

УДК 519.24:543.429.23–42.062

ПРОВЕРКА НОРМАЛЬНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НЕЗАВИСИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ЯМР ^1H ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПРИ НЕПОЛНОМ РАЗРЕШЕНИИ СИГНАЛОВ И ИХ ШИРОКИХ ГРУПП

© М. Б. Смирнов¹

Статья поступила 3 июля 2015 г.

Показано, что в ЯМР ^1H высокого разрешения для широких групп сигналов при низком уровне шума вне зависимости от того, перекрываются они между собой или нет, последовательные измерения, выполняемые в течение небольших промежутков времени, не являются независимыми. Получение пригодного для статистической обработки материала требует регистрации спектров с интервалом более 1 ч. Для перекрывающихся групп сигналов только распределения ошибок измерения H_β и H_γ не противоречат гипотезе об их нормальности. Для прочих величин и для ошибки измерения интегральной интенсивности узкого сигнала, выделяемого на фоне «горба», гипотеза о нормальности распределения отвергается на уровне значимости менее 0,01.

Ключевые слова: ЯМР ^1H ; распределение ошибок измерения; независимость измерений; нефть.

В спектроскопии ЯМР ^1H высокого разрешения, как правило, молярная концентрация вещества прямо пропорциональна интегральной интенсивности соответствующих резонансных сигналов или их групп, причем для любого типа структур i справедливо: $H_i/H_{06} = I_i/I_{06}$, где H_i/H_{06} — доля водорода в структурах i , которым отвечает группа сигналов с интегральной интенсивностью I_i от общего водорода образца H_{06} ; I_{06} — общая интегральная интенсивность всех сигналов в спектре (см., например, [1–3]).

Это позволяет использовать метод для анализа состава нефтей, их фракций и аналогичных по сложности смесей, а также природных полимеров типа лигнина. В спектрах таких объектов из-за огромного числа содержащихся в них компонентов сигналы перекрываются, образуя широкие группы, на фоне которых выделяются отдельные узкие резонансы (рис. 1).

Последние отвечают поглощению немногих индивидуальных соединений (или их близких по строению групп), которые можно при необходимости анализировать этим методом. Общая же задача количественного анализа подобных систем состоит в измерении долей атомов водорода, входящих в определенные типы структурных единиц молекул (например, водород ароматических циклов в целом ($H_{ар}$) или водород в ароматических циклах моноциклоароматических соединений), от общего числа атомов водорода в образце [2–4].

В аналитических целях, как правило, наряду с не перекрывающимися друг с другом группами сигналов используют и те, которые разделены не полностью — вплоть до деления фактически единой области на части по некоторой фиксированной границе [2–8]. Возможно и выделение на общем фоне перекрывающихся резонансов отдельных узких сигналов стандартным методом базовой линии. При любом способе выделе-

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия; e-mail: m1952s@yandex.ru

ния основная ошибка измерения оказывается систематической, причем корректная оценка ее величины обычно затруднительна, хотя источники хорошо известны [2, 3, 9]. Однако для близких по составу образцов, при сравнении которых ошибки измерения содержательно наиболее значимы, систематические ошибки в силу их природы оказываются практически одинаковыми и на первый план выходят статистические погрешности измерений (воспроизводимость). Кроме того, при регрессионном анализе систематические ошибки главным образом искажают значения вычисленных по опытным данным коэффициентов уравнений. Чтобы установить, определяется ли разброс относительно линии тренда ошибками измерения или не учитываемыми трендом, но причинами, приводящими к вариациям состава, чаще важны статистические ошибки.

При всех измерениях методом ЯМР ^1H статистические ошибки полагали нормально распределенными, а последовательные измерения независимыми (см. [2, 3, 9] и цитируемую там литературу). Однако проверка этих гипотез для не перекрывающихся друг с другом групп сигналов показала, что они в первом приближении справедливы только для широких групп сигналов при достаточно высоком уровне шума. При низком же уровне шума (именно этот случай характерен для используемых в качестве аналитических перекрывающихся широких групп сигналов и узких резонансов) распределение ошибок измерения оказалось бимодальным, а последовательные измерения, выполняемые в течение небольших промежутков времени, — не независимыми [10].

