

# 低场核磁共振与近红外联用仪器的研发与应用<sup>\*</sup>

曾英杰<sup>1</sup> 卢丙<sup>2</sup> 杨亮<sup>2</sup> 杨培强<sup>2</sup> 陆道礼<sup>1</sup> 陈斌<sup>1</sup>

(1. 江苏大学机械工程学院 镇江 212013; 2. 苏州纽迈分析仪器有限公司 苏州 215163)

**摘要:**为弥补单一低场核磁共振分析仪或单一近红外光谱仪器能够检测到的信息有限、分离式采样操作繁琐耗时的缺点,通过研究近红外所用透射式光纤与低场核磁主频 21 M、线圈直径 25 mm 的探头组合,研发了一款能够同位、同步采样,实现信息互补的联用分析仪。性能测试结果表明,低场核磁均匀区长度大于 25 mm,近红外光谱标准偏差小于 0.003,其他各项测试结果均符合应用技术要求。最后以 84 个柴油样品在该联用仪器上进行采样分析试验,以柴油的 50% 回收温度和密度建立模型,结果表明,经过特征提取、数据融合的检测模型分别优于基于低场核磁共振与近红外单一数据集的检测模型。由此可见该联用仪器在柴油分析中具有信息互补的趋势,在石油产品、食品农业、生物医药等检测领域具有实际应用意义与推广价值。

**关键词:**低场核磁共振;近红外光谱;数据融合;仪器研发

**中图分类号:** TH-89 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.40

## Development and application of low-field nuclear magnetic resonance and near-infrared combined instrument

Zeng Yingjie<sup>1</sup> Lu Bing<sup>2</sup> Yang Liang<sup>2</sup> Yang Peiqiang<sup>2</sup> Lu Daoli<sup>1</sup> Chen Bin<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Suzhou Niumag Analytical Instrument Corporation, Suzhou 215163, China)

**Abstract:** In order to make up for the shortcomings of limited information that can be detected by a single low-field nuclear magnetic resonance analyzer or a single near-infrared spectroscopy instrument, and the cumbersome and time-consuming separation of sampling operations, by studying the transmission optical fiber used in near-infrared and low-field nuclear magnetic resonance with a main frequency of 21 M and a coil diameter with a combination of 25 mm probes, a joint analyzer capable of co-location and synchronous sampling to achieve complementary information has been developed. The performance test results show that the length of the low-field NMR homogeneous region is greater than 25 mm, the standard deviation of the near-infrared spectrum is less than 0.003, and other test results meet the application technical requirements. Finally, 84 diesel samples were sampled and analyzed on the combined instrument, and the model was established based on the 50% recovery temperature and density of diesel. The results showed that the detection models based on feature extraction and data fusion were better than those based on low-field NMR and one detection model for a near-infrared single dataset. It can be seen that the combined instrument has a trend of information complementation in the analysis of diesel oil, and has practical application significance and promotion value in the detection fields of petroleum products, food agriculture, and biomedicine.

**Keywords:** low field nuclear magnetic resonance; near infrared spectroscopy; data fusion; instrument development

### 0 引言

低场核磁共振技术(low-field nuclear magnetic reso-

nance, LF-NMR)是以氢原子为探针,使用脉冲信号使得待测样品中的氢原子发生共振,通过线圈检测氢原子释放能量快慢的过程,获取待测样品的核磁共振信号,信

收稿日期:2022-12-19

<sup>\*</sup> 基金项目:国家重点研发计划(2018YFE0196600)项目资助

号经过处理可以得到待测样品中的含氢物质的分布及含量,在水分相态、迁移检测中优势明显<sup>[1]</sup>,由于该技术只能表征含氢物质,因此它的分辨能力较差,成分分析能力较弱。近红外光谱分析技术(near-infrared, NIR)是基于样品组分中含C、H、O、N基团在近红外光谱区有特征吸收信息,通过构建吸收光谱信息和待测指标之间的定性或定量关系,实现对样品的快速检测<sup>[2]</sup>。近红外与低场核磁相比于其他传统的检测技术,共同的主要特点有应用范围广泛,快速高效,绿色无损,便于实时在线分析等,同时两种分析方法也存在一定的局限性。近红外光谱分析技术相较于传统检测手段灵敏度较低,属于间接分析技术,建立的校正模型的准确与否会影响分析结果的准确度,模型会因检测的环境及设备而失效<sup>[3]</sup>;低场核磁共振分析技术的分辨能力较差,对试验环境尤其温度的要求较高,成分的定量分析能力较弱。低场核磁结合近红外的检测技术在食品农业<sup>[4-5]</sup>、生物医药<sup>[6-7]</sup>等领域频繁出现,目前主要还是停留在两种仪器的独立检测,在数据层面融合分析的水平<sup>[8]</sup>,虽然已经体现了两种检测技术的各自优势、提高了检测精度,但是由于样品还是从一台仪器到另一台仪器的分时分步采样检测,在取样、放样的过程中,环境温湿度、人员操作、采样时间等难免会对样品造成影响,影响分析结果。如何从两种检测方法的原理层和有效信息层面的融合都是有待研究的课题。

