

FTIR 光谱法测量不同化肥的氨挥发

童晶晶, 魏秀丽, 刘志明, 徐亮, 张天舒, 刘文清, 高闽光

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心, 安徽合肥 230031

摘要 氨挥发是化肥损失的重要途径, 同时加剧了温室气体排放和水体富营养化。限于技术和资金条件, 国内外氨挥发研究主要使用静态闭路箱法、半开放法、间歇通气法、质量平衡法及风洞法。文章利用 FTIR 光谱法, 基于 HITRAN 数据库采用非线性最小二乘拟合气体浓度反演算法, 测量对比了不同化肥的氨挥发, 并简单分析了原因。试验表明, FTIR 分析技术用于化肥的氨挥发测量, 是一种操作简单, 分析效率高, 能满足实时、连续、准确要求的测量技术, 可以满足野外田间作业的需要。

关键词 FTIR; 氨挥发; 浓度反演

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1872-04

引言

我国是传统的农业大国, 增加氮肥投入是发展农业生产的途径之一, 但施肥后, 大量肥料却损失于环境中, 其中氨挥发是气态损失的重要途径。我国氮肥用量约占全球氮肥用量的 1/3, 但氮肥利用率仅为 30% 左右^[1]。化肥损失是一个相当严重的问题, 它不仅是直接经济损失, 还加剧了温室气体排放和水体富营养化。因此, 提高肥料的利用率、减轻或免除肥料污染, 发展持续、高效农业成为各国共同关注的问题。

限于技术和资金条件, 国内外氨挥发研究主要使用静态闭路箱法、半开放法、间歇通气法、质量平衡法及风洞法^[2,3]。

本文利用傅里叶变换红外光谱分析方法 (FTIR) 对几种常用化肥进行了氨挥发的测量, 通过它们的红外光谱, 反演得到了不同化肥的氨挥发浓度^[4,6]。对比了几种被测化肥的氨挥发随时间的变化关系, 并简单分析了其原因。比较了用 FTIR 和静态吸收法两种方法测量得到的结果, 两者大致相符。实验表明, FTIR 在信噪比、分辨率、速度和探测极限上的很多优势^[7,9], 该方法完全能够满足野外田间作业的需要。

1 实验部分

1.1 实验地点和仪器

本次实验是在中科院等离子体物理研究所离子束生物工程学重点实验室的温室内进行的, 室内温度为 15 。

实验仪器主要是 ABB BOMEN 公司生产的 MB104 主动式傅里叶变换红外光谱仪, 具有可调的分辨能力, 从 1 到 64 cm^{-1} , 自动选择扫描速度; 可在 6000 ~ 510 cm^{-1} 范围内操作, 采用液氮制冷型中红外 MCT 探测器, 增益设置为 B, 光谱分辨率设置为 1 cm^{-1} 。另外有气体样品池及真空泵。

主要仪器的连接如图 1 所示。

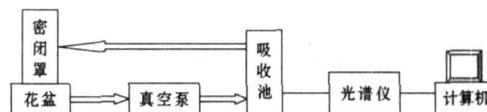


Fig 1 Schematic diagram of FTIR measurement

1.2 实验原理和方法

利用氨在红外波段 (920 ~ 940 cm^{-1}) 的吸收特征, 测出氨的红外吸收谱线, 借助 HITRAN 标准数据库, 利用非线性最小二乘法 (NLLS) 拟合, 从而反演出氨的浓度^[10-12]。

等质量 (20 g) 的待测化肥放在图 1 的花盆中, 箭头方向代表气体的流动方向, 待测气体在密闭罩与吸收池之间形成封闭循环流通, 红外光在样品池内多次反射以增加测量光程, 从而提高探测灵敏度。通过串口指令控制真空泵抽气, 每次抽气 3 min 以保证吸收池内洗气充分, 然后停止抽气进行采谱, 光谱仪设置为 16 次扫描平均, 采谱时间大概为 1 min。每个样品进行 3 次重复测量取平均, 以减小误差。

2 实验结果与讨论

对于实测光谱的拟合采用非线性峰值拟合算法, 它可以

收稿日期: 2008-03-26, 修订日期: 2008-06-28

基金项目: 国家“863”计划项目 (073H3f1541) 和国家自然科学基金项目 (083H311501) 资助

作者简介: 童晶晶, 1984 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: jjtong@aiofm.ac.cn

准确地确定峰值的位置、宽度、高度和一些重叠的峰值区域,通过迭代计算光谱去拟合测量的光谱直到在计算的和测量的光谱之间的残差收敛到可接受的最小量^[13,14]。最佳拟合搜索算法中的匹配度按照下式计算:

$$^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{m_i - c_i}{N_{RMS}} \right)^2}{n - f} \quad (1)$$

