

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Andrej ŠTALEKER

**ALTERNATIVNA METODA DOLOČANJA
VSEBNOSTI PROSTEGA FORMALDEHIDA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2006

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELAK ZA LESARSTVO

Andrej ŠTALEKER

**ALTERNATIVNA METODA DOLOČANJA VSEBNOSTI PROSTEGA
FORMALDEHIDA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**ALTERNATIVE METHOD FOR DETERMINATION OF
FREE FORMALDEHYDE CONTENTS**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo v laboratoriju tovarne ivernih plošč Otiški Vrh in na Katedri za žagarstvo in lesna tvoriva Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je na seji 12.4.2006 imenoval doc. dr. Sergeja Medveda za mentorja diplomskega dela, somentorja doc. dr. Leona Oblaka, za recenzentko pa prof. dr. Vesno Tišler.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Andrej Štaleker

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*862.2
KG	prosti formaldehid/iverna plošča/perforator metoda/steklenična metoda/emisija
AV	ŠTALEKER, Andrej
SA	MEDVED, Sergej (mentor)/OBLAK, Leon (somentor)/ TIŠLER, Vesna (recenzentka)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2006
IN	ALTERNATIVNA METODA DOLOČANJA VSEBNOSTI PROSTEGA FORMALDEHIDA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	X, 35 str., 10 pregl., 10 sl., 9 vir., 1 pril.
IJ	sl
JL	sl/en
AI	Količina prostega formaldehida v lesnih tvorivih se je z leti močno zniževala. Danes uveljavljene in standardizirane metode za določanje prostega formaldehida so zlasti prirejene ivernim ploščam. Obravnavali smo problem merjenja sproščanja prostega formaldehida, ki se pojavi v industriji ivernih plošč. Opisani sta 2 standardizirani metodi (perforator in steklenična metoda) za merjenje prostega formaldehida, ki se sprošča iz surovih ivernih plošč tipa P2. Med prostim formaldehidom, izmerjenim s tema 2 metodama, smo našli dokaj dobro korelacijo s Pearsonovim koeficientom $R^2 = 0,81$. Oba postopka za merjenje vsebnosti prostega formaldehida smo na koncu primerjali še z ekonomske plati in ugotovili, da je steklenična metoda cenejša in zahteva manj dragih aparaturov, manj zapletenega dela ter je časovno krajša v primerjavi s perforator metodo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*862.2
CX free formaldehyde/particleboard/perforator method/flask method/emission
AU ŠTALEKER, Andrej
AA MEDVED, Sergej (supervisor)/OBLAK, Leon (co-advisor)/
TIŠLER, Vesna (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina C. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and
Technology
PY 2006
TI ALTERNATIVE METHOD FOR DETERMINATION OF FREE
FORMALDEHYDE CONTENTS
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO X, 35 p., 10 tab., 10 fig., 9 ref., 1 ann.
LA sl
AL sl/en
AB In the last years free formaldehyde quantity in wooden materials has immensely
decreased. Nowadays established and standardized procedures for determining
the free formaldehyde quantity are above all adjusted to the demands of the
particleboards. The problem of measuring free formaldehyde release,
representing a vital part of the particleboard industry, was researched. 2
standardized procedures of free formaldehyde measuring in raw particleboards of
type P2 were described (perforator and flask procedure). A quite favourable
correlation with Pearson's coefficient $R^2 = 0.81$ was obtained between the 2.
Both procedures for measuring the free formaldehyde presence were contrasted
also from the economic point of view. The comparison shows that the flask
method is much cheaper and requires less time-consuming and complicated
work. It also demands far less apparatuses compared to the perforator method.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK	VI
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO PRILOG	VIII
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 CILJ NALOGE.....	2
2 PREGLED LITERATURE	3
3 MATERIALI IN METODE DELA	7
3.1 UPORABLJENI MATERIALI	7
3.2 METODE UGOTAVLJANJA PROSTEGA FORMALDEHIDA.....	8
3.2.1 Metoda plinske analize (SIST EN 717-2)	8
3.2.2 Metoda komore (SIST EN 717-1)	9
3.2.3 Perforator metoda (SIST EN 120)	9
3.2.4 WKI Steklenična metoda (SIST EN 717-3)	12
3.3 ANALIZNE METODE DETEKCIJE FORMALDEHIDA	15
3.4 PRIPRAVA PREIZKUŠANCEV IN VZORČENJE	16
3.4.1 Določanje vlage vzorcev	17
3.4.2 Izvedba poizkusa za določitev emisije prostega formaldehida	18
4 PREDSTAVITEV REZULTATOV	19
4.1 REZULTATI MERITEV	19
4.2 IZRAČUNI	21
4.3 STATISTIČNA POVEZANOST MED IZMERJENIMI VREDNOSTMI PO PERFORATOR IN STEKLENIČNI METODI	23
4.3.1 Pearsonov koeficient korelacije	23
4.3.1.1 Kovarianca in korelacija	25
4.3.2 Determinacijski koeficient korelacije	26
4.4 KALKULACIJA VLAGANJ V APARATURE	28
4.4.1 Opredelitev pojma kalkulacija	28
4.4.2 Opredelitev pojma stroški	28
4.4.3 Razdelitev stroškov	28
5 SKLEPI	33
6 POVZETEK	33
7 LITERATURA	34
ZAHVALA	
PRILOGE	

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Skica sestavljene aparature za ekstrakcijo formaldehida po perforator metodi.....	11
Slika 2: Skica steklenice za določanje prostega formaldehida po steklenični metodi.....	13
Slika 3: Kiveta za merjenje in spektrofotometer	15
Slika 4: Shema izžagovanja testnih vzorcev	16
Slika 5: Laboratorijska tehtnica.....	17
Slika 6: Kivete za merjenje s spektrofotometrom	18
Slika 7: Vrednosti emisij prostega formaldehida merjenih po steklenični in perforator metodi	23
Slika 8: Korelacija izmerjenih vrednosti emisije prostega formaldehida merjene po steklenični in perforator metodi.....	27
Slika 9: Graf primerjave stroškov med perforator metodo in steklenično metodo	31
Slika 10: Stroškovni graf med perforator in steklenično metodo (tri analize hkrati).....	32

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Vrednosti emisij prostega formaldehida po perforator metodi.....	19
Preglednica 2: Vrednosti emisij prostega formaldehida po steklenični metodi.	20
Preglednica 3: Pregled rezultatov meritev za perforator metodo	21
Preglednica 4: Pregled rezultatov meritev za steklenično metodo	22
Preglednica 5: Izračun korelacijskega in determinacijskega koeficienta po vsoti najmanjših kvadratov.....	24
Preglednica 6: Značilnosti koeficienta korelacije:.....	25
Preglednica 7: Potrebna laboratorijska oprema za izvedbo perforator metode	29
Preglednica 8: Potrebna laboratorijska oprema za izvedbo steklenične metode	30
Preglednica 9: Zbrani stroški za perforator metodo in steklenično metodo	30
Preglednica 10: Zbrani stroški za obe metodi v kolikor opravljamo tri analize hkrati	32

KAZALO PRILOG

Priloga A: Izmerjene in izračunane vrednosti vlage posamezne iverne plošče

1 UVOD

Formaldehid je organska kemijska spojina, ki se v naravi nahaja vsepovsod, tako rekoč v vsaki živi celici, tudi v človeškem telesu. Prisoten je tako v lesnih kot tudi nelesnih materialih. Je najpomembnejša surovina za sintezo urea, fenol in melamin formaldehidnih lepil, ki jih največ uporabljajo v lesni industriji. Vse več je tudi dokazov, da ta kemikalija, ki jo srečujemo v oblačilih in gradbenih materialih, časopisnem tisku, kozmetiki in v nas samih, povzroča raka. Presenetljivo je, kje vse se ta kemikalija uporablja - urea-formaldehid kot izolacijska pena, večina blaga, ki se mečka, je obdelana s formaldehidnimi smolami, ki se uporabljajo tudi pri izdelavi pnevmatik ter v industriji filtrov in fotografskega papirja. Veliko formaldehida vsebuje tudi cigaretni dim.