随着我国经济的快速发展,人们在能源方面地需求也在不断攀升,特别是在石油及石油化工行业对生产过程的精确控制、对产品质量的一致性的要求也在不断提高<sup>[9]</sup>。柴油是石油化工的最重要产品,因其组成成分的复杂性,对成分的分析检测需要花费大量工作的同时,检测不同的组分时还需要不同的仪器设备和多种检测方法。借助现代仪器分析技术通过融合多种传感器的测量数据,实现联合检测和在线修正<sup>[10]</sup>。这对分析油品成分,提升柴油生产质量以及石油化工产业都有非常重要的意义<sup>[11]</sup>。针对目前石油产品传统检测方法繁琐,单一仪器检测指标有限的情况,本文开发一种LF-NMR与NIR联用仪器应用于汽柴油这类产品的检测,实现快速无损检测的同时,获取更多的石油产品的样品信息<sup>[12]</sup>。

在选用透射式近红外光谱仪与低场核磁共振仪的基础上,研制用于低场核磁和近红外联用的装置,经过改进设计了低场核磁共振探头线圈和近红外光纤探头,实现了在一台联用仪器上同时检测核磁信号和近红外光谱信号,开发了基于低场核磁共振与近红外分析技术的联用仪器原理样机,在提高联合分析的效率和准确性的同时,获取更为丰富的理化信息,并以柴油样品的50%回收温度和密度两个指标的快速检测进行了适用性试验,达到了两种方法的原位和同步检测、同步分析的预期目标。

## 1 联用仪装置结构及工作原理

### 1.1 系统硬件结构及工作原理

低场核磁与近红外联用装置主要由PC上位机、近红外光谱仪模块及低场核磁共振模块等部分构成。其中低场核磁共振检测部分主要包括脉冲序列发生器、频率源DDS、射频放大器和磁体柜(包含磁体与核磁探头)等部件;近红外部分包括德国Insion公司的NIR-NT微型近红外光谱仪、卤素光源和光纤探头构成。通过对在原来低场核磁检测的样品腔和射频线圈的改造将采用工程塑料定制的近红外光纤探头通入到核磁探头中实现原位同步联合采样。

工控机控制频率源DDS和序列发生器PSG产生所需频率和形状的射频脉冲,脉冲信号经过射频放大器到线圈,激发样品后,线圈接收样品信号,经过前置放大器及24 bit高精度模数转换器,得到样品的核磁衰减信号;在采集核磁信号的同时控制光谱仪采集样品光谱信息。系统中,低场核磁共振采样频率在100~200 kHz,近红外光谱采样频率最高可达200 MHz,系统结构示意图如图1所示。

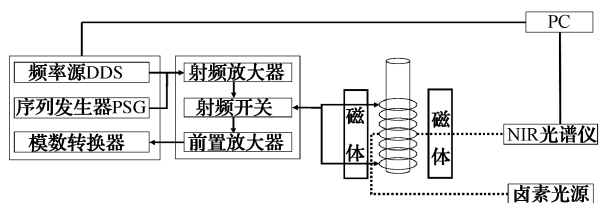
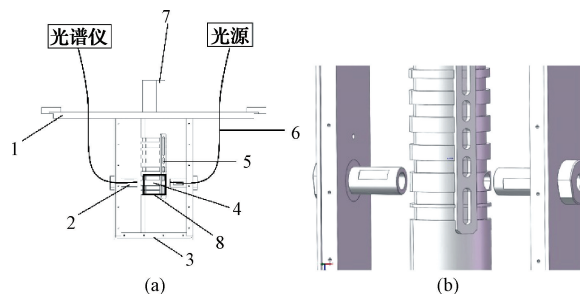


图1 系统结构示意图

### 1.2 光谱仪光纤与核磁探头线圈结合设计

为了确保获取的核磁信号完全来源于样品中的H质子变化,并且在不影响核磁磁场的情况下,透射式光谱仪光纤进入核磁探头线圈的头部采用聚四氟乙烯材料包裹光纤芯,光纤其他部位采用塑料套管保护,光纤与探头连接结构如图2(a)所示。