式中 n 表示拟合区域中数据点数, f 是所有峰值和基线函数中总的变量数, $(n - f)$ 表示自由度; m_i 和 c_i 分别为单点的测量数据和计算数据; N_{RMS} 表示拟合区域实测数据的均方根噪声估算值。算法在每一次尝试中迭代调整各峰的每个变量以减小 2 即减小计算值和测量数据之间的加权差。峰值拟合采用余弦峰值函数。当 2 的值减小到小于给定值时结束上述计算。均方根噪声是对输入数据中所混入的噪声的度量,利用三次多项式对实测光谱数据实现 Savitsky-Golay 平滑可以计算均方根噪声 N_{RMS} ,所使用的点的数目等于我们选择的最小宽度峰内所包含的点的数目。对于光谱拟合的结果可以用均方根误差评价,如(2)式所示

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (m_i^2 - fit_i^2)}}{n} \quad (2)$$

式中 RMS 表示光谱拟合结果和原测量光谱数据的均方根误差, m_i 为单点的测量数据, fit_i 为单点的拟合数据, n 表示拟合区域中数据点数。

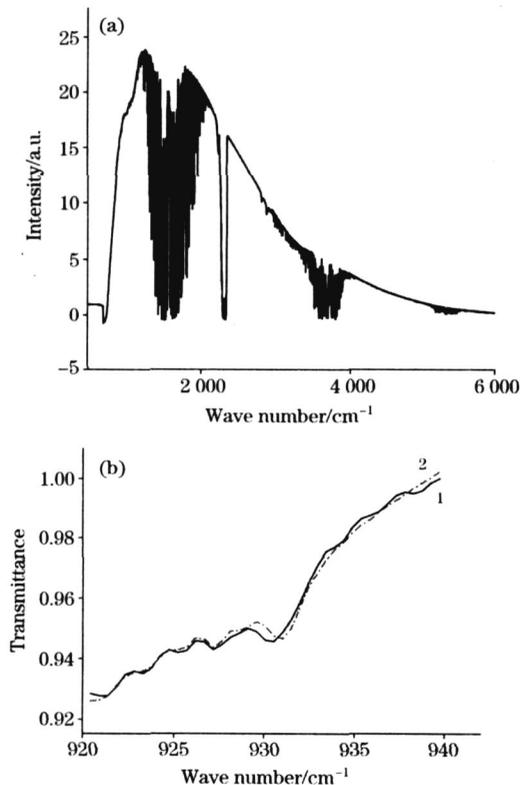


Fig 2 (a) The measured spectrum of NH_4Cl ; (b) The comparison between measured spectrum and fitted spectrum at $920-940\text{ cm}^{-1}$

1: Measured; 2: Fitted

图 2(a) 为实验中的一条实测谱。根据氨的吸收特性,选取光谱拟合波段为 $915.16 \sim 945.95\text{ cm}^{-1}$, 拟合数据点为 512 个, 在拟合软件中设置温度、气压、光程、有效切趾、视场角等参数, 迭代得到氨浓度为 704.81×10^{-9} 。实测谱和拟合谱如图 2 中 (b) 所示, 可以看出, 两者吻合的很好。根据式 (2) 计算得到此次迭代的 $RMS=0.1729$ 。

本次实验测量了 NH_4Cl , 添加了控失剂的 NH_4Cl 、尿素、普通复合肥以及包膜复合肥 5 种化肥的傅里叶变换红外光谱, 拟合反演后得到的浓度数据如图 3 所示。为了观察化肥的氨挥发随时间的变化关系, 我们在 1 个月内进行了跟踪测量, 每隔 3 d 进行一次采谱, 每个样品 3 次平均。实验中对质量相同的几种化肥进行测量, 从而更准确地比较它们之间的氨挥发情况。

从图 3 中可以看出: (1) 不同化肥的氨挥发浓度大小不同, 它们的氨挥发情况同时间变化并没有明显的曲线关系^[15], 但也可以大致看出, 在我们进行实验的一个月里, 第 10~15 d 时几种化肥的氨挥发较大; (2) 尿素在几种化肥中的氨挥发最为厉害, 与 NH_4Cl 和复合肥相比, 最大时尿素的氨挥发浓度要高一到两个量级。这主要是由于它们的化学成分不同, 尿素容易吸收空气中的水分而潮解, 从而分解出大量的氨; (3) 加了控失剂的 NH_4Cl 与普通 NH_4Cl 肥相比, 氨挥发减少; (4) 包膜复合肥与普通复合肥相比, 氨挥发较小。图 4 可以更为具体地说明(3)和(4)。

