

土壤的中红外光声光谱研究

杜昌文, 周健民, 王火焰, 张佳宝, 朱安宁

土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

摘要 红外光声光谱是基于光声理论的新型数据采集方式, 与传统红外光谱相比, 其吸收系数大, 适合高吸收和高散射的土壤分析。以中国三种典型土壤为试验材料, 研究了这三种土壤(红壤, 潮土和水稻土)的中红外光声光谱特征。结果表明, 土壤的中红外光声光谱的测定快速方便, 土壤样品不需前处理, 光谱吸收值适中, 具有更丰富的吸收, 且土壤主要组成成分的中红外光声光谱也具有明显不同的吸收特征, 因此中红外光声光谱能更好地适用于土壤分析; 利用主成分分析处理土壤中红外光声光谱时, 第1和第2主成分包含了光谱98.17%的信息; 利用这两个主成分作二维散点分布图, 结果表明该分布能对这三种土壤进行有效分类, 这为土壤鉴定提供了快捷的新手段, 并使中红外光声光谱在进一步的土壤定量分析中将具有潜在的应用前景。

关键词 土壤; 红外光声光谱; 主成分分析; 土壤鉴定

中图分类号: S152 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)06-1242-04

引言

土壤是由岩石在漫长的时间和不同的环境条件作用下逐步演化而来, 它是大气圈、水圈、生物圈和岩石圈的交界面, 对全球环境变化有着十分重要的作用, 同时也是生物生存的重要载体, 因而土壤组成及其理化性质的研究对土壤生产力及土壤生态环境具有重大的意义^[1]。传统的土壤分析方法主要通过建立土壤化学或土壤物理性质与某一土壤组成间的相关关系来研究土壤性质, 这在生产实践中具有十分重要的指导意义, 但这种方法忽视了土壤作为一个复杂整体中的相互作用, 如土壤化学提取会改变土壤平衡而可能使研究的问题复杂化, 因此, 需要发展一种以土壤为整体系统的分析方法, 以便更好地认识和利用土壤资源^[2]。光谱学方法(如质谱、核磁共振、紫外、红外等)作为一种物理的分析方法在土壤分析中得到了很好的应用^[3, 4], 其中红外光谱是应用最为广泛的一种方法^[5-7]。

红外透射光谱和反射光谱已较多地应用于土壤分析, 而光声理论在红外光谱中的应用使得红外光谱在土壤学中的应用成为可能, 其基本原理见图1: 调制后的红外光通过 KBr 窗口进入光声池(光声池内充满氦气), 光声池内的土壤样品吸收红外光后产生热效应, 产生的热传导给样品周围的氦气, 氦气受热后产生压力波, 这种压力波信号能被敏感的麦

克风检测, 检测到的信号可通过电脑转化成光谱; 傅里叶变换红外光声光谱测定时间短, 基本不受样品形态影响, 且灵敏度可调, 在功能材料及农产品品质检测中具有很好的应用^[8, 9], 然而迄今为止还没有应用于土壤学的报道。本文将利用这种技术测定不同土壤类型的红外光声光谱, 对比红外透射和反射光谱分析光声光谱特征, 并初步用于土壤鉴定, 为傅里叶变换红外光声光谱在土壤分析中的应用打下基础。