V proizvodnji ivernih plošč se zaradi uporabe urea-formaldehidnih lepil sprošča prosti formaldehid v obliki plina. Pod normalnimi pogoji je to brezbarven plin ostrega vonja, ki nastane z oksidacijo metanola. Sproščeni formaldehid iz različnih materialov onesnažuje okolje, povzroča težave pri dihanju, draži kožo in sluznico. Vrsta in stopnja zdravstvene ogroženosti je odvisna od časa delovanja, koncentracije in načina vnosa formaldehida v organizem. Ker se vse bolj širijo ekološka gibanja in evropski gospodarski razvoj teži k čisti tehnologiji in ekološko neoporečnim izdelkom, se pojavi problematika zniževanja količine prostega formaldehida, ki je izredno pomembna, saj ima večina evropskih držav ostre predpise, ki omejujejo koncentracijo plina v prostoru na maksimalno količino. Zato so se z leti koncentracije prostega formaldehida močno znižale. V ivernih ploščah je bilo leta 1973 100mg/100g atro plošče, sedaj znaša vsebnost prostega formaldehida manj kot 8mg/100g atro plošče. K takšnemu zniževanju so največ pripomogla ustrezna lepila in boljša tehnologija. Toda kljub današnjim nižjim vrednostim vsebnosti prostega formaldehida v proizvodnjah ivernih plošč je prosti formaldehid še vedno predmet stalne kontrole in ga stalno nadzorujejo in merijo. Na samo količino sproščenega formaldehida lahko vplivajo različni dejavniki, kot so: vrsta lepila, vlaga vzorca, relativna zračna vlažnost, temperatura, načini obdelave, hitrost izmenjave zraka in tudi lastnosti materiala. Seveda so še drugi vplivi, ki so povezani z vsebnostjo formaldehida, kot npr. vrsta lesa, število etaž stiskalnice, hlajenje in skladiščenje, razporeditev teže po plošči ipd. Zaradi tega je ugotavljanje količine sproščenega formaldehida težavno. Kljub mnogim standardiziranim metodam še ne obstaja univerzalna metoda, s katero bi lahko z največjo zanesljivostjo ugotavljali količine prostega formaldehida. Korelacije med nekaterimi metodami še niso znane. V nalogi smo obravnavali korelacijo med vsebnostjo prostega formaldehida v ivernih ploščah, izmerjenega po perforator metodi, in vsebnostjo prostega formaldehida v ivernih ploščah, izmerjenega po steklenični metodi. Ker sta metodi dokaj različni, smo ju primerjali še z ekonomskega vidika.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Obravnavan problem je aktualen predvsem za proizvajalce ivernih plošč, ki redno spremljajo koncentracije prostega formaldehida v ivernih ploščah. Glede na to, da je poznanih več metod, s katerimi ugotavljamo vsebnosti prostega formaldehida, ni neke univerzalne metode, ki bi bila pravšnja za tekočo kontrolo v proizvodnji. Tako se je pojavilo vprašanje, kako samo kontrolo prostega formaldehida opraviti večkrat, lažje in bolj zanesljivo.

1.2 CILJ NALOGE

V okviru naše raziskave smo želeli ugotoviti povezavo med perforator in steklenično metodo. Cilj je bil ugotoviti korelacijo med izmerjenimi vrednostmi prostega formaldehida po eni in po drugi metodi in ugotoviti, v kolikšni meri lahko trdimo, da bodo izmerjene vrednosti po steklenični metodi podobne vrednostim, izmerjenim po perforator metodi. Hkrati pa smo metodi primerjali še ekonomsko, predvsem z vidika vlaganj v aparature, energetske porabe in porabe kemikalij ter ostalih stroškov, povezanih s samo metodo dela, in z vidika časa, potrebnega za izvedbo analize.

2 PREGLED LITERATURE

O določanju vsebnosti formaldehida po steklenični metodi v ivernih ploščah je bilo na kratko poročano leta 1973. Leta 1975 se pojavi članek, kjer je bila metoda natančno opisana (vpliv posameznih faktorjev na vsebnost formaldehida v ivernih ploščah, molsko razmerje smole, čas stiskanja, temperatura stiskanja, itd.) V tem času so se mnogi avtorji različno opredeljevali glede metode in postopke kritično primerjali. Tako je steklenična metoda postala znana tudi izven tedanje Nemčije kot enostavna in praktična metoda za določanje vsebnosti formaldehida v ivernih ploščah. Na Nizozemskem je bila v modificirani obliki leta 1978 standardizirana, v Avstraliji od leta 1986 velja kot polovično sprejemljiva. V Nemčiji je bila metoda leta 1985 malenkostno spremenjena, modificirana in proglašena kot obratni standard (WHIS 313 od 01.12.1985). Metoda je bila kasneje predvidena kot norma v skandinavskih deželah. Obseg uporabnosti steklenične metode se je razširil. Z njo se niso pregledovale le iverne plošče in drugi lesni materiali (surovine), temveč tudi papirji, ki zadržujejo vlago, tapete in formaldehid oddajajoče disperzijske barve. Na Nizozemskem je bila izpeljana modificirana steklenična metoda. Vzeli so testno iverno ploščo dimenzij 40 mm x 50 mm x debelina in jo obesili v stekleno posodo s premerom 8,5 cm in 9,0 cm višine, v kateri je bilo (50 mL) nasičene raztopine kuhinjske soli. Posodo so postavili v sušilno komoro pri 40°C in opazovali (določali) oddajo formaldehida v časovnih presledkih po (24h + 24h + 120h + 24h + 24h + 24h). Oddana količina formaldehida zavisi od teže iverne plošče in od zunanje površine iverne plošče. Po 24 urah in tudi po vsakem nadaljnjem presledku se namesti nova nasičena raztopina kuhinjske soli. Natančen opis postopka je možno najti v brošuri Houh-inštitut v Delfu (CHR Brochure 78-4). Modifikacija te metode je bila narejena tudi na Švedskem. Tam so delali s koncentrirano raztopino kuhinjske soli. Plošče so bile pri 40°C položene nad kuhinjsko soljo 3 dni, nato je bila raztopina kuhinjske soli odstranjena in nameščena nova. Zatem so pustili preizkušance zopet 2 dni nad raztopino kuhinjske soli in nato analizirali raztopino glede na oddani formaldehid in podatke delili (dividirali) z 2. Na ta način dobljene rezultate so korelirali še s podatki, dobljenimi po perforacijski metodi, in tistimi, ki so jih dobili po metodi v komori. V nadaljnjem razvoju na tem področju pa so na Švedskem predlagali t.i. hiter postopek za določanje oddaje formaldehida. Delalo se je pravzaprav po začetnem postopku steklenične metode, s to razliko, da so oddani formaldehid že po 3 urah fotometrično določali. Po doslej znanih dejstvih naj bi bili dobljeni rezultati v dobri korelaciji z rezultati, dobljenimi po perforacijski metodi. Postopek je v primerjavi s perforacijsko metodo zelo enostaven, cenejši in okolju prijaznejši.