Цель данной работы — проверка с приемлемой значимостью гипотез о независимости последовательных измерений и нормальности распределения статистической ошибки для перекрывающихся групп сигналов при разных способах их выделения, а также узких сигналов на фоне неразрешенных широких групп (в первую очередь применительно к анализу состава нефтей и их фракций); при выявлении отклонений от этих гипотез — оценка последствий при решении стандартных аналитических задач.

В работе использованы те же 400 спектров ЯМР ^1H образца нефти, что и при анализе не перекрывающихся друг с другом групп сигналов, с теми же способами коррекции базовой (нулевой) линии и отсчета химических сдвигов [10].

Первый способ выделения аналитических групп сигналов — по минимумам спектральной плотности в определенном диапазоне химических сдвигов — использован при разбиении на подобласти широкой группы сигналов, отвечающих резонансу водорода в алифатических фрагментах молекул ($\delta < 4,5$ м.д.) (см. рис. 1, б). Стандартно среди них выделяют три типа Н-атомов и соответствующие им области резонанса:

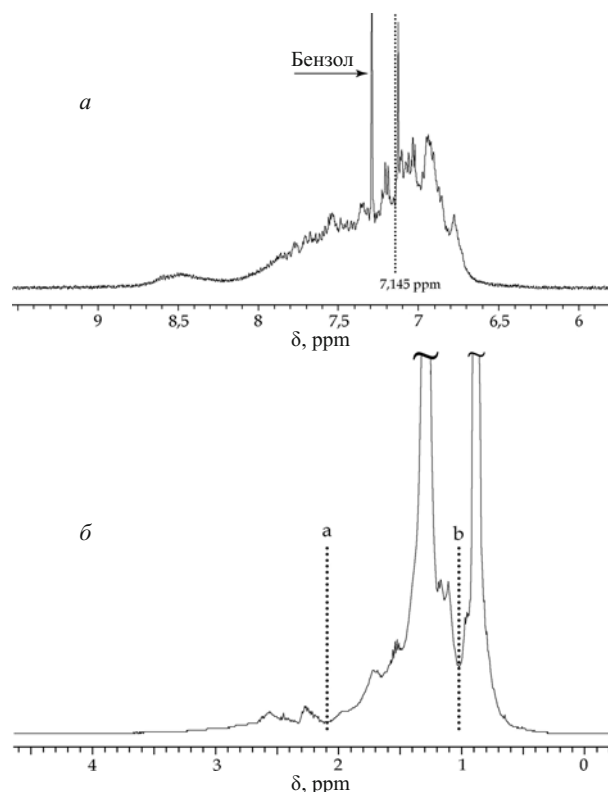


Рис. 1. Области резонанса ароматических (а) и алифатических (б) атомов водорода в спектре ЯМР ^1H нефти

H_α — водород групп CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}<$ в α -положении к ароматическим циклам, карбонильным группам или гетероатомам — от минимума спектральной плотности в области 2,00 – 2,15 м.д. (см. точку *a* на рис. 1, б, до ~4,5 м.д.);

H_γ — водород CH_3 -групп, удаленных не менее чем на три С-С-связи от тех же структурных единиц — химические сдвиги, меньшие, чем минимум в диапазоне 0,99 – 1,05 м.д. (см. точку *b* на рис. 1, б);

H_β — водород групп $-\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}<$, β - и более далеких положениях по отношению к тем же структурным единицам (участок между минимумами — точками *a* и *b* на рис. 1, б).

Второй способ выделения групп сигналов — по фиксированной в м.д. резонансной частоте — использован при разбиении в соответствии с [4] области резонанса водорода в ароматических циклах на две части (см. рис. 1, а):

$H_{\text{ар},1}$ — водород преимущественно в моноциклоароматических структурах ($\delta \approx 6,3 - 7,145$ м.д.),

$H_{\text{ар},2+}$ — водород преимущественно в би-+полициклоароматических структурах ($\delta \approx 7,145 - 9,5$ м.д.).