1. 探头框架横梁;2. 光纤接口旋钮;3. 底座旋钮;4. 骨架线圈空隙;5. 探头骨架固定座;6. 光纤;7. 进样口;8. 磁体均匀区  
图2 (a)光纤与探头连接结构;(b)探头光纤接口设计

光谱仪光纤与核磁探头线圈的结合是该联用仪实现同位、同时采样的关键。为了满足光纤插入的需求,对频

率为 21 MHz,线圈直径为 25 mm 的核磁共振仪的探头线圈进行特殊的设计<sup>[13]</sup>,探头骨架内径  $\Phi 28.6$  mm,线圈电感内径  $\Phi 34.6$  mm,电感长度 87.1 mm,探头框架为 175 mm $\times$ 100 mm $\times$ 35.1 mm,均匀区长度大于 25 mm。在线圈 25 mm 的均匀区之间,两边水平位置各开 1 个  $\Phi 8$  mm 的孔,用于光谱仪光纤头部接入。

如图 2(b)所示,光纤通过聚四氟乙烯材料制成的光纤接口旋钮导入到骨架线圈留出的空隙处,根据磁体柜中磁体的距离,重新设计探头框架的横梁,防止探头在磁体中偏移滑动,保证探头始终处于磁体正中间位置,探头底部设计旋钮用于调节样品高度位置,确保样品在磁场均匀区和光路中间。

### 1.3 联用仪系统分析过程

联用仪分析流程如图 3 所示,首先准备一定数量具有代表性的样品,采用标准的理化分析方法测得样品的化学分析值,通过联用仪采集样品 LF-NMR 和 NIR 数据,然后分别对两类数据提前进行预处理和特征变量的提取,有效降低数据维数和变量数,提高信噪比,再按照一定的顺序将 LF-NMR 和 NIR 的特征变量进行拼接,采用多种回归器进行训练分析,得到最优的融合结果。

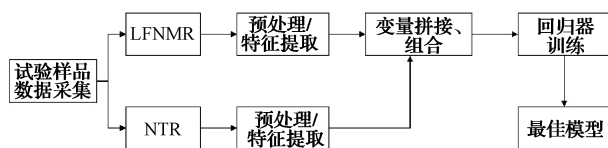


图 3 联用仪分析流程

建模过程采用校正相关系数  $R_c$ 、预测相关系数  $R_p$ 、校正标准偏差 RMSEC 和预测标准偏差 RMSEP 等指标作为模型性能评价标准, $R_c$  和  $R_p$  越接近 1, RMSEC 和 RMSEP 越小,则说明模型的稳定性和预测精度越高。

## 2 联用系统软件设计

联用系统软件包括近红外与低场核磁的采样和分析等功能,以低场核磁共振分析软件 NMRAS 为基础做二次开发,其中近红外光谱仪的上位机软件在 Visual Studio 2019 平台,基于 C# WinForm UI 框架设计开发,将近红外上位机软件嵌入 NMRAS 软件中,低场核磁与近红外采样分析的人机交互界面如图 4 所示,包括仪器通信设置模块、检测模式及参数设置模块、信号采集模块、谱图显示模块、数据存储模块、模型预测模块和状态栏。

## 3 性能试验和适用化验证

### 3.1 试验器材

试验器材有 PQ001 低场核磁共振仪(主频 21 MHz,直径  $\Phi 25$  mm 线圈),苏州纽迈分析仪器有限公司;NIR-NT 微型近红外光谱仪,德国 INSION 公司(900~1 700 nm, 128 pixels);DH100-2 干式恒温器,杭州瑞诚仪器有限公



图 4 低场核磁共振与近红外采样分析人机交互界面

司;MS204S(220 g,0.1 mg)电子分析天平;试管、胶头滴管等。

### 3.2 联用装置性能测试

核磁共振弛豫信号与硬件的性能参数有直接关系,为了在样品检测时充分发挥硬件的性能,获取最精确的核磁共振弛豫信号。按照企业测试标准,进行基底信号测试、磁体均匀区测试<sup>[14]</sup>和大豆油  $T_2$  谱测试。同样,近红外检测系统也需要对各项性能进行测试,主要包括光源能量、吸光度重复性、信噪比<sup>[3]</sup>等,验证系统是否达到预期的稳定性。最后,在仪器各自性能指标合格的情况下,进行联合采样测试,验证低场核磁信号与近红外光谱信号是否会产生干扰。

