℃	钻孔(mg/L)	温度差	结果差
1	正常观测	15.6	18.3	11.6	2.7	1.0
	同温观测	15.4	15.4	12.6	0	
2	正常观测	12.9	15.0	11.9	2.1	0.5
	同温观测	13.1	13.1	12.4	0	
3	正常观测	11.7	12.3	12.6	0.6	0
	同温观测	11.6	11.6	12.6	0	

大限度降低观测误差。

2 恒温与同温比测实验

2.1 恒温条件实验

目前乌泉台一直在常温条件下进行氟离子观测，从未进行加温观测，该 PF-1 型电极测量温度范围为 5℃~45℃，因此配制二组氟离子标准序列，分别为序号 1 和序号 2，在不同恒温条件下，对同一水样进行观测对比实验。二组氟离子标准序列

在 25℃、30℃ 恒温条件下，观测结果非常接近(表 2)。说明在电极测量温度范围内，进行氟离子恒

表 2 氟离子恒温对比观测数据

Table 2 The data of comparative experiment with the constant temperature

序号	恒温/℃	氟离子标准序列/mv						钻孔(mg/L)
1	25	269	252	235	212	194		12.4
	30	273	257	239	215	198		12.2
2	25	269	253	234	210	192		12.2
	30	273	256	238	214	196		12.2

温观测是可行的。

2.2 恒温比测实验

为了提高观测水样水温与氟离子标准序列溶温，选择在恒温水浴中，进行恒温观测实验。即在恒温水浴加温的条件下，把 5 个配好标准序列溶液和配好的水样各 55 ml，放在恒温水浴中，静置 15 min 以上，实现恒温观测。

福州市气温每年在 20℃以上的天数较多，选择 25℃、30℃、35℃三个恒温段进行氟离子标准序列观测实验，并同步进行氟离子日常观测实验。

各恒温观测的氟离子标准序列每日变化相差在 1mv 之内，正常观测数据与恒温观测数据比较接近。以 30℃恒温观测数据为例(表 3、括号内的数据为恒温观测数据，其它数据为日常观测数据)，从观测的氟离子标准序列看，日常观测标准序列受室温影响明显，观测数据与室温呈正相关，不容易判断每日配制的标准序列的准确性；恒温观测的标准序列变化变小，各序列一般相差 1mv，容易判断每日配制的标准序列的准确性。从观测数据看，由于恒温观测时，已把水样水温和标准序列溶温调高到相同温度，降低了因水温干扰因素引起的

表 3 氟离子 30℃恒温对比观测数据
Table 3 The data of comparative experiment with 30℃ constant temperature

室温℃	氟离子标准序列/mv										乌泉(mg/L)	钴孔(mg/L)
17.3	263	245	228	205	187	(274	256	239	215	196)	0.938(0.973)	11.8(12.4)
21.5	266	248	231	208	190	(273	256	238	214	195)	0.938(0.948)	12.8(12.4)
17.4	263	245	228	205	187	(273	256	238	215	195)	0.975(0.977)	12.3(12.1)
20.6	266	248	231	207	189	(273	255	238	215	195)	0.973(0.977)	11.8(12.1)
18.1	264	246	229	206	188	(273	256	238	214	196)	0.975(0.951)	11.8(12.4)
16.4	264	246	228	205	188	(274	256	238	216	197)	0.964(0.968)	12.0(12.4)

观测误差。

因为氟离子观测需要每日配制氟离子标准序列，配制标准序列会产生较大的随机误差，如在读取移液管刻度时，人的视觉差别引起的观测误差。而恒温观测时，可以根据当日氟离子标准序列的观测数据，来判断配制标准序列的准确性。

2.3 同温比测实验

如果氟离子标准序列不是每天配制，而是批量配制^[3]，降低水温与溶温不同引起的观测误差，可以在常温下进行同温观测。即在恒温水浴不加温的条件下，利用常温水温，把 5 个配好标准序列溶液和配好的水样各 55 ml，放在恒温水浴中，静置 15 min 以上，实现常温下同温观测，简称“同温”。也可以利用空气作为媒介实现同温，但静置时间需要约 2 h。

配制氟离子标准序列同温观测实验，并同步进行氟离子日常观测(表 4、括号内的数据为恒温观测数据，其它数据为日常观测数据)，正常观测数据与同温观测数据很接近。从观测的氟离子标准序列看，日常观测和同温观测标准序列受室温影响明显，观测数据与室温呈正相关；因为配制批量的标准序列已经进行比测，不需要通过恒温观测来判断其准确性。从观测数据看，由于水样水温和标准序列溶温都为室温，降低了因水温干扰因素引起的观测误差。