Разница между двумя способами разбиения состоит в том, что в первом случае граница «привязана» к виду спектра, а во втором — к фиксированной частоте, которая воспроизводится не с абсолютной точностью (измеренные значения химических сдвигов узких сигналов ядер ароматических атомов водорода лежат в интервалах шириной 0,002 – 0,003 м.д.).

Таблица 1. Результаты расчетов выборочных параметров распределения величин и выборочных значений соответствующих статистик критериев согласия*

Величина	H_α	H_β	H_γ	$H_{ap,1}$	$H_{ap,1,кор}$	$H_{ap,2+}$	$H_{ap,2+,кор}$	$H_{бен}$	К.З. (0,95)**	К.З. (0,99)**
g_s	0,048	0,097	0,133	0,564	-0,351	0,435	-0,518	-0,217	0,20	0,285
e_s	-0,581	0,401	-0,293	0,777	0,441	0,482	0,844	0,073	0,41\$ -0,36	0,67\$ -0,48
Размах/СКО	4,64	6,54	5,30	6,11	6,36	6,04	6,44	5,70		
$c^2(19)$ ***	15,22	11,70	16,53	35,42	15,13	33,12	17,78	22,89	26,3	32,0
$c^2(13)$ ***	6,67	3,85	7,69	28,01	9,71	13,74	14,29	26,76	18,3	23,2
$c^2(9)$ ***	8,10	7,48	4,32	8,82	8,53	11,47	9,93	8,38	12,6	16,8
D_n	0,774	0,653	0,712	1,016	0,511	0,952	0,908	0,678	0,895	1,035
$m^2(1 + 1/2n)$	0,116	0,040	0,063	0,217	0,071	0,098	0,166	0,084	0,1260	0,1788

* Жирные подчеркнутые цифры — значения, отвечающие уровню значимости менее 0,01, жирные — между 0,01 и 0,05.

** Критические значения при указанной в скобках вероятности.

*** В скобках — число равновероятных интервалов при группировке данных.

Для анализа статистических ошибок измерения интегральных интенсивностей узких сигналов на фоне «горба» (см. рис. 1, б) выбран резонанс Н-атомов бензола ($H_{бен}$, $\delta = 7,292$ м.д. в среднем).

Из первых 200 спектров для всех величин, кроме $H_{бен}$ (приведенные выше обозначения будем использовать и для долей соответствующих типов Н-атомов от $H_{об}$), получены по два значения, отвечающие разному способу коррекции базовой линии. Для величин H_α , H_β и H_γ по всем рассчитывавшимся параметрам разница между получающимися при этом результатами оказалась много меньше значимой. Поэтому в дальнейшем измеряли только значение при общепринятой методике коррекции. Для величин, характеризующих ароматические Н-атомы, определяли пары значений $H_{ap,1}$, $H_{ap,1,кор}$, $H_{ap,2+}$, $H_{ap,2+,кор}$ (индекс «кор» — для способа коррекции базовой линии с контролем положения точек, используемых для ее аппроксимации, по интегральным интенсивностям на участках с нулевой спектральной плотностью [10]). Всего рассматривали восемь величин: H_α , H_β , H_γ , $H_{ap,1}$, $H_{ap,1,кор}$, $H_{ap,2+}$, $H_{ap,2+,кор}$ и $H_{бен}$.

По опытным данным для всех восьми величин вычислены выборочные средние арифметические, СКО, коэффициенты эксцентриситета и эксцесса, отношения размаха выборки к СКО. В качестве критериев согласия с нулевой гипотезой о нормальном распределении ошибок измерения взяты критерии хи-квадрат, типа Колмогорова и типа омега-квадрат. Поскольку во всех случаях проверяется сложная гипотеза, при расчетах значений χ^2 в соответствии с [11] использовали группировки данных по равновероятным интервалам m , равным 19, 13 и 9, оценки среднего и СКО, вычисленные по методу минимума хи-квадрат, а также статистику критерия хи-квадрат с $m - 3$ степенями свободы [12]. Критические значения статистики критерия типа Колмогорова заимствованы из [13], критерия типа омега-квадрат — из [14]. Расчеты по критерию типа омега-квадрат выполнены согласно [15]. Результаты приведены в табл. 1. Из нее следует, что только распределения ошибок измерения H_β и H_γ не противо-

речат гипотезе об их нормальности. Для прочих хотя бы по одному критерию нулевая гипотеза отвергается на уровне значимости менее 0,01. Особенно велика асимметрия распределения ошибок измерения подобластей резонанса ароматических Н-атомов.