#### 1)核磁基底信号测试

核磁基底信号反映了探头线圈的检测性能,常用的方法是使用  $T_2$  数据的尾端平坦段进行噪声估计<sup>[15]</sup>,尾部平坦段数据的理论值为 0,而实际采集的数据尾端数据非零,因而可以认为这些数据全部是噪声,因此,取  $T_2$  谱数据的后十位数值作为底噪信号,具体检测方法如下。

采用 10 mL 孔隙度为 1% 的岩心标样作为测试样品,首先在线圈中不放入任何样品,用 CPMG 序列采集样品的横向弛豫时间  $T_2$  信号;然后放入 1% 孔隙度标样再采集横向弛豫时间  $T_2$  信号,设置采样频率 100 kHz,采样累加次数 128 次,重复检测 5 次,空采和 1% 孔隙度样品的横向弛豫时间  $T_2$  谱如图 5 所示。

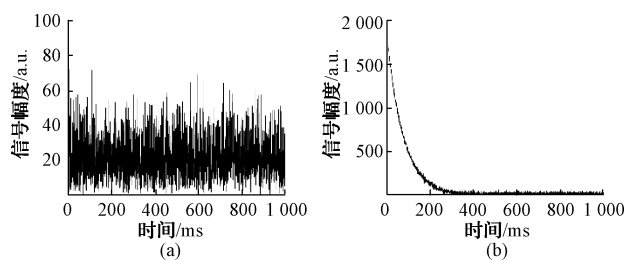


图 5 (a)空采  $T_2$  谱;(b)孔隙度样品  $T_2$  谱

对空采底噪信号和 1% 孔隙度样品底噪信号按照企业标准,计算基底信号测试结果:

$$\frac{\text{空采底噪信号平均值}}{\text{1\%孔隙度样品底噪信号平均值}} = 3.63\%$$

基底信号测试结果为 3.63% 小于标准 10%，符合探头线圈应用技术指标。

### 2) 核磁磁体均匀区测试

评价低场核磁共振磁体和探头线圈性能和质量的一个关键指标就是磁场均匀性。磁场均匀性是指在没有检查对象时主磁场在特定容积限度内磁场的同一性，磁场的均匀性直接影响到核磁共振弛豫信号的质量。具体测试方法为将装有 5 mm 厚的大豆油样品的试管放入线圈中，从下至上，每次将试管向上移动 5 mm 并采集  $T_2$  信号，选取  $T_2$  第 1 波峰点 (First Peak) 的信号量为有效信号，每个位置采集 3 次取平均值。根据样品有效区的相对极差公式为：

$$RR = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\bar{x}} \times 100 \quad (1)$$

企业标准要求相对极差结果小于 8%，表明磁体和探头线圈性能符合应用技术指标。磁体均匀区测试结果如表 1 所示。

表 1 磁体均匀区测试结果

移动长度 /cm	第 1 波峰信号量/a. u.			平均信号 量 $\bar{x}$
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	
0.5	7 410.966	7 315.444	7 253.811	7 326.740
1.0	7 477.419	7 442.293	7 411.238	7 443.650
1.5	7 237.590	7 219.007	7 199.394	7 218.663
2.0	7 425.704	7 420.259	7 413.676	7 419.879
2.5	7 661.942	7 618.565	7 535.647	7 605.384
平均值 $\bar{x}$				7 402.863
最大值 $x_{\max}$				7 605.384
最小值 $x_{\min}$				7 218.663

由表 1 结果可知，在 25 mm 的区域内，磁体均匀区测试结果 5.22%，磁体均匀区满足设计功能要求。

### 3) 低场核磁大豆油 $T_2$ 谱测试

为了验证该线圈能否正常采样以及该仪器的分辨率是否符合仪器技术指标，采用 25 mL 大豆油样品标样放入线圈用 CPMG 序列采集样品的横向弛豫时间  $T_2$  信号，重复测试 5 次，并采用 SIRT 多组分反演方法迭代 1 000 000 次进行反演运算，通过峰面积占比评价采样是否符合仪器技术指标， $T_2$  谱反演结果如表 2 所示。

由表 2 可知，主峰几乎都在同一位置出现，这是由于大豆油的弛豫特性决定的，并且峰面积占比均大于 99%；小峰出现位置有所偏差，是反演迭代次数过多造成的，小峰占比为 0.1%、0.2%，结果符合测试标准的小峰占比小于 2%。以上测试表明，结果符合应用技术指标，线圈满足设计功能要求。