Steklenična metoda naj bi bila bolj praktična in uporabna v industriji ivernih plošč in ne zahteva velikih aparaturnih vlaganj (Roffael in Mehlborn, 1980). Pri fiksiranih robnih pogojih (steklenice, temperatura, relativna zračna vlaga) igra pomembno vlogo le teža preizkušene vzorca. Razpršenost pri perforacijskih vrednostih ima lahko dva vzroka: prvi je lahko ta, da je jodometrično določanje pri perforacijski metodi močno odvisno od sestave lesa, drugi pa, da so rezultati odvisni tudi od vlažnosti plošč. Steklenična metoda ima poleg tega, da je zelo enostavna za izvedbo v primerjavi z metodo perforacije, še druge prednosti. Odnos med ozko in gornjo površino je bil pri testiranih poskusih relativno neugoden, tako da je s pomočjo te metode možen prenos dobljenih rezultatov na pogoje pri ploščah velikih formatov. Steklenična metoda je bila ponujena tudi za gospodarska preizkušanja proučitev vpliva relativne zračne vlage in temperature na oddajo formaldehida pri ivernih ploščah. Pokazalo se je, da je vpliv vlage na oddajo formaldehida pri nizkih temperaturah primerljivo nizek, šele pri višjih temperaturah je vpliv relativne vlage na oddani formaldehid močan. S pomočjo te metode je možno določiti razlike med ivernimi ploščami z različnimi hidroliznimi rezistencami. V enem od poskusov je bilo preizkušeno oddajanje formaldehida ivernih plošč z različnimi perforacijskimi vrednostmi po stekleničnem postopku, le da je bila v steklenicah koncentrirana žveplova kislina. Z ležanjem nad žveplovo kislino plošče izgubijo vlago in istočasno oddajo formaldehid. Na ta način se da zajeti en del v plošči vsebujočega formaldehida. Ker so zajete količine formaldehida zelo nizke, kažejo podatki na zaključek, da formaldehid, določen z metodo perforacije, nastaja pri hidrolizi smole in ni prvotno vsebujoč v ploščah.

S pomočjo steklenične metode lahko ugotovimo razlike pri ivernih ploščah, ki s pomočjo perforacijske metode ne morejo biti zajete (Roffael, 1982). Kot primer: proučevali so dve 38 mm debeli iverni plošči (isti proizvajalec, isti iverni material, ista zasnova), približno enakih perforacijskih vrednosti in različne (surove) gostote. S pomočjo tesnilnih profilov je bila ločena krovna plast. Vrednosti po perforacijski metodi in po steklenični metodi so bile določene ločeno za krovno in srednjo plast. Od tod se lahko potegnejo naslednji zaključki: perforacijske vrednosti zunanjšega sloja površine so kljub večjemu nanosu lepila nižje kot taiste vrednosti v srednjem sloju. To velja tako za težke kot za lažje iverne plošče. Kot je bilo nadalje pričakovati, so tudi ugotovljene perforacijske vrednosti nižje od tistih, ki so določene jodometrično. S pomočjo steklenične metode določene vrednosti oddanega formaldehida so višje kot taiste, določene po perforacijski metodi. Vrednosti po steklenični metodi še bolj odstopajo in so višje pri lažjih ivernih ploščah kot pri težjih. Te razlike se večajo v odvisnosti od časa preizkušanja stekleničnega testa. Oddaja formaldehida v srednjem sloju plošče je bila višja od tiste iz vrhnje plasti. Razlike med oddanim formaldehidom med srednjo in zunanjo plastjo so bile očitnejše pri steklenični metodi kot pri perforacijski metodi. Tudi pri obeh zunanjih slojih plošče, med katerima ni bilo razlik

med perforacijskimi vrednostmi, so nastopile očitne razlike glede oddanega formaldehida, določenega po steklenični metodi. To še podkrepi tezo, da lahko imajo iverne plošče z enakimi perforacijskimi vrednostmi različno emisijo formaldehida.

Pri nadaljnjih proučevanjih je bil vzet pod drobnogled vpliv dodatkov rezorcina k sečninsko formaldehidni smoli na izhajanje formaldehida iz ivernih plošč. Zato so proučevali plošče z dodatki rezorcina in brez le-teh en dan po datumu proizvodnje in po 14 dnevnom skladiščenju. Količino oddanega formaldehida so določali s pomočjo perforator metode kot tudi steklenične metode. Pokazalo se je, da en dan po datumu proizvodnje perforator vrednosti dodatek rezorcina ne vpliva. Šele po 2-tedenskem skladiščenju plošč perforator vrednosti jasno kažejo na vpliv dodatka rezorcina pri UF-lepilu. Nasprotno pride po enem dnevu, računajoč od dneva proizvodnje, pri določanju vrednosti po stekleničnem postopku do očitnega znižanja vsebnosti formaldehida zaradi delovanja rezorcina. Ta ugotovitev lahko vodi do domneve, da med rezorcinom in UF smolo nastane kemijska vez, ki se pod pogoji perforator metode hidrolizira.

Za več pojasnil so testirali še monometilolsečnino in dimetilolsečnino po perforator kot tudi po steklenični metodi (Roffael, Schriever 1985). Od tod se vidi, da so tako pri steklenični kot tudi pri perforator metodi ugotovili pri monometilolsečnini in dimetilolsečnini izhajanje formaldehida. Razlike ekstrahiranih količin formaldehida so po perforator metodi vendarle veliko večje kot po 24 urnem preverjanju pri stekleničnem testu. To pa dovoljuje zaključek, da je pri pogojih perforator metode moč računati na hidrolizo UF kondenziranih produktov kar niso opazili pri steklenični metodi.

(Pirkmaier in Mihevc, 1986) sta proučevala sproščanje formaldehida iz surovih in površinsko oplemenitenih ivernih plošč ter pohištvenih elementov. Tudi nekateri tehnološki parametri, kot so temperatura stiskalnice in višina nanosa lepila, vplivajo na sproščanje formaldehida. Precejšne so razlike sproščanja pri različnih površinskih obdelavah. Največje emisije so pri surovi iverni plošči, nato pri furnirani ter furnirani in lakirani iverni plošči. Pri pohištvenih elementih so največje emisije prostega formaldehida prisotne pri neoplemenitenih elementih, sledijo tiste, ki imajo samo en rob zaprt, nato sledijo tiste, ki imajo zaprta dva roba, najboljše pa so tiste, ki so iz vseh robov zaprte oz. prikrte in nimajo izvrtin za police.

(Sudin in Roffael, 1992) sta proučevala korelacijo med perforator metodo in steklenično metodo na dveh MDF ploščah. Pokaže se zelo visok korelacijski koeficient $R^2 = 0,92$.

Odvisnost emisije prostega formaldehida, ugotovljene po modificirani (namesto vode – raztopina natrijevega klorida) steklenični metodi, od debeline iverne plošče in načina zapiranja površin (Hovnik, 1992) - ugotovila je, da z naraščanjem debeline iverne plošče padajo emisije prostega formaldehida in da so le-te največje pri surovi iverni plošči, nato pri površinsko oplemeniteni in najmanjše pri robno zaprti iverni plošči. Emisije prostega formaldehida so približno dvakrat večje iz površine robov kot iz površine ploskve.

(Gornik Bučar in Medved, 2000) sta ugotavljala vsebnost prostega formaldehida v ivernih ploščah po perforator metodi s ciljem določitve korelacije med jodometrično titracijo in acetilacetonsko metodo. Pokaže se dobra korelacija ($R^2 = 0,8265$) med jodometrično titracijo in acetilacetonsko metodo. Ugotovitve kažejo, da na količino sproščenega formaldehida vpliva tudi struktura lesnega materiala, pri kateri so se omejili na razmerje med srednjim in zunanjsima slojema.

3 MATERIALI IN METODE DELA

Analize merjenj prostega formaldehida so bile zasnovane na podlagi določitve korelacije rezultata dobljenih po steklenični metodi in perforator metodi. V tovarni ivernih plošč Otiški Vrh vsakodnevno merijo vsebnosti prostega formaldehida z obstoječo perforator metodo. Ker naprava zahteva veliko vložnega dela in dragih kemikalij, smo se odločili, da kot alternativo preizkusimo steklenično metodo.

Ker ima vsaka metoda svoje prednosti in slabosti, smo najprej vsako metodo dobro spoznali. Glede na to, da med njima ni bilo primerjav ali povezav, smo se odločili, da preverimo korelacijo rezultatov oz. meritev, dobljenih po eni in po drugi metodi. Vzporedno smo opravljali obe metodi hkrati in ju primerjali glede samih rezultatov in metod dela ter porabljenega časa za izmero.

