

基于 OSC 和 PLS 的土壤有机质近红外光谱测定^{*}

宋海燕 何勇

【摘要】 分析了经过简单处理的土壤样本光谱特性,将正交信号校正与偏最小二乘算法回归相结合,建立了土壤光谱特性与土壤有机质含量之间的定量分析模型。结果表明,正交信号校正可以消除噪声信息对土壤有机质含量预测的影响,预测样本的预测相关系数达到 0.893、标准偏差为 0.051%、预测标准差为 0.050%;而不采用正交信号校正建立定量分析模型的对应参数分别为 0.818、0.069%和 0.085%。

关键词: 土壤有机质 近红外光谱 偏最小二乘算法 正交信号校正

中图分类号: S153.6⁺21; O657.33

文献标识码: A

Near Infrared Determination of Organic Matter Content in Soil Based on OSC and PLS

Song Haiyan¹ He Yong²

(1. Shanxi Agricultural University 2. Zhejiang University)

Abstract

Spectral properties of simply treated soil samples were analyzed by using Nicolet intelligent Fourier transform (FT) infrared spectrum. A new pretreatment method—orthogonal signal correction (OSC) was presented to eliminate the influence of the noise on soil organic matter (SOM) content prediction. Partial least square (PLS) analysis has been used to build prediction models with calibration data of 67 samples. The remaining 20 samples were used to validate the models. The result showed that OSC-PLS could improve the prediction ability greatly. The correlation coefficient is 0.893, standard error of prediction (SEP) is 0.051%, and root mean standard error of prediction (RMSEP) is 0.050% respectively.

Key words SOM, Near infrared spectroscopy, PLS, OSC

引言

土壤有机质是鉴别土壤肥力的重要指标。近年来,随着近红外光谱技术不断推广和应用,采用近红外光谱技术预测土壤中的有机质含量已成为国内外学者研究的重点^[1~8]。但在这些研究中,预测模型只适用于特定的研究条件和土壤预处理方法,模型的通用性很差。其主要原因是采用的光谱预处理方法只是对谱图本身数据进行处理,并未考虑浓度阵的影响,而实际采集的光谱信号不仅与样品的化学组

分有关,而且与样品的颗粒大小、形状、密度等有关。如果用直接测量的光谱数据进行建模分析,而当光谱阵与浓度阵相关性不大,或光谱阵背景噪声太大时,前几个主因子对应的光谱载荷往往不是浓度阵信息,而是与浓度阵无关的光谱信号。这样建立的定量校正模型极有可能损失部分有用的信息,从而影响到模型的质量。

为了提高土壤有机质含量预测的精度,本文提出将正交信号校正(orthogonal signal correction,简称 OSC)方法运用到光谱预处理中,来消除光谱矩

收稿日期:2007-02-05

^{*} 国家自然科学基金资助项目(项目编号:30270773)、浙江省科技厅重点资助项目(项目编号:2005C21094)和山西农业大学博士科研基金资助项目(项目编号:412555)

宋海燕 山西农业大学工程技术学院 讲师 博士,030801 太谷县

何勇 浙江大学生物系统工程与食品科学学院 教授 博士生导师,310029 杭州市

阵中的一些与浓度信息无关的噪声信号对土壤光谱特性的影响,然后再采用偏最小二乘算法建立定量分析模型。

1 材料与方 法

1.1 土壤样本的获取

在浙江大学试验农场内的油菜田中随机采集 87 个土壤样本,采样深度为 0~20 cm。将所采土样在室内摊开,自然风干后分成 2 份一份用于光谱分析,一份用于实验室化学分析。用于化学分析的土壤样本,根据化学测量要求对其进行过筛处理,采用重铬酸钾法测得有机质质量分数为 1.21%~1.97%;用于光谱分析的样本,对其进行简单处理(挑去杂物和石块,手工捏碎一些比较大的土壤颗粒)。

1.2 测量仪器及方法

使用美国尼高力(Nicolet)仪器公司生产的傅里叶变换光谱仪,波数范围为 4 000~12 500 cm^{-1} ,分辨率为 0.1~16 cm^{-1} 。测量时,将光纤从光谱仪中引出,并固定于一支架上;再将土壤样本置于直径为 12.5 cm 的培养器皿中并放在该支架上。根据仪器使用要求,实验室温度为 20 C 左右,相对湿度保持在 40%左右。测量过程中通过运行仪器自带的 OMNIC6.1 软件设定参数,实现光谱数据的获取和存储。测量时,旋转培养皿分别从 0°、90°、180°、270°,对土壤进行测量,每个角度扫描 3 次,取其平均值作为该样本的光谱值。

