

УДК 006.91-048.26:579.66.083.1.088.1:620.193.8

Л. И. Антоновская, аспирант (БГТУ);

Н. И. Заяц, доцент (БГТУ); Н. А. Белясова, доцент (БГТУ)

## ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ В СООТВЕТСТВИИ С МЕТОДИКОЙ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ С БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ К БИООБРАСТАНИЯМ

В рамках нового адсорбционно-титрометрического метода оценки устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям разработана методика выполнения измерений (МВИ). В соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 МВИ содержит все необходимые разделы, включая информацию о точности измерений: среднее квадратическое отклонение (СКО) повторяемости и промежуточной прецизионности, лабораторное смещение и неопределенность измерений. Повторяемость и промежуточную прецизионность оценивали для двух показателей: концентрации молочной кислоты, определяемой в процессе измерений, и расчетного показателя степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям (*DS*). Лабораторное смещение метода определяли только для концентрации молочной кислоты с использованием метода добавок. Кроме того, в разработанной МВИ предусмотрена процедура контроля точности результатов измерений. МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» прошла подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии (свидетельство об аттестации № 543/2009).

According to the method of measuring the degree of biofouling resistance of materials and products with antibacterial additions devised earlier, the methodology of carrying out measurements (MCM) was worked out. According to SS (State Standard) objectives 8.010 MCM contains all the needed categories, including the information on the exactness of measurement: root-mean-square error (RMSE) of reiteration and intermediate precision, laboratory shift and uncertainty of measuring. Reiteration and intermediate precision was assessed using two indexes: the concentration of lactic acid defined during the measurement and the rated indicator of the degree of biofouling resistance of materials and products with antibacterial additions (*DS*). The laboratory shift of the method was defined only for the lactic acid, using the method of additions. Besides, the procedure of control of measurement results exactness was provided for by MCM. MCM «The detection of the biofouling resistance degree of materials and products with antibacterial additions» was approved at the Belarusian State Institute of Metrology (certificate № 543/2009).

**Введение.** Биообрастания и повреждения материалов и изделий, вызываемые различными микроорганизмами, наносят огромный экономический ущерб, достигающий громадных размеров. Только учтенные потери от биоповреждений материалов и изделий достигают 3% от объема их производства [1].

Для защиты материалов и изделий от биообрастаний в их состав вводят или на их поверхность наносят различные биоцидные добавки.

Расширение спектра биостойких материалов и сфер их использования диктует необходимость адекватной оценки их антимикробной активности. Однако на сегодняшний день в Республике Беларусь не существует простого, надежного и в то же время стандартизованного метода для определения способности изделий и материалов противостоять микробной колонизации и деструкции.

Ранее нами был разработан адсорбционно-титрометрический метод оценки устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям [2]. В рамках нового метода была разработана методика выполнения измерений (МВИ), которая должна пройти под-

тверждение пригодности в органах государственной метрологической службы (БелГим).

МВИ по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям разработана в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 и содержит все необходимые разделы, включая информацию о метрологических характеристиках (точности). Оценка точности МВИ является одним из основных этапов ее разработки.

Цель работы состояла в оценке и разработке процедуры контроля точности результатов измерений, выполненных в соответствии с МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям».

**Основная часть.** В соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 существует два альтернативных подхода к оценке точности измерений. Первый (традиционный) основан на расчете погрешности, второй, предложенный сравнительно недавно, связан с оценкой неопределенности измерений.

Кроме этих параметров точность измерений может быть выражена показателем правильности и показателями прецизионности. Причем в

зависимости от учетных влияющих факторов различают следующие виды прецизионности: повторяемость, воспроизводимость, промежуточная прецизионность.

Показатели прецизионности характеризуются разбросом результатов, который оценивается средним квадратическим отклонением (СКО).

Для определения параметров точности нами были спланированы и проведены экспериментальные исследования по набору статистических данных. Образцами служили экспериментально синтезированные в ГНУ «Институт химии новых материалов» НАН Беларуси половолоконные ультрафильтрационные мембранные элементы (ПВУМ), содержащие различные биоцидные добавки, условно обозначенные как ПВ-1, ПВ-2, ПВ-3, ПВ-4. Для контроля использовали волокно аналогичного состава, не содержащее биоцидных добавок (Вк).

Пробы для измерений (культуральные жидкости) были получены в ходе совместного инкубирования молочнокислых бактерий с исследуемыми образцами.

СКО повторяемости и промежуточной прецизионности оценивали для двух показателей: концентрации молочной кислоты, определяемой в процессе измерений, и расчетного показателя степени устойчивости материалов и изделий к биообрастаниям (*DS*).

Лабораторное смещение определяли только для концентрации молочной кислоты.

Для оценки прецизионности для каждого из четырех экспериментальных образцов получали девять серий измерений в условиях промежуточной прецизионности (разными операторами, в разные дни, на разном оборудовании). Каждая серия включала три параллельных результата, т. е. полученных в условиях повторяемости, т. е. полученных в условиях повторяемости. В свою очередь, каждый из трех параллельных определений параметра *DS* рассчитывался по результатам девяти измерений концентрации молочной кислоты: по три параллельных измерения опытного, контрольного образцов и питательной среды.