3.1 UPORABLJENI MATERIALI

Za preizkušanje smo uporabili surove iverne plošče tipa P2, ki se jih največ porabi kot ploskovne elemente za pohištvo. Takšne iverne plošče so narejene iz treh slojev, dveh zunanjih in enega srednjega. Sama struktura iverne plošče je iz približno 10% lepila in 90% lesa. Povprečna prostorninska masa takšne iverne plošče je 700 kg/m^3 , s tem da imata zunanja sloja višjo prostorninsko maso od srednjega. Definicija ivernih lesnih tvoriv je, da so izdelana iz lignoceluloznih materialov, v večini primerov je to les v obliki majhnih koščkov ali delcev iz vlaken – iveri v kombinaciji s sintetičnimi ali drugimi polimernimi vezivi. To povezavo med majhnimi koščki lesa oz. delcev iz vlaken pa omogočata visoka temperatura in visok tlak. Celotna vez med delci je tako vzpostavljena s pomočjo dodanega veziva. Kot vezivno sredstvo se uporabljajo predvsem urea-formaldehidna in fenol-formaldehidna lepila, uporabijo pa se lahko tudi rezorcinska, izocianatna in razna modificirana lepila.

3.2 METODE UGOTAVLJANJA PROSTEGA FORMALDEHIDA

V današnjem času, ko smo že dosegli zahteve po nižjih vsebnostih prostega formaldehida, je vse večja zahteva po rednem spremljanju teh vsebnosti. V našem primeru bi za alternativno ocenjevanje prostega formaldehida pri spremljanju proizvodnje ivernih plošč morala biti metoda dovolj natančna, hitra in enostavna. Le tako bi lahko lažje spremljali vsebnosti prostega formaldehida med proizvodnjo. Ker v tovarni že redno spremljajo vrednosti po perforator metodi, smo se odločili, da preverimo še steklenično WKI metodo vzporedno s perforator metodo in poiščemo morebitno korelacijo med rezultati.

Nekatere poznane metode, ki se uporabljajo za merjenje vsebnosti prostega formaldehida in so prav tako primerne za iverne plošče, so:

- metoda plinske analize,
- metoda komore,
- perforator metoda,
- metoda difuzije, WKI metoda in modificirana WKI metoda.

3.2.1 Metoda plinske analize (SIST EN 717-2)

Metoda plinske analize, ki je od leta 1985 standardizirana metoda v Nemčiji, omogoča analizo vzorca velikosti 400 mm × 50 mm × debelina plošče. Tudi pri tej metodi gre za ekstrakcijo formaldehida iz iverne plošče. To pa se lahko izvede na dva načina. Pri prvem načinu vzorce izpostavimo zraku, ki ima stalno temperaturo, vlažnost ter konstantno hitrost, ki odnaša emitiran formaldehid s seboj in ga odda v destilirano vodo v posebnih izpiralkah. Pri drugem načinu uporabe te metode vzorce prav tako izpostavimo zraku, ki ima stalno temperaturo in vlažnost, vendar v tem primeru zrak miruje. Po določenem času se vzpostavi ravnotežna koncentracija formaldehida, ki se tudi po daljšem času ne spremeni. Metoda slovi kot sorazmerno hitra in je primerna za ugotavljanje prostega formaldehida v neoplemenitenih ploščah in tudi MDF ploščah. Če so robovi vzorcev ustrezno zatesnjeni, je primerna tudi za testiranje oplemenitenih plošč in vezanega lesa. Vzorčenje zraka iz komore traja 4 ure v enournih presledkih, detekcija se izvaja s spektrofotometrom.

3.2.2 Metoda komore (SIST EN 717-1)

V zadnjem času je za ugotavljanje vsebnosti prostega formaldehida vse bolj pogosta metoda komore. Metoda komore deluje po principu plinske ekstrakcije formaldehida. Pri določanju vsebnosti prostega formaldehida po tej metodi namestimo v komoro preizkušance znane površine. Preden postavimo te preizkušance v komoro, jim moramo zapreti robove. V komoro mora prihajati čisti zrak, poleg tega pa mora biti v komori zagotovljeno mešanje zraka. Vzorci oddajo formaldehid zraku, ki ga vodimo preko vodnega filtra. Prvo vzorčenje opravimo 3 ure po namestitvi vzorcev v komoro. Vsebnost formaldehida v vodi ugotavljamo s spektrometrom, vrednosti pa izrazimo v mg/m^3 . Vzorčenje poteka tako dolgo, dokler se ne dosežejo stalne vrednosti. V velike komore (min. 12 m^3 - 40 m^3) lahko namesto plošč postavimo tudi cele sklope pohištva (omare, pohištvo itd.), medtem ko so majhne komore (1 m^3 – 12 m^3) primerne tudi za ugotavljanje vsebnosti prostega formaldehida v tekstilu. Poleg velikih in majhnih komor poznamo še mikro komore ($0,225 \text{ m}^3$ - 1 m^3).

3.2.3 Perforator metoda (SIST EN 120)

Perforator metoda je ena izmed najbolj razširjenih metod, razvitih v okviru organizacije FESYP (1974). Uporablja se kot standardizirana evropska norma SIST EN 120 za tekočo kontrolo proizvodnje ivernih plošč, kot tudi MDF plošč in vezenega lesa. Perforator metoda določanja vsebnosti prostega formaldehida je ekstrakcijska metoda, ki temelji na tako imenovani tekočinsko – tekočinski ekstrakciji prostega formaldehida v toluenu (toluolu). Aparatura za izvedbo ekstrakcije mora biti nameščena v digestorij, saj prevelika nihanja zunanje temperature neugodno vplivajo na potek ekstrakcije.

V 1000 mL okroglo bučko damo preizkušance dimenzij $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times$ debelina do mase ca. 110 g plošče. Tem preizkušancem predhodno določimo vlažnost, nato jih prelijemo s 600 mL topila – toluena in aparaturo hitro sestavimo. Bistveni del perforator aparata je okrogel ekstraktor dolžine 40 cm in premera 7 cm. V njem je nameščena steklena cev, ki se zaključuje s sintrano ploščico poroznosti 1. Njena funkcija je, da čimbolj razprši raztopino formaldehida v toluenu in s tem omogoči prehod CH_2O v vodo, ki smo jo pred pričetkom analize že nalili v ekstraktor. Da ne pride do uhajanja formaldehida, ki ga ekstrahiramo s toluenom iz iverne plošče, nad hladilnik, ki je povezan z ekstraktorjem, namestimo predložko. Vanjo nalijemo 100 mL odmerjene destilirane vode. Ko aparaturo sestavimo, pričnemo s segrevanjem oz. vklopimo grelec, ki obdaja okroglo bučko. Ponavljajoča ekstrakcija traja 2 uri in se prične po ca. 20 minutah, ko se nabere toluen nad destilirano vodo in prvič priteče skozi sifonsko cevko nazaj v bučko z

vzorci. Med perforacijo moramo paziti, da se formaldehid stalno vrača v bučko z vzorci in da nam destilirana voda iz predložke ne uide nazaj v ekstraktor. Po končani perforaciji izklopimo gretje, speremo toluen in formaldehid iz aparata ter ločimo vodo od toluena, ki jo zberemo v 2000 ml bučki, ki jo dopolnimo z destilirano vodo. Pri tem pa moramo paziti, da je temperatura raztopine 20°C. Ker metoda zahteva, da opravimo tako imenovani slepi preizkus, ponovimo ves prej opisani postopek še enkrat, vendar brez vzorcev. Detekcijo formaldehida nato vršimo z jodometrično titracijo ali s spektrofotometrom. Ker lahko nekatere komponente reagirajo z jodom, se raje poslužujemo fotometrične metode, ki je zanesljivejša. Dobljene vrednosti imajo enoto mg/100 g atro plošče.

