

# 不同傅里叶变换红外光谱法研究 土壤光谱特征的比较与应用

张明洋<sup>1</sup>, 朱兆龙<sup>1</sup>, 李好好<sup>3</sup>, 冯程龙<sup>1</sup>, 安韶山<sup>1,2</sup>

(1.西北农林科技大学 水土保持研究所 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 2.中国科学院 水利部 水土保持研究所 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 3.西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘 要:**为了将傅里叶变换红外光谱技术更好地应用于土壤中官能团的定量分析,通过比较 3 种不同傅里叶变换技术下土壤特征吸收峰的差异,来选取最佳的光谱技术应用于土壤的相关研究。采用透射(T-FTIR)、衰减全反射(ATR-FTIR)和漫反射(DR-FTIR)3 种光谱技术分别对有机物(苯甲酸、硬脂酸)和土壤(辽东栎)进行了分析。并将辽东栎和草地土壤样品按不同比例混合,使用 T-FTIR 和 DR-FTIR 对混合土样进行光谱测定,用于定量分析研究。结果表明:(1) 有机物样品在 3 种光谱技术中均出现特征吸收峰,苯甲酸在  $1\ 600\sim1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  出现苯环 C=C 骨架特征峰,硬脂酸在  $2\ 900\sim2\ 800\ \text{cm}^{-1}$  显现甲基的特征峰。有机物中羧酸-COOH 内羰基-C=O 在  $1\ 720\sim1\ 680\ \text{cm}^{-1}$  出现伸缩振动吸收峰,羟基-OH 分别在  $1\ 430\sim1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ ,  $940\sim930\ \text{cm}^{-1}$  附近出现面内和面外弯曲振动吸收峰。有机物在 T-FTIR 技术中需要用溴化钾(KBr)对其稀释。(2) 辽东栎土壤样品在 T-FTIR 和 DR-FTIR 技术测试中发现,其土壤谱图中有较多有效特征吸收峰,土壤样品在 T-FTIR 技术中也需要用 KBr 进行稀释并使样品均匀的分布在锭片中;而 ATR-FTIR 技术测试中仅出现个别有效特征吸收峰,不利于对土壤谱图鉴别与进一步分析。(3) 辽东栎和草地土壤样品按不同比例混合的测试结果表明:T-FTIR 和 DR-FTIR 技术测试中质量分数与峰面积比呈正相关,线性拟合分别为  $R^2=0.70$  和  $R^2=0.88$ 。土壤在 3 种不同红外技术中,DR-FTIR 光谱具有较好的土壤特征吸收峰,对土壤样品可以不用 KBr 稀释。测试步骤简单易操作,可用于土壤样品定量分析研究。

**关键词:**傅里叶变换红外;透射光谱;衰减全反射光谱;漫反射光谱;土壤光谱

中图分类号:S151.9<sup>+</sup>5

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2022)06-0121-08

## Comparison and Application of Different Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Soil Spectral Characteristics Analysis

ZHANG Mingyang<sup>1</sup>, ZHU Zhaolong<sup>1</sup>, LI Haohao<sup>3</sup>, FENG Chenglong<sup>1</sup>, AN Shaoshan<sup>1,2</sup>

(1.State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2.State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** In order to better apply Fourier transform infrared spectroscopy technology to the quantitative analysis of functional groups in soil, three differences of soil characteristic absorption peaks under three Fourier transform technologies were compared to select the optimal spectral technology to be applied to the related research of soil. Transmission (T-FTIR), Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) and Diffuse Reflectance (DR-FTIR) were used to test and analyze organics (Benzoic Acid and Stearic Acid) and soil samples (*Quercus Liaotungensis*), and mixed *Quercus Liaotungensis* and grassland soil samples in different proportions. T-FTIR and DR-FTIR were used to determine the spectrums of mixed soil samples for quantitative

收稿日期:2021-11-02

修回日期:2021-11-21

资助项目:国家自然科学基金“基于超声能量法研究凋落物分解与土壤团聚体作用机制”(41771317)

第一作者:张明洋(1995—),男,黑龙江双城人,硕士研究生,研究方向为土壤红外光谱特征。E-mail:mingyangzhang@nwfau.edu.cn

通信作者:朱兆龙(1977—),男,福建永泰人,博士,副研究员,主要从事土壤团聚体稳定性评估、土壤红外光谱特征研究。E-mail:zhu\_zl@nwfau.edu.cn

analysis. The results show that: (1) characteristic absorption peaks of organics were found in all three spectral techniques. Benzoic acid showed characteristic peak of benzene ring C=C skeleton at  $1\ 600\sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ , searic acid showed characteristic peak of methyl at  $2\ 900\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ ; carbonyl-C=O in carboxylic acid-COOH in organic matter, the stretching vibration absorption peak appeared at  $1\ 720\sim 1\ 680\text{ cm}^{-1}$ , hydroxyl-OH had in-plane and out of plane bending vibration absorption peaks near  $1\ 430\sim 1\ 410\text{ cm}^{-1}$  and  $940\sim 930\text{ cm}^{-1}$ , respectively; organics reagents needed to be diluted with potassium bromide (KBr) in the T-FTIR technique; (2) the soil samples of *Quercetissima Liaotunica* were tested by T-FTIR and DR-FTIR techniques, and there were many effective characteristic absorption peaks in the soil spectrums; the soil samples also needed to be diluted by KBr and distributed evenly in the ingot in T-FTIR technique; however, only a few effective characteristic absorption peaks appeared in ATR-FTIR test, which was not conducive to the identification and further analysis of soil spectrum; (3) the result that soil samples of *Quercus Liaotungensis* and grassland were mixed in different proportions showed that there was a positive correlation between mass fraction and peak area ratio in T-FTIR and DR-FTIR tests, and the values of  $R^2$  linear fitting were 0.70 and 0.88, respectively. Among the three different infrared technologies of soil, DR-FTIR spectrum has good characteristic absorption peak spectrum of soil, and soil samples can be diluted without KBr. The testing procedure is simple and easy to operate, which can be applied to quantitative analysis of soil samples.