### 4) 近红外吸光度重复性测试

NIR-NT 微型近红外光纤光谱仪采用 MEMS 技术开发，可以终身免校准，具有良好的抗震性和波长稳定性，不

表 2 大豆油  $T_2$  谱反演结果

序号	峰起始 时间/ms	峰顶点 时间/ms	峰结束 时间/ms	峰面积 占比/%
1	21.544	100.000	464.159	99.9
	533.670	1 417.474	4 328.761	0.1
2	21.716	100.000	470.103	99.9
	482.353	1 352.531	3 998.947	0.1
3	21.702	100.000	465.424	99.9
	9.659	11.859	30.158	0.1
4	19.420	99.993	459.694	99.8
	584.332	1 726.114	5 038.863	0.2
5	21.578	100.000	460.336	99.9
	482.759	1 694.801	3507.040	0.1

再需要对这些性能指标做单独测试，NIR-NT 微型近红外光谱仪在与核磁共振仪构成的联用系统中，只需进行吸光度重复性测试。

吸光度的重复性是指同一仪器在相同环境下对某种样品连续多次测量所得光谱的差异，一般使用某个特征峰或整个波段光谱吸光度的标准偏差或者极差来进行评价。吸光度重复性是一个很重要的指标，建立可靠模型的前提是仪器具有稳定的吸光度重复性，一般要求吸光度重复性要优于 0.000 4 AU<sup>[3]</sup>。具体测试方法为打开设备，预热 30 min，环境温度为 25 °C，积分时间为 12 ms，扫描次数为 32 次，采用 3.3 V 卤素光源，以空气为本底，植物油为样品，每隔 10 min 采集 1 条植物油光谱，共获得 12 条光谱并求出这 12 条光谱的标准偏差，结果如图 6 所示。

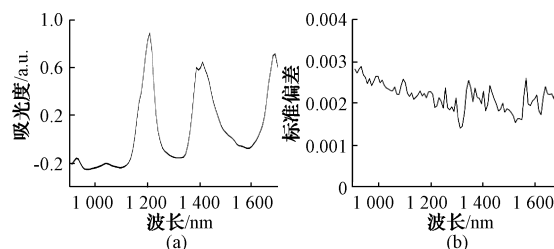


图 6 (a) 植物油样品 12 条光谱图；(b) 各波长点的标准偏差

每个波长点的标准偏差都在 0.003 以下，并且没有发生明显的漂移，试验证明卤素光源输出能量的稳定性和光谱仪工作的稳定性。

### 5) 联用采样测试

在低场核磁与近红外各自性能指标都合格的情况下，进行联用测试，主要是为了验证低场核磁射频信号与近红外光信号本质上都是电磁波，工作时会不会相互干扰的问题。低场核磁分析仪的磁场强度约为 0.5 T，射频信号主频率为 21.3 MHz，780~2 500 nm 的近红外波段频率范围为 120 000~384 000 GHz。射频和红外信号本质上都是电磁波，只有这两个波形有交集的时候，它们之间一般是邻频或者倍频的关系，才会形成干扰<sup>[16]</sup>。联用采样

测试以大豆油和乙醇为样品,在施加核磁信号前、施加核磁信号期间以及核磁信号撤销后分别采集样品的近红外光谱,重复检测5次观察研究光谱差异性并计算各波长点的标准偏差,验证光谱信号是否会在磁场中被干扰,大豆油以及乙醇样品在施加核磁信号前后的近红外光谱各波长点的标准偏差如图7所示。

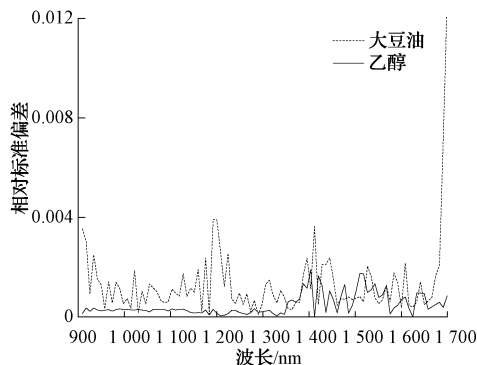


图7 大豆油和乙醇样品施加核磁信号前后光谱相对标准偏差

由试验结果的光谱可以看出,无论是大豆油还是乙醇样品,在核磁信号施加前后,两者光谱各波长点的相对标准偏差都在0.004以下,表明光谱基本不会产生变化,稳定性也较好,只有在1700 nm处发生了明显漂移,这是由光谱仪的性能决定的。该试验证明,在联合采样时,低场核磁共振仪采样发出的信号,不会对近红外光谱信号的采集产生影响,二者互不干扰。