2.4 恒温与同温比测实验分析

以恒温观测数据和同温观测数据为准，对正常观测数据进行相对误差计算，取绝对值，结果如表 5，室温差是指每组实验时，最高观测室温和最低观测室温的差值；平均值为每组 12 个实验计

表 4 氟离子同温对比观测数据
Table 4 The data of comparative experiment with the same temperature

室温/℃	氟离子标准序列/mv										乌泉(mg/L)	钴孔(mg/L)
25.4	269	251	234	210	192	(268	251	234	210	192)	1.01(0.995)	12.2(12.4)
26.0	269	252	234	210	192	(268	251	233	209	192)	1.02(0.984)	12.2(12.1)
26.2	269	252	235	211	193	(269	252	235	211	193)	1.04(1.04)	12.4(12.4)
26.5	270	253	235	211	193	(270	253	235	211	193)	1.02(1.02)	12.2(12.2)
26.8	270	253	235	211	193	(269	251	234	210	192)	1.02(1.01)	12.2(11.8)
28.0	271	253	236	212	194	(270	253	235	212	194)	1.01(1.03)	12.2(12.3)

算相对误差的平均值。从表 5 的三个恒温观测和同温观测的相对误差数据看, 每组相对误差大小不一, 没有什么规律, 误差呈随机分布, 说明水温干扰因素为随机误差; 每组实验的室温差大, 平均的相对误差也大, 说明其水温与溶温相差也大, 与表 1 实验结果相符。因此, 实际观测值总是不可避免地包含了各种各样的误差^[4], 从上述实验表明, 乌泉台氟离子观测值至少包含了 0 %~5.2

表 5 氟离子正常观测与恒温同温观测相对误差
Table 5 The relative error between the constant temperature and same temperature observation

恒温 /℃	室温差/℃	乌泉相对误差/%							钻孔相对误差/%					平均值
25	2.7	3.5	0.3	4.1	2.6	1.9	0.4	2.5	2.5	1.7	1.7	0	0	1.8
30	5.1	3.6	1.1	0.2	0.4	0.6	0.4	4.9	3.2	1.6	2.5	4.9	3.3	2.4
35	5.6	2.7	3.6	3.4	2.6	5.2	0	3.2	0.8	4.1	3.3	0	3.3	2.7
同温	2.6	1.5	3.6	0	0	1.0	2.0	1.6	0.8	0	0	3.3	0.8	1.2

%, 由水温干扰因素引起的相对误差。

3 同温观测与正常观测对比分析

在常温状态下, 进行18 d 氟离子同温观测与正常观测对比分析, 如图 1, 正温观测指正常的观测。从变化幅度看, 正温观测时, 乌泉变化幅度为 0.124mg/L, 钻孔 1.1mg/L; 同温观测时, 乌泉变化幅度为 0.102mg/, 钻孔 0.8mg/L; 两个井水样的氟离子变化幅度同温观测均比正常观测变化小, 较平稳, 实现降低观测误差之目的。如 2013 年 10 月 11 日, 乌泉从 10 日 1.02 mg/L, 上升到 11 日 1.11 mg/L, 测量乌泉的水温为 24.8 ℃, 标准序列的溶温为 27.2 ℃, 经过对乌泉水样进行同温观测的结果为 1.02 mg/L, 与前一天一样, 而正常观测

与同温观测相差 0.09 mg/L, 是由于水温与溶温相差 2.4 ℃引起的(图 1 中的黑圈)。

4 氟离子观测方法

本课题提出“同温”观测的方法和“同测”观测方法^[5]、氟离子标准序列配制“新方法”^[3], 构成一个氟离子新观测方法, 显著降低氟离子的观测误差。这些方法在 2010 年 6 月以来, 已应用乌泉台氟离子日常观测, 明显降低了氟离子观测误差(图 2 黑框所示), 提高氟离子观测数据的内在质量; 如华安井、漳州井氟离子前兆异常比较, 2013 年福建仙游三个 4 级地震的氟离子前兆异常较 2007 年、2008 年福建顺昌等四个 4 级地震的前兆异常显著(图 2)。如在福建南靖汤坑水压致裂试验中, 现场用容量法和比色法对地下水中氟离子含量进行观测, 均没有出现任何异常, 但在实验室使用 2010I 型离子色谱仪进行观测, 就获得三次压致裂试验水样出现明显异常^[1,6]。说明地震日常观测中, 降低观测误差的重要性。