Чтобы получить наглядное представление о рассматриваемых распределениях, для всех восьми величин построены зависимости средней плотности распределения на 19 равновероятных интервалах от $(x_i - x_{cp})/s$ с ОМП x_{cp} и s (рис. 2). Учитывая размер выборки, на основании этих зависимостей, как правило, трудно говорить о модальности распределений. В распределении ошибок измерения H_α средние плотности на 12 прилегающих к центру интервалах примерно постоянны при нулевой плотности в области больших отклонений. Подобный характер распределения наблюдается и для ошибок измерения H_β (на 10 «центральных» интервалах), хотя, как следует из табл. 1, статистически такое отклонение от нормальности при $n = 400$ не значимо. Рассматривать детали полученных ломаных не имеет смысла, поскольку для утверждения об универсальном значении представленных графиков необходим объем эксперимента, многократно превышающий выполненный в данной работе. А именно, следует повторить ту же серию измерений на большом числе разных спектрометров с обработкой результатов разными операторами. Поэтому для оценки последствий не Гауссова распределения ошибок можно сказать лишь следующее. В наиболее часто встречающихся задачах (сравнение результатов единичных измерений разных образцов; сравнение СКО разброса относительно линии тренда при регрессионном анализе с СКО ошибок измерения при кратной разнице сравниваемых величин и числе анализируемых объектов более 20) оценки на основании нормального распределения в качестве грубого приближения представляются вполне приемлемыми, хотя говорить о достигаемом уровне значимости не приходится. Снижение же ошибки усреднением нескольких измерений приводит к принципиальной сложности оценки итоговой точности.

