

# 土壤主要养分近红外光谱分析及其测量系统

高洪智<sup>1,2</sup>, 卢启鹏<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 土壤是农业生产的基础, 采用近红外光谱技术实现对土壤养分的快速分析, 研制分立波长型近红外土壤养分测量系统, 指导农业生产过程, 有助于改变现有农业生产的粗放经营状态。首先, 使用 FOSS XDS 近红外光谱分析仪对 85 份东北土壤样品采集光谱, 采用相关系数谱及连续投影法等化学计量学算法分析土壤的近红外光谱, 并优选出总氮和有机质的特征波长; 其次, 基于确定的特征波长研制了一套高信噪比近红外光谱测量系统, 对土壤样品的近红外光谱及测量结果进行了分析。研制的测量系统测得土壤养分中总氮和有机质的预测均方差(RMSEP)分别为 0.019% 和 0.36%, 预测相关系数( $R_p$ )分别为 0.851 和 0.923。通过近红外光谱分析, 确定出能够代表土壤主要养分分析的特征光谱; 研制的测量系统可以用于土壤养分分析, 为进一步产业化应用打下基础。

**关键词** 土壤养分; 近红外光谱分析; 特征波长; 测量系统

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1245-05

## 引言

土壤是农业生产的基础, 土壤养分是表征土壤肥力的重要指标。农业生产中, 调节土壤养分状况, 以满足作物在不同生长发育阶段对养分的需要, 是获取农作物优质高产的重要环节。现代农业中氮、磷、钾单一品种化肥用量增多, 导致土壤养分含量不均衡, 土壤肥力退化以及农作物产量降低<sup>[1]</sup>。因此, 实时掌握土壤养分的动态变化, 实现“数字农业”和“精准农业”, 指导施肥、灌溉等农业生产过程, 有助于改善土壤生态环境, 提高农作物产量。

近红外光谱分析技术具有分析速度快、可在线分析、不破坏样品、无污染等特点<sup>[2]</sup>, 已在石油、农业、食品等领域得到了广泛应用<sup>[3-7]</sup>。近年来, 随着对“精准农业”的重视, 土壤的近红外光谱分析已成为一个新的研究热点<sup>[8,9]</sup>。这些研究多是在国外仪器的基础上分析土壤各成分的模式, 而没有涉及到土壤养分近红外光谱测量系统的研制。

本文以 FOSS 公司的 XDS 近红外光谱仪采集的土壤数据为基础, 结合相关系数光谱法和连续投影算法<sup>[10]</sup>对土壤样品近红外光谱进行分析, 优选出土壤总氮和有机质的特征波长。利用优选的波长, 采用滤光片分光方式研制出一套高

信噪比的近红外光谱测量系统, 以此系统采集土壤样品光谱并进行分析, 预测结果表明, 研制的测量系统可以满足土壤养分分析。

## 1 土壤近红外光谱分析

以吉林省东北部地区 85 份黑质土壤作为研究对象, 将其风干后用旋风磨粉碎。土壤总氮和有机质的化学值由传统化学方法测得。采用 FOSS XDS 光谱仪测定土壤的近红外连续光谱, 分辨率设定为 10 nm, 波长范围为 800~2500 nm, 在室温(26±1) °C 下采集样品的光谱。对土壤样品的近红外光谱采用光谱数据预处理及波长优选算法等化学计量学算法进行分析, 优选出能够代表土壤总氮和有机质的特征波长, 为制作分立波长型近红外光谱测量系统提供依据。

### 1.1 光谱数据预处理

为了建立稳定定标模型, 得到准确、可靠的特征波长, 需要对光谱数据预处理, 以便降噪、减少各种干扰的影响。85 份土壤样品的 FOSS 近红外光谱如图 1 所示, 从图中可以看出, 各个样品的光谱在整体上虽然很相似, 但存在一定的基线漂移, 这是由于样品颗粒大小不均匀及装样不一致带来的影响, 而多元散射校正能够有效消除基线漂移带来的干

收稿日期: 2010-06-28, 修订日期: 2010-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(60878052), 中国科学院知识创新工程领域前沿资助项目(O62Y32Q060)资助

作者简介: 高洪智, 1984 年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士生 e-mail: ghonzi@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: luqipeng@126.com

