



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111551522 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010556006.2

(22)申请日 2020.06.17

(71)申请人 中国科学院南京地理与湖泊研究所

地址 210008 江苏省南京市玄武区北京东
路73号

(72)发明人 孟先强 季峻峰

(74)专利代理机构 南京华恒专利代理事务所

(普通合伙) 32335

代理人 宋方园

(51)Int.Cl.

G01N 21/47(2006.01)

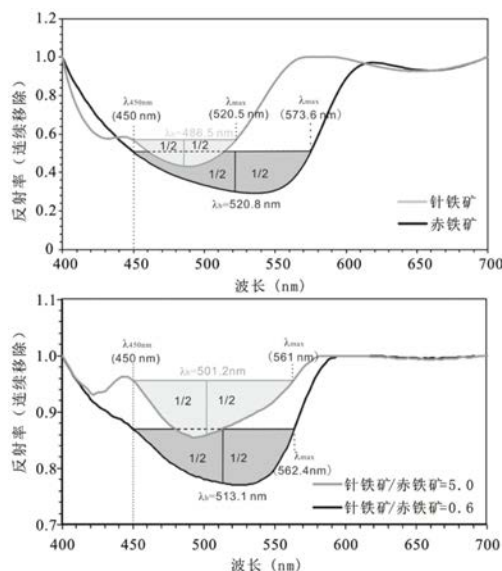
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的新方法,包括以下步骤:(1)选取黄土高原地区典型的马兰黄土和第三纪红色黏土样品作为基底,研磨至粉末状;(2)添加配比黄土和红粘土基底和不同赤铁矿和针铁矿含量的样品;(3)样品利用Lambda 900紫外/可见光/近红外分光光度计测试;(4)通过测试后的数据获得每个样品的连续统移除数据;(5)面积等分处波长 λ_h 计算;(6)利用已知的针铁矿/赤铁矿比值与面积等分处的波长 λ_h 进行回归分析。本发明前处理简单,定量可靠,没有基底效应,并能快速有效精确地定量各类沉积物中的针铁矿与赤铁矿比值,节省时间与费用,适合大规模地应用于沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的定量测试。



1. 一种基于漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 选取黄土高原地区典型的马兰黄土和第三纪红色黏土样品作为基底, 先将原始样品用玛瑙研钵研磨制成粉末样品, 称取约11-16g样品, 先添加0.3mol/L的柠檬酸钠溶液500ml和1mol/L的碳酸氢钠溶液50ml, 再加入 2 ± 0.2 g的连二亚硫酸钠, 使反应过量, 将样品置于80℃摇床中振荡反应90分钟, 至沉积物呈灰白色即为反应完全, 将样品在离心机中以5000r/分钟转速离心15分钟后将上清液倒掉, 并用二次蒸馏水清洗三次, 将残留物在室温下烘干, 并研磨至粉末状;

(2) 添加配比黄土或红粘土基底和不同赤铁矿和针铁矿含量的样品: 首先, 利用万分位的高精度电子天平称取基底样品, 倒入玛瑙研钵中, 再称取针铁矿和赤铁矿样品倒入装有基底的玛瑙研钵中, 研磨10分钟以上, 使其混合均匀, 无明显色差, 依次配比形成黄土基底和红粘土基底的不同针铁矿和赤铁矿比值的样品31个;

(3) 利用Lambda 900漫反射光谱仪测试配比好的样品, 扫描波长为400~700nm, 间隔为2nm, 测试时, 先将样品用玛瑙研钵研磨制成粉末样品, 取适量粉末样品于载玻片上, 加几滴蒸馏水, 使混合为糊状, 均匀搅拌并涂抹开, 轻轻在桌面上敲击载玻片使样品颗粒平铺, 自然风干; 之后上机测试, 首先测试硫酸钡白板, 其作为颜色背景, 测试步骤为硫酸钡白板放入仪器的样品放置处, 盖上盖子, 点击电脑里Lambda 900软件, 波长范围为400-700nm, 间距为2nm, 修改样品编号, 点击AUTOZORO按钮, 待测试结束后, 再点击START按钮进行测试, 其测试结果必须在 $100 \pm 1\%$ 之间, 如不达标, 需重复进行, 测试样品时, 将涂有样品的载玻片放入样品仓内, 填写样品编号, 点击START按钮, 一个样品的测试时间为2分钟, 测试结束后数据自动保存;

