

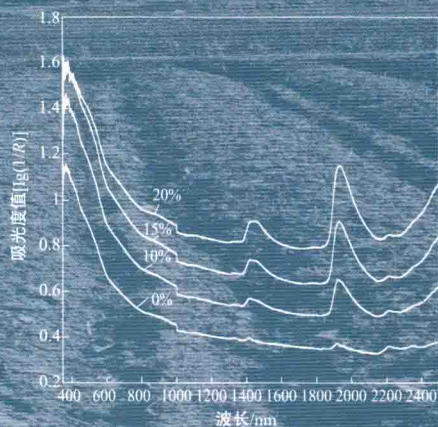
宋海燕 著

土壤

TURANG

JINHONGWAI GUANGPU JIANCE

近红外光谱检测



化学工业出版社

++++++
++++++
++++++
++++++
++++++
++++++

宋海燕 著



土壤

TURANG

JINHONGWAI GUANGPU JIANCE

近红外光谱检测



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

土壤近红外光谱检测/宋海燕著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 12

ISBN 978-7-122-19341-4

I. ①土… II. ①宋… III. ①土壤-红外线检测
IV. ①S15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 310191 号

责任编辑: 贾 娜
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 张绪瑞
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 171 千字 2013 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

《 前 言 》

近红外光是介于可见光和中红外之间的电磁辐射波，按美国材料与试验协会（ASTM）定义，是指波长在 780~2526nm 范围内的电磁波，是人们在吸收光谱中发现的第一个非可见光区。该区域能反映 C—H、O—H、N—H、S—H 等一些含氢基团的信息，几乎可覆盖所有的有机化合物和混合物，且因其具有快速、无损、同时测定多种元素等优点，已在科学研究领域掀起了研究热潮，被称为分析化学领域的“巨人”。近红外光谱（Near Infrared Reflectance, NIR）分析技术是光谱测量技术、计算机技术、化学计量学技术与基础测试技术的有机结合，是通过化学计量学技术建立近红外光谱所反映的样品基团、组成或物态信息和传统检测方法之间的定量校正模型，然后再根据未知样品的光谱信息利用所建模型来快速预测其组成或性质的一种分析方法。

土壤是构成生态系统的基本环境要素，是人类赖以生存和发展的物质基础，土壤养分是农作物健康成长的必需品，土壤养分的测试对农业工作非常重要。传统检测方法虽然检测精度高，所测信息准确，却存在费时、费力且会带来二次污染等问题。随着近红外光谱技术的出现，采用该技术对土壤中的成分进行快速检测已成为众多科学研究者关注的问题之一。浙江大学的何勇教授一直从事农田信息采集方面的相关研究，在土壤近红外光谱领域开展了大量的研究工作。本人 2003 年加入何勇教授的研究团队，攻读博士学位，在何勇教授的支持、帮助和指点下，在国家自然科学基金“基于 GPS 和 GIS 的农田信息快速采集及管理系统研究”和博士点基金“基于 GPS 和 GIS 的农田信息快速采集关键技术和设备研究”等项目的支持下，2006 年完成了博士论文“基于光谱技术

的土壤、作物信息获取及其相互关系的研究”。随后进入山西农业大学工作后，在原有研究基础上，继续开展土壤近红外光谱检测方面的相关研究，先后在“土壤类型对土壤有机质近红外检测的影响”、“土壤重金属近红外光谱检测”、“水分对土壤有机质影响及抗干扰模型建立”等领域开展了一些研究工作，并完成了“瓶装醋的近红外光谱快速、无损检测技术研究”的省科技攻关项目。为了及时总结近几年在土壤检测领域开展的一些工作，本人撰写了此书。

本书第一章对近红外光谱进行了简单的概述；第二至第六章分别介绍了对土壤水分、有机质、氮、磷和钾、pH 值进行近红外光谱检测所开展的一些研究工作，具体分析了过筛处理后土壤样本的光谱特性和简单处理后土壤样本的光谱特性，以及定量预测模型的建立；第七章主要对影响土壤近红外光谱检测的一些因素进行了分析，主要从检测方法、土壤粒径、土壤质地和土壤水分 4 个方面进行了详细介绍；第八章对采用二维相关光谱技术分析水分对土壤近红外光谱影响方面开展的一些初步研究工作进行了介绍；第九章主要对目前团队试制的土壤有机质快速仪进行了简单介绍，并对仪器存在的一些问题提出了改进意见。