扰。因此,对采集的土壤样品进行多元散射校正有利于光谱数据处理和定标模型的建立。

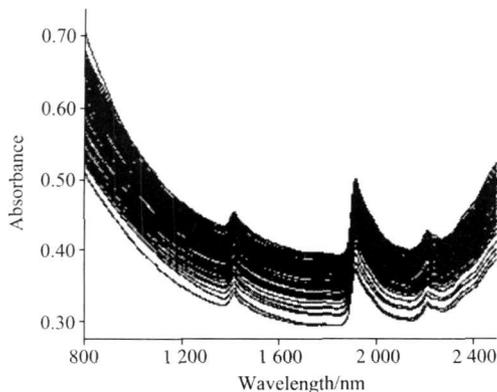


Fig 1 NIR spectra of 85 soil samples

在近红外光谱分析中,还需要剔除异常样品。因为光谱数据中的异常光谱严重影响定标模型的质量,而波长优选算法通常都要对各种组合的波长建立定标模型以判断所选波长组合的优劣,保证定标模型的稳定性。本文采用稳健主成分分析算法<sup>[11]</sup>,在样品光谱矩阵的主成分空间利用改进的马氏距离算法剔除异常样品。如图 2 所示,在 85 份土壤样品中,17,18,36 和 38 号样品有较大的得分距离或正交距离,可作为异常样品。

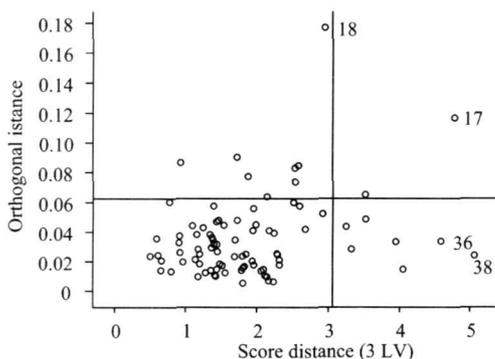


Fig 2 Distances of PC subspace

对剔除异常样品后的 81 份土壤近红外光谱采用 Kennard-Stone 算法<sup>[12]</sup>进行分类,选出有代表性的定标集和检验集,以便对波长优选算法中得到的波长组合及定标模型稳定性进行预测、评价。分类后的土壤总氮和有机质的定标集、检验集的化学值范围如表 1 所示,定标集和预测集的代表性得到加强。

Table 1 Chemical value statistics of total nitrogen and organic matter

成分	用途	数量	范围/ %	均值/ %	方差/ %
总氮	定标	61	0.035~0.191	0.116	0.032
	预测	20	0.041~0.165	0.112	0.025
有机质	定标	61	0.80~4.70	2.56	0.90
	预测	20	0.86~3.55	2.41	0.70

## 1.2 特征波长选取

为实现对土壤养分的快速分析及分立波长型测量系统的研制,采用相关系数谱和连续投影算法分析土壤样品近红外光谱,用于优选总氮和有机质的特征波长。连续投影算法能够有效消除波长变量之间的共线性影响,可以为波长优选提供参考。但对全谱范围内采用连续投影算法进行波长优选将加大工作量,同时也容易受到与待测组分无关信息的干扰。首先采用相关系数谱<sup>[4]</sup>得到与待测组分相关性较强的区域,减小光谱范围,有利于消除冗余信息的干扰,使连续投影算法优选的波长更具有代表性。为此,建立总氮和有机质的相关系数谱,如图 3 所示,可以看出在土壤总氮和有机质相关系数谱上存在三个高相关区域:800~1200 nm(二倍频),1500~1850 nm(一倍频),2000~2350 nm(合频)。

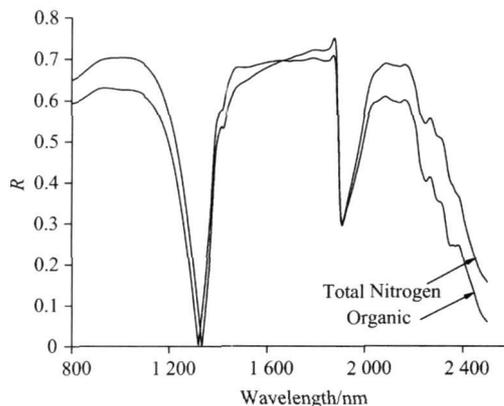


Fig 3 Correlation spectra for organic and total nitrogen of soil

分别在三个高相关系数谱区采用连续投影算法对土壤总氮和有机质进行波长优选,结果如表 2 所示。较多的特征波长虽能够获得较高的分析精度,但会使模型复杂,降低模型的稳定性,不利于研制出结构简单、性能稳定的测量系统。从表 2 可以看出,总氮在 2000~2350 nm 谱区内的波长数量为 8 个,且预测均方差 RMSEP 较小;有机质在 2000~2350 nm 内虽然波长数量稍多,但具有最优的  $R_p$  和 RMSEP。另外,土壤总氮和有机质在合频区的有效信息更加丰富,因此将 2000~2350 nm 范围内所优选的波长作为土壤总氮和有机质备选特征波长。

