

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-42-50>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ

© Анастасия Владимировна Староверова^{1*}, Михаил Геннадьевич Токмачев², Александр Николаевич Гагарин¹, Николай Борисович Ферапонтов¹

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: staroverovan01@yandex.ru

² МГУ имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Статья поступила 5 октября 2022 г. Поступила после доработки 21 октября 2022 г. Принята к публикации 24 февраля 2023 г.

В работе представлены результаты определений объема полимерных гранул поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином, в воде и водных растворах KCl, MgCl₂ и их смесей, полученные методом оптической микрометрии. С использованием специализированного программного обеспечения, реализующего алгоритмы машинного зрения, определяли диаметры гранул по получаемым с помощью оптического микроскопа изображениям и вычисляли их объемы по формуле объема эллипсоида вращения. Как известно, максимальная точность определения объема достигается в случае, когда измеряемая гранула имеет форму сферы. Показано, что отклонение от этой формы (например, в случае эллипсоида) дает погрешности определения третьей, невидимой на изображении оси эллипсоида, что создает погрешность определения относительного объема гранулы. Приведена приборная погрешность и дана статистическая оценка погрешности, вносимой из-за несферичности гранул. Установлено, что типичная приборная погрешность при определении относительных объемов гранул составляет 0,4 %. Несферичность измеряемых гранул увеличивает погрешность измерений до 3,5 %. Комбинацией методических приемов и статистической обработки результатов погрешность для одной гранулы может быть снижена до 2,3, а для ансамбля не менее чем 5 гранул — 1,5 %. Исследована воспроизводимость свойств полимерных гранул при многократных измерениях. Показано, что степень набухания гранул воспроизводится с погрешностью 1 %, что позволяет использовать датчик многократно. Полученные результаты могут быть использованы при проведении экспериментов и обработке данных для аналитических приложений.

Ключевые слова: метод оптической микрометрии; сшитый ПВС; набухание; относительный объем гранулы.

DETERMINATION OF THE ERROR OF MEASUREMENTS OBTAINED BY THE OPTICAL MICROMETRY

© Anastasia V. Staroverova,^{1*} Mikhail G. Tokmachev,² Aleksandr N. Gagarin,¹ Nikolai B. Ferapontov¹

¹ M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 1, str. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: staroverovan01@yandex.ru

² M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 1, str. 2, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

Received October 5, 2022. Revised October 21, 2022. Accepted February 24, 2023.

We present the results of measuring the volume of polyvinyl alcohol polymer granules crosslinked with epichlorohydrin in water and in aqueous solutions of KCl, MgCl₂ and their mixtures, obtained by optical micrometry, and consider the main sources of errors in the measurement errors. The purpose of this study is to analyze and evaluate the effect of the main sources of errors on the accuracy of determining the relative volumes of granules, as well as to search for techniques that can minimize the resulting measurement errors. The diameters of the granules were determined using specialized software implementing machine vision algorithms from the images obtained by optical microscopy. Their volumes were calculated using the formula for the volume of the ellipsoid of revolution. The maximum accuracy of volume determination is known to be achieved when the measured granule has a sphere shape. It is shown that deviation from this shape, for example, in case of an ellipsoid, gives errors in determining the third axis of the ellipsoid, invisible in the image, which creates an error in determining the relative volume of the granule. The instrument error is determined and a statistical estimate of the error attributed to the non-sphericity of the

granules is given. It is shown that a typical instrument error in determining the relative volumes of granules is 0.4%. The non-sphericity of the measured granules increases the measurement error up to 3.5%. The error for a single granule can be reduced to 2.3% by combination of methodological techniques and statistical processing of the results, whereas and for an ensemble of at least 5 granules — up to 1.5%. The reproducibility of the properties of polymer granules in cyclic measurements was studied. It is shown that the degree of swelling the granules is reproduced with an error of 1%, which allows the sensor to be used repeatedly. The results obtained can be used in experiments and data processing for analytical applications.

Keywords: optical micrometry technique; cross-linked PVA; swelling; relative granule volume.

Введение

Составы и концентрации растворов на основе полярных растворителей можно определять методом оптической микрометрии (МОМ) (пат. 2714832 РФ) [1 – 5]. К основным его достоинствам относятся быстрота анализа, почти полное отсутствие пробоподготовки, минимальная потребность в дополнительных реагентах, способность уверенно работать с концентрированными растворами без разведения и небольшие объемы проб.

На рис. 1 представлена установка для анализа набухания полимерных гелей (ПГ) методом оптической микрометрии. Чувствительный элемент (сенсор) в МОМ — гранула гидрофильного полимера, способная существенно менять свои размеры в зависимости от концентрации раствора. Концентрацию раствора определяют по изменению объема гранулы, сопоставляя наблюдаемый объем с калибровочным графиком для аналогичного раствора. Аналитическим сигналом может выступать как изменение равновесного объема гранулы, так и кинетика ее набухания при переносе из исходного раствора в исследуемый. Использование кинетических данных значительно расширяет возможности метода и повышает его чувствительность (пат. 2653086 РФ) [6 – 9].