(4) 利用ENVI Classic 5.1软件将漫反射光谱仪原始数据进行处理, 获得每个样品的连续统移除数据;

(5) 面积等分处波长 λ 计算, 首先利用PAST3.0软件对连续统移除数据进行0.1nm插值, 基于EXCEL软件计算程序, 首先查找出450nm处的反射率 R_{450nm} , 之后在450-600nm之间查找出最接近的 R_{450nm} 值的波长 λ_{max} , 对连续统移除曲线从450nm开始到 λ_{max} 之间以0.1nm间隔进行面积积分计算, 并计算累积面积, λ_{max} 处为最大累积面积, 之后每个波长的累积面积除以最大面积, 其值为50%时的波长位置就为面积等分波长 λ_h 值;

(6) 利用已知的针铁矿/赤铁矿比值与面积等分处的波长 λ_h 进行回归分析, 其定量关系为针铁矿/赤铁矿比值 $=0.003251 \times \lambda_h^2 - 3.609264 \times \lambda_h + 996.742926$, λ_h 为面积等分处的波长。

2. 根据权利要求1所述的基于漫反射光谱定量沉积物中测量针铁矿与赤铁矿比值的新方法, 其特征在于, 所述步骤(4) 具体内容为: 测试后的数据格式为CSV, 利用ENVI Classic 5.1版本进行连续统移除, 首先点击ENVI Classic 5.1的Spectral菜单下的Spectral Libraries下的Spectral Library Builder, 之后选择First Input Spectrum, 批量导入数据, 点击Plot, 弹出Endmember Collection Spectra窗口, 选择Plot_Function下的Continuum Removed处理, 之后导出数据, 即可获得每个样品的连续统移除数据。

一种漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种漫反射光谱定量沉积物中测量针铁矿与赤铁矿比值的新方法,属于环境领域。

背景技术

[0002] 针铁矿和赤铁矿是伴生的两种铁氧化物,其广泛影响土壤的颜色,是决定土壤颜色最重要的因素之一,常用于土壤的分类等。此外,其比值的变化主要受控于气候环境变化,针铁矿喜爱冷湿的环境,而赤铁矿更偏向于在暖干的环境中形成,也就是在冷湿的环境中,形成的针铁矿较赤铁矿多,在暖干的环境中,形成的赤铁矿较针铁矿多,其比值代表了干湿变化,被广泛的应用到黄土、湖泊和海洋沉积物载体中,用于重建过去的气候环境变化。因此沉积物中针铁矿/赤铁矿比值的定量测定工作有极大的科研需求。

[0003] 目前,沉积物中针铁矿/赤铁矿比值测试的传统方法主要有漫反射光谱技术,但存在较大的不可靠性,主要方法包括:一种为将测得的漫反射光谱通过“Kubelka-Munk”函数转换后求取二阶导数来反映矿物的含量,针铁矿和赤铁矿的特征峰值分别为425nm和535nm,其特征峰的谷到顶的高度分别为 I_{425nm} 和 I_{535nm} ,针铁矿/赤铁矿比值则为 $1.56 \times (I_{425nm}/I_{535nm})$,该方法中赤铁矿在425nm也有吸收峰,不同含量的针铁矿和不同的沉积物类型在535nm处的二阶导数是变化的,也会影响赤铁矿的定量。此外,利用漫反射光谱的红度计算赤铁矿含量,再用柠檬酸钠-碳酸氢钠-连二亚硫酸钠提取样品的游离铁含量,利用游离铁减去赤铁矿含量则为针铁矿含量,再计算其比值,该方法存在赤铁矿定量不准的问题,不只是赤铁矿,土壤红度也受针铁矿影响。此外,游离铁里存在大量的无定型铁,因此,获得针铁矿含量会大大高估。此外,X射线衍射也常用于定量针铁矿/赤铁矿比值,但其检测线高,对样品中针铁矿/赤铁矿的晶型要求较高,因此,被广泛认为是定性和半定量的方法。