Table 2 Selection for different wave range using SPA

成分	波长范围/nm	数量	$R_p$	RMSEP/ %
总氮	800~1200	6	0.887	0.013
	1500~1850	11	0.908	0.011
	2000~2350	8	0.901	0.012
有机质	800~1200	7	0.912	0.31
	1500~1850	13	0.885	0.32
	2000~2350	14	0.943	0.23

通常对复杂物质成分分析需要选三个波长,即吸收波长、干扰波长和参考波长<sup>[13]</sup>。因 2000~2350 nm 范围的波长具有较高的相关系数,多为吸收波长,为此,引入水峰

1 940 nm 作为干扰波长, 对备选特征波长使用其贡献值进一步优选, 结果如表 3 所示, 引入 1 940 nm 后最终选取的总氮和有机质的特征波长分别为 7 个和 5 个, 总计 9 个波长, 在保证精度的同时能够简化所研制测量系统的复杂性, 降低制作难度。为验证所选波长组合的优劣, 同时能够实现土壤养分的快速分析, 以此 9 个波长为基础研制出一套滤光片式土壤养分近红外光谱测量系统。

**Table 3 Ultimate wavelength for total nitrogen and organic matter of soil**

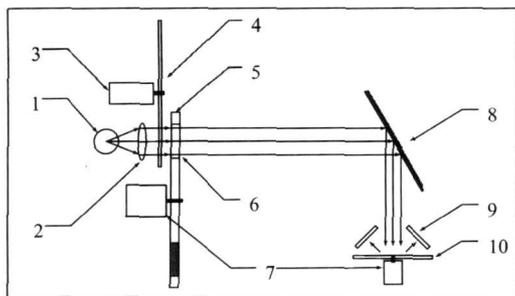
成分	$R_p$	RMSEP/ %	波长数量	波长/ nm
总氮	0.893	0.012	7	1 940, 2 000, 2 052, 2 190, 2 258, 2 342, 2 350
有机质	0.927	0.30	5	1 940, 2 156, 2 208, 2 342, 2 350

## 2 土壤近红外光谱测量系统

土壤中总氮和有机质的含量较低, 总氮平均含量仅为 0.11%, 若要获得土壤总氮和有机质准确的近红外分析结果, 必须有高信噪比的测量系统。为此, 结合本文所优选的特征波长研制出一套结构简单、价格低廉、信噪比高、性能稳定的土壤养分近红外光谱测量系统。

### 2.1 测量系统

所制作分析装置的光学系统如图 4 所示, 光源采用卤钨灯, 在保证边缘像差校正良好的前提下引入高级像差, 从而使灯丝在滤光片处的像更加模糊, 对光源起到了均化处理的作用。



**Fig 4 Illustrative diagram of optical system**

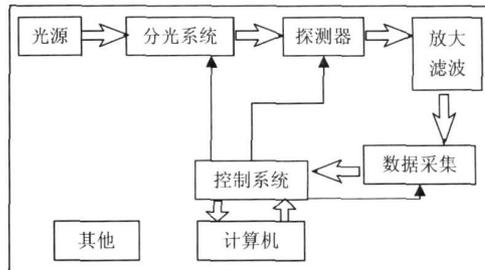
- 1: 光源; 2: 透镜组; 3: 直流无刷电机; 4: 斩光盘; 5: 滤光片盘;
- 6: 滤光片; 7: 步进电机; 8: 反射镜; 9: 探测器; 10: 样品池

光线自光源发出, 准直、调制后经过干涉滤光片投射到待测样品上。按本文优选的 9 个特征波长制作窄带滤光片作为分光元件。窄带滤光片的光谱带宽为峰值波长的 1% 左右, 滤光片组安装在一个可旋转的轮盘上, 由步进电机驱动, 测量时逐个滤光片置于光路中, 分时采集样品光谱。

探测器单元以 45° 倾斜角测量近红外光谱。待测样品和由陶瓷材料制成的标准白板装在可以进退的样品池滑台上, 为消除光源起伏及电学系统噪声的干扰, 同时获取样品吸光

