

УДК [674.093.26+674/812-41].0504.06

Б.К. Иванов¹, В.В. Глухих²

¹ЗАО «ВНИИДРЕВ»

²Уральский государственный лесотехнический университет

Иванов Борис Константинович родился в 1951 г., окончил в 1974 г. Новосибирский государственный университет, заведующий НИЛ химических испытаний древесных материалов ЗАО «ВНИИДРЕВ» (г. Балабаново). Имеет 60 печатных работ в области древесных композиционных материалов.

E-mail: brs-ivn@list.ru



Глухих Виктор Владимирович родился в 1949 г., окончил в 1972 г. Уральский политехнический институт, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии переработки пластических масс Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет 140 печатных работ в области полимерных композиционных материалов.

E-mail: gvictor@e1.ru



ОЦЕНКА ЛИНЕЙНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ РЕЗУЛЬТАТАМИ ИЗМЕРЕНИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ФАНЕРЫ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ*

Проведено определение миграции формальдегида из фанеры тремя методами для оценки линейных связей между результатами измерений выделения из нее формальдегида перфораторным и камерным методами с газовым методом, предлагаемым в проекте Российского национального стандарта. Корреляционным и регрессионным анализами установлены сильные парные линейные связи между результатами измерений тремя методами и их статистические параметры.

Ключевые слова: фанера, формальдегид, измерения, методы, связь.

Для измерения выделения (миграции) формальдегида из фанеры в Европейских региональных стандартах используют камерный [12], газовый [13] и перфораторный [11] методы с аналитическим определением формальдегида по реакции с ацетилацетоновым реактивом [9]. В этих стандартах предусмотрена линейная зависимость концентрации формальдегида от оптической плотности анализируемого раствора. В работе [1], выполненной в АНО ЦСЛ «Лессертика», показано, что для древесных композиционных материалов с низким уровнем миграции формальдегида более точной является нелинейная

* Работа выполнена при поддержке Минпромторга РФ, Госконтракт № 10411.0816900.19.035.

© Иванов Б.К., Глухих В.В., 2012

зависимость концентрации формальдегида от оптической плотности анализируемого раствора. Многие предприятия используют разработанную АНО ЦСЛ «Лессертика» методику определения формальдегида, которая применена в национальном стандарте России для определения выделения (миграции) формальдегида методом газового анализа [5].

С учетом введения в действие с 1 июля 2011 г. нового национального стандарта возникла необходимость уточнения связей между результатами измерений выделяющегося из древесных композиционных материалов формальдегида по модифицированной методике. Знание таких связей необходимо для прогнозирования по результатам производственного контроля продукции перфораторным и газовым методами анализа результатов испытаний камерным методом, который используют в надзорных органах, сертификационных центрах и в качестве арбитражного метода.

Задачей данной работы является оценка линейных связей между результатами измерений выделения формальдегида из фанеры перфораторным и камерным методами с газовым методом, предлагаемым в проекте Российского национального стандарта.

Экспериментальная часть

Для испытаний были взяты промышленные образцы фанеры марок ФК и ФСФ, различающиеся слоистостью, толщиной шпона лиственных и хвойных пород древесины.

Для количественной оценки выделения формальдегида из фанеры использовали:

прибор «перфоратор», конструкция которого описана в [5];

камеру объемом 1 м³ с моделированием наиболее типичных условий эксплуатации изделий по температуре, влажности, расходу воздуха и насыщенности испытываемыми образцами, как предусмотрено в [4, 12] и описано в работе [1];

прибор газового анализа марки ПГА 4017-002 [9], изготовленный согласно ТУ 4215-001-46599031–2008 в ООО «ПромСервисКонсалт» (Россия).

Количественное определение формальдегида проводили по его реакции с ацетилацетоном в водной среде уксуснокислого аммония с образованием 3,5-диацетил-1,4-дигидролутидина, имеющего максимум поглощения при длине волны 412 нм [9]. Калибровочную кривую зависимости оптической плотности раствора от содержания в нем формальдегида строили через начало координат при параболической аппроксимации данных [1].

Результаты и их обсуждение

Для оценки парной линейной связи между результатами измерений выделения формальдегида из фанеры перфораторным, газоаналитическим и камерным методами использовали корреляционный и линейный регрессионный анализы [7, 8].