### 3.3 联用装置在柴油中的应用研究

车用柴油由多种烃类化合物组成的一种混合物,作为燃料主要应用于重型载货车辆、道路工程机械等。目前,近红外与核磁共振技术在柴油分析中的应用主要用于测定柴油十六烷值及指数、密度、多环芳烃以及掺假等信息<sup>[17-18]</sup>。本文主要对车用柴油的密度和50%回收温度两个指标同近红外与低场核磁共振数据进行建模研究。

#### 1) 试验样品制备

根据核磁均匀区与光纤接口的位置,确保核磁与近红外光谱信号处于同位采集,用移液器将84个车用柴油样品各取3.50 g装入试管密封,并在干式恒温器中静置30 min使样品处于相同稳定的状态。

#### 2) 数据采集及建模

在室温条件下,将装有柴油样品的试管置于样品池中,进行核磁与近红外光谱信号的采集;其中,低场核磁共振选择CPMG序列,采样频率100 kHz,射频延时0.08 ms,数字增益3,模拟增益20.0 dB,回波时间0.5 ms,回波个数100,反转时间个数28,累加次数4次;近红外设置积分时间10 ms,扫描次数32次,每个柴油样品扫描3次,取其平均光谱数据。采集的柴油样品近红外光谱图与低场核磁共振谱图如图8所示。

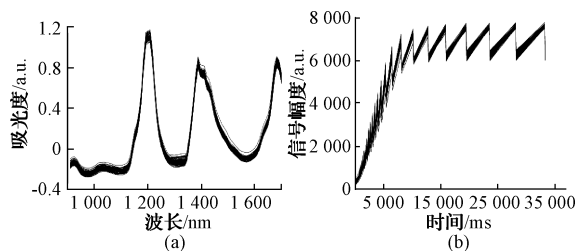


图8 (a)柴油样品近红外光谱;  
(b)柴油样品低场核磁共振谱

由图8(a)可以看出,由于试验过程中的粗大误差,存在个别异常光谱数据,在建模前需要剔除异常光谱数据;在采集柴油样品的近红外光谱的过程中,光谱数据不可避免地受到仪器和环境因素污染,通常存在噪声,为了减少光谱中背景噪声对校正模型的影响,采用Savitzky-Golay方法进行平滑滤波,提高光谱的平滑性,降低噪声的干扰<sup>[19]</sup>。用FSR-CPMG序列采集到的柴油样品的低场核磁共振弛豫谱为离散型数据,只需要进行归一化处理。

柴油样品的样品集划分采用K-S(Kennard-Stone)方法,校正集与预测集比例为7:3。

选用多种校正方法初步建模后发现,以联用仪采集84个柴油样品的低场核磁共振谱及其50%回收温度数据为研究对象,通过偏最小二乘(partial least square, PLS)结合人工神经网络(artificial neural network, ANN)的方法建立单数据集的定量分析模型效果较好,此时 $R^2$ 值为0.9718, RMSEC值为1.5014,  $R_p^2$ 值为0.9233, RMSEP值为1.7998;以84个柴油样品的近红外光谱及其密度为研究对象,通过逐步回归法(stepwise regression, SWR)建立单数据集的定量分析模型效果较好,此时 $R^2$ 值为0.8599, RMSEC值为1.3449,  $R_p^2$ 值为0.8515, RMSEP值为2.3063,校正模型评价结果如表3所示。

表3 近红外与低场核磁校正模型评价结果

指标	近红外(SWR)			
	校正集 $R^2$	RMSEC	预测集 $R^2$	RMSEP
50%回收温度	0.7265	8.7616	0.2774	7.8331
密度	0.8711	1.5014	0.8674	1.7998
指标	低场核磁共振(PLS+ANN)			
	校正集 $R^2$	RMSEC	预测集 $R^2$	RMSEP
50%回收温度	0.7265	8.7616	0.2774	7.8331
密度	0.8711	1.5014	0.8674	1.7998

由表3可知,近红外与低场核磁共振数据对车用柴油的50%回收温度和密度指标都有一定的预测能力,但是校正模型的精度还有待提高;并且单数据集的建模手段对该联用仪的应用价值有限,因此,本文尝试将NIR与LF-NMR数据进行融合,以期待充分发挥两数据集之间的互补性,同时提高模型准确性,实现联用分析。