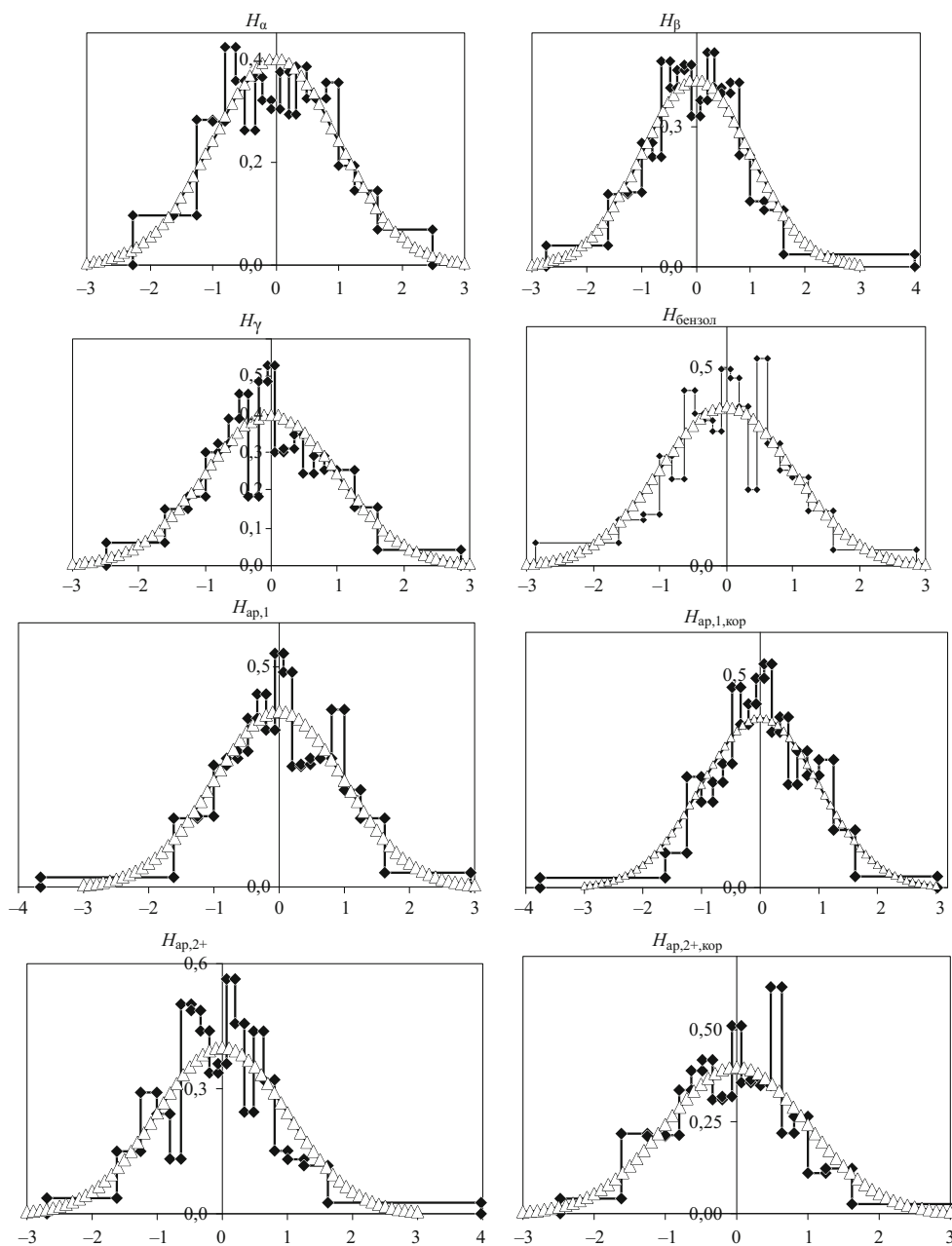


Рис. 2. Зависимости средней плотности распределения при разбиении на 19 равновероятных интервалов от $(x_i - x_{cp})/s$ с ОМП x_{cp} , s для H_α , H_β , H_γ , $H_{бенз}$, $H_{ap,1}$, $H_{ap,1,кор}$, $H_{ap,2+}$, $H_{ap,2+,кор}$ (◆ и сплошные линии) и нормальные распределения (0,1) (△)

Вопрос о независимости последовательных измерений выясняли, используя коэффициенты корреляции Спирмена между i -м и $i + 1$ -м измерениями $r_s(i, i + 1)$ и критерий серий [12]. Результаты вычислений величин $r_s(i, i + 1)$, числа серий m и достигаемых уровней значимости (p_r, p_m) для нулевой гипотезы:

последовательные измерения независимы (табл. 2). Кроме того, получены распределение результатов по числу серий разной длины L и оценки по формуле Муавра – Лапласа для биномиального распределения математического ожидания и СКО числа серий при $L = 1 - 21$ (табл. 3). Здесь же выделены события, веро-

Таблица 2. Значения коэффициентов корреляции Спирмена между i -м и $i + 1$ -м измерениями $r_s(i, i + 1)$, число серий m и достигаемые уровни значимости (p_r, p_m) для проверки нулевой гипотезы о независимости последовательных измерений

Параметры	H_α	H_β	H_γ	$H_{ap,1}$	$H_{ap,1,кор}$	$H_{ap,2+}$	$H_{ap,2+,кор}$	$H_{бенз}$
$r_s(i, i + 1)$	0,031	0,164	-0,114	0,156	0,084	0,171	0,102	0,319
p_r	0,541	0,001	0,023	0,002	0,096	0,001	0,043	$7,2 \cdot 10^{-10}$
m	199	173	206	189	189	183	197	152
p_m	0,881	0,006	0,652	0,250	0,250	0,080	0,726	$1,2 \cdot 10^{-6}$