По полученным результатам рассчитывали СКО повторяемости (формула 1) и промежуточной прецизионности (формула 4):

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

где  $n_{i,j}$  – количество параллельных результатов измерений;  $S_{i,j}$  – стандартное отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости:

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

где  $\bar{Y}_{i,j}$  – среднее арифметическое результатов единичного анализа:

$$\bar{Y}_{i,j} = \frac{1}{n_{i,j}} \sum_{k=1}^{n_{i,j}} Y_{i,j,k}, \quad (3)$$

где  $Y_{i,j,k}$  – любой из результатов измерений.

$$S_{I(ТОЕ)} = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{\sigma}_{i,j} - \bar{\bar{\sigma}}_{i,j})^2}, \quad (4)$$

где  $p_{i,j}$  – число результатов промежуточной прецизионности;  $\bar{\bar{Y}}_{i,j}$  – среднее арифметическое из результатов измерений:

$$\bar{\bar{Y}}_{i,j} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{Y}_{i,j}. \quad (5)$$

Расчетные значения СКО повторяемости и промежуточной прецизионности приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Значения СКО повторяемости и промежуточной прецизионности результатов измерений концентрации молочной кислоты**

Образцы для оценивания	СКО повторяемости, $S_{r,j}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(ТОЕ)}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>
ПВ-1	0,0876	0,1116
ПВ-2	0,0876	0,0970
ПВ-3	0,0739	0,0881
ПВ-4	0,0440	0,0877

Таблица 2

**Значения СКО повторяемости и промежуточной прецизионности результатов определения показателя *DS***

Образцы для оценивания	СКО повторяемости, $S_{r,j}$ , отн. ед.	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(ТОЕ)}$ , отн. ед.
ПВ-1	0,0137	0,0173
ПВ-2	0,0150	0,0155
ПВ-3	0,0117	0,0128
ПВ-4	0,0075	0,0059

Полученные результаты были использованы нами для разбивки диапазона измерений на поддиапазоны, в пределах которых по критерию Фишера разброс значений можно считать постоянным. В качестве оценок прецизионности

для каждого из поддиапазонов приняли максимальные значения (табл. 3).

Таблица 3

**СКО повторяемости и промежуточной прецизионности измерений концентрации молочной кислоты для разных поддиапазонов**

Интервал, ммоль/дм <sup>3</sup>	СКО повторяемости, $S_{r,j}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(ТОЕ)}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>
От 1,00 до 2,99 вкл.	0,09	0,12
Свыше 2,99 до 8,00 вкл.	0,08	0,09

Диапазон определения параметра  $DS$  (от 0 до 1 вкл.) не разбивали на поддиапазоны.

Правильность измерения концентрации молочной кислоты в соответствии с СТБ ИСО 5725 оценивали показателем лабораторного смещения.

Оценку лабораторного смещения осуществляли методом добавок. Пробами для контроля правильности служили культуральные жидкости, полученные в результате совместного культивирования молочнокислых бактерий с образцами, содержащими биоцидные добавки и эти же пробы с добавками молочной кислоты.

В качестве добавки использовали 80%-ную молочную кислоту (ГОСТ 490-2006), из которой готовили растворы необходимых концентраций. Концентрацию добавки определяли обратным титрованием.

Оценку правильности (лабораторного смещения) проводили по результатам сравнения концентрации добавки молочной кислоты измеренной ( $C_{\text{доб. изм}}$ ) с концентрацией добавки молочной кислоты введенной (истинной) ( $C_{\text{доб. вв}}$ ):

$$\hat{\Delta} = |C_{\text{доб. изм}} - C_{\text{доб. вв}}|. \quad (6)$$

Результаты оценки лабораторного смещения метода представлены в табл. 4.

Также была проведена оценка неопределенности измерений.

В настоящее время существуют два подхода к оценке неопределенности измерений. Первый – метод моделирования, дающий оценку суммарной стандартной неопределенности конкретного результата. Другой подход – альтернативный, получил название «эмпирического метода». Результаты, полученные с применением эмпирического метода, обычно относятся к определенному методу испытаний, а не к конкретному значению.

Нами был использован эмпирический метод, преимущество которого в том, что для оценки неопределенности можно использовать полу-

ченные ранее результаты оценки точности МВИ (смещение и промежуточную прецизионность).