Vsebnost prostega formaldehida pri vlažnosti H po perforator metodi izračunamo po formuli:

$$P_V = \frac{(A_S - A_B) \cdot f \cdot (100 + H) \cdot V}{m_H} \quad \dots(1)$$

A_S absorpcija ekstrahirane raztopine v mg/mL
 A_B absorpcija slepega preizkusa (brez vzorcev) v mg/mL
 f naklon standardne krivulje v mg/mL
 H vlažnost preizkušanca v %
 m_H masa preizkušanca v g
 V volumen tekočine (2000 mL)
 P_V perforator vrednost v mg/100 g suhe plošče

Perforator metoda ima tudi določene pomanjkljivosti. Na rezultate analize močno vpliva vlaga vzorca, ki jo moramo natančno določiti. Večina raziskav na tem področju je dokazala, da se z večanjem vlage v vzorcu povečajo tudi same vrednosti prostega formaldehida. Zelo pomemben faktor, ki vpliva na perforator vrednost, je torej vlaga. O tem obstaja več raziskav, glede samih primerjav med rezultati pa je potrebno vrednosti, ki jih dobimo, preračunati na vrednost, če ima plošča 6,5% vlage. V primeru, da ima plošča vlažnost v mejah $3\% \leq H \leq 10\%$, izračunamo faktor F, s katerim pomnožimo dobljene vrednosti.

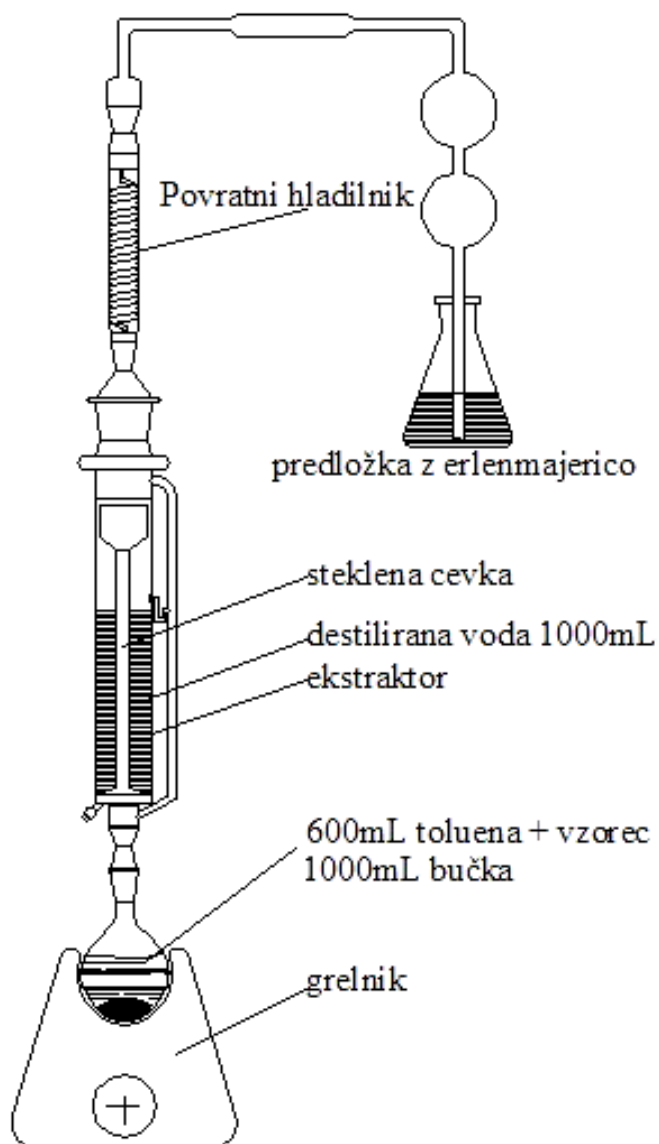
Enačba za izračun preračunskega faktorja:

$$F_{6,5} = (-0,133 \times H) + 1,86 \quad \dots(2)$$

$F_{6,5}$ faktor preračuna na enotno vlažnost (6,5%)
 H vlažnost preizkušanca v %

Enačba za izračun prostega formaldehida (FP) v mg/100 g suhe plošče

$$F_P = P_v \times F_{6,5} \quad \dots(3)$$



Slika 1: Skica sestavljene aparature za ekstrakcijo formaldehida po perforator metodi

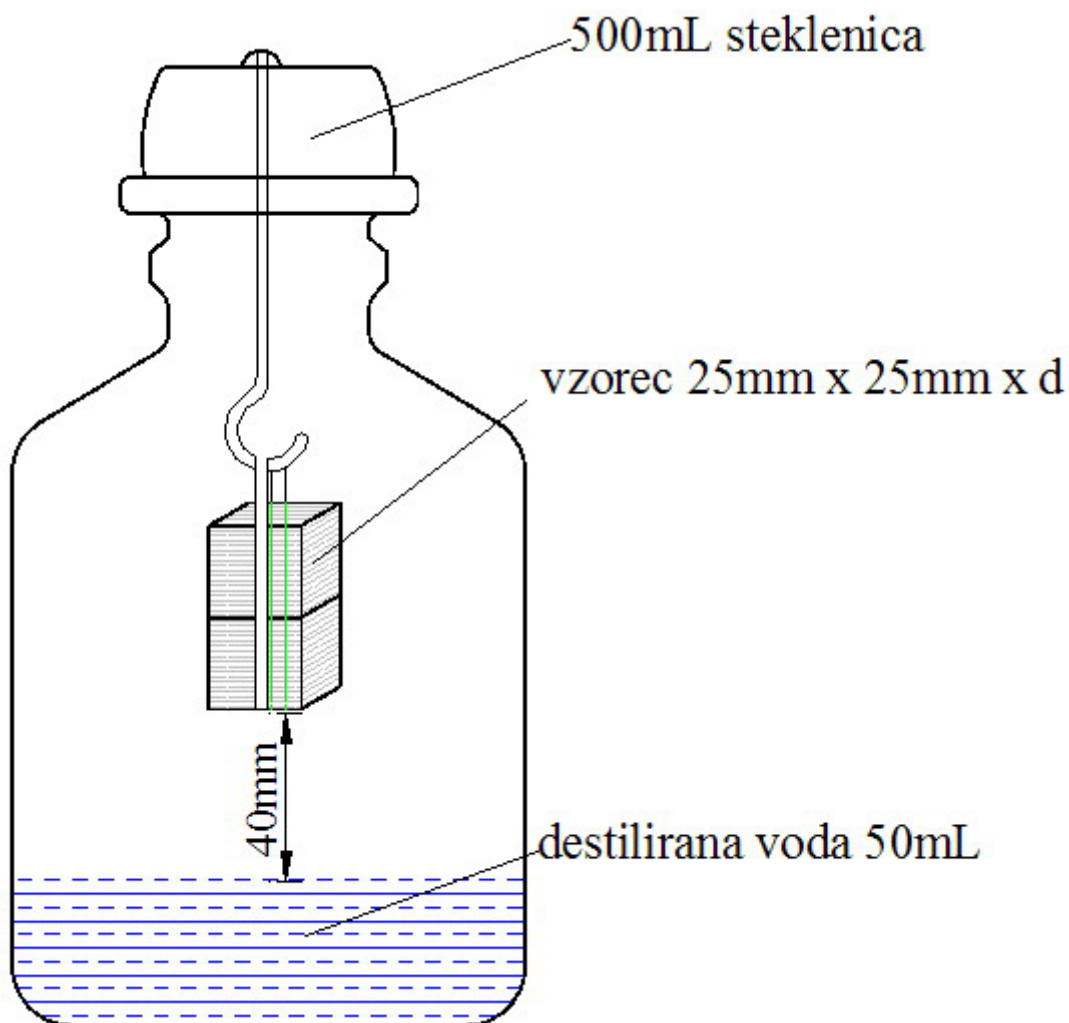
3.2.4 WKI Steklenična metoda (SIST EN 717-3)

Princip steklenične metode za merjenje prostega formaldehida je prvič objavil Wilhelm-Klauditz-Institut (Roffael 1975). Steklenična metoda je bila razvita za ocenitev izločanja prostega formaldehida iz ivernih plošč in ostalih lesnih plošč. Kasneje se je razvilo še več modificiranih podobnih metod raznih avtorjev iz različnih dežel. Evropski odbor za standardizacijo (CEN) je sprejel posebno verzijo te metode kot osnovo za evropske standarde. Po osredotočenju in temeljitem premisleku so objavili temperaturo 40 °C in čas trajanja testiranja, ki je bil 3 ure. Ta metoda se uporablja za ocenitev izločanja prostega formaldehida tudi iz ostalih materialov, kot na primer tapet, tkanine itd. Glede pomanjkljivosti ji očitajo predvsem odvisnost rezultatov od vlažnosti plošč in odvisnost od vrste lesa.