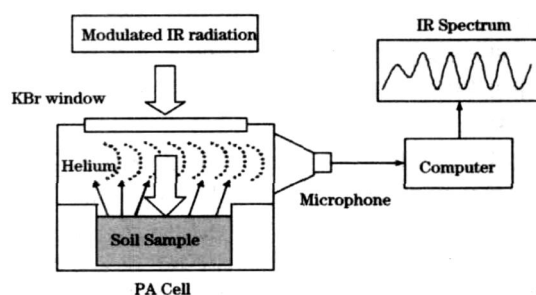


Fig 1 Principle of infrared photoacoustic spectroscopy

1 材料与方法

1.1 红外光声光谱

采用傅里叶变换红外光声光谱仪 Vector27 (Bruker, 德国), DTG 检测器; 反射光谱采用 ZnSe 晶体(多反), 透射光

收稿日期: 2007-02-05, 修订日期: 2007-06-08

基金项目: 国家高新技术计划"863"项目(2006AA10A301)资助

作者简介: 杜昌文, 1974年生, 中国科学院南京土壤研究所副研究员

e-mail: chwdu@issas.ac.cn

谱采用传统的 KBr 压片,均为中红外(500~4 000 cm^{-1})32次扫描重复,扫描间隔为 2 cm^{-1} ;光声光谱采用光声池 PA300(MTEC,美国):土壤样品放入圆柱形不锈钢样品池(直径 5 mm,高 3 mm),氦气吹扫 10 s,密封后连续进 8 次中红外扫描重复,扫描间隔为 2 cm^{-1} ,每次测定以碳黑为参照。

1.2 实验材料

供试土壤分别采于中国科学院红壤生态试验站(红壤)、中国科学院封丘生态试验站(潮土)和中国科学院常熟生态试验站(水稻土)。每种土壤类型采集 3 个样品,土壤样品在室温下风干,过 20 目筛备用。三种土壤样品的主要理化性状见表 1。

Table 1 Selected agrochemical properties of soils used

	速效氮 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	速效磷 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	速效钾 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH
红壤	40	20	208	10.8	5.5
潮土	9.5	1.9	79	5.8	8.6
水稻土	126	13.5	127	21.1	6.2

1.3 光谱解析

利用 Matlab 7.0 处理光谱数据。

2 结果与讨论

2.1 三种土壤的红外光谱

图 2 是三种土壤的中红外透射(KBr 压片)光谱图,其吸收主要表现为二处:2 800~3 800 cm^{-1} 和 800~1 600 cm^{-1} 。2 800~3 800 cm^{-1} 处主要是粘土矿物的吸收,1 500~1 600 cm^{-1} 是土壤水分的吸收,1 300~1 600 cm^{-1} 则是 CaCO_3 的吸收,1 200 cm^{-1} 以下为指纹吸收。三种土壤虽然在吸收强度上存在差异,但由于透射光谱本身的特点,基本上只用于土壤组成的定性分析,如用于土壤矿物和有机物的鉴定^[10,11];通过强度可以比较同一样品相对含量的半定量分析,但用于样品间定量分析则很困难;另外,透射光谱的样品前处理时间较长,在土壤定量分析中受到很大的限制。

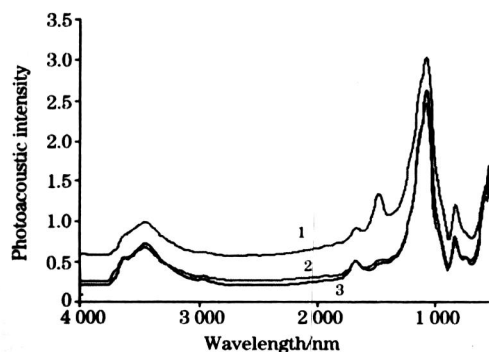


Fig 2 Mid-infrared transmittance (KBr pellets) spectra of three soil types

1: Fulvic-aquic soil; 2: Red soil; 3: Paddy soil

图 3(a)是三种土壤中红外衰减全反射光谱图,其主要吸收区域和红外透射光谱相似,三种土壤均表现相同的吸收峰,只在吸收强度上表现出一定的差异;图 3(b)表明,扣除水分吸收后的光谱图,表明在 2 800~3 800 cm^{-1} 处的吸收基本上是噪音,没有可用的信息,1 500~1 800 cm^{-1} 处的吸收变得很弱,因此这两处的吸收受水分影响很大;虽然 800~1 200 cm^{-1} 处的吸收受水分影响不大,但这个波段的吸收十分复杂,是多种分子振动吸收的综合反应,对于成分复杂的土壤并没有很好的应用价值。1 300~1 600 cm^{-1} 处表现为 CaCO_3 的吸收,这使得区分石灰性土壤和中酸性土壤成为可能,尽管如此,中红外反射光谱在土壤分析中的应用明显比近红外反射光谱少。