**Keywords:** Fourier transform infrared; transmission spectrum; attenuated total reflection spectrum; diffuse reflection spectrum; soil spectrum

土壤红外光谱中不同特征吸收峰可用于表征土壤中某些有机物或矿物的官能团,并根据官能团特征吸收峰面积确定其中特定成分的含量<sup>[1]</sup>。因此,获得质量较高的特征吸收峰红外光谱图对土壤性质的研究显得尤为重要。近年来,傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)技术在土壤表征和某些性质预测方面的应用越来越多。然而,传统的土壤表征方法费时、昂贵,而 FTIR 技术整个测量过程简单、快速且无破坏性<sup>[2]</sup>。在土壤学科研究中,由于绝大多数有机化合物和无机离子的基频吸收带出现在中红外区<sup>[3]</sup>。基频振动是红外光谱中吸收最强的振动,所以该区最适于进行红外光谱特征吸收峰分析,对未知物的结构及组成有重要识别作用<sup>[4]</sup>。因此,FTIR 光谱技术受到大部分学者的青睐。Haberhauer 等采用 T-FTIR 光谱研究分析了不同层次土壤有机质分解状况,与森林土壤层相比,草地土壤层凋落物的输入具有更高的均匀性<sup>[5]</sup>。Geyer 等应用透射 FTIR 光谱结合偏最小二乘回归(PLSR)方法预测土壤腐殖质的可能性<sup>[6]</sup>。Cuadros 等利用透射 FTIR 光谱研究了高岭石-蒙脱石的性质和演化机理<sup>[7]</sup>。

由于 FTIR 光谱在土壤学科研究的不断深入,传统透射 FTIR 光谱技术已不能满足科研的实际要求,而 FTIR 光谱仪附件衰减全反射(Attenuated Total Reflection; ATR)和漫反射(Diffuse Reflection; DR)光谱的出现,解决了这一问题,并应用到土壤学领域中的分析研

究。如 ATR-FTIR 光谱技术可用于获得碳的形态结构特征<sup>[8]</sup>以及测定矿物样品中多个固定波数的吸光度<sup>[9]</sup>; ATR-FTIR 光谱还可以通过结合高斯曲线拟合来分析土壤有机质碳官能团变化特征<sup>[10]</sup>; DR-FTIR 光谱可用于量化土壤光谱带<sup>[11]</sup>、定量分析土壤有机质中腐殖酸的浓度和官能团的相对浓度<sup>[12]</sup>以及土壤中的无机离子<sup>[13]</sup>; DR-FTIR 光谱还可以结合化学计量学方法,建立分析土壤成分的模型,快速对土壤腐殖层及矿质层土壤中的碳含量进行分析<sup>[14]</sup>。综上,由于红外光谱仪附件的出现,傅里叶变换红外光谱测试平台功能不断扩大,性能逐渐提高,也使 FTIR 光谱技术在土壤分析中得到更加广泛的应用。

虽然目前 T-FTIR, DR-FTIR 和 ATR-FTIR 这 3 种光谱技术在土壤中有较多的研究,但是由于被测样品本身存在差异,不同光谱技术的优劣以及适用范围尚不清楚。因此本试验用纯度较高的有机物与成分复杂的土壤为试验材料,对 3 种不同 FTIR 光谱技术的测定结果进行对比分析,为光谱技术在土壤学领域中的应用提供理论依据与技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器设备

本试验所用仪器为 Thermo Scientific Nicolet iS50 傅立叶变换红外光谱仪,包括透射平台、衰减全反射平台和漫反射平台。检测范围  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数

32 次,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,测定时选择自动大气背景扣除,每次测试完成后用酒精棉进行清洁。

## 1.2 试验材料

于 2020 年 11 月,在陕西省富县任家台子午岭林区内采集辽东栎林地和草地的 0—20 cm 的原状土,带回实验室自然风干后挑出根系、石块、虫体等杂物后研磨备用。有机物(苯甲酸、硬脂酸)为分析纯,于常温下保存备用。对混合土壤(辽东栎、草地)测定选取 9 个不同比例(1:0,9:1,4:1,2:1,1:1,1:2,1:4,1:9,0:1)。

## 1.3 试验方法

1.3.1 傅里叶变换红外透射光谱(T-FTIR) 透射法是采用溴化钾压片法对样品红外光谱测定,对于已知官能团有机物(苯甲酸、硬脂酸)的测定,将光谱纯的溴化钾在  $120^{\circ}\text{C}$  下烘干 4 h,有机物在  $40^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干 10 h 至恒重,按照 1:150 比例放置于玛瑙研钵中,并在红外灯下充分研磨 5 min 以保证有机物与溴化钾混合均匀,充分研磨后的有机物转移到压片装置并填充均匀,上压片机加压 20 MPa 压片约 30 s,压片的厚度大约为 1 mm 左右并呈乳白色不透明状且有机物均匀的分布在溴化钾内部。

土壤样品用玛瑙研磨仪磨过 0.053 mm 分样筛,将光谱纯的溴化钾在  $120^{\circ}\text{C}$  下烘干 4 h,土壤样品  $60^{\circ}\text{C}$  烘干 16 h 至恒重,并按照 1:100 比例混合并放置于玛瑙研钵中,在红外灯下充分研磨 5 min 以保证土壤样品与溴化钾混合均匀,研磨后的土壤样品转移到压片装置并填充均匀,在压片机加压 20 MPa 压片约 30 s,压片的成品厚度大约为 1 mm 左右,呈半透明状且土壤样品均匀的分布在溴化钾内部。

1.3.2 傅里叶变换红外漫反射光谱(DR-FTIR) 对于已知官能团有机物(苯甲酸、硬脂酸)的单一测定,有机物在  $40^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干 10 h,取适量的有机物,放置于玛瑙研钵中,并在红外灯下充分研磨 5 min 以保证有机物粒径均匀,充分研磨后的有机物在不使用任何压力的条件下填充在样品凹槽中,样品表面用锋利的刮刀使之光滑平整。