本书由宋海燕著。在本书的撰写过程中，得到了浙江大学何勇教授的鼎力支持和帮助，也得到山西农业大学左月明教授、郭玉明教授的帮助。书中所有研究工作都是实验团队所有成员共同努力的结果，在此对他们表示衷心的感谢！

本书承蒙校科技创新基金“土壤类型对土壤有机质近红外检测的影响”、省科技攻关“基于 DOM 富集近红外光谱法的土壤重金属检测(20130313010-6)”、国家自然科学基金“水分对土壤有机质影响的二维相关近红外光谱解析及抗干扰模型(41201294)”等项目的资助，在此表示感谢。

由于作者水平所限，书中不妥之处在所难免，恳请各位专家与读者批评指正。

宋海燕

《 目 录 》

第一章 近红外光谱概述

第一节 近红外光谱的产生	1
第二节 近红外光谱检测方法	4
一、漫反射检测	4
二、透射检测	7
第三节 主要近红外谱带的归属	10
一、C—H 键的近红外吸收	10
二、O—H 键的近红外吸收	11
三、N—H 键的近红外吸收	12
第四节 近红外光谱分析技术	12
一、定性分析	12
二、定量分析	13
三、模型判别标准	14
第五节 近红外光谱检测的特点	16
第六节 土壤近红外光谱检测机理	18
本章小结	19

第二章 土壤水分的近红外光谱检测

第一节 土壤水分概述	21
一、土壤水分	21
二、不同含水率土壤的配制	22

第二节 基于主成分-神经网络的土壤水分近红外光谱定量分析·····	22
一、实验材料与仪器·····	22
二、谱图预处理方法的选取·····	23
三、定量分析方法的选取·····	24
四、数据分析及结论·····	30
第三节 土壤水分近红外光谱差谱图分析·····	35
本章小结·····	38

第三章 土壤有机质的近红外光谱检测

第一节 土壤有机质概述·····	40
一、土壤有机质·····	40
二、土壤有机质标准测定方法·····	41
第二节 过筛处理土壤样本后有机质的近红外光谱检测·····	42
一、实验材料与仪器·····	42
二、谱图预处理方法的选取·····	44
三、定量分析方法的选取·····	46
四、数据分析及结论·····	49
五、土壤有机质空间分布分析·····	51
第三节 简单处理土壤样本后有机质的近红外光谱检测·····	54
一、实验材料与仪器·····	54
二、谱图预处理方法的选取·····	56
三、定量分析方法的选取·····	58
四、数据分析及结论·····	58
本章小结·····	62

第四章 土壤氮的近红外光谱检测

第一节 土壤氮概述·····	64
一、土壤氮·····	64
二、土壤氮标准测定方法·····	65

第二节 过筛处理土壤样本后全氮含量的近红外光谱检测	67
一、实验材料与仪器	67
二、谱图预处理方法的选取	68
三、定量分析方法的选取	68
四、数据分析及结论	68
五、土壤氮的空间分布分析	69
第三节 简单处理土壤样本后氮含量的近红外光谱检测	71
一、实验材料与仪器	71
二、谱图预处理方法的选取	71
三、定量分析方法的选取	76
四、数据分析及结论	77
本章小结	80

第五章 土壤磷、钾的近红外光谱检测

第一节 土壤磷概述	83
一、土壤磷	83
二、土壤磷标准测定方法	85
第二节 土壤钾概述	85
一、土壤钾	85
二、土壤速效钾标准测定方法	86
第三节 过筛处理土壤样本后土壤磷、钾含量的近红外光谱检测	87
一、实验材料与仪器	87
二、谱图预处理方法的选取	88
三、定量分析方法的选取	88
四、数据分析及结论	88
第四节 简单处理土壤样本后土壤磷、钾含量的近红外光谱检测	91
一、实验材料与仪器	91
二、谱图预处理方法的选取	91
三、定量分析方法的选取	92
四、数据分析及结论	92