发明内容

[0004] 发明目的:为了克服现有技术中存在的不足,本发明提供一种基于漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的新方法,前处理简单,测试方便,效率高,定量精确,不受沉积物类型的影响。

[0005] 技术方案:为解决上述技术问题,本发明的一种基于漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的新方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 选取黄土高原地区典型的马兰黄土和第三纪红色黏土样品作为基底,先将原始样品用玛瑙研钵研磨制成粉末样品,称取约11-16g样品,先添加0.3mole/L的柠檬酸钠溶液500ml和1mole/L的碳酸氢钠溶液50ml,再加入 2 ± 0.2 g的连二亚硫酸钠,使反应过量,将样品置于80℃摇床中振荡反应90分钟,至沉积物呈灰白色即为反应完全,将样品在离心机中以5000r/分钟转速离心15分钟后将上清液倒掉,并用二次蒸馏水清洗三次,将残留物在室温下烘干,并研磨至粉末状;;

[0007] (2) 添加配比基于黄土或红粘土基底的不同赤铁矿和针铁矿含量的样品:首先,利

用万分位的高精度电子天平称取基底样品,倒入玛瑙研钵中,再称取针铁矿和赤铁矿样品倒入装有基底的玛瑙研钵中,研磨10分钟以上,使其混合均匀,无明显色差,依次配比形成黄土基底和红粘土基底的不同针铁矿和赤铁矿比值的样品31个;

[0008] (3) 利用Lambda 900漫反射光谱仪测试配比好的样品,扫描波长为400~700nm,间隔为2nm,测试时,先将样品用玛瑙研钵研磨制成粉末样品,取适量粉末样品于载玻片上,加几滴蒸馏水,使混合为糊状,均匀搅拌并涂抹开,轻轻在桌面上敲击载玻片使样品平铺,自然风干;之后上机测试,首先测试硫酸钡白板,其作为颜色背景,测试步骤为硫酸钡白板放入仪器的样品放置处,盖上盖子,点击电脑里Lambda 900软件,波长范围为400-700nm,间距为2nm。修改样品编号,点击AUTOZORO按钮,待测试结束后,再点击START按钮进行测试,其测试结果必须在 $100 \pm 1\%$ 之间,如不达标,需重复进行,测试样品时,将涂有样品的载玻片放入样品仓内,填写样品编号,点击START按钮,一个样品的测试时间为2分钟,测试结束后数据自动保存;

[0009] (4) 通过测试后的数据获得每个样品的连续统移除数据;

[0010] (5) 面积等分处波长 λ_h 计算,首先利用PAST3.0软件对连续统移除数据进行0.1nm插值,基于微软EXCEL软件计算程序,首先查找出450nm处的反射率 R_{450nm} ,之后在450-600nm之间查找出最接近的 R_{450nm} 值的波长 λ_{max} ,对连续统移除曲线从450nm开始到 λ_{max} 之间以0.1nm间隔进行面积积分计算,并计算累积面积, λ_{max} 处为最大累积面积,之后每个波长处的累积面积除以最大面积,其值为50%时的波长位置就为面积等分波长 λ_h 值;

[0011] (6) 利用已知的针铁矿/赤铁矿比值与面积等分处的波长 λ_h 进行回归分析,其定量关系为针铁矿/赤铁矿比值 $=0.003251 \times \lambda_h^2 - 3.609264 \times \lambda_h + 996.742926$, λ_h 为面积等分处的波长。

[0012] 作为优选,所述步骤(4) 具体内容为:测试后的数据格式为CSV,利用ENVI Classic5.1版本进行连续统移除,首先点击ENVI Classic 5.1的Spectral菜单下的Spectral Libraries下的Spectral Library Builder,之后选择First Input Spectrum,批量导入数据,点击Plot,弹出Endmember Collection Spectra窗口,选择Plot_Function下的Continuum Removed处理,之后导出数据,即可获得每个样品的连续统移除数据

[0013] 有益效果:本发明的基于漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的方法,前处理简单,并能快速有效精确地定量沉积物中的针铁矿与赤铁矿比值,节省时间与费用,适合大规模地应用于沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的定量测试。