## 3) NIR 与 LF-NMR 数据融合

相比于单一的数据集,不同数据集的融合不仅能丰富样品检测信息,还可以明显提高检测精度<sup>[20]</sup>。本文将 NIR 与 LF-NMR 两种不同类型的光谱进行优化和整合,实现单光谱优势互补,以获取样品更全面、更精确的理化指标。跨仪器的多源数据融合策略分为低层融合、中层融合和高层融合,由于近红外和低场核磁共振数据量纲不同,信号强度存在巨大差异,导致低层融合无法取得比单一光谱更好的效果<sup>[21]</sup>。本文主要采用中层融合的策略,提取近红外光谱与低场核磁共振数据的特征后,将数据进行串接,使用回归器进行训练,得到最终的预测结果。

84 个样本中,NIR 和 LF-NMR 原始总变量数分别是 117 和 5 600,为了从原始数据集中选择最佳变量,减少数据集的维数,应用竞争性自适应重加权算法(competitive

adaptive reweighted sampling, CARS)<sup>[22]</sup> 提取与对应理化值最相关的变量。竞争性自适应重加权算法是通过自适应重加权采样(adaptive reweighted sampling, ARS)技术选择出 PLS 模型中回归系数绝对值大的数据点,去掉权重小的数据点,基于新的子集建立 PLS 模型,提取 PLS 模型交互验证均方根误差(RMSECV)最小的子集中的数据作为特征点,有效找出最优变量组合<sup>[23]</sup>。NIR 与 LF-NMR 在 50%回收温度中提取出的特征变量数分别为 21、93,在密度中提取出的特征变量数分别为 30、39。拼接提取出的特征变量实现 NIR 与 LF-NMR 数据的融合,通过 Huber、LSSVR、PLSR 等 4 种回归器进行训练,得到最终 50%回收温度和密度的预测结果,特征提取与多回归器预测模型结果如表 4 所示。

表 4 特征提取结果与融合后预测模型主要参数

指标	提取特征变量数		回归方法	预测模型评价	
	NIR	LF-NMR		$R_p^2$	RMSEP
50%回收温度	21	92	Huber	0.722 1	4.200 2
			LSSVR	0.823 9	2.939 4
			PLSR	0.928 9	1.831 1
			BayesianRidge	0.752 8	3.363 0
密度(20℃)	30	39	Huber	0.873 6	1.723 0
			LSSVR	0.866 9	2.059 8
			PLSR	0.831 1	1.963 1
			BayesianRidge	0.776 3	2.316 3

表 4 表明,NIR 和 LF-NMR 数据经过特征提取后的变量数,在车用柴油的 50%回收温度和密度两个指标中,对应的 LF-NMR 数据的变量数分别减少了 98.3%和 99.3%,NIR 数据的变量数分别减少了 82.1%和 74.4%,总变量数分别为 113 和 69。从融合数据的建模结果可以看出,50%回收温度的 PLSR 模型预测效果最佳, $R_p^2$  值为 0.928 9, RMSEP 值为 1.831 1;密度的 Huber 回归模型预测效果最佳, $R_p^2$  值为 0.873 6, RMSEP 值为 1.723 0。基于数据融合与 50%回收温度和密度建立的模型使 NIR 和 LF-NMR 的单数据集模型的 RMSEP 分别提高了 20.6%和 4.3%,与基于单数据集的模型相比,NIR 与 LF-NMR 数据的融合提供了更好的预测结果。

## 4 结 论

本文研发了基于低场核磁共振与近红外联用仪器,设计制作了专门用于低场核磁共振仪的光纤并改进核磁仪器的探头线圈,通过光谱仪光纤与低场核磁探头线圈结合,将近红外上位机软件嵌入低场核磁共振采样分析软件的方式实现了联用仪器对样品的同位、同时采样分析,避免了采样环境差异造成的误差,并提高了样品的采样效率。验证了仪器联用后的各项性能指标均符合单一仪器

的应用技术指标,并且通过联合采样表明光谱信号不会在磁场中被干扰,二者可以进行同时采样。使用该联用仪器在柴油样品中的试验结果表明,近红外光谱能够成功预测柴油密度,低场核磁共振弛豫能够成功预测柴油 50%回收温度,并且采用 CARS 法提取了 NIR 与 LF-NMR 数据的特征变量进行数据融合,最终给出了车用柴油 50%回收温度与密度更好的预测结果。验证了该联用仪器具有联合采样、信息互补的趋势,在石油产品分析中展现出一定的应用前景,同时该联用仪器也为食品农业、生物医药等领域的检测需求提供了新的技术手段,对加速我国科学仪器产业发展有重要意义。

## 参 考 文 献

- [1] 蒲万芬,常家靖,邹滨阳,等.应用核磁共振测量技术测量稠油-水相对渗透率曲线[J].油田化学,2022,39(4):722-727.
- [2] 褚小立,陈瀑,李敬岩,等.近红外光谱分析技术的最新进展与展望[J].分析测试学报,2020,39(10):1181-1188.
- [3] 褚小立.近红外光谱分析技术实用手册[M].北京:机械工业出版社,2016.