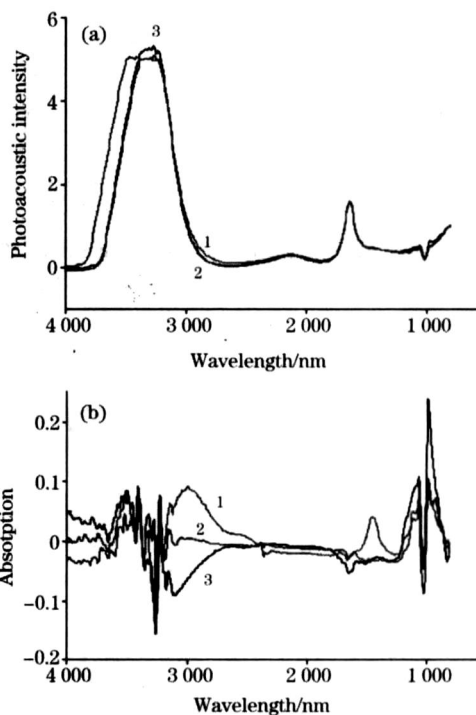


Fig 3 Mid-infrared reflectance spectra of three soil types

(a): Including water absorption; (b): Subtracting water absorption;
1: Red soil; 2: Fulvic-aquic soil; 3: Paddy soil

红外衰减全反射光谱在测定方法上明显优于透射光谱,同时可实现定量分析,且样品基本不需前处理,测定快速,在土壤某些理化性的定量分析上具有很多应用^[12-14],但由于吸收信号相对较弱,使得分析误差相对较大,在应用中受到了一定的限制。

图 4 是红外光声光谱图,从 500~3 800 cm^{-1} 波数的中红外区均有吸收,吸收强度适中,吸收的丰富度也明显优于红外反射和透射光谱,不但有利于定性分析,同时红外光声光谱的测定基本不受土壤样品颗粒大小、样品密度和样品量等的影响,十分有利于土壤定量分析。

2.2 土壤中主要无机成分的红外光声光谱

土壤主要以无机组分构成,无机组分的主要成分为粘土矿物(高岭石、蒙脱石)、石英砂和 CaCO_3 组成,图 5 是这几种物质的红外光声光谱。蒙脱石的吸收主要表现在 2 800~

$3\ 800\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 500 \sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$, $800 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$, 其中 $2\ 800 \sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收表现为宽峰; 高岭石的吸收主要表现在 $3\ 500 \sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 500 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$, $800 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$, 其中 $800 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处具有强吸收; 石英砂仅在 $1\ 000 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处的存在一些弱吸收; CaCO_3 则表现出多处较强的吸收, 主要为 $2\ 900 \sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 300 \sim 2\ 600\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 000 \sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 600 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 100 \sim 2\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 。

