

Л.И. Антоновская, И.П. Рокало, Н.А. Белясова, Н.И. Заяц
**ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
 АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ АНАЭРОБНО-
 СУСПЕНЗИОННЫМ МЕТОДОМ**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Для количественной оценки антибактериальных свойств коррозионностойких полимерных композиций анаэробно-сuspензионным методом нами был разработан относительный количественный параметр, позволяющий по степени ингибирования метаболической активности сульфатредуцирующих бактерий под действием биоцидных добавок в составе композиций судить об их эффективности [1]. Для возможности сопоставления результатов анализа антибактериальных свойств материалов, полученных в межлабораторных испытаниях и для оценки влияния различного рода факторов на показатели, позволяющие судить об антибактериальных свойствах анализируемых материалов в анаэробно-сuspензионном методе, необходимо владеть информацией о достоверности полученных результатов.

Цель исследования состояла в оценке точности (достоверности) результатов измерений, выполненных в анаэробно-сuspензионном методе.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования служили коррозионностойкие полимерные композиции (КПК) с биоцидными добавками на основе эпоксидных смол, использующиеся для защиты металлических изделий от биоповреждений, условно обозначенные как КПК-1...КПК-7.

Оценку антибактериальных свойств КПК осуществляли разработанным нами ранее анаэробно-сuspензионным методом [1] с использованием относительного количественного параметра степени бактериостойкости (A_{H_2S}), который показывает, во сколько раз уменьшается метаболическая активность сульфатредуцирующих бактерий при инкубировании с биозащищенным образцом по сравнению с положительным контролем (разведенной в 100 раз в модифицированной среде Ван-Дельдена накопительной культурой сульфатредукторов). Этот параметр определяли по формуле:

$$A_{H_2S} = \frac{\bar{C}_0}{C_1}, \quad (1)$$

где \bar{C}_0 – средняя (по результатам трех измерений) концентрация сероводорода в контроле, мг/дм³; C_1 – концентрация сероводорода в культуральной жидкости с образцом, мг/дм³.

За результат принимали среднее арифметическое (\bar{A}_{H_2S}) трех параллельных определений параметра A_{H_2S} .

Точность полученных результатов оценивали показателями прецизионности (стандартным отклонением повторяемости и промежуточным стандартным отклонением прецизионности). Планирование эксперимента и обработку результатов по оценке повторяемости и промежуточной

прецизионности осуществляли с учетом рекомендаций СТБ ИСО 5725-1-6-2002.

Образцы для исследований были выбраны так, чтобы перекрыть весь диапазон определения параметра A_{H_2S} .

Все измерения проводили в условиях одной лаборатории. Для каждого образца (уровня, количество уровней $j=1\dots7$) осуществляли 15 серий измерений ($i = 1\dots15$) по три результата единичного измерения ($k=1\dots3$).

Стандартное отклонение повторяемости ($S_{r,j}$, отн.ед.) и промежуточное стандартное отклонение прецизионности ($S_{I(TCO)}$, отн.ед.) рассчитывали по формулам 2 и 4 соответственно.

$$S_{r,j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_{i,j}-1) S_{i,j}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{i,j}-1)}} \quad (2)$$

где $n_{i,j}$ – количество параллельных результатов измерений, $n_{i,j} = 3$; $S_{i,j}$ – стандартное отклонение результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, отн.ед. Рассчитывается по формуле 3.

$$S_{i,j} = \sqrt{\frac{1}{n_{i,j}-1} \sum_{k=1}^{n_{i,j}} (y_{i,j,k} - \bar{y}_{i,j})^2}, \quad (3)$$

где $y_{i,j,k}$ – результат единичного измерения, отн.ед.; $\bar{y}_{i,j}$ – среднее арифметическое результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, отн.ед.

$$S_{I(TCO)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}, \quad (4)$$

где n – число результатов промежуточной прецизионности, $n = 15$; y_k – любой из результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности, отн.ед.; \bar{y} – среднее арифметическое результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности, отн.ед.

В соответствии с современными требованиями, точность результатов должна оцениваться неопределенностью. Оценку неопределенности определения параметра бактериостойкости (\bar{A}_{H_2S}) проводили в соответствии с рекомендациями Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях».

Для оценки неопределенности был использован «эмпирический» метод, в соответствии с которым стандартную неопределенность определения параметра бактериостойкости (u) рассчитывали как корень квадратный из суммы квадратов стандартного отклонения (s), характеризующего прецизионность измерений, и оценки смещения (b):

$$u = \sqrt{s^2 + b^2} \quad (5)$$

Результаты исследования и их обсуждение. Расчетные значения стандартного отклонения повторяемости и промежуточного стандартного отклонения прецизионности приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Стандартное отклонение повторяемости и промежуточное стандартное отклонение прецизионности

Образец для оценивания (уровень)	\bar{A}_{H_2S} , отн. ед.	$S_{r,j}$, отн. ед.	$S_{I(TCO)}$, отн. ед.
КПК-1	16,5	0,34	0,56
КПК-2	10,1	0,14	0,36
КПК-3	5,1	0,06	0,16
КПК-4	3,7	0,05	0,13
КПК-5	2,5	0,04	0,12
КПК-6	1,6	0,03	0,06
КПК-7	1,2	0,03	0,05

Данные показатели (таблица 1) были использованы нами для оценки точности (достоверности) результатов измерений, полученных в анаэробно-суспензионном методе.