Za steklenično metodo je značilno, da ekstrakcija formaldehida ne poteka s pomočjo toluola kot pri perforator metodi, temveč gre tu ekstrakcija direktno skozi plinsko fazo. Torej gre za difuzijsko metodo.

Za preizkus po steklenični metodi potrebujemo 500 mL steklenico s pokrovom. V to steklenico nalijemo 50 mL destilirane vode in na gumico, ki je približno 40 mm nad destilirano vodo, obesimo vzorce 25 mm × 25 mm × debelina plošče. Steklenico nepredušno zapremo in postavimo v sušilnik pri konstantni temperaturi 40 ± 1 °C za 180 ± 1 minut dolgo obdobje. Po končanem testu odstranimo vzorce in steklenice ponovno nepredušno zapremo ter jih pustimo pri sobni temperaturi, da se raztopina ohladi na 20 °C. Nato določimo vsebnost formaldehida v vodi s spektrofotometrično metodo.

Pomanjkljivost te metode je v tem, da je razmerje površine robov in ploskve neugodno in je daleč od pogojev, kakršni so v praksi.



Slika 2: Skica steklenice za določanje prostega formaldehida po steklenični metodi

Vsebnost prostega formaldehida pri vlažnosti H po steklenični metodi izračunamo po enačbi:

$$S_V = \frac{(A_S - A_B) \cdot f \cdot 50 \cdot 10 \cdot (100 + H)}{m_H} \quad \dots(4)$$

A_S absorpcija ekstrahirane raztopine v mg/mL

A_B absorpcija slepega preizkusa (brez vzorcev) v mg/mL

f naklon standardne krivulje v mg/mL

H vlažnost preizkušanca v %

m_H masa preizkušanca v g

S_V steklenična vrednost v mg/kg suhe plošče

Enačba za izračun preračunskega faktorja za steklenično metodo

$$F_{6,5} = (-0,133 \times H) + 1,86 \quad \dots(5)$$

$F_{6,5}$ faktor preračuna na enotno vlažnost (6,5%)

H vlažnost preizkušanca v %

Enačba za izračun prostega formaldehida (FS) v mg/kg suhe plošče

$$F_S = S_v \times F_{6,5} \quad \dots(6)$$

3.3 ANALIZNE METODE DETEKCIJE FORMALDEDIDA

Obstaja večje število priporočenih metod za samo detekcijo formaldehida. Nam najbolj poznane metode pa so titracijske in uporabnejše fotometrične acetilacetonske metode.

Med fotometrične metode spadajo:

- acetilacetonska metoda,
- MBTH metoda,
- metoda s kromotopno kislino,
- metoda s fenilhidrazinijevim koloridom.

Titracijske metode:

- jodometrična metoda,
- metoda s hidoksiaminhidrokloridom.

V našem primeru smo uporabljali fotometrično metodo (slika št. 3) in reagente, ki so bili že pripravljene za samo določanje formaldehida v vodi. Princip te metode je, da vodna raztopina formaldehida reagira z amonijevi ioni v prisotnosti acetilacetona, pri čemer nastane diacetildihidrolutidin, ki ima absorpcijski maksimum pri 440 nm. Sama metoda je v primerjavi z jodometrično bolj enostavna, hitrejša in bolj natančna.



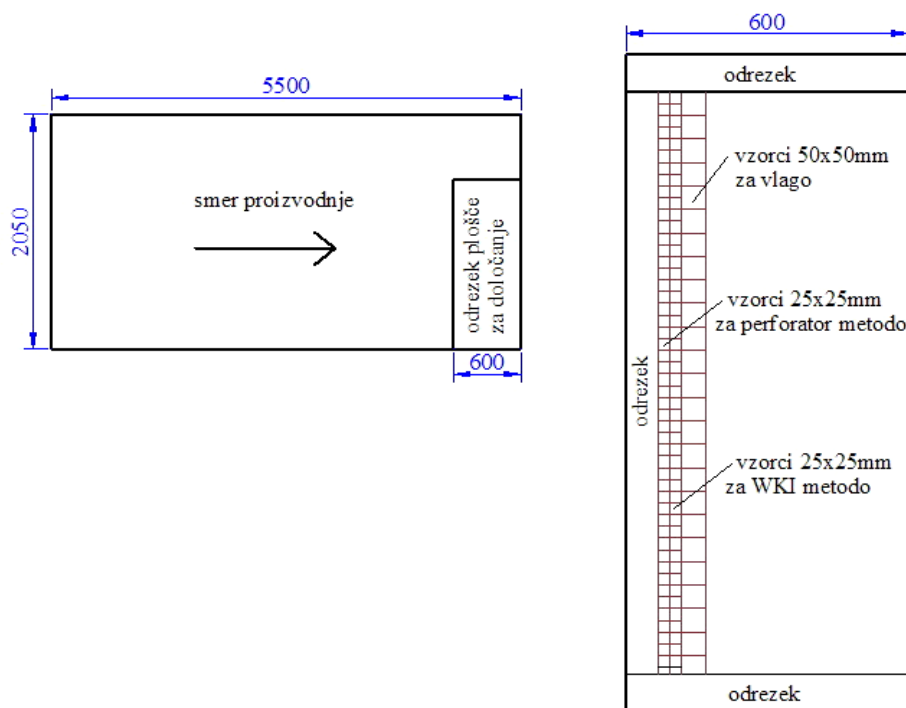
Slika 3: Kiveta za merjenje in spektrofotometer

3.4 PRIPRAVA PREIZKUŠANCEV IN VZORČENJE

Vse preizkušance smo pripravili v tovarni ivernih plošč Otiški Vrh, kjer smo opravili tudi cel eksperimentalni del merjenja prostega formaldehida.

V proizvodnji smo izbrali tip debeline, ki se najpogosteje izdeluje. Izbrali smo troslojno iverno ploščo tipa P2, ki pa ni bila ne površinsko prekrita z oplemenitenimi papirji ne brušena. Takšno iverno ploščo imenujemo tudi surova iverna plošča. Za izdelavo teh plošč je bilo uporabljeno urea-formaldehidno lepilo. V sami analizi smo obravnavali kar tri tipe lepil in sicer; lepilo tipa A, B in C. Faktorji oblepljenja iverja pa so bili različni.

Plošče so bile odvzete v vseh treh izmenah, tako da je vsaka izmena predstavljala eno tretjino vseh analiziranih. Vzorec testne plošče smo vzeli takoj po izdelavi iz zvezdastega obračalnika za hlajenje. Iverno ploščo smo izbrali naključno in iz standardne velikosti 5500 mm × 2050 mm odrezali pas širine cca. 600 mm. Iz tega dela smo izrezali epruvete 25 mm × 25 mm × debelina tako, da smo zajeli celotno širino plošče. Vzorcev je moralo biti dovolj za perforator metodo in WKI-steklenično metodo. Hkrati pa smo morali izrezati še epruvete, po katerih smo določili vlažnost plošče. Te smo vzeli iz neposredne bližine, saj smo predpostavili, da je tam vlažnost podobna. Vzorci so bili nato pripravljene za testiranje. V kolikor testiranje ni bilo možno, smo vzorce dali v polivinilasto vrečko in jo pustili pri sobni temperaturi. Standard za določanje prostega formaldehida določa, da je potrebno vzorce, ki smo jih dali v polivinilasto vrečko, porabiti oz. testirati v 72 urah po razrezu.