度数值, 系统工作时交替测量待测样品和标准白板。

测量系统的电子学原理框图如图 5, 主要由光源稳定电路、探测器温控及其偏置电压稳定电路、锁相放大电路, 信号采集电路等组成。所具备的全部操作、测量、控制等功能均由微机控制系统实现。



**Fig 5 Block diagram of electronics system**

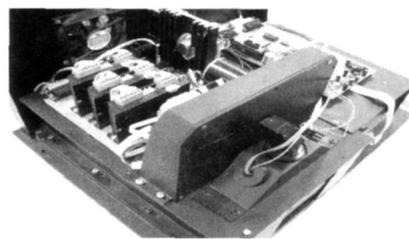
光源的稳定度是保证测量系统分析精度及重复性的重要环节, 为此在电源电路的设计上采用稳流方式以确保所要求的精度。

本系统采用硫化铅作为探测器, 其信噪比与温度成反比关系, 因此对探测器进行致冷控温是提高信噪比的有效途径。将探测器温度变化引起的温控电压差异进行差分放大, 再通过功放电路控制致冷片, 以实现致冷温控的目的。经过设计调试, 探测器的温度可以控制在 0 °C 左右, 稳定度为 ±0.1 °C。

硫化铅是光敏电阻型探测器, 需要对其提供偏置电压, 其稳定性同样是保证测量系统稳定度及重复精度的关键部分。本系统偏置电压为 90~110 V 可调, 其稳定精度可达到 0.001%。本系统还采用锁相技术对探测器信号进行处理, 有效抑制了系统噪声, 提高了整机性能。

### 2.2 测量系统性能测试

图 6 为所制作的测量系统, 为对其性能进行评价, 分别测试了信噪比和吸光度重复性。其中, 信噪比对于近红外信号特别是较低含量组分信号的检测具有重要意义, 若信噪比较低, 测量信号便有可能被噪声掩盖, 检测限变差; 吸光度重复性直接影响模型建立的质量和测量的准确性, 通常用整个光谱区间或某一特征谱峰的吸光度标准偏差表示<sup>[14]</sup>。



**Fig 6 Measuring system**

测量中以 100% 标准板作为样品, 连续测试 10 次光谱, 提取各个波长处的光强信息, 如表 4 所示, 将测得的光强信息作为信号, 其标准差作为噪声, 计算各个波长处的信噪比, 从表 4 中可以看到系统的信噪比优于 10<sup>4</sup>: 1, 吸光度重复性为 2.4 × 10<sup>-5</sup> ~ 4.9 × 10<sup>-5</sup> AU。

Table 4 Data of SNR and absorbance repeatability

序号	w1	w2	w3	w4	w5	w6	w7	w8	w9
1	60 493	52 388	28 951	50 072	48 627	41 740	36 106	34 627	59 731
2	60 496	52 388	28 953	50 071	48 621	41 736	36 104	34 623	59 736
3	60 500	52 394	28 954	50 074	48 626	41 743	36 108	34 630	59 741
4	60 503	52 391	28 953	50 073	48 625	41 739	36 103	34 629	59 740
5	60 504	52 394	28 955	50 074	48 622	41 741	36 104	34 629	59 739
6	60 504	52 392	28 956	50 076	48 620	41 736	36 106	34 627	59 738
7	60 494	52 390	28 951	50 070	48 619	41 734	36 100	34 627	59 738
8	60 500	52 392	28 954	50 075	48 624	41 733	36 104	34 625	59 736
9	60 499	52 389	28 955	50 076	48 620	41 741	36 107	34 626	59 732
10	60 496	52 395	28 957	50 072	48 620	41 739	36 105	34 626	59 737
信噪比	14 974	20 619	14 703	24 336	16 911	12 674	15 952	16 654	18 523
重复性	3.4E-5	3.0E-5	3.6E-5	2.9E-5	3.3E-5	4.9E-5	4.5E-5	3.8E-5	2.4E-5

### 2.3 土壤样品的分析结果

使用研制的测量系统采集土壤样品的近红外光谱,在配套的化学计量学软件中对总氮和有机质建模预测,预测结果如表 5 所示。自制测量系统对总氮的预测相关系数为 0.851,预测均方差为 0.019%,有机质的预测相关系数为 0.923,预测均方差为 0.36%,与 FOSS XDS 光谱仪的预测精度基本一致,所优选的波长能够代表土壤养分的特征光谱,测量系统