1.3 光谱预处理方法

OSC 方法的基本原理是在建立定量校正模型前,通过正交的数学方法将光谱阵用浓度阵正交,滤除光谱与浓度阵不相关的正交主成分后,使得光谱矩阵中无关的噪声信号得到滤除,然后在此基础上再进行定量分析,这样可进一步提高校正模型的预测能力和稳健性^[9~12]。OSC 有多种算法,其中比较流行的有 Wold S 算法、Fearn 算法、OSC 算法和 DO 算法。DO 算法是直接将光谱阵与浓度阵正交来滤除无关信号的方法,该方法算法简单,运行速度快^[13],因此本文选用了该方法。

1.4 定量分析方法

近红外光谱分析的关键技术是建立定量校正模型,常用的定量校正方法有:多元线性回归(MLR)、主成分回归(PCR)、偏最小二乘回归(PLS)、拓扑学方法和人工神经网络(ANN)等。在这些方法中,PLS 是近红外光谱分析中使用最多和效果最好的一种方法,它是将因子分析和回归分析相结合的方法。

本文采用光谱仪自带的 TQ 软件中 PLS 方法。

在采用 PLS 建立校正模型时,如何确定建立模型所使用的主成分数目是关键。本文通过交互验证算法来计算预测残差平方和(PRESS),根据 PRESS 值判断主成分数目,PRESS 值越小,说明模型的预测能力越好。定量校正模型要有较高的相关系数(R)和较低的标准偏差(SEP)或标准差(RMSEP),并且校正样本的标准偏差(SEC)要与预测样本的标准偏差(SEP)很接近。

2 试验结果与分析

根据上述测量方法得到的土壤光谱图如图 1 所示。从图中可以看出,随着波数增加,吸光度值逐渐变大,并在 4 000~6 000 cm^{-1} 、6 000~8 000 cm^{-1} 之间有很明显的由土壤水分引起的吸收峰。

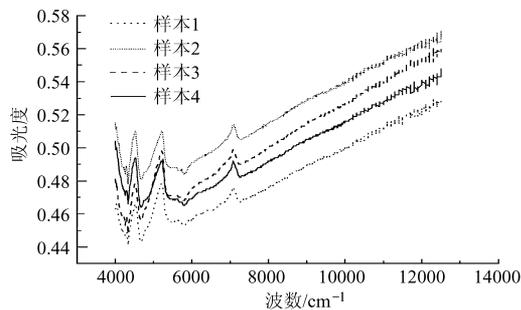


图 1 土壤光谱图

Fig. 1 Original soil spectra

根据光谱学定量分析步骤,在定量分析前首先将采集到的 87 个样本分为校正样本和预测样本,其中校正样本为 67 个,预测样本为 20 个。预测样本的选取是将各个化学指标按其各自的范围划分为许多不同的子范围,然后统计落入各个子范围内的样本数,最后在这些子范围内根据落入样本数的数量随机选取一些样本来作为预测样本。

OSC 预处理运行程序在 Matlab 环境中实现。首先将标准化处理后的校正光谱阵和浓度阵进行正交,再对正交后得到的新变量进行主成分分析,经多次计算后获得当正交主因子数为 4 时,预测集样本的 SEP 值达到最小,即有 4 个需要正交处理的得分矩阵和载荷矩阵;然后再去掉光谱矩阵中与浓度阵正交不相关的部分,获得新的光谱矩阵;最后再建立新的光谱阵与浓度阵之间的定量分析模型。图 2 是经 OSC 校正后的光谱图。

在此基础上,采用 PLS 方法建立采用和未采用 OSC 处理的土壤光谱特性与土壤有机质之间的定量预测模型。建模时选用一阶导数光谱,波数范围为 4 050~10 000 cm^{-1} 。各模型的统计参数如表 1 所示。