Slika 4: Shema izžagovanja testnih vzorcev

3.4.1 Določanje vlage vzorcev

Določevanje vlage predpisuje standard SIST EN 322. Vlažnost ugotavljamo z gravimetrično metodo, to je razmerjem med maso vode v iverni plošči in med absolutno suho iverno ploščo. Standard govori o dvojnem določanju oz. da morajo biti uporabljeni vsaj štiri vzorci. Za tehtanje smo uporabili natančno tehtnico (slika št 5), ki ima interval natančnosti na dve decimalki natančno. V našem primeru smo za določanje vlage v iverni plošči vzeli deset vzorcev velikosti 5 cm × 5 cm × debelina iz neposredne bližine vzorcev, katerim smo določali vsebnost prostega formaldehida. V kolikor nismo takoj pričeli z določanjem vlage, smo vzorce dali v polivinilasto vrečko, podobno kot pri formaldehidu. Ko pa smo pričeli z analizo, smo vzorce najprej označili in jih stehali, nato smo pričeli s sušenjem v sušilniku pri temperaturi 103 ± 1°C. Sušili smo jih 24 ur oz. do konstantne teže. Iz sušilnika smo jih dali v eksikator, da so se ohladili in jih nato ponovno stehali ter po formuli za določitev vlažnosti izračunali vsebnost vlage in jo izrazili v procentih.

Enačba za določitev vlage vzorcev:

$$H = \frac{m_u - m_o}{m_o} \times 100 \quad \dots(7)$$

kjer je:

m_umasa vlažnega preizkušanca v g

m_omasa suhega preizkušanca v g

H vsebnost vlage v %



Slika 5: Laboratorijska tehtnica

3.4.2 Izvedba poizkusa za določitev emisije prostega formaldehida

Vzorce smo testirali po perforator metodi in po steklenični metodi, kateri sta natančno opisani v poglavju 3.2.3 in 3.2.4 . Obe metodi smo uporabili istočasno. Za samo detekcijo formaldehida v vodi pa je obema metodama skupna fotometrična detekcija, ki smo jo opravili na fotometru valovne dolžine 440 nm. Pri sami fotometrični detekciji smo uporabljali že vnaprej pripravljene reagente in kivete. Tako smo v kiveto odpipetirali 1mL dobljene vodne raztopine s formaldehidom in 1mL pripravljenega reagenta.

Na spodnji sliki št. 4 so prikazane kivete za merjenje s spektrofotometrom, skrajno levo je primerjalna ničla (kiveta brez vsebnosti prostega formaldehida), ostale z vsebnostjo pa so rahlo rumenkasto obarvane.



Slika 6: Kivete za merjenje s spektrofotometrom

4 PREDSTAVITEV REZULTATOV

4.1 REZULTATI MERITEV

Izmerjene vrednosti emisij prostega formaldehida po perforator metodi so predstavljene v preglednici 1, v preglednici 2 pa so prikazane izmerjene vrednosti emisij prostega formaldehida po steklenični metodi.

Preglednica 1: Vrednosti emisij prostega formaldehida po perforator metodi.

Št. Plošče	VLAGA	P_v	F_p
	(%)	(mg/100g)	(mg/100g)
1.	4,49	7,88	9,95
2.	4,33	7,50	9,63
3.	4,76	8,35	10,25
4.	5,95	9,82	10,49
5.	4,77	7,39	9,05
6.	4,18	5,79	7,54
7.	5,20	7,72	9,02
8.	4,69	7,89	9,76
9.	5,35	6,30	7,24
10.	4,93	6,77	8,15
11.	4,76	11,79	14,47
12.	5,27	8,38	9,71
13.	5,24	5,92	6,88
14.	4,80	8,21	10,03
15.	5,43	10,45	11,89
16.	4,90	9,23	11,16
17.	4,81	7,55	9,21
18.	5,46	7,83	8,88
19.	5,59	8,62	9,62
20.	5,76	8,80	9,63
21.	5,52	9,38	10,56
22.	5,34	7,67	8,82
23.	4,86	7,55	9,16
24.	4,61	6,30	7,86
25.	5,02	7,48	8,92
26.	4,69	6,01	7,42
27.	5,00	8,55	10,22
28.	5,24	7,02	8,16
29.	5,47	7,67	8,68
30.	5,14	8,37	9,85
31.	5,42	8,30	9,45
32.	5,39	8,99	10,27
33.	5,53	8,22	9,25
34.	5,45	6,61	7,51
35.	5,21	7,14	8,33

P_vperforator vrednosti

F_pperforator vrednosti, preračunane na 6,5% vlažnosti plošče

Preglednica 2: Vrednosti emisij prostega formaldehida po steklenični metodi.

Št. Plošče	VLAGA	S_v	F_s
	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)
1.	4,49	17,16	21,68
2.	4,33	16,04	20,60
3.	4,76	16,25	19,94
4.	5,95	17,99	19,22
5.	4,77	15,27	18,71
6.	4,18	11,36	14,81
7.	5,20	14,96	17,48
8.	4,69	16,30	20,15
9.	5,35	13,08	15,02
10.	4,93	13,00	15,65
11.	4,76	25,40	31,17
12.	5,27	15,46	17,92
13.	5,24	10,97	12,76
14.	4,80	17,08	20,86
15.	5,43	22,55	25,65
16.	4,90	18,31	22,13
17.	4,81	15,66	19,11
18.	5,46	12,20	13,83
19.	5,59	14,20	15,86
20.	5,76	16,22	17,74
21.	5,52	16,23	18,27
22.	5,34	13,19	15,17
23.	4,86	13,11	15,91
24.	4,61	13,46	16,78
25.	5,02	15,14	18,05
26.	4,69	9,58	11,85
27.	5,00	16,05	19,17
28.	5,24	13,88	16,15
29.	5,47	11,67	13,22
30.	5,14	14,92	17,56
31.	5,42	14,63	16,67
32.	5,39	15,83	18,10
33.	5,53	14,54	16,35
34.	5,45	11,75	13,33
35.	5,21	12,37	14,44

S_vsteklenične vrednosti

F_ssteklenične vrednosti, preračunane na 6,5% vlažnosti plošče

4.2 IZRAČUNI

V spodnji tabeli so prikazani naslednji podatki: 1. in 2. odčitek je rezultat, ki ga dobimo s spektrofotometrom, sledi izračun po formuli, opisani v poglavju 3.2.3, nato povprečje teh izračunov in preračun na 6,5% važnost plošče.

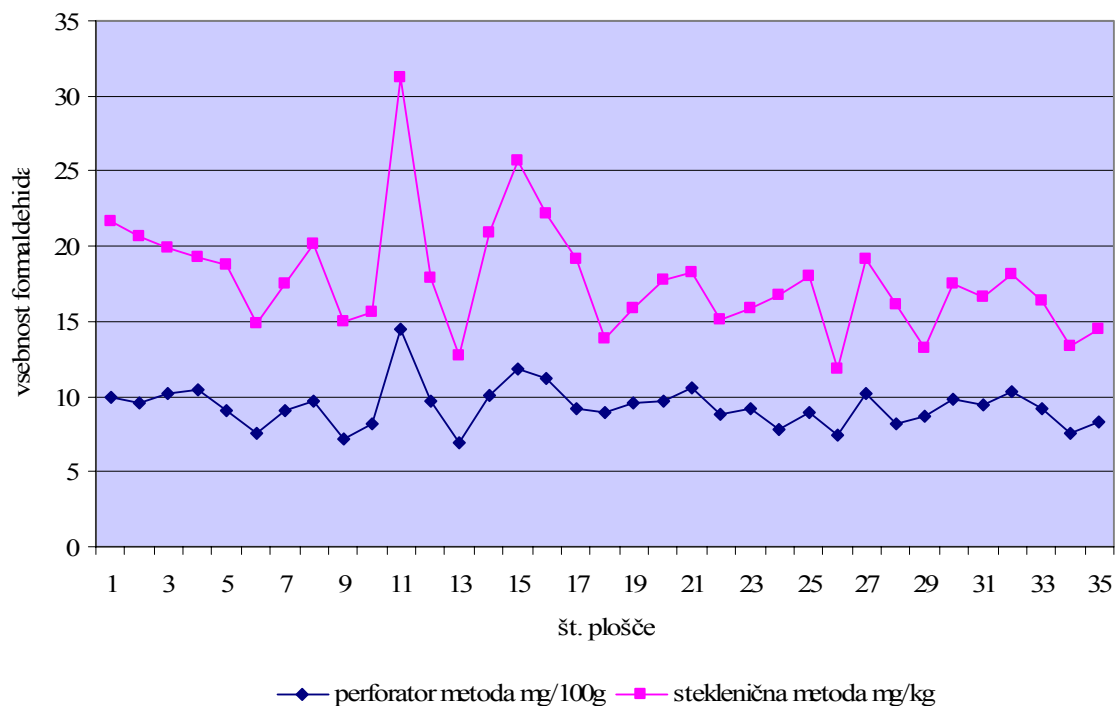
Preglednica 3: Pregled rezultatov meritev za perforator metodo