土壤样品用玛瑙研磨仪磨过 0.053 mm 分样筛,将土壤样品  $60^{\circ}\text{C}$  烘干 16 h 至恒重,称取适量的土壤样品,放置于玛瑙研钵中,并在红外灯下充分研磨 5 min 以保证土壤样品粒径均匀。在不使用任何压力的条件下填充在样品凹槽中,样品表面用锋利的刮刀使之光滑平整。

对于有机物与溴化钾混合不同比例进行测定,需

将光谱纯的溴化钾在  $120^{\circ}\text{C}$  下烘干 4 h,有机物在  $40^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干 10 h,按照 1:150 比例放置于玛瑙研钵中,并在红外灯下充分研磨 5 min 以保证有机物与溴化钾混合均匀,充分研磨后的有机物在不使用任何压力的条件下填充在样品凹槽中,样品表面用锋利的刮刀使之光滑平整。

1.3.3 傅里叶变换红外衰减全反射光谱(ATR-FTIR) 对于已知官能团有机物(苯甲酸、硬脂酸)的测定,有机物在  $40^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干 10 h,取适量的有机物,放置于玛瑙研钵中,并在红外灯下充分研磨 5 min 以保证有机物呈粉末状且粒径均匀。

测试前将土壤样品用玛瑙研磨仪磨过 0.053 mm 分样筛,将土壤样品  $60^{\circ}\text{C}$  烘干 16 h 至恒重,取适量的土壤样品,放置于玛瑙研钵中,并在红外灯下充分研磨 5 min 以保证土壤样品粒径均匀。

## 1.4 数据处理与分析

采用 Omnic9.9 软件对红外光谱进行基线校正并另存为 CSV 文本,使用 Excel 2019 整理数据、R 语言进行数据分析,用 Origin 2021 制作结果图。

# 2 结果与分析

## 2.1 不同红外光谱技术测定有机物样品的对比分析

2.1.1 衰减全反射光谱(ATR-FTIR) 由图 1 可知,苯甲酸和硬脂酸在 ATR 平台上测得的谱图呈现出较好的特征吸收峰,可对光谱图进行鉴别与分析。苯甲酸谱图中, $3\ 069.28\text{ cm}^{-1}$  是苯环中次甲基-CH 的伸缩振动吸收峰, $2\ 996.68\text{ cm}^{-1}$  是羧酸中羟基-OH 伸缩振动吸收峰, $1\ 682.43\text{ cm}^{-1}$  是羧酸中羰基-C=O 的伸缩振动吸收峰, $1\ 600.45$ , $1\ 582.12$ , $1\ 495.88$ , $1\ 454.10\text{ cm}^{-1}$  是苯环 C=C 骨架伸缩振动吸收峰, $1\ 420.35\text{ cm}^{-1}$ , $932.43\text{ cm}^{-1}$  分别是羧酸中羟基-OH 面内和面外弯曲振动吸收峰, $1\ 289.80\text{ cm}^{-1}$  是 C-O 键伸缩振动吸收峰, $705.99$  和  $683.48\text{ cm}^{-1}$  是单取代苯环中次甲基-CH 变形振动的特征吸收峰。在硬脂酸谱图中, $2\ 954.67$ , $1\ 373.91\text{ cm}^{-1}$  分别是甲基-CH<sub>3</sub> 伸缩振和弯曲振动吸收峰, $2\ 914.53$ , $2\ 847.41\text{ cm}^{-1}$  分别是亚甲基-CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, $1\ 697.64\text{ cm}^{-1}$  为羧酸中羰基-C=O 键伸缩振动吸收峰, $1\ 471.34\text{ cm}^{-1}$  为亚甲基-CH<sub>2</sub> 对称弯曲振动吸收峰, $1\ 098.41\text{ cm}^{-1}$  为 C-O 键伸缩振动吸收峰, $1\ 410.45$ , $932.43\text{ cm}^{-1}$  分别为羧酸中羟基-OH 的面内和面外弯曲振动吸收峰。

2.1.2 透射光谱(T-FTIR) 由图 2 可知,用纯度较

高的有机物样品可以制备成锭片进行上机测试,但谱图中出现平头峰,没有有效特征吸收峰,无法对光谱图进行鉴别与分析。

由图3可知,用KBr稀释过的苯甲酸和硬脂酸的谱图呈现出较好的特征吸收峰,可对光谱图进行鉴别与分析。苯甲酸谱图中,3 071.97  $\text{cm}^{-1}$ 是苯环中次甲基-CH的伸缩振动吸收峰,3 000.83  $\text{cm}^{-1}$ 是羧酸中羟基-OH伸缩振动吸收峰,1 686.08  $\text{cm}^{-1}$ 是羧酸中羰基-C=O的伸缩振动吸收峰,1 601.96,1 583.64,1 496.46,1 454.10  $\text{cm}^{-1}$ 是苯环C=C骨架伸缩振动吸收峰,1 424.96  $\text{cm}^{-1}$ ,934.77  $\text{cm}^{-1}$ 分别是羧酸中羟基-OH面内和面

外弯曲振动吸收峰,1 292.87  $\text{cm}^{-1}$ 是C-O键伸缩振动吸收峰,705.99和683.48  $\text{cm}^{-1}$ 是单取代苯环中次甲基-CH变形振动的特征吸收峰。在硬脂酸谱图中,2 955.83,1 375.19  $\text{cm}^{-1}$ 分别是甲基- $\text{CH}_3$ 伸缩振和弯曲振动吸收峰,2 917.21,2 849.12  $\text{cm}^{-1}$ 分别是亚甲基- $\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,1 686.08  $\text{cm}^{-1}$ 为羧酸中羰基-C=O键伸缩振动吸收峰,1 471.34  $\text{cm}^{-1}$ 为亚甲基- $\text{CH}_2$ 对称弯曲振动吸收峰,1 099.10  $\text{cm}^{-1}$ 为C-O键伸缩振动吸收峰,1 410.83,933.21  $\text{cm}^{-1}$ 分别为羧酸中羟基-OH的面内和面外弯曲振动吸收峰。