从表中可以看出,用 OSC-PLS 方法建立的校正

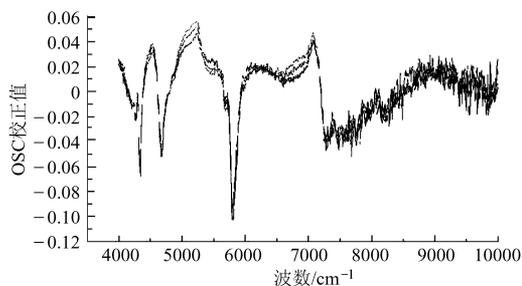


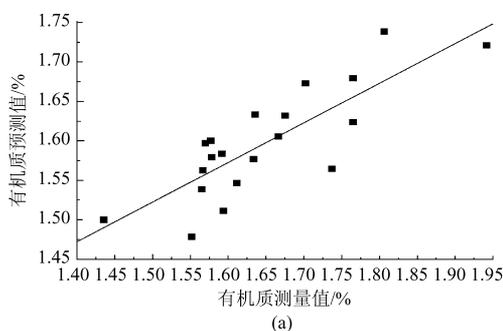
图 2 OSC 校正后的光谱图

Fig. 2 OSC corrected spectra

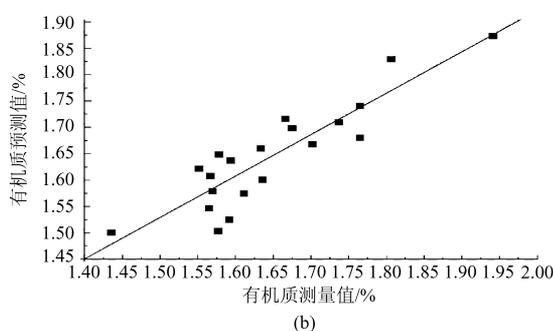
表 1 不同预测模型的土壤有机质含量统计参数

Tab. 1 Statistic parameters of different prediction models for soil organic matter

模型	校正样本				预测样本		
	相关系数	标准偏差	校正标准差	主成分数	相关系数	标准偏差	预测标准差
PLS	0.939	0.062	0.061	4	0.818	0.069	0.085
OSC-PLS	0.965	0.047	0.047	4	0.893	0.051	0.050



(a)



(b)

图 3 采用不同校正模型时测量值与预测值之间的关系

Fig. 3 Relationships between measured and predicted SOM for different calibration models

(a) PLS 方法 (b) OSC-PLS 方法

关系图。

3 结束语

OSC 方法是一种新的去除干扰的算法,国内外最近才开始将其引入化学计量学领域。本文将将其作为谱图预处理方法来消除一些噪声信号对土壤有机

模型和预测模型的标准差和标准偏差均小于 PLS 方法,且经 OSC 校正后模型的相关系数都有所提高,说明模型的可解释性明显增强。由此可见,经 OSC 校正后,去除了自变量光谱矩阵中包含的噪声信号,如由土壤颗粒大小、形状、密度等引起的或由一些系统误差和随机误差引起的与土壤有机质含量无关的信息,使得用新光谱矩阵建立的定量分析模型预测精度大大提高。图 3 分别是采用不同校正模型对 20 个样本进行预测时,测量值与预测值之间的

质含量预测的影响,建立了 OSC-PLS 定量分析模型,预测模型的效果明显优于 PLS 方法。说明在使用 OSC 处理后,消除了光谱矩阵中的一些与浓度信息无关的噪声信号,提高了模型的预测精度,为光谱直接测试土壤有机质消除背景噪声的影响提供了一种新的预处理方法。

参 考 文 献

- 1 Sudduth K A, Hummel J. Soil organic matter, CEC and moisture sensing with a portable NIR spectrophotometer [J]. Transactions of the ASAE, 1993, 36(6):1 571~1 582.
- 2 Fidencio P H, Poppi R J, Andrade J C. Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near infrared spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 453(1):125~134.
- 3 Chang C, Laird D A, Mausbach M J, et al. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties[J]. Soil Science of American Journal, 2001, 65(2):480~490.
- 4 Hummel J W, Sudduth K A, Hollinger S E. Soil moisture and organic matter prediction of surface and subsurface soils using an NIR soil sensor[J]. Computer and Electronics in Agriculture, 2001, 32(2):149~165.
- 5 于飞健, 闵顺耕, 巨晓棠, 等. 近红外光谱法分析土壤中的有机质和氮素[J]. 分析实验室, 2002, 21(3):49~51.
- 6 沙晋明, 陈鹏程, 陈松林. 土壤有机质光谱响应特性研究[J]. 水土保持研究, 2003, 10(2):21~24.
- 7 He Yong, Song Haiyan, Annia G P, et al. A new approach to predict N, P, K and OM content in a loamy mixed soil by using near infrared reflectance spectroscopy[J]. Lecture Notes in Computer Science, 2005, 3644: 859~867.