本章小结	94
------------	----

第六章 土壤酸碱度的近红外光谱检测

第一节 土壤酸碱度概述	97
一、土壤酸碱度	97
二、土壤酸碱度标准测定方法	98
第二节 过筛处理土壤样本后土壤酸碱度的近红外光谱检测	98
一、实验材料与仪器	98
二、谱图预处理方法的选取	99
三、定量分析方法的选取	99
四、数据分析及结论	99
第三节 简单处理土壤样本后土壤酸碱度的近红外光谱检测	102
一、实验材料与仪器	102
二、谱图预处理方法的选取	102
三、定量分析方法的选取	106
四、数据分析及结论	106
本章小结	109

第七章 影响土壤近红外光谱检测的因素

第一节 测量方法的影响	111
一、测量范围对测量结果的影响	112
二、测量方式对测量结果的影响	116
三、土壤预处理方法对测量结果的影响	118
第二节 土壤粒径的影响	122
一、土壤粒径对土壤全氮含量预测的影响	122
二、土壤粒径对土壤碱解氮含量预测的影响	125
第三节 土壤质地的影响	128
一、土壤质地对土壤有机质定量预测的影响	128
二、减少土壤质地对土壤近红外光谱检测的措施	131

第四节 土壤水分的影响	134
一、土壤水分对土壤全氮预测的影响	135
二、土壤水分对土壤有机质预测的影响	137
本章小结	142

第八章 二维相关光谱技术在土壤近红外光谱检测中的应用

第一节 二维相关光谱概述	144
一、二维相关光谱分析技术的背景	144
二、二维相关光谱的数学理论	145
三、二维相关光谱的性质	147
四、二维相关近红外光谱的应用发展	149
第二节 水分对土壤近红外光谱检测影响的二维光谱解析	151
一、实验材料与方法	151
二、结果与分析	152
三、结论	156
第三节 基于二维光谱解析的水分对土壤有机质的影响	156
一、实验材料与方法	156
二、结果与分析	157
本章小结	160

第九章 土壤近红外光谱检测仪的研制

第一节 近红外光谱仪器的基本结构	162
一、光源系统	162
二、分光系统	163
三、检测器	164
四、测样器件	165
五、数据处理及显示系统	165
第二节 近红外光谱仪器的性能指标	166
一、范围	166

二、分辨率	167
三、采样间隔	167
四、扫描速度	167
五、重现性	168
六、准确性	168
七、信噪比	168
八、杂散光	169
九、软件功能	169
第三节 土壤近红外光谱仪器的研制	169
一、系统结构	170
二、系统改进	171
本章小结	173

参考文献

第一章

近红外光谱概述

第一节 近红外光谱的产生

19 世纪初，英国天文学家 William Herschel 发现了近红外光谱，该谱区是人们认识最早的非可见光区域。近红外光谱在整个电磁波谱中的位置如图 1-1 所示。后来，Cooper 在 1980 年又把整个红外光谱划分为近红外（780 ~ 2526nm）、中红外（2526 ~ 25000nm）和远红外（25000 ~ 1000000nm）。其中近红外光处于可见光与中红外光之间，对其细分又可分为短波近红外区（SW-NIR：780 ~ 1100nm）和长波近红外区（LW-NIR：1100 ~ 2526nm）。近红外光区的吸收带主要是由低能电子跃迁、含氢原子团伸缩振动的倍频及组合频吸收产生，检测限大约为 0.1%，因此近红外辐射最重要的用途是对某些物质进行定量分析；由于绝大多数的有机化合物和无机离子的基频吸收带出现在中红外区域，且基频振动是红外光谱中吸收最强的振动，所以中红外区域主要适应于定性分析；在远红外区，金属-有机键的吸收频率主要取决于金属原子和有机基团的类型，参与金属配位体振动的原子质量比较大或由于振动力常数比较低，使金属原子与无机及有机配体的伸缩振动和弯曲振动的吸收出现在 $< 200\text{cm}^{-1}$ 的波长范围，所以远红外区域特别适合研究无机化合物。本书只对近红外光谱的相关研究展开详细叙述。