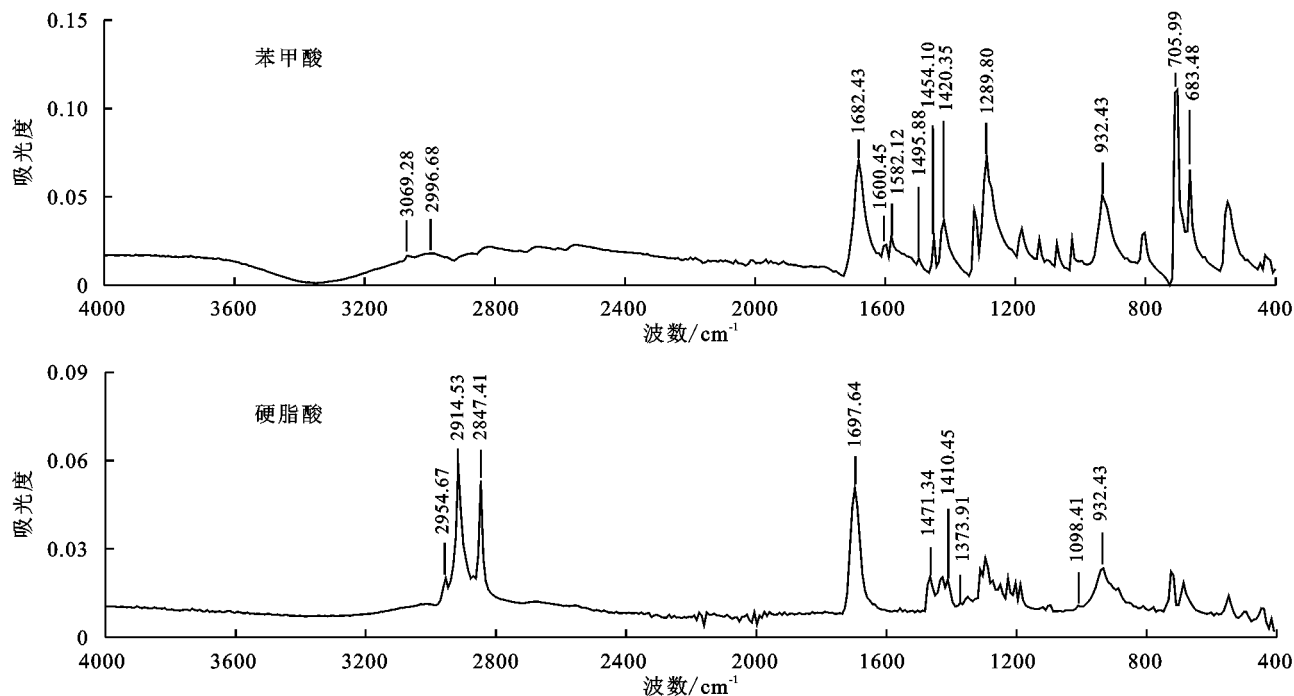


图1 苯甲酸和硬脂酸 ATR-FTIR 谱图

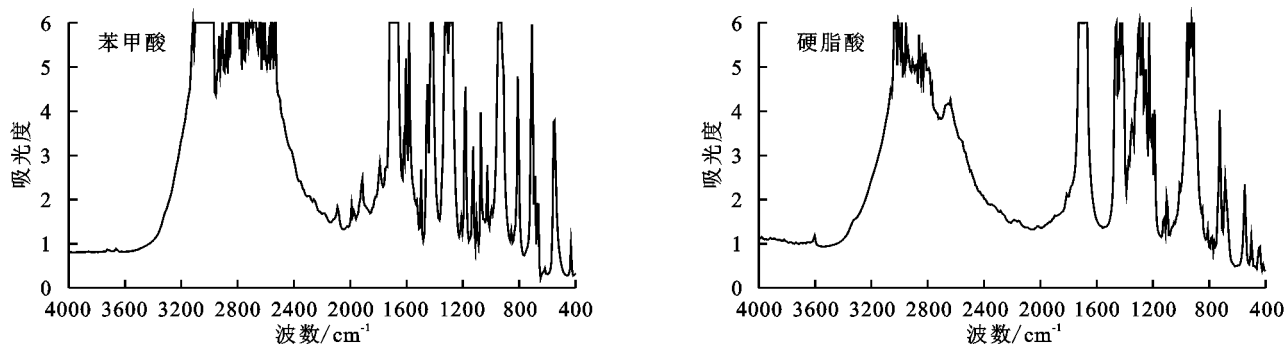


图2 苯甲酸与硬脂酸 T-FTIR 谱图

2.1.3 漫反射光谱(DR-FTIR) 由图4可知,苯甲酸和硬脂酸在DR平台上测得的谱图呈现出较好的特征吸收峰,可对光谱图进行鉴别与分析。苯甲酸谱图中,3 073.21  $\text{cm}^{-1}$ 是苯环中次甲基-CH的伸缩振动吸收峰,3 035.66  $\text{cm}^{-1}$ 是羧酸中羟基-OH伸缩振动吸收峰,1 716.29  $\text{cm}^{-1}$ 是羧酸中羰基-C=O的伸

缩振动吸收峰,1 603.59,1 584.38,1 496.57,1 455.67  $\text{cm}^{-1}$ 是苯环C=C骨架伸缩振吸收峰,1 431.74,947.94  $\text{cm}^{-1}$ 分别是羧酸中羟基-OH面内和面外弯曲振动吸收峰,1 303.82  $\text{cm}^{-1}$ 是C-O键伸缩振动吸收峰,719.14和685.06  $\text{cm}^{-1}$ 是单取代苯环中次甲基-CH变形振动的特征吸收峰。在硬脂酸谱图中,