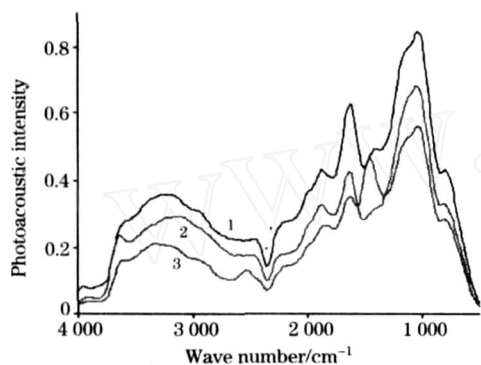


Fig. 4 Mid-infrared photoacoustic spectra of three soil types

1: Paddy soil; 2: Red soil; 3: Fulvic-aquic soil

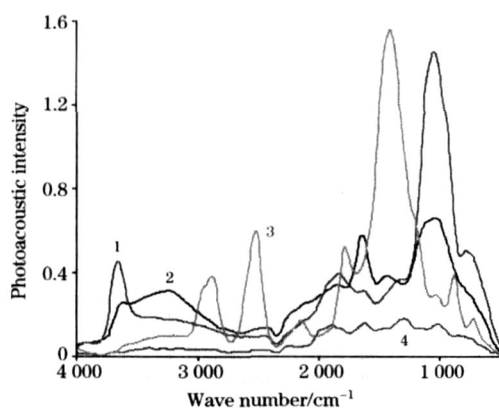


Fig. 5 Mid-infrared photoacoustic spectra of main soil components

1: Kaolin; 2: Bentonite; 3: CaCO_3 ; 4: Sand

以上不同物质的吸收是由其不同的分子结构及其分子振动强弱和振动模式决定的。尽管不同的物质的红外光声光谱图是明显不同的, 但是不同物质的红外光声光谱图可能会存在重叠, 如蒙脱石和高岭石在 $1\ 000 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处均有较强吸收, 因此土壤的红外光声光谱图是土壤中各类物质的综合

表现, 这为土壤类型的鉴定提供了物质基础和可能的手段。

2.3 基于红外光声光谱的土壤鉴定

从图 4 可看出, 红壤、潮土和水稻土的红外光声光谱存在明显差别, 但是光谱图对这种差异的表征还不够直观。Linker^[15, 16]等对土壤的中红外衰减全反射光谱进行主成分分解, 能较好地地进行土壤鉴定, 而红外光声光谱具有更为丰富的吸收, 这更加有利于土壤鉴定。此外, 土壤中含有大量的微生物, 如真菌和细菌等, 而红外光声光谱在微生物鉴定与分析中也表现出色^[17-20], 这也为土壤鉴定提供了理论基础。为了更好地表征三种土壤的差异, 对三种土壤的中红外光声光谱进行主成分分析, 结果表明第 1 和第 2 主成分含有光谱信息的 98.17%。利用第 1 主成分得分 (PCA1) 和第 2 主成分得分 (PCA2) 作二维散点分布图 (图 6), 由图可知, 红壤、潮土及水稻土的分布明显不同, 这为土壤类型的分类和鉴定提供了新的手段, 并将在进一步的土壤定量分析中表现出其应用潜力。

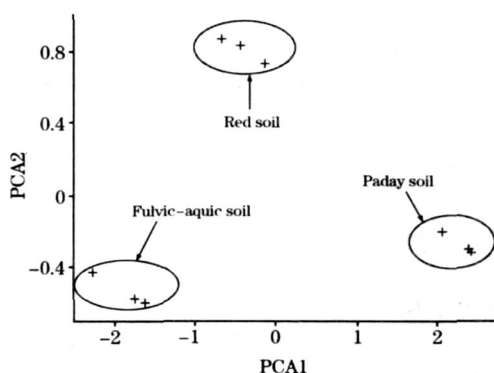


Fig. 6 Distribution of soil types by plotting principal components based on FTIR PAS spectra

3 结论与展望

土壤的红外光声光谱包含的信息明显优于红外反射和透射光谱, 光谱的测定需样量少, 测定时间短, 且不受样品形态的影响, 不但可以做定性分析, 还可以用于定量分析; 不同类型的土壤因其组成不同使得其红外光谱存在明显差异, 基于红外光声光谱主成分的二维散点分布图可对这三种土壤进行了有效的鉴定; 因此, 结合多元校正的方法, 红外光声光谱为进一步土壤理化性质的定量分析提供新的手段, 并在土壤肥力评价中具有潜在的应用。