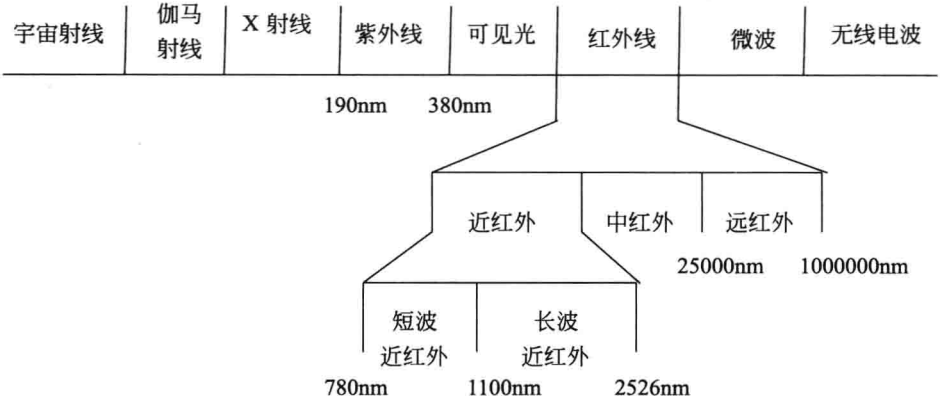


图 1-1 近红外光谱在电磁波谱中的位置

近红外光是电磁波，因此具有光的属性，即同时具有“波”及“粒”的二重性，近红外的光子能量可以使用 $E_p = h\nu$ （其中 h 为普朗克常数， ν 为光的频率）定量描述。不同频率的光子具有不同的能量，当分子或原子在与光发生作用时，只有当光子的能量等于分子或原子中某些电子的能级差时才产生光的吸收，一个光子的全部能量将一次被吸收，不需要积累能量的时间。物质的分子或原子吸收光子变成激发态，产生吸收光谱。根据量子力学的观点，分子的每一个运动状态都属于一定的能级，处于某特定的运动状态的分子的能量可以近似地分为三部分：电子运动能、分子的振动能和分子的整体转动能。在不同能量的电子能级中，因振动能量不同而分为若干个振动能级，在同一电子能级和同一振动能级中，还因转动能量不同而分为若干个转动能级。如果这些分子在光照射下发生能级跃迁，就会产生分子对光的吸收或发射。电子能级跃迁引起的电子光谱，出现在紫外和可见光区，称之为紫外和可见光谱。振动能级跃迁引起的电子光谱出现在红外光谱区，称之为红外光谱。纯转动能级的跃迁引起的转动光谱，出现在极远红外及微波区。实际上电子能级的跃迁，常常伴随振动和转动能级的跃迁，同样振动能级的跃迁伴随转动能级的跃迁。

当一束连续变化的不同波长的红外线照射到样品表面时，根据光学检测原理，会有一部分光被吸收，吸收的这部分光能就转变为分子的振动能量和转动能量，产生分子振动能级和转动能级从基态到激发态的跃

迁，于是分子对红外辐射产生振动和转动的吸收光谱。能量跃迁包括基频跃迁（对应于分子振动状态在相邻振动能级之间的跃迁）、倍频跃迁（对应于分子振动状态在相隔一个或几个振动能级之间的跃迁）和合频跃迁（对应于两种振动状态的能级同时发生跃迁）。所有近红外光谱的吸收带都是中红外吸收基频（ $4000\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ ）的倍频及合频。能吸收近红外光的分子主要有两种振动模式：伸缩和弯曲。从频率范围划分，只有振动频率在 2000cm^{-1} 以上的振动，才可能在近红外区内产生一级倍频，而能够在 2000cm^{-1} 以上产生基频振动的主要是含氢官能团，如 C—H、N—H、S—H、O—H 的伸缩振动，其他官能团，如羧基碳与氧原子的伸缩振动、C—N 伸缩振动、C—C 等的伸缩振动在近红外区仅能产生多级倍频，这些多级倍频的信号强度很弱，如羧基的基频在 5714nm 处，一级倍频在 3000nm 左右，二级倍频约在 2100nm 处，三级倍频约在 1650nm 处，这些倍频常常会被含氢官能团的一级或二级倍频所掩盖。近红外谱区几乎包括了有机物中所有含氢基团的信息，蕴含着分子的结构、组成状态等信息，信息量极为丰富。因此，为近红外光谱定量分析样品的物理性质以及化学成分提供了可能。分析速度快、非破坏性、成本低、无污染、测试重现性好以及便于在线分析是近红外技术得以广泛应用的基础。