Размер гранул определяют по получаемым через оптический микроскоп фотографиям либо вручную, что приемлемо при разовых измерениях, либо с помощью специализированного программного обеспечения (ПО), реализующего алгоритмы машинного зрения. В любом случае по фотографии находят диаметры гранулы, а объем вычисляют по формуле для эллипсоида. Очевидно, что точность метода в значительной степени зависит от качества получаемого снимка (его резкости, контрастности, разрешения) и возможностей ПО (если оно используется) корректно обнаруживать гранулу на снимке и определять ее размер.

Типичный видеоокуляр для микроскопа позволяет получать фотографии размером 1600×1200 пикселей. В сочетании с четырехкратным объективом микроскопа система обеспе-

чивает разрешение около 750 пикселей/мм. Эти исходные данные дают возможность оценить приборную ошибку измерения объема гранулы.

Точность определения положения границы гранулы находится в пределах одного пикселя. Следовательно, погрешность измерения диаметра гранулы может достигать двух пикселей, что для гранулы размером 1 мм дает ошибки определения диаметра и объема 0,27 и 0,81 %.

На практике чаще интерес представляет не абсолютный размер гранулы, а его изменение относительно некоторого реперного состояния. В результате ошибки определения текущего и реперного размеров погрешности складываются (V , V_0 — текущий и реперный объемы). Очевидно, что для измерений одной гранулы погрешность V_0 выступает как систематическая. Отметим, что с уменьшением размера гранул погрешности растут, а с увеличением — уменьшаются.

Определяющее влияние на точность, чувствительность и селективность метода имеет сенсор — гранула гидрофильного полимера, к которой предъявляются следующие требования: химическая стойкость в анализируемом растворе, чувствительность к изменениям его концентрации, воспроизводимость характеристик набуха-



Рис. 1. Установка для исследования набухания ПГ методом оптической микрометрии: 1 — видеокамера; 2 — оптический микроскоп; 3 — источник света; 4 — ПК с необходимым программным обеспечением

Fig. 1. A device for studying the swelling of PG by optical micrometry: 1 — video camera; 2 — optical microscope; 3 — light source; 4 — PC equipped with an additional software package

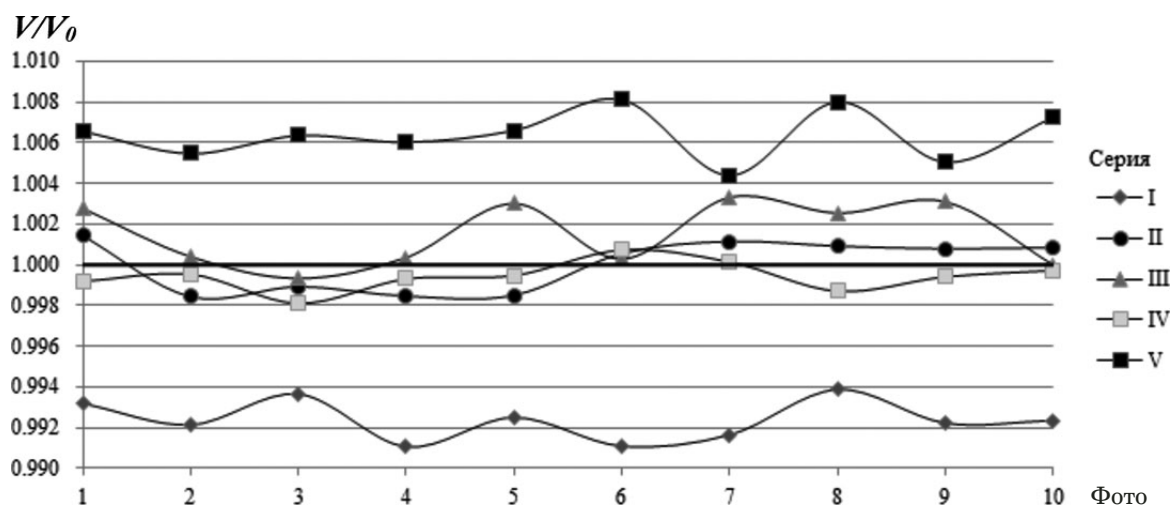


Рис. 2. Относительный объем V/V_0 гранулы F1 в воде в зависимости от номера фотографии (разные серии фото соответствуют разным ракурсам гранулы)

Fig. 2. Relative volume V/V_0 of F1 granule in water (different photo series correspond to different shooting angle of the granule)

ния от гранулы к грануле во времени, правильная геометрическая форма и ее постоянство во времени и меняющихся условиях. При этом аналитический сигнал — объем гранулы полимера, который определяют по ее изображению на матрице видеоокуляра. Наилучшая форма гранулы для этого — сфера. Отклонение от нее, например, эллипсоид, дает погрешности не только за счет ошибки определения третьей, невидимой на изображении оси эллипсоида, но и из-за изменения самой проекции гранулы, которая при почти неизбежных манипуляциях может повернуться к наблюдателю непредсказуемой стороной.

Цель работы — определение погрешностей результатов измерений, получаемых МОМ.

Материалы, методика

Для приготовления модельных растворов электролитов использовали реактивы марки ЧДА. Растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрации (молярность) модельных растворов: KCl — 3,1; $MgCl_2$ — 1,5; KCl — $MgCl_2$ — 2,33/0,38, 1,55/0,75, 0,78/1,13.