5 结语

(1) 消除水温与溶温不同引起的观测误差, 经过上述实验分析, 证明是可行的。无论是在 25℃、30℃、35℃三个恒温段进行氟离子观测, 或者在常温状态下, 进行氟离子同温观测, 都可以消除水温与溶温不同引起的观测误差。本课题推荐: 如果是每日配制氟离子标准序列, 选择恒温观测方法; 如果氟离子标准序列不是每天配制, 而是批量配制, 选择“同温”观测方法。乌泉台目前选择“同温”氟离子观测方法。

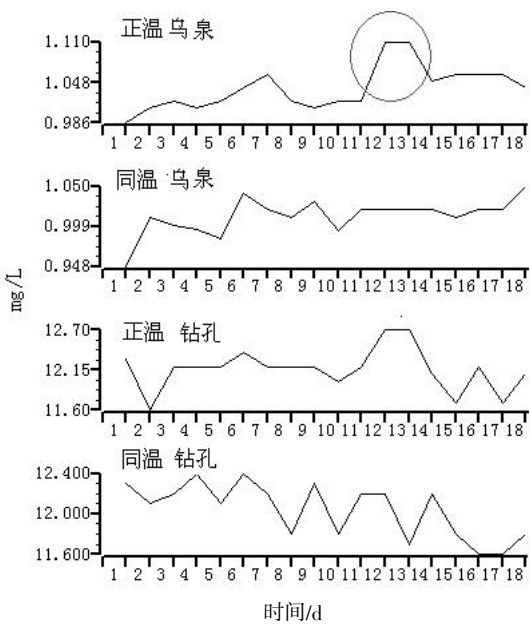


图 1 氟离子同温观测与日常观测对比图
Fig.1 The comparison diagram of the daily observation and the same temperature observation

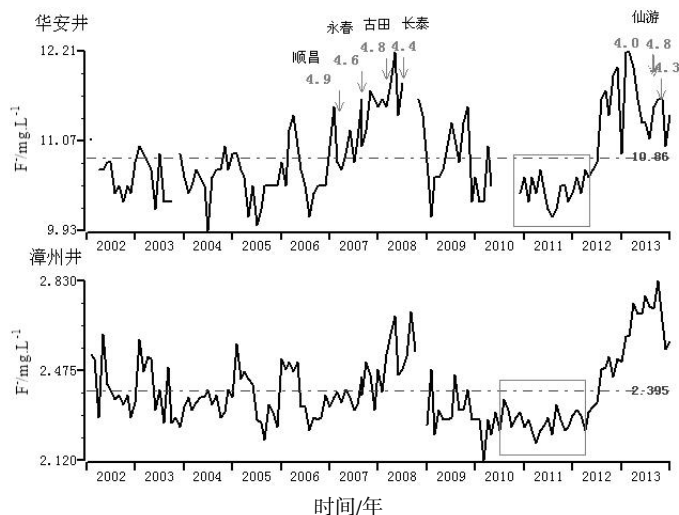


图2 华安井、漳州井氟离子异常图

Fig.2 The fluorine ion anomaly map of Huaan well and Zhongzhou well

(2) 在氟离子观测数据进行前兆异常落实时, 上述比测实验方法也非常实用。

(3) 启用新电极时, 最好要事先进行比测, 以保证观测数据连续性和可靠性。在新旧氟离子电极比测时, 一般选择同温(或恒温)观测方法, 以消除因温度不同引起的观测误差, 避免对比测结果误判。

(4) 汞、氟等组分能清晰地显露地壳构造形迹, 并且是显示地震前兆的灵敏水化组分^[1]。氟离子测项能灵敏反应地震前兆异常, 但在乌泉台氟离子历史资料中, 以往震例却不多见, 因为氟离子观测误差掩盖或混淆了前兆异常。因此, 希望氟离子观测新方法能够在地下流体观测中得到推广应用。

参考文献:

- [1] 张炜, 王吉易. 水文地球化学预报地震的原理和方法 [M]. 北京: 教育科学出版社, 1988.
- [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.
- [3] 林国元. 氟离子标准序列配制方法误差分析及实验[J]. 华北地震科学, 2012, 30 (3): 29-32.
- [4] 中国地震局监测预报司编. 地形变测量(试用本) [M]. 北京: 地震出版社, 2008.
- [5] 林国元. 福建地下流体氟离子动态非地震前兆异常识别 [J]. 地震地磁观测与研究, 2010, 31 (4): 57-60.
- [6] 李 华, 杨林根. 皖 14 井地下水观测资料变化原因剖析 [J]. 华南地震, 2013, 33 (3): 85-91.