近红外光谱分析技术的发展经历了以下几个阶段。继 Herschel 发现近红外区域后，1881 年，Abney 和 Festing 在近红外短波区域记录了有机化合物的近红外光谱；1928 年，Brackett 测得第一张近红外光谱图，并对一些基团的光谱特征进行了解释。20 世纪 50 年代以前，由于缺乏可靠的仪器，使得对近红外光谱技术的研究仅局限于实验室内，而没有得到实际应用。50 年代中期，随着简易近红外分析装置的出现，Norris 等人在近红外光谱漫反射技术上做了大量工作，并掀起了近红外光谱应用的一个高潮，近红外光谱分析技术在测定农副产品的品质方面得到了广泛使用。进入 60 年代中后期，由于近红外光谱分析技术暴露出测量结果不稳定、测量误差大、灵敏度低等问题，使人们淡漠了近红外光谱分析技术。80 年代中后期，随着计算机技术的发展和化学计量学研究的深入，加之近红外光谱仪器制造技术的日趋完善，人们重新认

识了近红外光谱的价值，近红外光谱分析技术逐渐在各个研究领域陆续展开，这一时期的化学计量学方法及计算机技术促进了现代近红外光谱分析技术的快速发展。进入 90 年代，近红外光谱技术在工业、农业、医药和化工等领域中的研究和应用全面展开，并且近红外光谱在线分析技术得到了很好的应用，获得了较高的社会和经济效益，从此，近红外光谱分析技术进入了一个快速发展的新时期。

第二节 近红外光谱检测方法

近红外光谱分析技术根据其检测原理或检测方法的不同可分为漫反射和透射两类。近红外漫反射光谱定量分析是以与组分浓度成线性关系的两种漫反射函数，反射吸光度 A 和 Kubelka-Munk 函数为依据；而近红外透射光谱定量分析则以朗伯-比尔（Beer-Lambert）定律为依据。采取哪一种来测量，主要取决于被测样品的类型。从检测方法来说，近红外漫反射检测的光源与检测器在被测物体的同一侧，而近红外透射检测的光源与检测器则位于被测物体的两侧。

一、漫反射检测

物体对光的散射随着波长的减短而增大，近红外波长比中红外波长短，因此，近红外更适于作漫反射和散射光谱分析。在近红外光谱分析中，对固体、半固体样品一般采用漫反射测量方法获取其谱图。漫反射测量技术在近红外光谱分析中占有非常重要的地位，近红外光谱早期在农业及农副产品分析中的应用，大多是通过漫反射技术完成的。下面就漫反射测量原理进行介绍。

当入射光照射在固体或者物质颗粒的表面，一部分光严格按照一定的方向从固体表面反射，此反射为镜面反射，不能提供有关样品的信息；另外一部分光与样品表面或内部作用，被若干样品颗粒和样品内部分子经多次反射、折射、衍射、吸收后最终携带样品信息又反射出样品表面，然后由检测器进行检测，检测器与光源在同一侧，因此检测器检

测到的是负载了样品的结构和组成信息的光，这种反射称为漫反射。漫反射与常规反射有根本的区别，后者是光照到样品表面被反射，入射角与反射角相同，光并未与样品内部发生作用，所以这种光并不带有分析样品的组成信息。在很多近红外仪器中，漫反射检测是通过积分球来完成的。积分球的主要作用是能收集各种角度的漫反射光线，并且把它们集中到检波器上。积分球内表面的金或者聚苯乙烯作为参比材料起标定作用后，其反射系数是固定不变的，可以作为测量时每个波长的参考值，可消除系统误差的影响。