Таблица 4

**Характеристики правильности метода**

Образцы для оценивания	$C_{\text{доб. изм}}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{доб. вв}}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Лабораторное смещение $\hat{\Delta}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	
ПВ-1	3,21	3,00	0,21	0,23
	3,24		0,24	
	3,23		0,23	
ПВ-2	6,09	6,00	0,09	0,15
	6,25		0,25	
	6,12		0,12	
ПВ-3	13,11	13,00	0,11	0,10
	13,10		0,10	
	13,10		0,10	
ПВ-4	17,09	17,00	0,09	0,09
	17,10		0,10	
	17,08		0,08	

Стандартная неопределенность измерений концентрации молочной кислоты ( $u$ ) рассчитывалась как корень квадратный из суммы квадратов стандартного отклонения прецизионности ( $S_{I(ТОЕ)}$ ) и оценки  $b$ , состоящей из лабораторного смещения, неопределенности концентрации раствора молочной кислоты с добавкой ( $u_{\text{ref}}$ ), оцененной нами методом моделирования, и СКО при определении смещения ( $S$ ):

$$u = \sqrt{S_{I(ТОЕ)}^2 + b^2}, \quad (7)$$

$$b = \sqrt{\hat{\Delta}^2 + u_{\text{ref}}^2 + S^2}. \quad (8)$$

Неопределенность определения параметра  $DS$  и концентрации молочной кислоты, представлена в табл. 5.

Таблица 5

**Неопределенность определения параметра  $DS$  и концентрации молочной кислоты**

Показатель	Интервал измерения	Стандартная неопределенность
$DS$ , отн. ед	От 0,00 до 1,00	0,03
Концентрация молочной кислоты, ммоль/дм <sup>3</sup>	От 1,00 до 2,99 вкл.	$0,26 \cdot 10^{-3}$
	Свыше 2,99 до 8,00 вкл.	$0,17 \cdot 10^{-3}$

В табл. 6 приведены все полученные нами характеристики точности результатов измерений, выполненных в соответствии с МВИ, по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообразцам.

Таблица 6

## Показатели точности измерений

Показатели	Интервал	$S_{r,j}$	$S_{I(ТОЕ)}$	$\hat{\Delta}$	Стандартная неопределенность
$DS$ , отн. ед	От 0 до 1 вкл.	0,015	0,017	–	0,03
Концентрация молочной кислоты, ммоль/дм <sup>3</sup>	От 1,00 до 2,99 вкл.	0,09	0,12	0,23	0,26
	Свыше 2,99 до 8,00 вкл.	0,08	0,09	0,10	0,17

В МВИ должна быть предусмотрена процедура контроля точности (приемлемости) результатов измерений: контроль повторяемости, промежуточной прецизионности и правильности.

Контроль повторяемости и промежуточной прецизионности должен осуществляться как по молочной кислоте, так и по показателю  $DS$ .

Результаты измерений считаются приемлемыми, если разность между наибольшим и наименьшим результатом параллельных измерений концентрации молочной ( $r_k = C_{\max} - C_{\min}$ ) или между наибольшим и наименьшим результатом определения параметра  $DS$  ( $r_k = DS_{\max} - DS_{\min}$ ) не превышает предела повторяемости ( $r$ ).

$$r_k \leq r. \quad (9)$$

Предел повторяемости ( $r$ ) равен:

$$r = f_n \cdot S_r, \quad (10)$$

где  $f_n$  – коэффициент, равный квантилю распределения Стьюдента.

Разность между двумя результатами измерений концентрации молочной кислоты одной и той же пробы ( $R_k = C_1 - C_2$ ) или двумя результатами определения параметра  $DS$  (первичного и повторного) ( $R_k = DS_1 - DS_2$ ), полученных в условиях промежуточной прецизионности (разными операторами, в разное время, на разном оборудовании, после калибровки оборудования), не должна превышать предела промежуточной прецизионности ( $R$ ).

$$R_k \leq R. \quad (11)$$

Предел повторяемости ( $r$ ) равен:

$$R = f_n \cdot S_{I(ТОЕ)}. \quad (12)$$

Контроль правильности результатов и измерений осуществляли только по молочной кислоте с использованием метода добавок. В качестве добавки использовали 80%-ную мо-

лочную кислоту, из которой готовили растворы необходимых концентраций.

Контроль правильности проводили по результатам сравнения концентрации добавки молочной кислоты измеренной с концентрацией добавки молочной кислоты введенной (истинной).

$$\Delta = |C_{\text{доб. изм}} - C_{\text{доб. вв}}|. \quad (13)$$

Правильность результатов измерений считается удовлетворительной, если разница между значением измеренной концентрации добавки молочной кислоты и истинной не превышает значение лабораторного смещения, приведенного в табл. 6.

$$\Delta \leq \hat{\Delta}. \quad (14)$$

**Заключение.** Таким образом, была разработана методика выполнения измерений (МВИ) по определению степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям. Осуществлена оценка и разработана процедура контроля точности результатов измерений, выполненных в соответствии с МВИ.

Разработанная МВИ «Определение степени устойчивости материалов и изделий с биоцидными добавками к биообрастаниям» прошла подтверждение пригодности в Белорусском государственном институте метрологии (свидетельство об аттестации № 543/2009).

## Литература

1. Микробиологическое разрушение материалов: учеб. пособие / под общ. ред. В. Т. Ерофеева и В. Ф. Смирнова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. – 128 с.
2. Антоновская, Л. И. Разработка метода определения степени устойчивости к биообрастаниям материалов и изделий с биоцидными добавками / Л. И. Антоновская // Молодежь в науке – 2009: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». – Минск: Беларус. наука, 2009 (в печати).

Поступила 26.03.2010