В качестве сенсоров использовали гранулы поливинилового спирта (ПВС) марки 18/11, сшитого эпихлоргидрином (ЭХГ) [10, 11]. Содержание ЭХГ в реакционной смеси составляло 20 %. Полученные гранулы кондиционировали поочередной двукратной промывкой ацетоном и водой в стеклянной колонке для удаления низкомолекулярных примесей и отбирали из них гранулы диаметром 0,70 – 0,85 мм. Каждой грануле присваивали уникальный цифробуквенный индекс.

Гранулы в ячейках заливали дистиллированной водой и выдерживали не менее 12 ч до установления равновесия. Затем, не вынимая из яче-

ек планшета, их помещали под микроскоп и фотографировали. Для каждой гранулы делали по 10 снимков. Полученные фотографии обрабатывали и использовали для оценки погрешностей, вносимых несовершенством оптической системы и ошибкой ПО.

Фотографирование и измерение размера каждой гранулы проводили по 10 раз в пяти различных ее положениях по отношению к объективу микроскопа. В результате для каждой гранулы получали набор из 50 фотографий, который использовали для оценки вклада несферичности гранулы в погрешность эксперимента и определения реперного объема гранулы V_0 (среднего из всех измеренных для нее объемов).

Далее заменяли воду в ячейках планшетов на раствор электролита, в котором гранулы выдерживали не менее 10 ч. После установления равновесия осуществляли фотосъемку гранул по аналогичной процедуре и получали наборы из 50 фотографий для каждой гранулы. Затем раствор в ячейках заменяли на воду, в которой гранулы выдерживали не менее 2 ч. Воду в ячейках меняли три раза (интервал между заменами — 2 ч). После промывки в трех водах и последующей выдержки до равновесия в четвертой гранулы считали отмытыми от электролита и приведенными в исходное состояние. Для сравнения с первоначальным состоянием их вновь фотографировали, а затем снова заменяли воду раствором электролита. Цикл фотографирование в воде — замена воды раствором — фотографирование в растворе — отмывка гранул от раствора проводили три раза. В результате каждую из гранул полимера сфотографировали и измерили 300 раз. Получен-

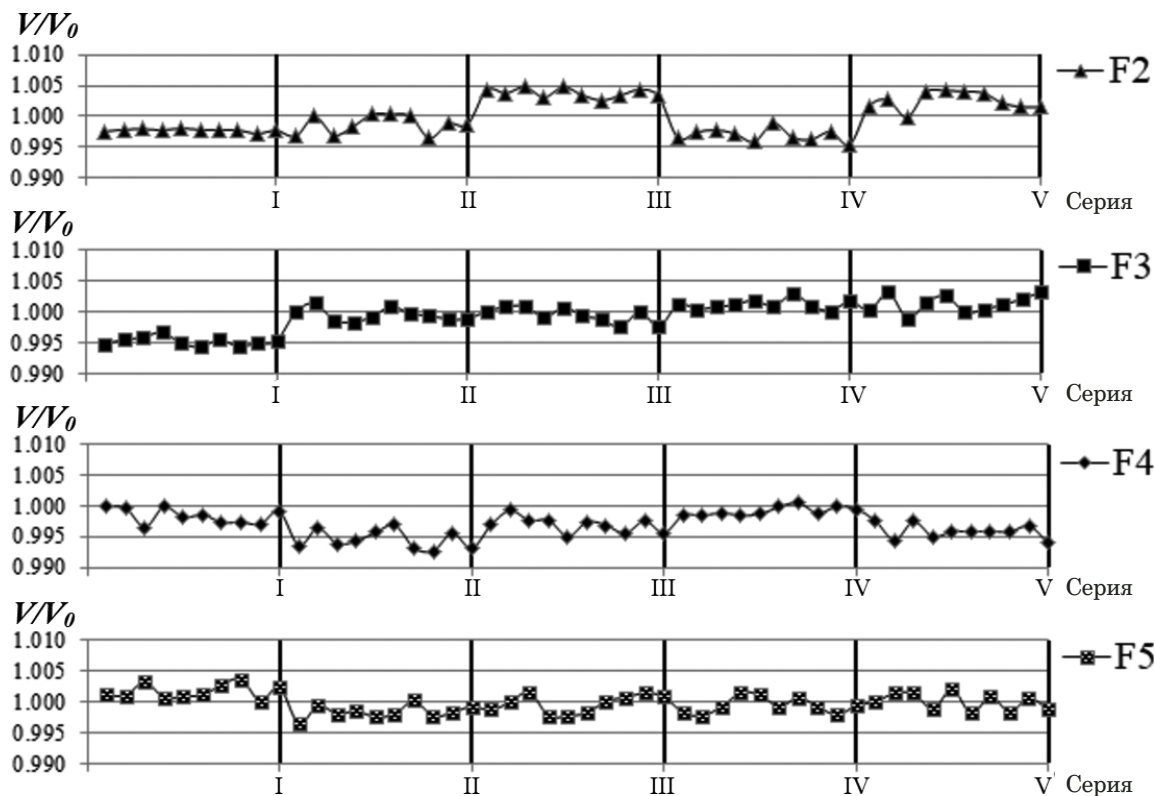


Рис. 3. Равновесные относительные объемы V/V_0 гранул ПВС F2 – F5 в воде
Fig. 3. Equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules F2 – F5 in water

ные данные использовали для оценки воспроизводимости результатов.