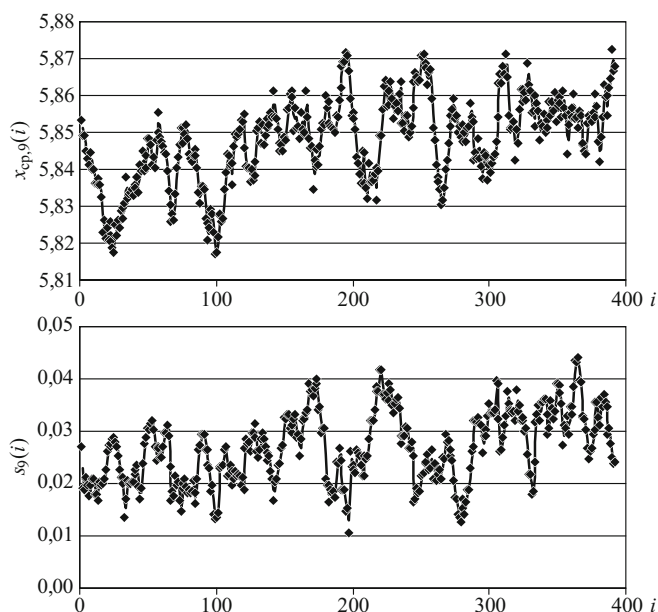


Рис. 3. Зависимости выборочных средних арифметических $x_{cp,9}(i)$ и СКО $s_9(i)$ для всех последовательных девяток измерений H_α (i — номер первого измерения в девятке; $i = 1, 2, \dots, 392$)

ятность которых при независимости последовательных измерений менее 0,01.

Совокупность приведенных данных позволяет отвергнуть нулевую гипотезу для всех рассматриваемых величин на уровне значимости менее 0,01. Сильнее всего коррелированы последовательные измерения интегральной интенсивности узкого сигнала, выделяемого на фоне горба ($H_{бен}$). В последовательных измерениях серий с $L > 10$ намного больше, чем должно быть при их независимости (при 400 измерениях веро-

ятность появления двух таких серий, если нулевая гипотеза верна, — 0,016, трех — 0,0015, четырех — $\sim 5 \cdot 10^{-4}$), причем для половины величин встречаются серии с L от 15 до 21. Отметим, что коэффициенты корреляции Спирмена четче выявляют наличие зависимости, чем критерий серий.

Чтобы наглядно представить последствия того, что последовательные измерения взаимозависимы, вычислены выборочные средние арифметические $x_{cp,9}(i)$ и СКО $s_9(i)$ для всех последовательных девяток измерений (i — номер первого измерения в девятке; $i = 1, 2, \dots, 392$) и построены графики зависимости $x_{cp,9}(i)$, $s_9(i)$. В целом характер зависимостей тот же, что наблюдался ранее для $H_{ар,кор}$ [10] — квазипериодические колебания получающихся при усреднении величин. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты для H_α . Отсюда следует, что если необходимо усреднение по нескольким измерениям, их следует проводить с интервалом более 1 ч (лучше — несколько часов). Это связано с тем, что для всех перекрывающихся групп сигналов и узких сигналов, выделяемых на фоне «горба», выполненные подряд последовательные измерения при малом (минуты и менее) времени накопления каждого спектра не независимы. То же касается проведения измерений для оценки СКО любой широкой группы сигналов, если общее число измерений предполагается небольшим. Несоблюдение этого условия приводит к высокой вероятности появления систематической ошибки.

Таким образом, в ЯМР 1H высокого разрешения для широких групп сигналов при низком уровне шума вне зависимости от того, перекрываются они между собой или нет, последовательные измерения, выпол-

Таблица 3. Число серий разной длины в последовательных результатах измерений (жирным шрифтом выделены значения, вероятность единичных событий для которых менее 0,01)

h	H_α	H_β	H_γ	$H_{ар,1}$	$H_{ар,1,кор}$	$H_{ар,2+}$	$H_{ар,2+,кор}$	$H_{бен}$	M^*	σ^*
1	118	88	116	97	89	75	91	92	99,5	8,66
2	32	46	34	62	64	26	64	74	49,6	6,61
3	21	12	34	8	13	14	3	14	24,8	4,84
4	10	9	11	6	9	12	5	7	12,3	3,48
5	9	5	5	8	5	9	10	2	6,2	2,48
6	3	5	3	1	3	5	1	1	3,1	1,76
7	3	1	1	0	0	2	2	0	1,5	1,25
8	1	2	1	1	1	4	2	3	0,76	0,88
9	0	0	0	0	1	0	0	1	0,38	0,62
10	0	0	0	0	2	1	0	0	0,19	0,44
11	1	1	0	1	1	0	1	1	0,09	0,31
12	1	2	1	2	0	2	1	1	0,05	0,22
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,16
14	0	1	0	3	0	2	2	0	0,01	0,11
15	0	0	0	0	0	0	1	0	0,01	0,08
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0,003	0,06
17	0	0	0	0	1	0	0	0	0,001	0,04
18	0	0	0	0	0	0	0	1	0,0007	0,028
21	0	0	1	0	0	0	0	0	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,0098