Для расчета неопределенности (формула 5) в качестве оценки прецизионности (S) использовали промежуточное стандартное отклонение прецизионности ($S_{I(TCO)}$), так как оно учитывает большее по сравнению со стандартным отклонением повторяемости (S_r) количество влияющих на прецизионность эффектов.

Поскольку экспериментальные данные по смещению (b) получить не удалось, то в соответствии с рекомендациями «ЕВРОЛАБ» «Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы к оценке неопределенности», стандартная неопределенность равна удвоенному значению промежуточного стандартного отклонения прецизионности:

$$u = 2 \cdot S_{I(TCO)} \quad (6)$$

На рисунке 1 представлена зависимость стандартной неопределенности (u) от параметра бактериостойкости (\bar{A}_{H_2S}).

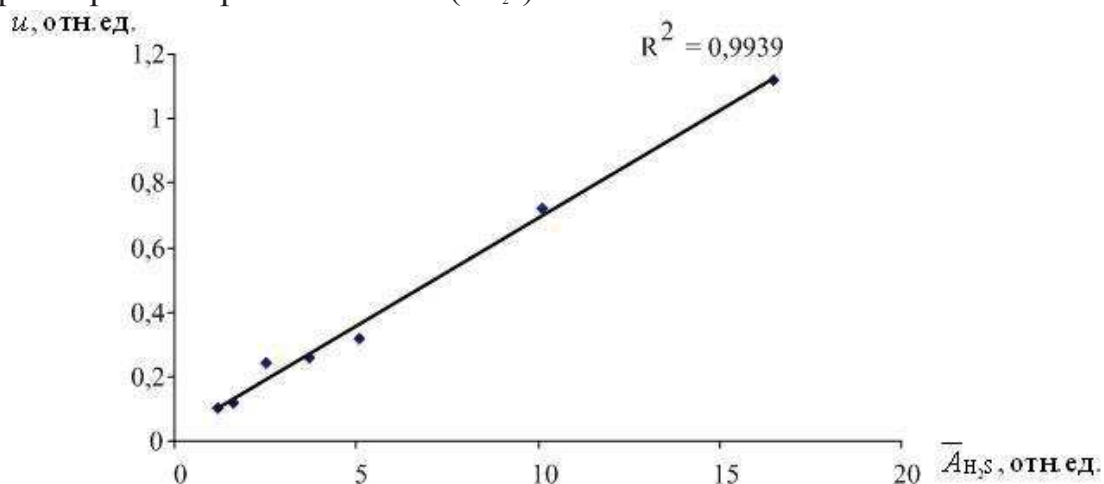


Рисунок 1 – Зависимость стандартной неопределенности (u) от параметра бактериостойкости (\bar{A}_{H_2S})

Достоверность аппроксимации (R^2) зависимости стандартной неопределенности (u) от параметра бактериостойкости (\bar{A}_{H_2S}) составляет 0,99,

что дает право использовать в дальнейшем данную графическую зависимость для оценки неопределенности параметра бактериостойкости (\bar{A}_{H_2S}).

Как видно из рисунка 1, зависимость стандартной неопределенности (u) от параметра бактериостойкости (\bar{A}_{H_2S}) имеет линейный характер, следовательно, теоретическое уравнение кривой будет иметь вид:

$$u = a\bar{A}_{H_2S} + b, \quad (7)$$

где a – угловой коэффициент кривой; b – точка пересечения кривой с осью ординат.

Коэффициенты a и b найдены по результатам семи определений относительного параметра бактериостойкости \bar{A}_{H_2S} и стандартной неопределенности u с помощью метода наименьших квадратов по формулам (8) и (9).

$$a = \frac{m \sum_{i=1}^m (\bar{A}_{H_2S})_i \cdot (u)_i - \sum_{i=1}^m (\bar{A}_{H_2S})_i \cdot \sum_{i=1}^m (u)_i}{m \cdot \sum_{i=1}^m (\bar{A}_{H_2S})_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m (\bar{A}_{H_2S})_i \right)^2}, \quad (8)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m (u)_i - a \cdot \sum_{i=1}^m (\bar{A}_{H_2S})_i}{m}, \quad (9)$$

где m – количество пар точек, используемых для построения зависимости; i – индекс точки, $i = 1, 2, \dots, m = 7$.

Расчетное значение коэффициента « a » составило 0,066, « b » – 0,023, найденная зависимость имеет вид:

$$u = 0,066 \cdot \bar{A}_{H_2S} + 0,023 \quad (10)$$

Неопределенность определения параметра бактериостойкости в пределах диапазона измерений от 1 отн.ед. до 20 отн.ед. составила в среднем 7,8%.

Вывод. Таким образом, разработанный нами анаэробно-суспензионный метод позволяет получать результаты с достаточно высокой точностью и достоверностью.

Литературные источники

1. Антоновская, Л. И. Разработка относительного количественного параметра антибактериальных свойств материалов Л.И. Антоновская, Н.А. Белясова // Прил. к журн. «Весці НАН Беларусь». – 2011. (в печати).

L.I. Antanouskaya, I.P. Rokalo, N.A. Belyasova, N.I. Zayats

THE ASSESSMENT OF DEFINITION RESULTS CERTAINTY OF MATERIALS ANTIMICROBIAL PROPERTIES USING ANAEROBIC-SUSPENDED METHOD

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

The antimicrobial properties of a range of rust-stable polymeric coatings for metals were defined using a developed anaerobic-suspended method. The estimation of frequency and intermediate precision of the method were ascertained. The functional relation of result vagueness to definable parameter of the microbial-resistant level (A_{H_2S}) was determined. Worked-out method was approved to allow us to get highly accurate and reliable results.