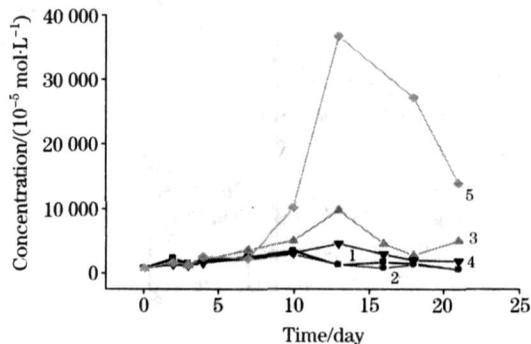


Fig. 3 The comparison of NH_3 volatilization of different fertilizers

1: 氯化铵; 2: 氯化铵+控失剂; 3: 普通复合肥; 4: 包膜复合肥; 5: 尿素

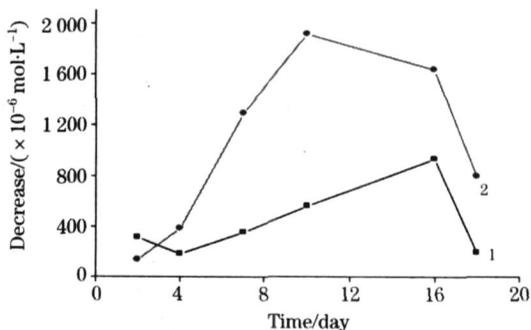


Fig. 4 The comparison of NH_3 volatilization decrease between controlled losing NH_4Cl and compound fertilizer in envelope

1: 氯化铵; 2: 复合肥

图 4 中 1 代表加控失剂的 NH_4Cl 与普通 NH_4Cl 相比的氨挥发减小量同时间的变化大致关系图, 2 代表包膜复合肥与普通复合肥相比的氨挥发减小量与时间变化的大致关系图。从图中可以看出, 对化肥进行包膜和加控失剂的方法都可以明显减少氨的挥发, 但由于两种方法选择加工的对象不同, 实验数据并不能说明哪种方法对减小化肥的氨挥发更为有效。

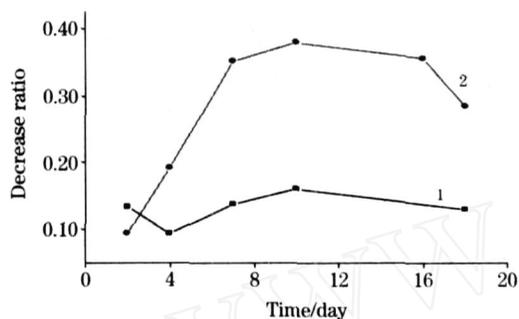


Fig 5 The decrease ratio of NH_3 volatilization between controlled losing NH_4Cl and compound fertilizer in envelope

1: 控失氯化铵; 2: 包膜复合肥

用 $Y(\text{NH}_4\text{Cl})$ 表示 NH_4Cl 的氨挥发浓度, $Y(\text{控 } \text{NH}_4\text{Cl})$ 表示控失 NH_4Cl 的氨挥发浓度, 那么控失 NH_4Cl 的氨挥发减小率可表示为

$$K(\text{控 } \text{NH}_4\text{Cl}) = [Y(\text{NH}_4\text{Cl}) - Y(\text{控 } \text{NH}_4\text{Cl})] / Y(\text{NH}_4\text{Cl}) \quad (3)$$

相应地包膜复合肥的氨挥发减小率可表示为

$$K(\text{包复}) = [Y(\text{复}) - Y(\text{包复})] / Y(\text{复}) \quad (4)$$

由式(3), (4) 计算得到的结果如图 5 所示。可以看出, $K(\text{控 } \text{NH}_4\text{Cl})$ 随时间变化较为平缓, 也就是说控失 NH_4Cl 能稳定地减小氨挥发, 计算得到平均减小率 $\bar{K}(\text{控 } \text{NH}_4\text{Cl})$ 约为 13.14%; $K(\text{包复})$ 较之则变化明显, 计算得到包膜复合肥的氨挥发平均减小率 $\bar{K}(\text{包复})$ 约为 27.67%。这些测量结果与杜建军等^[15] 用静态吸收法测量得到的结果大致相同。