艺得到的组织具有较高的热稳定性,其原因就是应变诱导出的细小碳化物偏聚在晶界或晶内处,它们不容易聚集、长大,可有效地阻止铁素体晶粒长大。

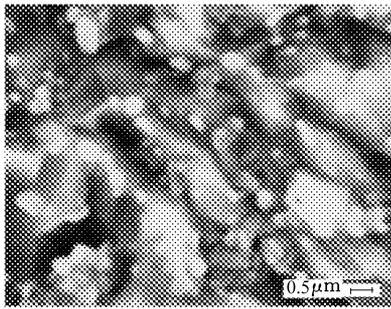


图 10 550 C 退火 30 min 后的显微组织 SEM 照片

Fig. 10 SEM image of microstructure of anneal at 550 C for 30 min

4 结论

(1) 淬火态 45 号钢在一定的回火温度下能成功地进行 ECAP,并使 45 号钢晶粒快速细化到 1 μm 。

(2) 碳钢中的块状铁素体和珠光体两相组织可通过相变和 ECAP 工艺使其组织均匀化,消除了原先铁素体区域与珠光体区域的块状界线,使颗粒状渗碳体均匀地分布在铁素体基体上。

(3) 回火态马氏体晶粒越细小,ECAP 后得到的组织就越均匀,形变所析出的碳化物颗粒越细小,铁素体晶粒尺寸越细小。

(4) 相变与形变耦合得到的组织,具有很高的热稳定性。

参 考 文 献

- 1 赵新,高聿为,南云,等. 制备块体纳米/超细晶材料的大塑性变形技术[J]. 材料导报,2003,17(12):5~8.
- 2 Segal V M, Reznikov V I, Drobyshvskiy A E, et al. Plastic metal working by simple shear right bracket[J]. Russia Metallurgy, 1981(1):99~105.
- 3 Iwahashi Y, Horita Z, Nemoto M, et al. An investigation of micro-structural evolution during equal-channel angular pressing[J]. Acta Materilia, 1997,45(11):4 733~4 741.
- 4 Iwahashi Y, Horita Z. The process of grain refinement in equal-channel angular pressing[J]. Acta Materilia, 1998, 46(9):3 317~3 331.
- 5 Iwahashi Y, Wang Jingtao, Horita Z, et al. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(2):143~146.
- 6 Segal V M. Materials processing by simple shear[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 197(2):157~164.
- 7 Ferrasse S, Segal V M, Hartwig K T, et al. Microstructure and properties of copper and aluminum alloy 3003 heavily worked by equal channel angular extrusion[J]. Metallurgical and materials Transactions A, 1997, 28(4): 1 047~1 057.
- 8 汪建敏,许晓静,石凤健,等. 侧向等径挤压过程中的材料组织演化规律[J]. 锻压技术, 2005, 30(2):41~43.
- 9 汪建敏,陆晋,周孔亢,等. 基于剧烈塑性变形的超细晶中碳钢制备技术[J]. 农业机械学报, 2006, 37(12):209~212.
- 10 Horita Z, Furukawa M, Nemoto M, et al. Development of fine-grained structures using severe plastic deformation [J]. Materials Science and Technology, 2000, 16(11~12):1 239~1 245.

(上接第 115 页)

- 8 李民赞. 基于可见光光谱分析的土壤参数分析[J]. 农业工程学报, 2003, 19(5):36~41.
- 9 Blanco M, Coello J, Montoliu I, et al. Orthogonal signal correction in near infrared calibration[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 434(1):125~132.
- 10 Lennart E, Johan T, Erik J, et al. Orthogonal signal correction, wavelet analysis, and multivariate calibration of complicated process fluorescence data[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 420(2):181~195.
- 11 Wold S, Henrik A, Fredrik L, et al. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1998, 44(1):175~185.
- 12 任芊,解国玲,董守龙,等. OSC-PLS 算法在近红外光谱定量分析中的应用的的研究[J]. 北京理工大学学报, 2005, 25(3):272~275.
- 13 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. 化学进展, 2004, 16(4):528~542.