附图说明

[0014] 图1为针铁矿与赤铁矿标准矿物(上)与添加的不同针铁矿/赤铁矿比值(下)的连续统移除谱图。

[0015] 图2为本发明的流程示意图。

[0016] 图3为本发明中面积等分处波长与针铁矿/赤铁矿比值的相关关系示意图。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图对本发明作更进一步的说明。

[0018] 如图2所示,本发明的一种基于漫反射光谱定量沉积物中针铁矿与赤铁矿比值的

新方法,主要原理连续统移除技术可以更好的获得针铁矿和赤铁矿的特征谱图,针铁矿的特征峰主要为486.5nm,且峰型比较对称,而赤铁矿的特征峰在545nm左右,其峰型呈现明显蓝偏的特征,且他们的峰型不受沉积物类型的影响,因此利用特征峰的峰型定量测量赤铁矿和针铁矿比值的方法可靠,包括以下步骤:

[0019] (1) 选取黄土高原地区典型的马兰黄土和第三纪红色黏土样品作为基底:将原始样品用玛瑙研钵研磨制成粉末样品,称取约11-16g样品,先添加0.3mole/L的柠檬酸钠溶液500ml和1mole/L的碳酸氢钠溶液50ml,再加入 2 ± 0.2 g的连二亚硫酸钠,将样品置于80℃摇床中振荡反应90分钟,至沉积物呈灰白色即为反应完全,将样品在离心机中以5000r/分钟转速离心15分钟后将上清液倒掉,并用二次蒸馏水清洗三次,将残留物在40℃烘箱里烘干,并研磨至粉末状;

[0020] (2) 添加配比黄土和红粘土基底和不同赤铁矿和针铁矿含量的样品:首先,利用万分位的高精度电子天平称取黄土或红粘土基底样品,倒入玛瑙研钵中,再称取针铁矿和赤铁矿样品倒入装有基底的玛瑙研钵中,研磨10分钟以上,使其混合均匀,无明显色差,依次配比形成黄土基底和红粘土基底的不同针铁矿和赤铁矿比值的样品31个;

[0021] (3) 添加配比的样品利用Lambda 900漫反射光谱仪测试,扫描波长为400~700nm,间隔为2nm。测试时,取适量粉末样品于载玻片上,加几滴水,使混合为糊状,均匀搅拌并涂抹开,轻轻在桌面上敲击载玻片使样品平铺,自然风干,之后上机测试。首先测试硫酸钡白板,其作为颜色背景,测试步骤为硫酸钡白板放入仪器的样品放置处,盖上盖子,点击电脑里Lambda 900软件,选择400-700nm波长,设置间距为2nm,修改样品编号,点击AUTOZORO按钮,待测试结束后,再点击START按钮进行测试,其测试结果即反射率的误差必须在 $\pm 1\%$ 之间,如果不达标,需重复进行。测试样品时,只需修改编号和点击START按钮即可,一个样品的测试时间为2-3分钟,测试结束后自动保存;

[0022] (4) 测试后的数据格式为CSV,利用ENVI Classic 5.1版本进行连续统移除:首先点击ENVI Classic 5.1的Spectral菜单下的Spectral Libraries下的Spectral Library Builder,之后选择First Input Spectrum,批量导入漫反射光谱仪测试获得的CSV格式数据,点击Plot,弹出Endmember Collection Spectra窗口,选择Plot_Function下的Continuum Removed处理,之后导出数据,即可获得每个样品的连续统移除数据。

[0023] (5) 面积等分处波长 λ 计算:首先利用PAST3.0软件对连续统移除数据进行0.1nm的线性插值,基于微软EXCEL软件计算程序,首先查找出450nm处的反射率 R_{450nm} ,之后在450-600nm之间查找出最接近 R_{450nm} 值的波长 λ_{max} ,曲线在 R_{450nm} 和 λ_{max} 之间的面积即为本发明中所述的面积。对连续统移除曲线从450nm开始到 λ_{max} 之间以0.1nm间隔进行面积积分计算,并计算累积面积,即 λ_{max} 处为最大累积面积,之后每个波长的累积面积除以最大面积,其值为50%时的波长位置就为面积等分波长 λ_h 值,如图1所示;