Обсуждение результатов

Для определения приборной погрешности проанализировали пять серий по 10 фотографий одной и той же гранулы в воде, снятых подряд с пяти разных ракурсов. Результаты обработки таких серий для гранулы F1 приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Размах относительного объема гранулы F1, определенный для каждой серии, обусловлен только погрешностями обработки фотографий ПО и дефектами оптики. Видно, что он не превышает 0,4 % (для объемов гранул «процент» обо-

значает «процентный пункт» от реперного объема V_0), т.е. приборная погрешность составляет не более $\pm 0,2$ %. Изменение наблюдаемого объема гранулы от серии к серии обусловлено ее несферичностью и сменой ракурса наблюдения. Видно также, что размах средних объемов для указанного набора серий равен 1,4 %. Максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями из различных серий составляет 1,7 %.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены аналогичные данные для четырех гранул ПВС. Видно, что размах определяемых объемов внутри серий не превышает 0,4 %, а между сериями может меняться на величину до 1,7 %, причем часто скачкообразно, что соответствует гипотезе о смене ракурса

Таблица 1. Статистические характеристики измерения объемов для гранулы F1 в воде
Table 1. Statistical characteristics of the volume measurements for F1 granule in water

Характеристика	Серия					Среднее по 50 фото
	I	II	III	IV	V	
Среднее	0,992	1,000	1,001	0,999	1,006	0,999
Медиана	0,992	1,001	1,001	0,999	1,006	1,000
Среднеквадратичное отклонение (СКО)	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,005
Размах	0,003	0,003	0,004	0,003	0,004	0,017
Максимум	0,994	1,001	1,003	1,001	1,008	1,008
Минимум	0,991	0,998	0,999	0,998	1,004	0,991

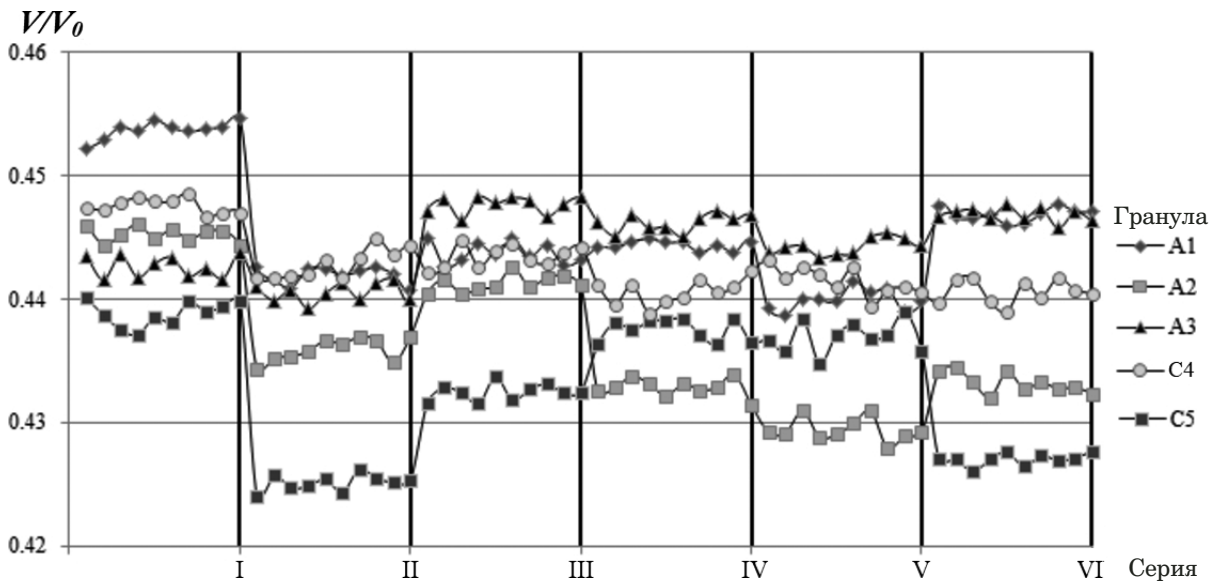


Рис. 4. Равновесные относительные объемы V/V_0 гранул ПВС в растворе KCl (3,1 M)
Fig. 4. Equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules in KCl solution (3.1 M)

несферической гранулы. Для разных гранул наблюдаются различные размахи между сериями (от 0,7 % для F5 до 1,7 % для F1 (см. рис. 2)), что объясняется разной степенью несферичности.

Аналогичные эксперименты были проведены в растворе 3-нормального хлорида калия (KCl). В водных растворах этот электролит практически не взаимодействует с полимером, его

влияние на степень набухания обусловлено только активностью воды, и объем гранул в нем существенно уменьшается. Всего в растворе KCl провели опыты на 17 гранулах. Результаты для пяти гранул приведены на рис. 4 и в табл. 3.