* Оценки математического ожидания (M) и СКО (σ) по формуле Муавра – Лапласа для биномиального распределения.

няемые в течение небольших промежутков времени, не являются независимыми. Для получения пригодного для статистической обработки материала необходимо регистрировать спектры с интервалом более 1 ч (желательно — несколько часов). Для перекрывающихся групп сигналов только распределения ошибок измерения H_β и H_γ не противоречат гипотезе об их нормальности. Для прочих величин и для ошибки измерения интегральной интенсивности узкого сигнала, выделяемого на фоне «горба», гипотеза о нормальности распределения отвергается на уровне значимости менее 0,01. Размер выборки недостаточен для определения модальности таких распределений. В наиболее часто встречающихся аналитических задачах (сравнение результатов единичных измерений разных образцов, сравнение СКО разброса относительно линии тренда при регрессионном анализе с СКО ошибок измерения при кратной разнице сравниваемых величин и при более 20 анализируемых объектов) оценки на основании нормального распределения в качестве грубого приближения представляются приемлемыми, но говорить о достигаемом уровне значимости не приходится. Снижение ошибки усреднением нескольких измерений приводит к принципиальной сложности оценки итоговой точности.

Выражаю глубокую благодарность ООО «Хембридж» за предоставленное оборудование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР. — М.: Изд. МГУ, 1981. — 280 с.
2. Смирнов М. Б., Крапивин А. М. Методика анализа углеводородных фрагментов высших фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР. — В кн.: Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. — М.: Наука, 1985. С. 138 – 181.
3. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. — М.: Химия, 2000. — 408 с.
4. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения и степень взаимосвязи основных структурно-групповых параметров состава нефтей Западной Сибири по данным ЯМР / Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 17 – 28.
5. Садыков Б. Р., Стариков В. П., Садыков Р. Х., Калабин Г. А. Определение фракционного состава товарной нефти из количественных спектров ЯМР ^1H / Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 25 – 30.
6. Gillet S., Rubini P., Delpuech J. J., Valentin J. Quantitative carbon-13 and proton NMR spectroscopy of crude oil and petroleum products. 1 Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters / Fuel. 1981. Vol. 60. N 3. P. 221 – 230.
7. Diskinson E. M. Structural comparison of petroleum fractions using proton and ^{13}C NMR spectroscopy / Fuel. 1980. Vol. 59. N 5. P. 290 – 297.
8. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Западной Сибири по данным ЯМР / Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 360 – 370.
9. Калабин Г. А., Полонов В. М., Смирнов М. Б., Кушнарев Д. Ф., Афонина Т. В., Смирнов Б. А. Количественная Фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти / Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 4. С. 435 – 463.
10. Смирнов М. Б. Проверка нормальности распределения и независимости результатов измерения интегральных интенсивностей широких групп сигналов в спектрах ЯМР ^1H высокого разрешения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 72 – 76.
11. Мирвалиев М., Никулин М. С. Критерии согласия типа хи-квадрат / Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. № 3. С. 52 – 58.
12. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. — М.: Наука, 1983. — 416 с.
13. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 672 с.
14. Мартынов Г. В. Критерии омега-квадрат. — М.: Наука, 1978. — 78 с.
15. Орлов А. И. Распространенная ошибка при использовании критериев Колмогорова и омега-квадрат / Заводская лаборатория. 1985. Т. 51. № 1. С. 60 – 62.