[0024] (6) 利用已知的针铁矿/赤铁矿比值与面积等分处的波长 λ 进行回归分析,其定量关系为针铁矿/赤铁矿比值 $=0.003251 \times x^2 - 3.609264 \times x + 996.742926$, x 为面积等分处的波长 λ_h ,其 R^2 为0.96, RMSE为0.29,相关关系非常好,定量极其可靠,如图3所示。利用该定量关系,可反算沉积物中针铁矿/赤铁矿比值。

[0025] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应

视为本发明的保护范围。

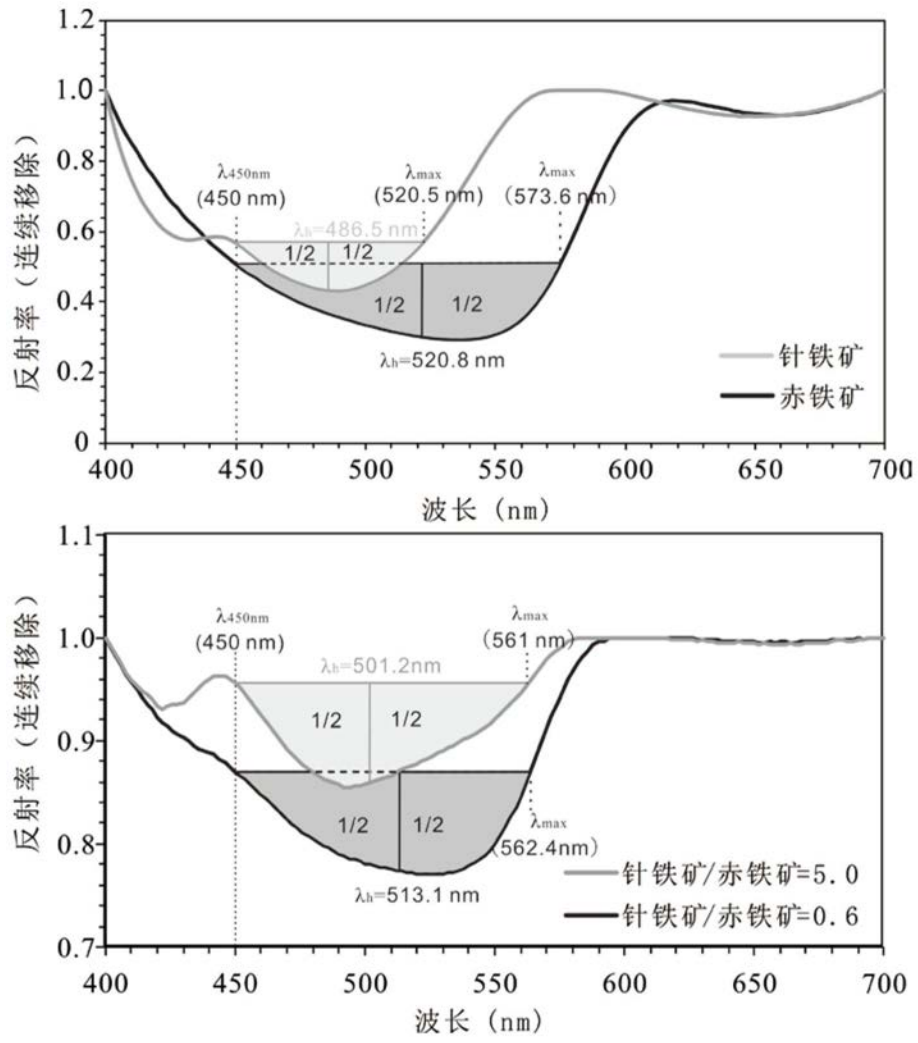


图1

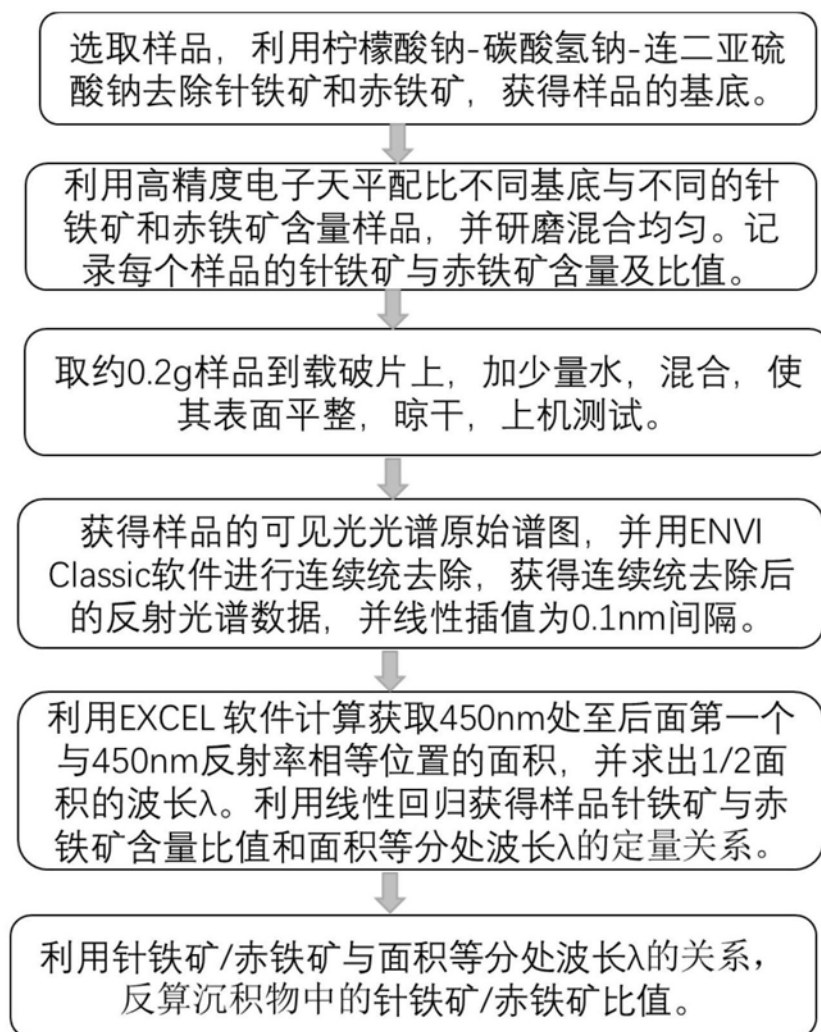


图2

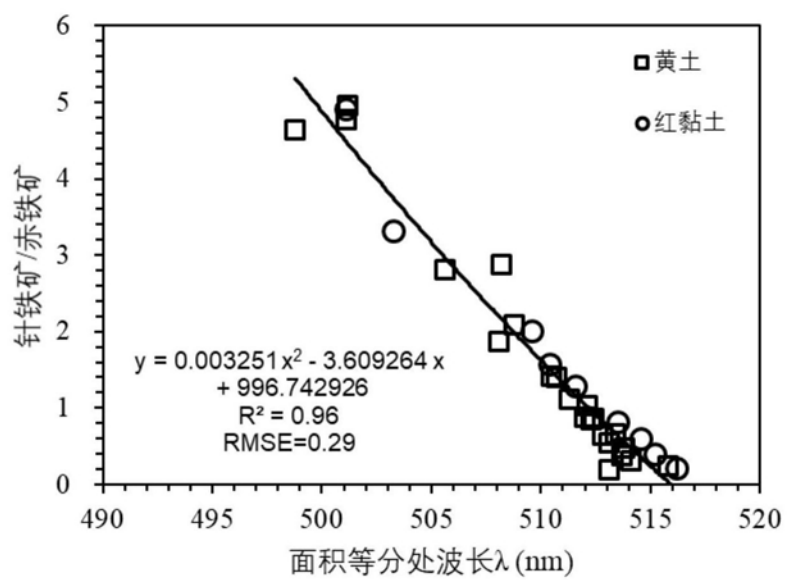


图3