По результатам измерений пяти гранул получили: среднее значение V/V_0 — 0,44, медиана — 0,441, СКО — 0,007. Как и в предыдущих опытах

Таблица 2. Статистические характеристики гранул ПВС в воде
Table 2. Statistical characteristics of PVA granules in water

Характеристика	Гранула				Среднее по всем фото
	F2	F3	F4	F5	
Среднее	1,000	0,999	1,000	0,999	1,000
Медиана	0,999	1,000	1,000	1,000	0,999
СКО	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003
Размах	0,009	0,009	0,008	0,007	0,011
Максимум	1,005	1,004	1,004	1,004	1,005
Минимум	0,996	0,994	0,996	0,996	0,994

Таблица 3. Статистические характеристики равновесных относительных объемов гранул ПВС в растворе KCl (3,1 M)
Table 3. Statistical characteristics of the equilibrium relative volumes of PVA granules in KCl solution (3.1 M)

Характеристика	Гранула				
	A1	A2	A3	C4	C5
Среднее	0,445	0,436	0,445	0,444	0,433
Медиана	0,444	0,434	0,445	0,443	0,434
СКО	0,004	0,005	0,003	0,003	0,005
Размах	0,016	0,018	0,009	0,010	0,016
Максимум	0,455	0,446	0,448	0,449	0,440
Минимум	0,439	0,428	0,439	0,439	0,424

с водой, размах относительных объемов гранул внутри любой серии из 10 измерений не превышал 0,4 %. Размах средних объемов составил 1,2 %. Максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 3,1 %.

Для всех 17 гранул: среднее значение V/V_0 — 0,445, медиана — 0,445, СКО — 0,009, размах средних объемов — 2,2 %, максимальная разность V_i/V_0 между двумя фотографиями двух различных гранул — 5,6 %.

Заметим, что средние значения относительных объемов и медиан по всем измерениям в выборках отличаются не более чем на 0,5 %. Это позволяет говорить о том, что выборка из 5 гранул достаточно репрезентативна.

Для оценки воспроизводимости результатов набор из 17 гранул отмыли водой и повторно привели в равновесие с раствором KCl той же концентрации (3,1 М). В ходе эксперимента три гранулы разрушились из-за потери осмотической устойчивости, поэтому набор сократился до 14 гранул. Результаты для пяти гранул приведены в табл. 4.

Видно, что усредненные равновесные объемы для каждой гранулы в двух экспериментах отличаются не более чем на 0,8 %. Статистические характеристики испытаний близки, следовательно, результаты воспроизводятся. По результатам измерений пяти гранул: среднее значение V/V_0 — 0,445, медиана — 0,443, СКО — 0,008, размах средних объемов — 1,6 %, максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 3,4 %.

Для полного набора из 14 гранул получили: среднее значение относительного объема — 0,448, медиана — 0,449, СКО — 0,010, размах средних объемов для каждой гранулы — не более 2,7 %, максимальная разность V_i/V_0 между двумя фотографиями двух различных гранул — 4,4 %.

С помощью модифицированного теста Стьюдента [12] установили, что выборки из 17 и 14 гранул с вероятностью 0,95 принадлежат одной генеральной совокупности, что говорит о воспроизводимости эксперимента. С помощью критериев согласия Пирсона [13–15] и Колмогорова [16, 17] выявили, что отклонения оценки относи-

тельного объема единичной гранулы от среднего по ансамблю гранул подчиняются нормальному распределению с вероятностью 0,95.

Во всех трех выборках (из 17, 14 и объединенной выборке из 31 гранулы) разница среднего и медианы на порядок меньше СКО, что свидетельствует о симметричном распределении получаемых значений относительного объема относительно среднего арифметического. Это также косвенно подтверждает нормальное распределение значений в выборках.

Отметим, что отклонение усредненного объема пяти произвольных гранул от среднего по измерениям 30 гранул составило не более 1 и 1,5 % с вероятностями 85 и 98 % соответственно. Это было подтверждено прямым перебором экспериментальных данных (проверено 169 911 различных наборов из пяти гранул).

Для оценки влияния сорбции полимером растворенных веществ на погрешности определения равновесного объема анализировали поведение гранул ПВС в растворе $MgCl_2$ (1,5 М). Известно, что при переносе гранул сшитого ПВС из воды в раствор $MgCl_2$ степень набухания геля повышается [18]. Это происходит в результате образования Ван-дер-Ваальсовых связей между молекулами хлорида магния и полярными группами полимера, что приводит к увеличению количества сорбированной полимером воды.

Всего в растворе $MgCl_2$ провели опыты на 10 гранулах. Результаты для пяти гранул приведены на рис. 5 и в табл. 5. Получили: среднее значение V/V_0 — 1,134, медиана — 1,136, СКО — 0,011, размах средних объемов — 2,2 %, максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 4,9 % (для полного набора из 10 гранул: среднее значение относительного объема — 1,132, медиана — 1,135, СКО — 0,015, размах средних объемов — 2,7 %, максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 6,9 %).

В табл. 6 приведены результаты аналогичных экспериментов для растворов смешанных электролитов.