3 结 论

实验采用 FTIR 光谱学方法对化肥的氨挥发进行了测量。从反演得到的数据中, 分析了不同化肥氨挥发情况。与传统的方法相比, FTIR 可以连续实时测量, 设备操作简单、信噪比高, 并可以多组分同时测量。本次实验是在室内进行的模拟实验, 为下一步在田间测量做了技术与方法上的准备。

参 考 文 献

- [1] HUANG Bin-xiang, SU Fang, ZHANG Fu-suo, et al(黄彬香, 苏芳, 张福锁, 等). Soil(土壤), 2006, 38(6): 716.
- [2] SU Fang, DING Xin-quan, GAO Zhi-ling, et al(苏芳, 丁新泉, 高志岭, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2007, 27(3): 409.
- [3] Bouwman A F, Boumans L J M, Batjes N H. Global Biogeochemical Cycles, 2002, 16(2): 1024.
- [4] WU Jir-guang(吴瑾光主编). The Techniques and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Literature Press of Science and Technology(北京: 科学技术文献出版社), 1994.
- [5] XU Ying(熙瑛). Applied Guide of Infrared Spectrum(红外光谱实用指南). Tianjin: Tianjin Science and Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1992.
- [6] HUANG Zhong-hua, WANG Jun-de(黄中华, 王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 235.
- [7] GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, et al(高闽光, 刘文清, 张天舒, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1042.
- [8] Flanigan D F. Appl. Opt., 1986, 25: 4253.
- [9] WEI Xiu-li, LU Yi-huai, GAO Min-guang, et al(魏秀丽, 陆亦怀, 高闽光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 452.
- [10] ZHU Jun, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al(朱军, 刘文清, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1573.
- [11] XU Liang, LIU Jian-guo, GAO Min-guang, et al(徐亮, 刘建国, 高闽光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 448.
- [12] WEI Xiu-li, LU Yi-huai, GAO Min-guang, et al(魏秀丽, 陆亦怀, 高闽光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 668.
- [13] Lin C L, Niple E, Shaw J H. Appl. Spectrosc., 1979, 33(5): 481.
- [14] Niple E. Appl. Opt., 1980, 19(20): 3481.
- [15] DU Jian-jun, WU Yong-long, TIAN Ji-lin, et al(杜建军, 毋永龙, 田吉林, 等). Journal of Soil and Water Conservation(水土保持学报), 2007, 21(2): 49.

Analyzing NH_3 Volatilization of Different Fertilizers by FTIR Spectra Measurement

TONG Jing-jing, WEI Xiu-li, LIU Zhi-ming, XU Liang, ZHANG Tian-shu, LIU Wen-qing, GAO Ming-guang

Key Lab of Environment Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract In the present paper, the authors used FTIR spectra measurement to analyze the volatilization of NH_3 of different fertilizers. With the help of HITRAN database, using NLLS arithmetic, the authors retrieved the concentrations of NH_3 . The authors compared the concentrations and simply analyzed the reason why the concentrations are different. This experiment indicated that the FTIR spectra measurement used to analyze the volatilization of NH_3 has many advantages, such as simple operation, high efficiency, measuring in real time and continuity, so this measurement can completely satisfy the demand of analysis in field.

Keywords FTIR; NH_3 volatilization; Retrieving concentrations

(Received Mar. 26, 2008; accepted Jun. 28, 2008)

(上接 1859 页)

20-22 National 2DCOS Symposium 2009,

Rincón, Puerto Rico;

Contact: Dr. Belinda Pastrana, Department of Chemistry, University of Puerto Rico, P. O. Box 9019, Mayaguez, PR 00681-9019; Tel. (787) 265-6520, Fax: (787) 265-3849;

E-mail: 2DCOS@uprm.edu

Web site: <http://www.2dcos.uprm.edu/>

March 2009

7-11 International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST),

Santa Barbara, CA;

Contact: Andrea Markelz,

E-mail: amarkelz@buffalo.edu

Web site: <http://conference.iqcd.ucsb.edu/OTST/index.php>

8-13 PITTCON 2009,

Chicago, IL;

Contact: The Pittsburgh Conference, 300 Penn Center Boulevard, Suite 332, Pittsburgh, PA 15235; Tel. (412) 825-3220 or (800) 825-3221, Fax: (412) 825-3224;

E-mail: info@pittcon.org

Web site: <http://www.pittcon.org/>

22-26 ACS Spring 2009 National Meeting & Exposition,

Salt Lake City, UT;

Contact: ACS Meetings, 1155 16th St., NW, Washington, DC 20036; Tel. (202) 872-4396, Fax: (202) 872-6128;

E-mail: natlmtgs@acs.org

Web site: <http://www.chemistry.org/>

(下转 1900 页)