2 958.57,1 376.40  $\text{cm}^{-1}$  分别是甲基- $\text{CH}_3$  伸缩振和弯曲振动吸收峰,2 917.21,2 857.70  $\text{cm}^{-1}$  分别是亚甲基- $\text{CH}_2$  的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,1 717.59  $\text{cm}^{-1}$  为羧酸中羰基- $\text{C}=\text{O}$  键伸缩振动吸收峰,1 470.11  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基- $\text{CH}_2$  对称弯曲振动吸收峰,1 098.79  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{O}$  键伸缩振动吸收峰,1 410.79,941.74  $\text{cm}^{-1}$  分别为羧酸中羟基- $\text{OH}$  的面内和面外

弯曲振动吸收峰。

**2.2 土壤样品在不同红外光谱技术中的对比分析**

**2.2.1 衰减全反射光谱(ATR-FTIR)** 由图 5 可知,在 ATR 平台上对辽东栎土壤样品测得的谱图仅有两个有效特征吸收峰,分别为 1 455.38  $\text{cm}^{-1}$  处甲基- $\text{CH}_3$  变形振动和 1 007.94  $\text{cm}^{-1}$  处醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  特征吸收峰。

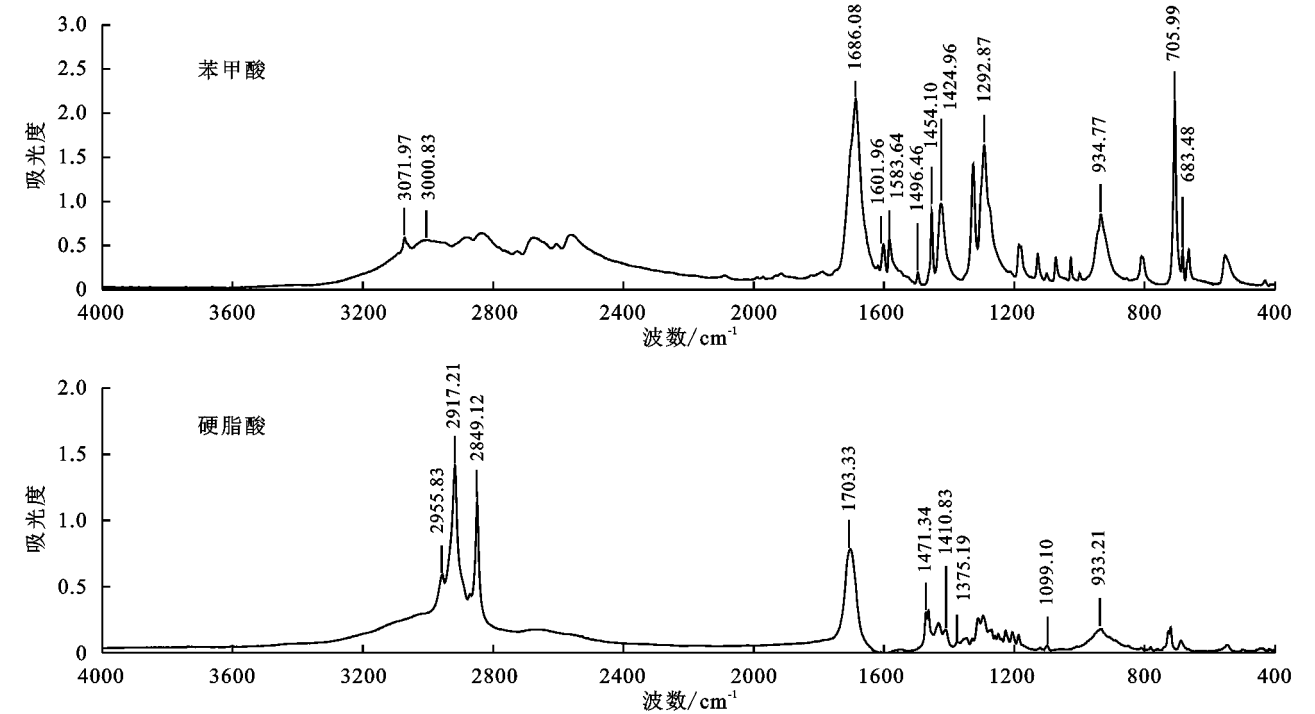


图 3 KBr 稀释后苯甲酸和硬脂酸 T-FTIR 谱图

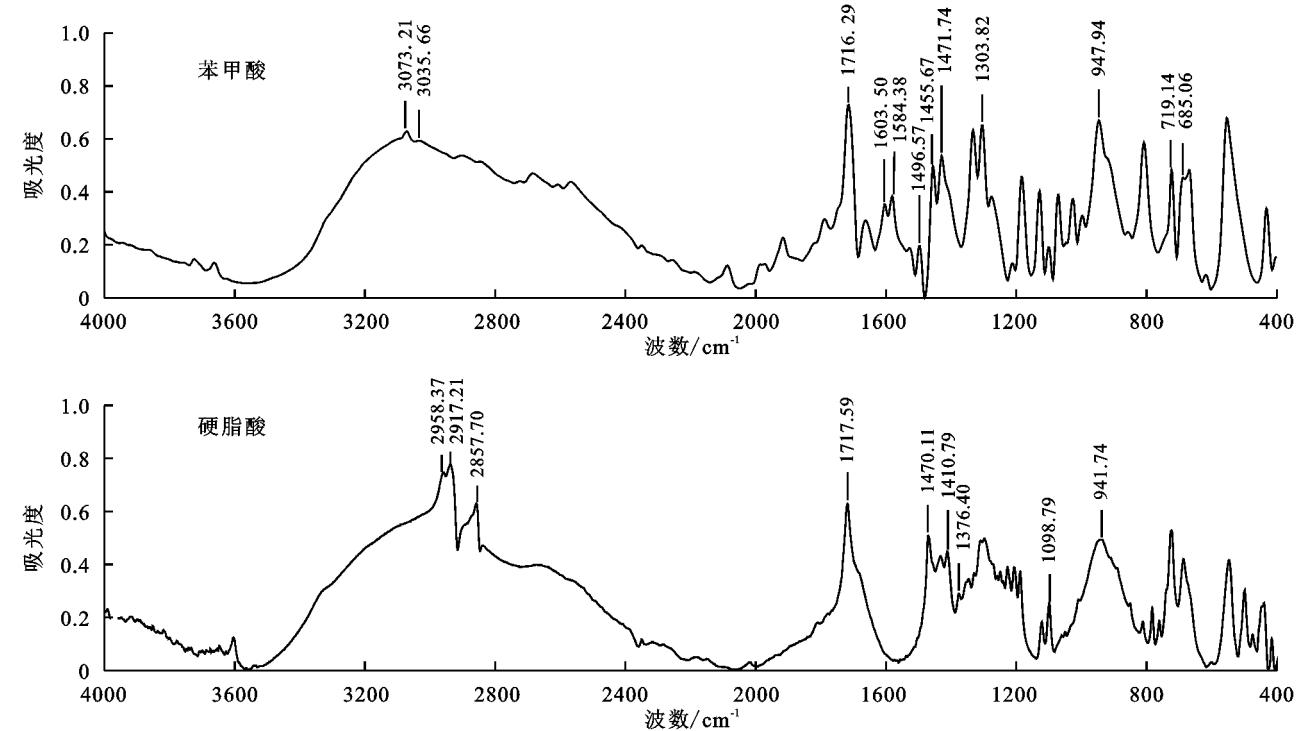


图 4 苯甲酸和硬脂酸 DR-FTIR 谱图

**2.2.2 透射光谱(T-FTIR)** 由于土壤本身的特性 无法压片,只能与 KBr 粉末混合后制备成锭片上机

测试。由图 6 可知,辽东栎的土壤谱图呈现出较好的特征吸收峰,可以对光谱图的进行鉴别与分析。3 619.00,3 550.98  $\text{cm}^{-1}$ 是醇酚类化合物中羟基-OH 特征吸收峰,2 971.90,2 850.24  $\text{cm}^{-1}$ 为脂肪类化合物中甲基- $\text{CH}_3$  特征吸收峰,1 660.20,1 543.20,1 432.67  $\text{cm}^{-1}$ 为芳香类化合物中苯环  $\text{C}=\text{C}$  骨架特征吸收峰,1 031.03  $\text{cm}^{-1}$ 为多糖类化合物中醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰。