Видно, что разница медиан и соответствующих им средних не превышает 0,6 %. Это косвен-

Таблица 4. Воспроизводимость относительных объемов V/V_0 гранул ПВС в растворе KCl (3,1 М)

Table 4. Reproducibility of relative volumes V/V_0 of PVA granules in KCl solution (3.1 M)

V/V_0	Гранула					Среднее по всем фото
	A1	A2	A3	C4	C5	
Первый	0,445	0,436	0,445	0,444	0,433	0,440
Повторный	0,451	0,445	0,446	0,450	0,434	0,445
Модель разности	0,006	0,009	0,001	0,006	0,001	0,005

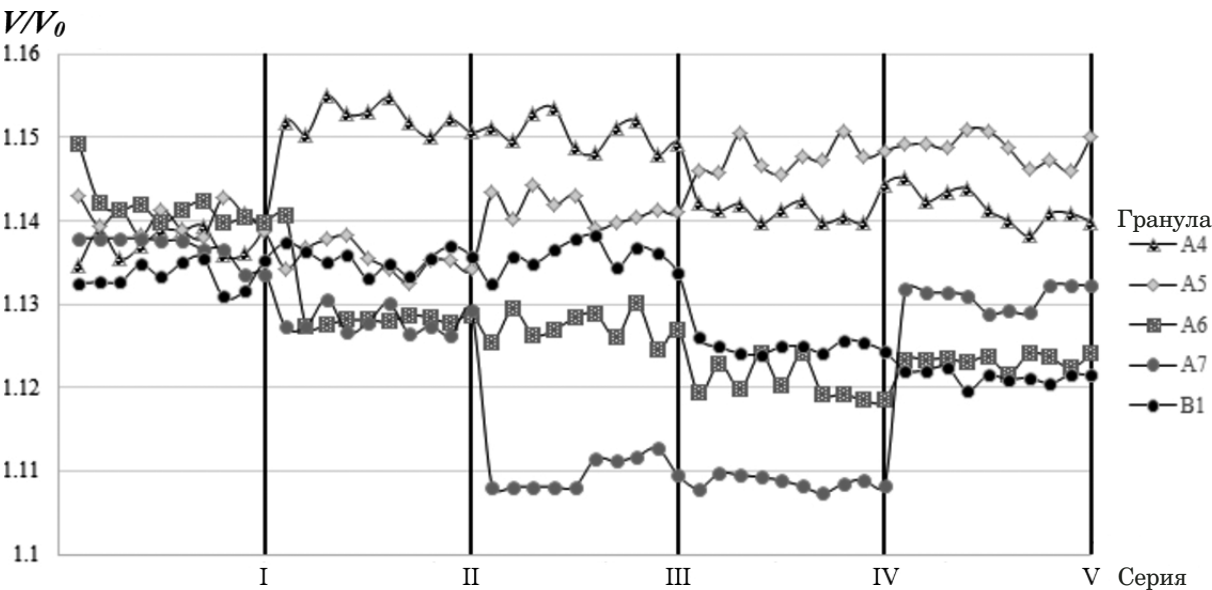


Рис. 5. Равновесные относительные объемы V/V_0 гранул ПВС в растворе $MgCl_2$ (1,5 М)
Fig. 5. Equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules in $MgCl_2$ solution (1.5 M)

но подтверждает нормальность распределения данных в выборках. Максимальная разность V_i/V_0 между двумя фотографиями двух различных гранул не превышает 6,9 %. Максимальное отклонение произвольного измерения относительного объема гранулы от среднего по всем измерениям составляет 3,5 %, размах средних объемов — не более 4,6 %, максимальное отклоне-

ние среднего относительного объема гранулы, полученного усреднением 50 измерений, от истинного — 2,3 %.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при однократном фотографирова-

Таблица 5. Статистические характеристики равновесных относительных объемов V/V_0 гранул ПВС в растворе $MgCl_2$ (1,5 М)
Table 5. Statistical characteristics of the equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules in $MgCl_2$ solution (1.5 M)

Характеристика	Гранула				
	A4	A5	A6	A7	B1
Среднее	1,145	1,143	1,128	1,123	1,130
Медиана	1,142	1,142	1,127	1,127	1,133
СКО	0,006	0,005	0,008	0,012	0,009
Размах	0,020	0,019	0,031	0,031	0,019
Максимум	1,155	1,153	1,149	1,138	1,138
Минимум	1,135	1,133	1,118	1,107	1,126

Таблица 6. Статистические характеристики равновесных относительных объемов V/V_0 гранул ПВС по всем растворам
Table 6. Statistical characteristics of the equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules for all solutions

Характеристика	Раствор				
	KCl (3,1 М)	KCl – $MgCl_2$ (2,33/0,38 М)	KCl – $MgCl_2$ (1,55/0,75 М)	KCl – $MgCl_2$ (0,78/1,13 М)	$MgCl_2$ (1,5 М)
Среднее	0,445	0,669	0,831	0,975	1,132
Медиана	0,445	0,668	0,825	0,973	1,135
СКО	0,009	0,009	0,017	0,008	0,015
Размах средних	0,023	0,030	0,046	0,018	0,038
Размах по всем измеренным	0,056	0,050	0,069	0,040	0,069

нии произвольной гранулы оценка ее объема из-за несовершенства установки и несферичности гранулы может отличаться от ее реального объема на величину до 3,5 %. Статистическими методами можно учесть и в значительной мере скомпенсировать эти погрешности (многократным фотографированием — приборную погрешность, сменой ракурсов — несферичность), доведя погрешность на единичной грануле до 2,3 %.