- [4] ZHAO L L, ZHANG M, WANG H X, et al. Monitoring of free fatty acid content in mixed frying oils by means of LF-NMR and NIR combined with BP-ANN[J]. *Food Control*, 2022, 133(PA): 108599.
- [5] GE W Z, ZHANG L, LI X L, et al. Applying multi-modal data fusion based on manifold learning with nuclear magnetic resonance (NMR) and near infrared spectroscopy (NIRS) to maize haploid identification[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2018, 210: 299-309.
- [6] NAVID S, ANNIKA G, NATHALIE H, et al. Determination of the geographical origin of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) by Near-Infrared spectroscopy (NIR) and a Low-Level Fusion with nuclear magnetic resonance (NMR)[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 174: 107066.
- [7] LAN W Q, LIU J L, HU X Y, et al. Evaluation of quality changes in big-eye tuna (*Thunnus obesus*) based on near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) and low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR)[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2020, 44(2): 13613.
- [8] QIAO S C, TIAN Y W, WANG Q H, et al. Nondestructive detection of decayed blueberry based on information fusion of hyperspectral imaging (HSI) and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2021, 184: 106100.
- [9] 杨帆. 近红外光谱法在汽柴油分析检测中的应用[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2022, 42(1): 44-46.
- [10] 聂晓炜. 基于多源数据融合的原油含水率在线修正技术研究与应用[J]. *国外电子测量技术*, 2022, 41(4): 159-163.
- [11] 夏志. 现代仪器分析技术在石油化工油品分析中的应用[J]. *云南化工*, 2022, 49(1): 82-83, 113.
- [12] 王拓, 戴连奎. 重整汽油在线拉曼分析系统开发与工业应用[J]. *仪器仪表学报*, 2015, 36(6): 1201-1206.
- [13] 尹奇峰. 面向食用油品质鉴别的低场核磁共振检测平台的研制[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [14] 袁毅, 陆荣生, 倪中华. 基于变宽铜带螺线圈的低场核磁共振探头的研制[J]. *机械设计与制造工程*, 2022, 51(6): 14-18.
- [15] 周新龙. 低场核磁共振弛豫信号的精确检测方法及其应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [16] 张梦莹. 无线电磁波干扰成因及治理措施研究[J]. *信息技术与信息化*, 2018(9): 186-188.
- [17] DE A L M, GALVAN D, BONA E, et al. Data fusion of middle-resolution NMR spectroscopy and low-field relaxometry using the common dimensions analysis (ComDim) to monitor diesel fuel adulteration[J]. *Talanta*, 2022, 236: 122838.
- [18] 詹白勺, 杨建国, 刘雪梅, 等. 应用近红外可见光谱快速测量柴油十六烷值[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(6): 1749-1753.
- [19] 王骏超, 葛俊锋. NIRS数据样本选择与预处理方法综述[J]. *国外电子测量技术*, 2019, 38(3): 1-7.
- [20] 向江华, 刘缠牢. 基于多光谱图像融合的光学表面疵病检测[J]. *电子测量技术*, 2022, 45(3): 131-135.
- [21] 戴嘉伟, 王海朋, 陈瀑, 等. 多光谱数据融合分析技术的研究和应用进展[J]. *分析化学*, 2022, 50(6): 839-849.
- [22] NIE L X, DAI Z, MA S C. Enhanced accuracy of near-infrared spectroscopy for traditional chinese medicine with competitive adaptive reweighted sampling[J]. *Analytical Letters*, 2016, 49(14): 2259-2267.
- [23] SANAEIFAR A, LI X L, HE Y, et al. A data fusion approach on confocal Raman microspectroscopy and electronic nose for quantitative evaluation of pesticide residue in tea[J]. *Biosystems Engineering*, 2021, 210: 206-222.

## 作者简介

曾英杰, 硕士, 主要研究方向为仪器仪表工程、测控技术与仪器、分析设备等。

E-mail: zimyj25@163.com

陈斌(通信作者), 教授, 博士生导师, 主要研究方向为近红外光谱分析、化学信息处理与化学计量学。

E-mail: ncp@uj.s.edu.cn