2.2.3 漫反射光谱(DR-FTIR) 由图 7 可知,辽东栎土壤的谱图呈现出较好的特征吸收峰,可以对光谱图的进行鉴别与分析。3 620.69,3 410.73  $\text{cm}^{-1}$ 是醇酚类化合物中羟基-OH 特征峰,2 930.23  $\text{cm}^{-1}$ 为脂肪类化合物中甲基- $\text{CH}_3$  特征吸收峰,1 992.13,1 867.86,1 794.95  $\text{cm}^{-1}$ 为石英的泛频峰,1 621.70,1 454.22  $\text{cm}^{-1}$ 为芳香类化合物中苯环  $\text{C}=\text{C}$  骨架特征吸收峰,982.42  $\text{cm}^{-1}$ 糖类化合物中醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  特征吸收峰。

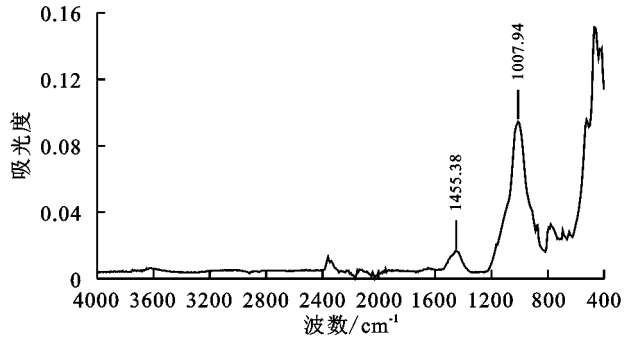
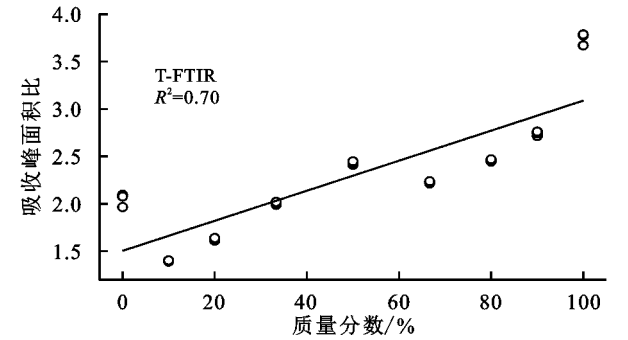


图 5 辽东栎土壤 ATR-FTIR 谱图

2.3 土壤混合样品在 T-FTIR 与 DR-FTIR 技术中定量分析

通过比较土壤官能团在 3 种不同傅里叶变换技术下特征吸收峰的差异,发现 T-FTIR 以及 DR-FTIR 的表



征效果较好,因此采用这两种光谱技术进行进一步的定量分析。以辽东栎土壤样品作为参照与草地的土壤样品按不同比例混合,分别用 T-FTIR 与 DR-FTIR 测试,分析每个测试样品谱图中不同波段的特征吸收峰面积差异后,选取波数 2 980~2 880  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰面积作为参照。由图 8 可知,随着混合样品中草地土壤质量分数的逐渐增大,波段 1 470~1 440  $\text{cm}^{-1}$ 与 2 980~2 880  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰面积的比值随之升高。线性拟合 T-FTIR 光谱中  $R^2=0.70$ ,DR-FTIR 光谱中  $R^2=0.88$ 。