Влияние несферичности гранулы на погрешности измерений значительно превосходит несовершенство измерительной системы. Для ее компенсации целесообразно: 1) отбирать в качестве сенсоров максимально сферичные гранулы; 2) увеличивать число смен ракурсов в наборе, в том числе за счет уменьшения числа фотографий с каждого ракурса до 5 – 6; 3) определять реперный объем V_0 с максимально возможной точностью.

Очевидно, что для кинетических экспериментов многоракурсная съемка не применима вследствие своей трудоемкости. Исключить влияние несферичности в этом случае можно, если зафиксировать гранулу в конкретном положении в ячейке. Например, для этого можно использовать гранулы, содержащие магнетит, и поместить их в ячейку в магнитном поле [19].

Для большего снижения погрешностей можно усреднять полученные результаты для нескольких гранул. Установили, что отклонения измеряемых объемов гранул от среднего по ансамблю подчиняются нормальному распределению. Оказалось, что пяти гранул достаточно, чтобы ошибка измерений не превышала 1,5 % от среднего по набору из 20 – 30 гранул с вероятностью более 95 %. Кроме того, степень набухания гранул воспроизводится в циклических экспериментах в пределах погрешности 1 %, что позволяет применять сенсор многократно.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2, 121122200109-7).

ЛИТЕРАТУРА

- Ogheard F., Cassette P., Boudaoud A. Development of an optical measurement method for «sampled» micro-volumes and nano-flow rates / Flow Measurement and Instrumentation. 2020. Vol. 73. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2020.101746
- Бондарев А. В., Жиликова Е. Т., Демина Н. Б., Размахнин К. К. Исследование физико-химических характеристик цеолитов Холинского месторождения / Разработка и регистрация лекарственных средств. 2021. Т. 10. № 4. С. 65 – 71. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71
- Freeman D., Scatchard G. Volumetric Studies of Ion-Exchange Resin Particles Using Microscopy / J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. N 1. P. 70 – 74. DOI: 10.1021/j100885a012
- Кужугет Р. В., Анкушева Н. Н., Кадыр-оол Ч. О. и др. Золото-сульфидно-кварцевое рудопроявление Хаак-саир (западная Тува): возраст, рт-параметры, состав флюидов, изотопия S, O и C / Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 12. С. 148 – 163. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/2630
- Тиханова О. А., Гагарин А. Н., Токмачев М. Г. и др. Кинетика набухания геля поливинилового спирта в растворах органических кислот и их солей / Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 860 – 867. DOI: 10.17308/soipchrom.2021.21/3832
- Кудухова И. Г., Рудакова Л. В., Никитина С. Ю., Рудаков О. Б. Микрофотографическое определение эффектов набухания полимерных гранул в водно-спиртовых растворах / Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 3 – 4. С. 117 – 122.
- Агапов И. О., Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г. и др. Свойства фаз полимерных гелей на основе сшитого полистирола и влияние на них состава внешнего раствора / Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2019. Т. 60. № 5. С. 279 – 287.
- Gavlina O. T., Kargov S. I., Ivanov V. I. The concept of gel diffusion in the kinetics of swelling and shrinking of a polystyrene sulfonic acid ion exchanger in the K⁺ form / Sorption and Chromatographic Processes. 2021. Vol. 21. N 6. P. 794 – 804. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3824
- Хамдеев М. И., Ерин Е. А. Параметры плазмы в атомно-эмиссионном спектральном анализе фосфатных концентратов продуктов деления / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 2. С. 17 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-17-22
- Бабаян И. И., Токмачев М. Г., Иванов А. В., Ферапонтов Н. Б. Применение гранул сшитого поливинилового спирта для определения состава растворов смесей электролитов / Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 634 – 638. DOI: 10.1134/S0044450219080036
- Ямсков И. А., Буданов М. В., Даванков В. А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов / Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728 – 1734.
- Dutilleul P., Clifford P., Richardson S., Hemon D. Modifying the *t*-Test for Assessing the Correlation Between Two Spatial Processes / International Biometric Society. 1993. Vol. 49. N 1. P. 305 – 314. DOI: 10.2307/2532625
- Гафарова Л. М., Завьялова И. Г., Мустафин Н. Н. Особенности применения критерия согласия Пирсона χ^2 / Экономические и социально-гуманитарные исследования. 2015. № 4(8). С. 63 – 67.
- Агапов Д. А., Агапов А. В., Балашов Н. А. Проверка группы измерений толщины прокладок на принадлежность нормальному распределению по критерию согласия Пирсона / Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева. 2021. № 46. С. 678 – 683.
- Оберенко А. В., Качин С. В., Сагалаков С. А. Сравнительное исследование пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды, методом газовой хроматографии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 8. С. 5 – 11. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-5-11
- Болдин М. В. О локальной мощности критериев типа Колмогорова и омега-квадрат в авторегрессии / Вестник Московского университета. Серия 1: Математика. Механика. 2019. № 6. С. 58 – 61.
- Орлов А. И. Непараметрические критерии согласия Колмогорова, Смирнова, омега-квадрат и ошибки при их применении / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 97. С. 1 – 29.
- Saja A. K., Awham M. H., Rashed T. R. Synthesis and study of magnesium complexes derived from polyacrylate and polyvinyl alcohol and their applications as superabsorbent polymers /

Journal of the Mechanical Behavior of Materials. 2022. Vol. 31. P. 462 – 472. DOI: 10.1515/jmbm-2022-0053