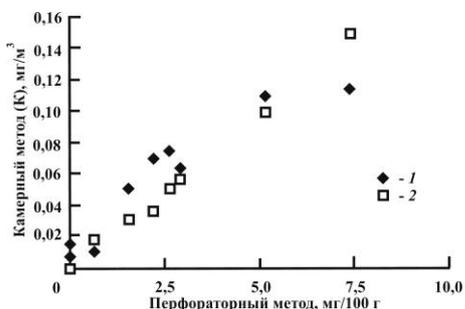


Рис. 1. Поле корреляции для результатов измерений миграции формальдегида из фанеры камерным и перфораторным методами: 1 – эксперимент К, 2 – прогноз К

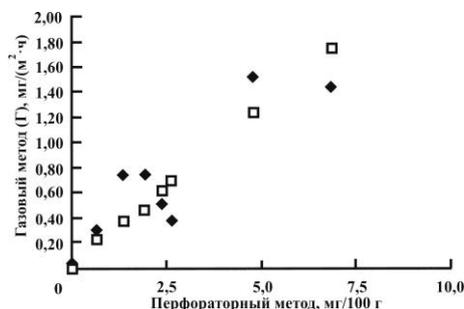


Рис. 2. Поле корреляции для результатов измерений миграции формальдегида из фанеры газовым и перфораторным методами: 1 – эксперимент Г, 2 – прогноз Г

Поля парной корреляции результатов измерений миграции формальдегида из исследованных образцов фанеры представлены на рис. 1 – 3, статистические оценки коэффициентов выборочной парной линейной корреляции и линейных уравнений регрессии – в табл. 1 и 2. Кроме того, на рис. 1 – 3 нанесены расчетные точки (прогноз) на основе статистической обработки экспериментальных данных.

Поскольку выборки имеют небольшой объем и затруднительна их проверка на подчинение нормальному распределению, то, кроме выборочного парного коэффициента линейной корреляции Пирсона r , был рассчитан коэффициент ранговой корреляции Спирмена ρ .

Для проверки гипотезы о линейно некоррелированных результатах измерений двумя методами, с учетом допущения их нормального распределения, использовали следующую T -статистику [2]:

$$T = |r| \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}}; \quad T = |\rho| \sqrt{\frac{n-2}{1-\rho^2}},$$

где n – объем выборки.

Рис. 3. Поле корреляции для результатов измерений миграции формальдегида из фанеры камерным и газовым методами: 1 – эксперимент К, 2 – прогноз К

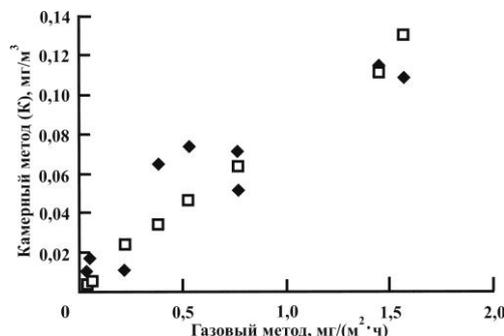


Таблица 1

Статистические оценки коэффициентов корреляции

Методы измерений	n	Коэффициент корреляции Спирмена		Коэффициент корреляции Пирсона	
		ρ	α	r	α
Газовый – перфораторный	9	0,824	0,006	0,766	0,0006000
Камерный – перфораторный	9	0,921	0,0004	0,872	0,0000700
Камерный – газовый	17	0,870	0,002	0,795	0,0000005

Рассчитанные значения коэффициентов корреляции и уровни их значимости α приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что для всех пар методов с вероятностью более 0,99 ($\alpha < 0,01$) существует сильная линейная связь между результатами измерений миграции формальдегида из фанеры, определяемого ацетилацетоновым методом по модифицированной методике.