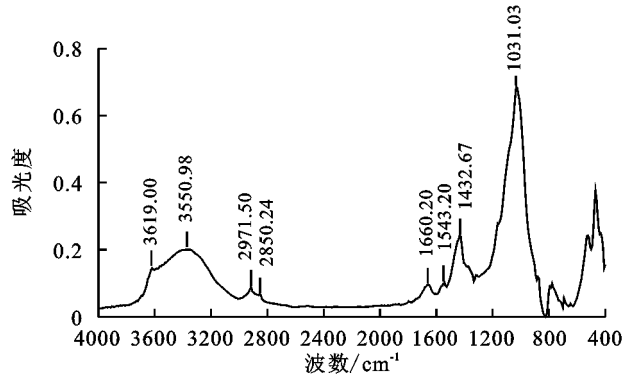


图 6 辽东栎土壤与 KBr 混合 T-FTIR 谱图

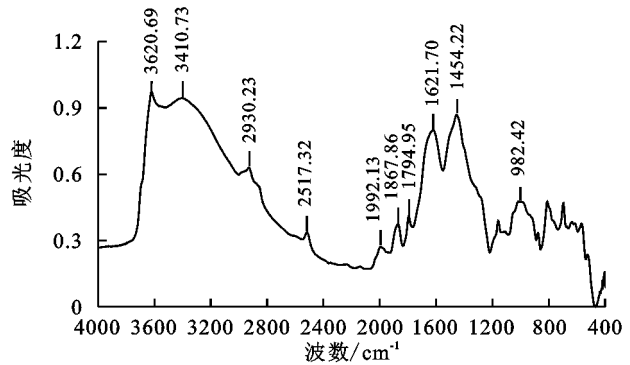


图 7 辽东栎土壤 DR-FTIR 谱图

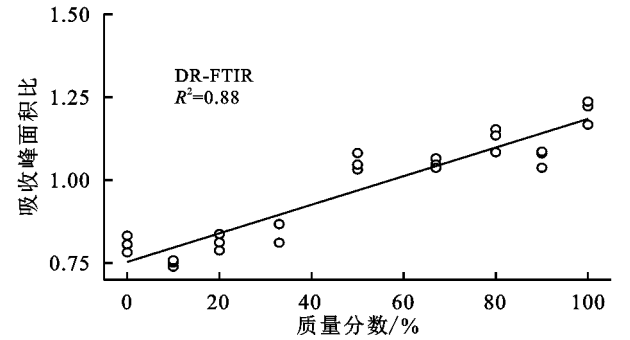


图 8 两种光谱测试下的线性拟合图

3 讨论

3.1 有机物与土壤样品在 ATR-FTIR 光谱技术中的差异

图 1 中苯甲酸与硬脂酸样品均出现本身具有的特征吸收峰,表明 ATR-FTIR 光谱技术可以得到样品中官能团或者基团的特征吸收峰。图 5 中辽东栎

土壤样品仅在 1 455.38  $\text{cm}^{-1}$ ,1 007.94  $\text{cm}^{-1}$ 处出现甲基- $\text{CH}_3$ 和醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  两个特征吸收峰。这一方面是由 ATR-FTIR 光谱工作原理导致的。当红外光束在晶体内的入射角大于临界角时会发生全反射。这时红外光束并未穿越晶体表面进入待测样品,而是在晶体的外边面附近产生隐失波,当样品与晶体外表面接触时,在反射点隐失波会穿入样品。从隐失波衰减的能量可

得到样品的吸收信息,检测器经转换与变换得到样品的 ATR-FTIR 光谱<sup>[15]</sup>。隐失波的穿透深度受光束波长的影响。穿透深度与光束的波长呈正比,不同波长的红外光透入样品的深度不同,在长波处吸收峰因透入深度大使峰强增大,在短波处吸收峰较弱<sup>[16]</sup>。所以 ATR-FTIR 光谱在不同波数区间灵敏度也不相同,这就是在短波区域灵敏度低的原因。另一方面是由于土壤本身的异质性,使其折射率较低,从而影响吸收峰的强弱。相比于土壤样品,有机物样品本身的折射率较高。因此,ATR-FTIR 光谱适用于纯度较高的样品,对组成复杂的土壤样品不宜使用。

### 3.2 有机物与土壤样品在 T-FTIR 光谱技术中的差异

在 T-FTIR 光谱试验中,把有机物(苯甲酸、硬脂酸)制备成锭片测试后,并没有得到有效特征吸收峰谱图,而是在谱图中出现平头峰(图 2),其原因是测试样品含量过多与浓度过高使得特定波段红外光被全吸收。在 T-FTIR 测试过程中,样品被放置在红外光束的路径上,当红外光源照射样品后,样品中的分子会吸收某些特定波长的光,使样品中的分子被激发到一个更高的能量状态,就会发生红外光的吸收,没有被吸收的光会到达检测器,经转换与变换得到样品的 T-FTIR 光谱<sup>[17]</sup>。即使有机物所用含量达到制备锭片的最小值时,大部分红外光线也无法穿过样品到达检测器。由图 3 可知,当用 KBr 与有机物样品 150:1 混合稀释后,样品含量减少同时浓度降低,使其具有更好的透光性,由此可以得到清晰具有特征吸收峰的谱图。因此,根据 T-FTIR 光谱的工作原理可知,制备的样品必须浓度较低且锭片厚度较薄,才能有足够的光线到达检测器。

对于土壤而言,土壤是复杂多组分混合物,其本身不具有压制成片的特性,需使用 KBr 与土壤样品按 100:1 混合后,研磨充分后制备成透光性较好的锭片。由图 6 可知,辽东栎土壤样品测试谱图中具有明显的特征吸收峰。因此,T-FTIR 光谱对纯度较高和成分复杂土壤样品都可以进行测试,但制备样品工艺较复杂,需先用 KBr 与样品混合稀释,再将混合后的样品放入模具压成锭片方可上机测试。

### 3.3 有机物与土壤样品在 DR-FTIR 光谱技术中的差异

在 DR-FTIR 光谱测试中,无论是纯度较高的有机物还是成分复杂的土壤样品均能测得有效特征吸收峰(图 4,图 7)。这是因为 DR-FTIR 中红外光照射到粉末样品表层上时,红外光与样品的作用有两种。一部分光