19. **Иванов А. В., Смирнова М. А., Тиханова О. А. и др.** Гранулированный материал «поливиниловый спирт — магнетит» для применения в оптической микрометрии / Химическая технология. 2020. Т. 21. № 7. С. 301 – 308. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-7-301-308

REFERENCES

1. **Ogheard F., Cassette P., Boudaoud A.** Development of an optical measurement method for «sampled» micro-volumes and nano-flow rates / Flow Measurement and Instrumentation. 2020. Vol. 73. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2020.101746
2. **Bondarev A. V., Zhilyakova E. T., Demina N. B., Razmakhnin K. K.** Investigation of the physical and chemical characteristics of the zeolites of the kholinsky deposit / Razrab. Registr. Lekarstv. Sredstv. 2021. Vol. 10. N 4. P. 65 – 71 [in Russian]. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71
3. **Freeman D., Scatchard G.** Volumetric Studies of Ion-Exchange Resin Particles Using Microscopy / J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. N 1. P. 70 – 74. DOI: 10.1021/j100885a012
4. **Kuzhuget R. V., Ankusheva N. N., Kadyr-ool C. O., et al.** Khaak-sair gold-sulfide-quartz ore occurrence (western Tuva): dating, pt parameters, fluid composition, and isotopes of S, O and C / Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesursov. 2021. Vol. 332. N 12. P. 148 – 163 [in Russian]. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/2630
5. **Tikhanova O. A., Gagarin A. N., Tokmachev M. G., et al.** Swelling kinetics of polyvinyl alcohol gel in solutions of organic acids and their salts / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2021. Vol. 21. N 6. P. 860 – 867 [in Russian]. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/2630
6. **Kudukhova I. G., Rudakova L. V., Nikitina S. Yu., Rudakov O. B.** Microphotographic determination of the effects of swelling of polymer granules in water-alcohol solutions / Nauchn. Vestn. Voronezh. Gos. Arkhitekt.-Stroitel. Univ. 2011. Vol. 3 – 4. P. 117 – 122 [in Russian].
7. **Agapov I. O., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G., et al.** Phase properties of polymer gels and influence of the composition of the external solution / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2019. Vol. 74. N 5. P. 209 – 215 [in Russian].
8. **Gavlina O. T., Kargov S. I., Ivanov V. I.** The concept of gel diffusion in the kinetics of swelling and shrinking of a polystyrene sulfonic acid ion exchanger in the K⁺ form / Sorption and Chromatographic Processes. 2021. Vol. 21. N 6. P. 794 – 804. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3824
9. **Khamdeev M. I., Erin E. A.** Plasma parameters in atomic-emission spectral analysis of phosphate concentrates of the fission products / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 2. P. 17 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-17-22
10. **Babayan I. L., Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G.** Using crosslinked polyvinyl alcohol granules for the determination of the composition of mixed electrolyte solutions / Zh. Anal. Khimii. 2019. Vol. 74. N 8. P. 834 – 838 [in Russian]. DOI: 10.17308/soipchrom.2021.21/3832
11. **Yamakov I. A., Budanov M. V., Davankov V. A.** Hydrophilic carriers based on polyvinyl alcohol for enzyme immobilization / Bioorg. Khimiya. 1979. Vol. 5. N 11. P. 1728 – 1734 [in Russian].
12. **Dutilleul P., Clifford P., Richardson S., Hemon D.** Modifying the *t*-Test for Assessing the Correlation Between Two Spatial Processes / International Biometric Society. 1993. Vol. 49. N 1. P. 305 – 314. DOI: 10.2307/2532625
13. **Gafarova L. M., Zavyalova I. G., Mustafin N. N.** On Pearson's chi-square test application features / Ékon. Sots.-Gum. Issl. 2015. N 4(8). P. 63 – 67 [in Russian].
14. **Agapov D. A., Agapov A. V., Balashov N. A.** Checking group measurements of gaskets for the loss of normality of distribution according to Pearson's chi-squared test / Mordov. Gos. Univ. im. N. P. Ogareva. 2021. N 46. P. 678 – 683 [in Russian].
15. **Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Comparative study of plastic smoking mixtures containing synthetic cannabinoids using gas chromatography / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 8. P. 5 – 11 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-5-11
16. **Boldin M. V.** Local power of Kolmogorov's and Omega-squared type criteria in autoregression / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 1. Matem. Mekh. 2019. Vol. 74. N 6. P. 249 – 252 [in Russian].
17. **Orlov A. I.** Nonparametric goodness-of-fit Kolmogorov, Smirnov, omega-square tests and the errors in their application / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrar. Univ. 2014. N 97. P. 1 – 29 [in Russian].
18. **Saja A. K., Awham M. H., Rashed T. R.** Synthesis and study of magnesium complexes derived from polyacrylate and polyvinyl alcohol and their applications as superabsorbent polymers / Journal of the Mechanical Behavior of Materials. 2022. Vol. 31. P. 462 – 472. DOI: 10.1515/jmbm-2022-0053
19. **Ivanov A. V., Smirnova M. A., Tikhanova O. A., et al.** Granular material «polyvinyl alcohol — magnetite» for use in optical micrometry / Khim. Tekhnol. 2020. Vol. 21. N 7. P. 301 – 308 [in Russian]. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-7-301-308