Наличие сильной линейной связи между результатами измерений миграции формальдегида из фанеры тремя методами подтверждают данные линейного регрессионного анализа (табл. 2), проведенного [2, 10] для линейной регрессионной модели $y = a + bx$ при максимальном уровне значимости уравнения $\beta \leq 0,05$ (y и x – результаты измерений миграции формальдегида из фанеры, полученные двумя методами). Результаты регрессионного анализа показали, что наиболее высокая вероятность линейной связи между результатами измерений наблюдается при использовании модели $y = bx$. Статистические оценки этой регрессионной модели, приведенные в табл. 2, показывают, что существует очень тесная линейная связь между результатами измерения миграции формальдегида из фанеры

Таблица 2

Статистические оценки уравнений линейной регрессии $y = bx$

Методы измерений	n	Оценки коэффициента b				Оценки уравнения	
		Численное значение	Уровень значимости	Граница доверительного интервала для вероятности $P = 0,95$		Нормированный R^2	β
				нижняя	верхняя		
Газовый (y)–перфораторный (x)	9	0,250270	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,18465	0,31589	0,781	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Камерный (y)–перфораторный (x)	9	0,020680	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,01615	0,02521	0,808	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Камерный (y)–газовый (x)	17	0,089519	$4,5 \cdot 10^{-10}$	0,075273	0,103765	0,856	$1,0 \cdot 10^{-9}$

камерным и газовым методами ($\beta = 1,0 \cdot 10^{-9}$). Связь же между результатами измерения миграции формальдегида перфораторным и газовым методами менее тесная, но также статистически очень сильная ($P > 0,9999$).

Выводы

1. Между результатами измерений выделения формальдегида из фанеры перфораторным, камерным методами и методом газового анализа существуют сильные парные линейные корреляционные связи.

2. Перфораторный метод и метод газового анализа могут быть успешно использованы в целях производственного контроля миграции формальдегида из фанеры и прогнозирования значения этого показателя, определяемого камерным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бардонов В.А., Иванов Б.К. Особенности испытаний древесных материалов с малым выделением формальдегида камерным методом // Дизайн и производство мебели. 2007. № 3 (16). С. 42–47.
2. Вадзинский Р. Статистические вычисления в среде Excel. Библиотека пользователя СПб.: Питер, 2008. 608 с.
3. ГОСТ 27678–88. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида. Введ. 1989-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1988.
4. ГОСТ 30255–95. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах. Введ. 1996-07-01. М.: Изд-во стандартов, 1995.
5. ГОСТ Р 53867–2010. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа. Введ. 2010-07-01. М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии «Стандартинформ», 2010.
6. Иванов Б.К. Специфика проведения испытаний древесных композиционных материалов методом газового анализа на российских предприятиях // Тр. IV Междунар. евразийского симп. «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века». Екатеринбург, 29 сент. – 2 окт. 2009 г. С. 159 – 165.
7. Орлов А.И. Прикладная статистика М.: Экзамен, 2004. 483 с.
8. Румицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента М.: Наука, 1971. 192 с.
9. Скубневская, Г.И., Дульцева Г.Г. Загрязнение атмосферы формальдегидом: анал. обзор // РАН. Сиб. отд-ние. ГПНТБ, ИХКиГ. Новосибирск, 1994. 70 с. (Сер. Экология. Вып. 31).
10. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных: учеб. Изд. 3-е М.: ООО «Бином-Пресс», 2008. 512 с.
11. EN 120. Wood based panels. Determination of formaldehyde content. Extraction method called the perforator method.
12. EN 717-1. Wood based panels. Determination of formaldehyde release. Part 1: Formaldehyde emission by the chamber method.
13. EN 717-2. Wood based panels. Determination of formaldehyde release. Part 2: Formaldehyde release by the gas analysis method.

Поступила 15.11.10

B.K. Ivanov¹, V.V. Glukhikh²

¹CJSC "All-Russian Scientific Research Institute of Wood"

²Ural State Forest Engineering University

Evaluation of Linear Connections Among the Measurements Results of Formaldehyde Isolation from Plywood by Various Methods

Isolation of formaldehyde from plywood is carried out by three methods to assess linear connections of the measurement results of formaldehyde isolation from plywood by perforator and chamber methods with the isolation measurements realized by the gas analysis method suggested in the draft Russian national standard. Strong pair linear connections among the measurements results and their statistical parameters produced by the three methods are established by correlation and regression analyses.

Key words: plywood, formaldehyde, measurements, methods, correlation.