由于漫反射过程中样品与光的作用有多种形式，除样品的组成外，其外部形态大小及处理方式等都会对漫反射有一定的影响，因此漫反射光的强度不符合比尔定律。图 1-2 为漫反射检测原理图。

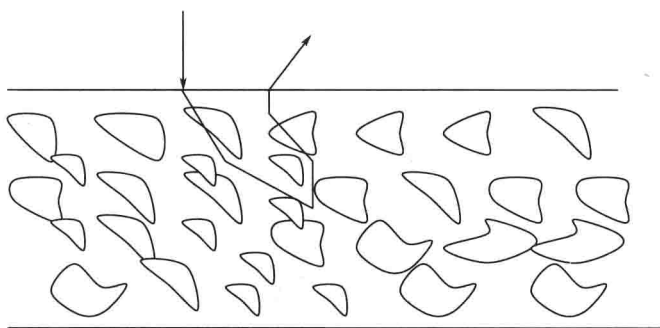


图 1-2 漫反射检测原理图

漫反射分析的定量原理是：首先引出几个漫反射光谱参数。 K 为漫反射体的吸光系数，主要取决于样品的化学组成； S 为散射系数，表示样品对光的散射，反映光在样品中经过单位光程后光的衰减程度； R 为漫反射率，反映出射光与入射光的比率。 R 与 S 和 K 之间的关系可由式 (1-1) 表示

$$R'_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \left[\left(\frac{K}{S} \right)^2 + 2 \left(\frac{K}{S} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

式中， R'_{∞} 为样品厚度无穷大时的绝对漫反射率。由于 R'_{∞} 不易确定，所以实际应用中测定相对漫反射率，即以一个在近红外区域不吸收的材料作参比，如 BaSO_4 ，参比材料的 $R'_{\infty} \approx 1$ ， $K \approx 0$ ，可得到待测样品厚度无穷大时的相对漫反射率 R_{∞} 。

$$R_{\infty} = \frac{R'_{\infty}, \text{样品}}{R'_{\infty}, \text{参比}} \approx 1 + \frac{K}{S} - \left[\left(\frac{K}{S} \right)^2 + 2 \left(\frac{K}{S} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

在漫反射分析中，只有在一定的浓度范围内吸光系数 K 才与样品的组分浓度成线性关系，而 R_{∞} 与样品的组分浓度则不成线性关系。在近红外区域，反射和吸收的比率很高，所以在对被测物体进行近红外光谱定量分析时，经常把漫反射的光谱用数学方法转换成吸光度光谱，即 $\lg(1/\text{漫反射率})$ 。从经验上看，对于固体样品，即使载样器件的物理长度是一定的，但是由于光通过的距离是不固定的，因此，将漫反射数据转换成吸光度是非常有效的。另外，近红外漫反射检测与组分浓度成线性关系的是漫反射吸光度，即 $\lg(1/R_{\infty})$ 和 Kubellka-Munk 函数（简称 K-M 函数）。

将反射吸光度代入 (1-2) 式中可得

$$A = -\lg \left\{ 1 + \frac{K}{S} - \left[\left(\frac{K}{S} \right)^2 + 2 \left(\frac{K}{S} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1-3)$$

由式 (1-3) 可以看出，漫反射体的反射吸光度 A 与 $\frac{K}{S}$ 的关系为一对数曲线，但在一定的 $\frac{K}{S}$ 范围内，可以用直线关系代替曲线关系。

$$A = a + b \left(\frac{K}{S} \right) \quad (1-4)$$

由于 K 与浓度 c 在一定浓度范围内有线性关系，当散射系数 S 不变时，漫反射吸光度 A 与样品浓度的关系可表示为

$$A = a' + b'c \quad (1-5)$$

从公式 (1-5) 中可以看出，漫反射吸光度与浓度的关系式同比尔定律吸光度与浓度的关系式有明显的差别。首先漫反射定量式中的浓度范围比较窄，其次，必须要求散射系数 S 为常数。

将公式 (1-2) 变形，可得到 $\frac{K}{S}$ 与 R_{∞} 间的关系

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (1-6)$$