在样品颗粒表面反射,由于反射光束没有进入样品颗粒内部,所以不负载样品的任何信息。另一部分光会射入样品内部,光束在样品内部经过多次的透射、折射和反射后,从粉末样品的表面各个方向射出来组成漫反射光并汇集到检测器上<sup>[18]</sup>。这部分漫反射光与样品分子发生了相互作用,负载了样品的结构和组成信息<sup>[19]</sup>。由此可知,DR-FTIR 光谱技术对样品的纯度也无特殊要求,适用于成分较纯的有机物与成分复杂的土壤样品,且只需少量的样品,无需制备样品,。

此外,有机物和土壤在 3 种光谱中吸收峰的峰位并不相同,这是因为其测定原理的不同,对样品作用的机理也就不同,从而导致相同官能团或基团的吸收峰的峰位发生偏移现象,但这并不影响对图谱中特征吸收峰归属的比对与识别。

### 3.4 土壤混合样品在 T-FTIR 与 DR-FTIR 技术中定量分析

红外光谱定量分析是根据郎伯-比尔定律,在透射光谱中吸光度与样品组分百分含量呈正比,也与样品厚度呈正比<sup>[20]</sup>。而漫反射光谱的吸光度与样品的组分含量不符合郎伯-比尔定律,是因为存在镜面反射光。须将吸光度转化成 K-M 值以消除与波长有关的镜面反射效应,转换后的 K-M 值与样品组分含量就可以呈线性比例关系进行定量分析<sup>[21]</sup>。由图 8 可知,随着草地土壤样品的质量分数逐渐增大吸收峰面积的比率随之升高,线性拟合结果 DR-FTIR 比 T-FTIR 光谱较好。原因是与 DR-FTIR 光谱技术相比,T-FTIR 光谱技术在样品制备过程中增加了 KBr 稀释与压片工艺,具体表现为样品与 KBr 混合研磨过程中均匀性不能得到保证,在压片过程中并不能保证每次重复的样品厚度是一致的。透射光的强度受样品的厚度及土壤样品在 KBr 内部分布均匀情况的影响。因此,DR-FTIR 光谱技术在获取样品组成和结构信息方面更为直接可靠。

## 4 结论

ATR-FTIR 光谱技术仅适用于纯度较高的物质分析,对成分复杂的土壤样品不适用。T-FTIR 光谱技术可用于纯度较高物质和成分复杂的土壤样品,但需用 KBr 稀释,且制备工艺较为复杂。DR-FTIR 光谱技术可直接用于测定有机物和成分复杂的土壤样品,无需经 KBr 稀释,无需制备样品,简单易操作。在混合物定量分析中,DR-FTIR 优于 T-FTIR 光谱技术,可用于大量土壤样品的测定。

## 参考文献:

- [1] 宋迪思,盛浩,周清,等.不同母质发育土壤的中红外吸收光谱特征[J].土壤通报,2016,47(1):1-7.
- [2] 刘翠英,张津瑞,曾涛,等.傅里叶变换红外光谱的土壤团聚体有机碳和全氮含量估测[J].光谱学与光谱分析,2020,40(12):3818-3824.
- [3] Sharma V, Chauhan R, Kumar R. Spectral characteristics of organic soil matter: A comprehensive review[J]. Microchemical Journal, 2021,171:106836.
- [4] Griffiths P R. Fourier transform infrared spectroscopy: recent developments [J]. Applied Optics, 1978,17(9): 1315-1317.
- [5] Haberhauer G, Feigl B, Gerzabek M H, et al. FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: Changes induced through deforestation[J]. Applied Spectroscopy, 2000,54(2):221-224.
- [6] Geyer W, Bruggemann L, Hanschmann G. Prediction of properties of soil humic substances from FTIR spectra using partial least squares regression[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1998,71(2):181-193.
- [7] Cuadros J, Dudek T. FTIR investigation of the evolution of the octahedral sheet of kaolinite-smectite with progressive kaolinization[J]. Clays and Clay minerals, 2006,54(1):1-11.
- [8] Lehmann J, Liang B Q, Solomon D, et al. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005,19(1):1-11.
- [9] Bosch-Reig F, Vicente Gimeno-Adelantado J, Bosch-Mossi F, et al. Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method[J]. Spectrochimica Acta Part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017,181:7-12.
- [10] Dhillon G S, Gillespie A, Peak D, et al. Spectroscopic investigation of soil organic matter composition for shelterbelt agroforestry systems[J]. Geoderma, 2017, 298:1-13.
- [11] Nguyen T T, Janik L J, Raupach M. Diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies[J]. Australian Journal of Soil Research, 1991,29(1):49-67.
- [12] Niemeyer J, Chen Y, Bollag J M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance fourier-transform infrared-spectroscopy [J]. Soil Science Society of America Journal, 1992,56(1):135-140.
- [13] Deb M K, Verma D, Verma S K, et al. Quantitative analysis of inorganic ions in soil employing diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRS-FTIR)[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2010,87(11):1317-1327.
- [14] Tatzber M, Mutsch F, Mentler A, et al. Determination of organic and Inorganic carbon in forest soil samples by mid-infrared spectroscopy and partial least squares regression[J]. Applied Spectroscopy, 2010,64(10):1167-1175.
- [15] Ge Y, Thomasson J A, Morgan C L S. Mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for soil carbon and particle size determination[J]. Geoderma, 2014, 213:57-63.
- [16] Milosevic M. Internal reflection and ATR spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2004,39(3):365-384.
- [17] Griffiths P R. Fourier transform infrared spectrometry [J]. Science, 1983,222(4621):297-302.
- [18] Haberhauer G, Gerzabek M H. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter[J]. Vibrational Spectroscopy, 1999,19(2):413-417.
- [19] Parikh S J, Chorover J. FTIR spectroscopic study of biogenic Mn-oxide formation by *Pseudomonas putida* GB-1[J]. Geomicrobiology Journal, 2005,22(5):207-218.
- [20] Davis W M, Erickson C L, Johnston C T, et al. Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition [J]. Chemosphere, 1999,38(12):2913-2928.
- [21] Bekiaris G, Peltre C, Barsberg S T, et al. Three different Fourier-transform mid-infrared sampling techniques to characterize bio-organic samples[J]. Journal of Environmental Quality, 2020,49(5):1310-1321.