的预测精度已经达到实用的要求。

## 3 结 论

本文以 FOSS XDS 光谱仪采集的土壤全谱数据为基础,应用化学计量学算法分析光谱数据并结合实际经验优选出 9 个波长作为总氮和有机质的工作波长,在此基础上研制出一套分立波长型近红外光谱测量系统。利用自制测量系统采集并分析土壤样品,其总氮和有机质的 RMSEP 分别为 0.019% 和 0.36%, $R_p$  分别为 0.851 和 0.923。结果表明本文对土壤样品近红外光谱分析后所优选的波长能够代表总氮和有机质的特征波长,可以用于土壤养分分析。研制的系统具有结构简单、价格低廉、性能稳定等特点,为进一步的产业化推广应用打下了基础。

Table 5 Comparison of measuring system and XDS spectrometer

成分	光谱采集	$R_p$	RMSEP/ %
总氮	自制系统	0.851	0.019
	Foss 光谱仪	0.893	0.012
有机质	自制系统	0.923	0.36
	Foss 光谱仪	0.927	0.30

## References

- [1] Cozzolino D, Morón A. Soil & Tillage Research, 2006, 85: 78.
- [2] CHEN Xing-dan(陈星旦). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2008, 16(5): 759.
- [3] ZHANG Yi-hui, LAO Cai-lian, JI Hai-yan, et al(张晔晖, 劳彩莲, 吉海彦, 等). Modern Instruments(现代仪器), 2001, (5): 11.
- [4] ZHANG Jun, CHEN Xing-dan, PIAO Ren-guan, et al(张军, 陈星旦, 朴仁官, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2008, 16(6): 986.
- [5] LÜ Jin, ZHAO Xi-xiang, LIU Hui-jun, et al(吕进, 赵鑫祥, 刘辉军, 等). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2009, 30(11): 2411.
- [6] WANG Dong-min, JIN Shang-zhong, CHEN Hua-cai, et al(王动民, 金尚忠, 陈华才, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2008, 16(11): 2051.
- [7] GU O Zhi-ming, ZHAO Jie-wen, CHEN Quan-sheng, et al(郭志明, 赵杰文, 陈全胜, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2009, 17(8): 1839.
- [8] DING Hai-quan, LU Qi-peng, PIAO Ren-guan, et al(丁海泉, 卢启鹏, 朴仁官, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2007, 15(12): 1946.
- [9] HUANG Feng-rong, PAN Tao, ZHANG Gan-lin, et al(黄富荣, 潘涛, 张甘霖, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2010, 18(3): 586.
- [10] Galvão R K H, Araújo M C U, Frago W D. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 92(1): 83.
- [11] Verboven S, Hubert M. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2005, 75: 127.
- [12] Galvão R K H, Araújo M C U, Jose G E, et al. Talanta, 2005, 67: 736.
- [13] CHEN Xing-dan(陈星旦). Near Infrared Spectroscopy Technology in Modern China(当代中国近红外光谱技术). Beijing: China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2006.

- [14] LU Wan-zhen(陆婉珍). Modern Near-Infrared Spectroscopy Analytical Technology(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2006.

## Near Infrared Spectral Analysis and Measuring System for Primary Nutrient of Soil

GAO Hong-zhi<sup>1,2</sup>, LU Qi-peng<sup>1\*</sup>

1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Soil is the foundation of agricultural production. Rapid analysis of soil nutrients, using near infrared spectral analysis technology, can guide process of agricultural production. Developing near-infrared measuring system with discrete wavelength will change the extensive operation situation of agricultural production. First, the spectra of 85 black soil samples of northeast China, collected by FOSS XDS near-infrared spectrometer were analyzed using the correlation spectra and successive projection algorithm. Then, the characteristic wavelengths of total nitrogen and organic matter were obtained. After that the authors collected the spectra of soil samples using the measuring system with high signal to noise ratio (SNR) that the authors developed. The calibration models for total nitrogen and organic matter were established. The root mean square error of prediction (RMSEP) of total nitrogen and organic matter is 0.019% and 0.36% respectively, and the correlation coefficient of prediction ( $R_p$ ) is 0.851 and 0.923, respectively. Experimental results indicate that the characteristic wavelengths for total nitrogen and organic matter can be obtained through the near infrared spectra analyses. The measuring system can be used for soil nutrient analysis and lays the foundation for the industrial applications.

**Keywords** Nutrient of soil; Near-infrared spectroscopy analysis; Characteristic wavelength; Measuring system

(Received Jun. 28, 2010; accepted Sep. 29, 2010)

\* Corresponding author