REFERENCES

1. Sergeev N. M. Spektroskopiya YaMR [NMR Spectroscopy]. — Moscow: Izd. MGU, 1981. — 280 p. [in Russian].
2. Smirnov M. B., Krapivin A. M. Metodika analiza uglevodorodnykh fragmentov vysshikh fraktsii nefiti s pomoshch'yu spektroskopii YaMR [Method of hydrocarbon fragment analysis of high-boiling petroleum using NMR spectroscopy] / In: Metody issledovaniya sostava organicheskikh soedinenii nefiti i bitumoidov [Methods for investigating the composition of organic petroleum and bitumenoid compounds]. — Moscow: Nauka, 1985. P. 138 – 181 [in Russian].
3. Kalabin G. A., Kanitskaya L. V., Kushnarev D. F. Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and by-products]. — Moscow: Khimiya, 2000. — 408 p. [in Russian].
4. Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Zakonomernosti raspredeleniya i stepen' vzaimosvyazi osnovnykh strukturno-gruppovykh parametrov sostava neftei Zapadnoi Sibiri po dannym YaMR [Distribution and interrelation of the main structural-group composition parameters of Western Siberia crude oils according to NMR data] / Nefteximiya. 2014. Vol. 54. N 1. P. 17 – 28 [in Russian].
5. Sadykov B. R., Starikov V. P., Sadykov R. Kh., Kalabin G. A. Opredelenie fraktsionnogo sostava tovarnoi nefiti iz kolichestvennykh spektrov YaMR ^1H [Determination of fractional composition of commercial oil of the quantitative ^1H NMR spectra] / Nefteximiya. 2012. Vol. 52. N 1. P. 25 – 30 [in Russian].
6. Gillet S., Rubini P., Delpuech J. J., Valentin J. Quantitative carbon-13 and proton NMR spectroscopy of crude oil and petroleum products. 1 Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters / Fuel. 1981. Vol. 60. N 3. P. 221 – 230.
7. Diskinson E. M. Structural comparison of petroleum fractions using proton and ^{13}C NMR spectroscopy / Fuel. 1980. Vol. 59. N 5. P. 290 – 297.
8. Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Zavisimosti mezhdru osnovnymi strukturno-gruppovymi parametrami sostava neftei Zapadnoi Sibiri po dannym YaMR [Relations between the main structural-group composition parameters of Western Siberia crude oils according to NMR data] / Nefteximiya. 2014. Vol. 54. N 5. P. 360 – 370 [in Russian].
9. Kalabin G. A., Polonov V. M., Smirnov M. B., Kushnarev D. F., Afonina T. V., Smirnov B. A. Kolichestvennaya Fur'e-spektroskopiya YaMR v khimii nefiti [Quantitative Fourier NMR spectroscopy in Petroleum Chemistry] / Nefteximiya. 1986. Vol. 26. N 4. P. 435 – 463 [in Russian].
10. Smirnov M. B. Proverka normal'nosti raspredeleniya i nezavisimosti rezul'tatov izmereniya integral'nykh intensivnosti shirokikh grupp signalov v spektrakh YaMR ^1H vysokogo razresheniya [Checking normality and independence of the measurement results of the integrated intensities of broad groups of signals in the ^1H NMR spectra of high resolution] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 72 – 76 [in Russian].
11. Mirvaliev M., Nikulin M. S. Kriterii soglasiya tipa khi-kvadrat [Criteria such as the consent of the chi-square test] / Zavod. Lab. 1992. Vol. 58. N 3. P. 52 – 58 [in Russian].
12. Bol'shev L. N., Smirnov N. V. Tablitsy matematicheskoi statistiki [Tables of Mathematical Statistics]. — Moscow: Nauka, 1983. — 416 p. [in Russian].
13. Orlov A. I. Prikladnaya statistika [Applied Statistics]. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 672 p. [in Russian].
14. Martynov G. V. Kriterii omega-kvadrat [Criteria omega-square]. — Moscow: Nauka, 1978. — 78 p. [in Russian].
15. Orlov A. I. Rasprostrannennaya oshibka pri ispol'zovanii kriteriev Kolmogorova i omega-kvadrat [Common mistake when using the Kolmogorov and omega-square criteria] / Zavod. Lab. 1985. Vol. 51. N 1. P. 60 – 62.