致谢: 感谢以色列理工大学 Avi Shaviv 教授和 Raphael Linker 博士在光声光谱测定和分析中提供的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] Diedrich Schroeder. Soils-Factors and Concepts. Bern/ Switzerland. Int. Potash Institute, 1984. 9.
- [2] Viscarra R A, McBratney A B. Australian Journal of Experimental Agriculture, 1998, 38: 765.
- [3] Janik L J, Merry, R H, Skjemstad J O. Australian Journal of Experimental Agriculture, 1998, 38: 681.
- [4] Michael D B, Walter G, Heino S, et al. Applied Spectroscopy, 1987, 41: 1428.
- [5] Rossel R A V, Walvoort D J J, McBratney A B, et al. Geoderma, 2006, 131: 59.
- [6] Hazel A, Bucholtz I D, Aggarwal G N, et al. Applied Spectroscopy, 1997, 51: 984.
- [7] BAO Yi-dan, HE Yong, FANG Hui, et al (鲍一丹, 何 勇, 方 慧). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱学分析), 2007, 27(1): 62.
- [8] Shiwani P, Nilesh K R, Singh A K, et al. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2006, 52: 53.
- [9] Thomas Schmid. Anal. Bioanal. Chem., 2006, 384: 1071.
- [10] Masserschmidt I, Cuelbas C J, Poppi R J, et al. Journal of Chemometrics, 1999, 13: 265.
- [11] McCarty G W, Reeves J B, Reeves V B, et al. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 640.
- [12] SUN Jian-ying, LI Mir-zan, ZHENG Li-hua, et al (孙建英, 李民赞, 郑立华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱学分析), 2006, 26(3): 426.
- [13] Shepherd K D, Walsh M G. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 988.
- [14] Reeves J B, McCarty G W. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2001, 9: 25.
- [15] Linker R, Weiner M, Shmulevich I, et al. Biosystems Engineering, 2006, 94(1): 111.
- [16] Linker R, Shmulevich I, Amit K, et al. Chemosphere, 2005, 61: 652.
- [17] Irudayaraj J, Hong Y, Sakhamuri S. J. of Molecular Structure, 2002, 606(1-3): 181.
- [18] Thompson S E, Foster N S, Johnson T J, et al. Applied Spectroscopy, 2003, 57(8): 893.
- [19] Udelhoven T, Naumann D, Schmitt J. Applied Spectroscopy, 2000, 54: 1471.
- [20] Rebuffo-Scheer C A, Kirschner C, Staemmler M, Naumann D. Journal of Microbiological Methods, 2007, 68(2): 282.

Study on the Soil Mid-Infrared Photoacoustic Spectroscopy

DU Chang-wen, ZHOU Jian-min, WANG Huo-yan, ZHANG Jia-bao, ZHU An-ning

The National Key Lab of Soil and Agricultural Sustainability, Institute of Soil Science Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract Infrared photoacoustic spectroscopy (PAS) is a new style to obtain data based on photoacoustic theory. Photoacoustic theory is based on the absorption of electromagnetic radiation by analyte molecules, and the absorbed energy is measured by detecting pressure fluctuations in the form of sound waves or shock pulses. In contrast to conventional absorption spectroscopy, PAS allows the determination of absorption coefficients over several orders of magnitude, even in very black and strongly scattering soil samples. Red soil, fulvic soil and paddy soil were collected from Fengqiu National Ecological Experimental Station, Yingtan Red Soil Experimental Station, and Changshu Ecological Experimental Station, respectively. These soil samples were used as experimental materials to characterize the Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectra (FTIR-PAS). Compared with infrared transmittance spectra and reflectance spectra, the testing of FTIR-PAS spectra was very fast and convenient without any pre-treatment, and there were more abundant absorptions as well as appropriate absorption values in the spectra; The main soil components (kaolin, bentonite, sand and CaCO_3) also showed several strong absorptions with specific characteristics in the spectra; Further more, the interference of water with the PAS spectra was significantly smaller than that with reflectance spectra. Therefore, the soil properties could be better characterized by FTIR-PAS. The principal components analysis based on the FTIR-PAS spectra indicated that there were two main principal components (PCA1, PCA2) which contained 98.17% variance of the spectra, and the two-dimensional distribution was made by plotting these two principal components to classify the soil type, and the results indicated that this distribution could be applied to distinguish soil type, which provided new technique for soil identification as well as further quantitative analysis in soil science.

Keywords Soil; Infrared photoacoustic spectroscopy; Principal components analysis; Soil identification

(Received Feb. 5, 2007; accepted Jun. 8, 2007)