PERFORATOR METODA								
Št. Plošče	VLAGA	masa vzorca	1. odčitek	1. izračun	2. odčitek	2. izračun	povprečje	izračun na 6,5% vlago
	(%)	(g)	(mg/l)	(mg/100g)	(mg/l)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)
1.	4,49	101,30	3,83	7,90	3,81	7,86	7,88	9,95
2.	4,33	103,50	3,71	7,48	3,73	7,52	7,50	9,63
3.	4,76	102,60	4,07	8,32	4,11	8,38	8,35	10,25
4.	5,95	106,40	4,94	9,84	4,92	9,80	9,82	10,49
5.	4,77	101,00	3,56	7,39	3,56	7,38	7,39	9,05
6.	4,18	104,80	2,90	5,77	2,92	5,80	5,79	7,54
7.	5,20	106,00	3,86	7,66	3,92	7,78	7,72	9,02
8.	4,69	103,20	3,87	7,86	3,91	7,92	7,89	9,76
9.	5,35	106,30	3,19	6,33	3,17	6,28	6,30	7,24
10.	4,93	104,80	3,39	6,78	3,37	6,76	6,77	8,15
11.	4,76	100,90	5,67	11,77	5,69	11,82	11,79	14,47
12.	5,27	103,00	4,08	8,35	4,12	8,41	8,38	9,71
13.	5,24	104,20	2,92	5,89	2,94	5,95	5,92	6,88
14.	4,80	106,40	4,16	8,19	4,18	8,24	8,21	10,03
15.	5,43	102,90	5,10	10,46	5,10	10,44	10,45	11,89
16.	4,90	102,70	4,53	9,25	4,51	9,22	9,23	11,16
17.	4,81	106,90	3,86	7,57	3,84	7,53	7,55	9,21
18.	5,46	105,80	3,95	7,87	3,91	7,80	7,83	8,88
19.	5,59	103,90	4,24	8,62	4,24	8,62	8,62	9,62
20.	5,76	105,70	4,39	8,78	4,41	8,83	8,80	9,63
21.	5,52	105,70	4,71	9,40	4,69	9,37	9,38	10,56
22.	5,34	107,70	3,93	7,68	3,91	7,66	7,67	8,82
23.	4,86	104,50	3,77	7,56	3,75	7,53	7,55	9,16
24.	4,61	106,20	3,22	6,34	3,18	6,27	6,30	7,86
25.	5,02	106,70	3,79	7,47	3,81	7,49	7,48	8,92
26.	4,69	101,80	2,91	5,98	2,93	6,03	6,01	7,42
27.	5,00	101,90	4,15	8,56	4,15	8,55	8,55	10,22
28.	5,24	100,20	3,35	7,04	3,33	6,99	7,02	8,16
29.	5,47	105,90	3,84	7,65	3,86	7,69	7,67	8,68
30.	5,14	103,50	4,13	8,39	4,11	8,35	8,37	9,85
31.	5,42	103,40	4,08	8,31	4,06	8,29	8,30	9,45
32.	5,39	105,30	4,50	9,00	4,48	8,98	8,99	10,27
33.	5,53	104,70	4,07	8,21	4,09	8,24	8,22	9,25
34.	5,45	104,90	3,30	6,63	3,28	6,60	6,61	7,51
35.	5,21	104,30	3,55	7,16	3,53	7,12	7,14	8,33

V spodnji tabeli so prikazani naslednji podatki: 1. in 2. odčitek je rezultat, ki ga dobimo s spektrofotometrom, sledi izračun po formuli, opisani v poglavju 3.2.4, nato povprečje teh izračunov in preračun na vlago 6,5% na ploščo.

Preglednica 4: Pregled rezultatov meritev za steklenično metodo

STEKLENIČNA METODA										
Št.	Plošče	VLAGA	1. masa vzorca	1. odčitek	1. izračun	2. masa vzorca	2. odčitek	2. izračun	povprečje	izračun na 6,5% vlago
1.		4,49	23,49	7,72	17,17	22,98	7,55	17,16	17,16	21,68
2.		4,33	20,04	6,12	15,93	21,34	6,61	16,15	16,04	20,60
3.		4,76	25,41	7,89	16,26	23,45	7,27	16,24	16,25	19,94
4.		5,95	24,74	8,32	17,82	24,00	8,23	18,16	17,99	19,22
5.		4,77	23,12	6,72	15,23	22,87	6,68	15,31	15,27	18,71
6.		4,18	24,32	5,34	11,44	23,45	5,08	11,28	11,36	14,81
7.		5,20	22,00	6,20	14,82	23,02	6,61	15,10	14,96	17,48
8.		4,69	23,56	7,35	16,33	23,78	7,39	16,27	16,30	20,15
9.		5,35	22,64	5,65	13,15	21,45	5,30	13,01	13,08	15,02
10.		4,93	23,93	5,92	12,98	24,12	5,98	13,01	13,00	15,65
11.		4,76	17,30	8,40	25,43	18,56	8,99	25,37	25,40	31,17
12.		5,27	25,14	7,39	15,47	24,76	7,27	15,45	15,46	17,92
13.		5,24	24,03	5,06	11,08	24,25	5,01	10,86	10,97	12,76
14.		4,80	25,97	8,51	17,17	25,99	8,42	16,99	17,08	20,86
15.		5,43	20,00	8,55	22,54	20,12	8,61	22,56	22,55	25,65
16.		4,90	24,36	8,54	18,39	23,79	8,27	18,24	18,31	22,13
17.		4,81	24,20	7,25	15,70	24,10	7,18	15,61	15,66	19,11
18.		5,46	23,40	5,41	12,19	22,88	5,29	12,20	12,20	13,83
19.		5,59	24,20	6,49	14,16	23,79	6,42	14,25	14,20	15,86
20.		5,76	21,52	6,59	16,19	22,23	6,83	16,24	16,22	17,74
21.		5,52	23,41	7,17	16,16	22,74	7,02	16,29	16,23	18,27
22.		5,34	24,91	6,29	13,30	24,46	6,08	13,09	13,19	15,17
23.		4,86	22,24	5,60	13,20	23,47	5,83	13,01	13,11	15,91
24.		4,61	22,70	5,83	13,43	22,56	5,81	13,48	13,46	16,78
25.		5,02	23,45	6,74	15,09	23,33	6,75	15,18	15,14	18,05
26.		4,69	26,30	4,87	9,69	26,01	4,71	9,47	9,58	11,85
27.		5,00	21,65	6,62	16,05	22,45	6,86	16,04	16,05	19,17
28.		5,24	21,82	5,76	13,89	21,66	5,71	13,88	13,88	16,15
29.		5,47	23,81	5,26	11,65	22,93	5,08	11,69	11,67	13,22
30.		5,14	21,76	6,16	14,88	21,56	6,14	14,96	14,92	17,56
31.		5,42	25,00	6,94	14,63	24,96	6,93	14,63	14,63	16,67
32.		5,39	21,56	6,52	15,94	21,48	6,41	15,73	15,83	18,10
33.		5,53	23,54	6,48	14,52	23,44	6,46	14,55	14,54	16,35
34.		5,45	21,76	4,88	11,82	22,17	4,91	11,67	11,75	13,33
35.		5,21	22,19	5,23	12,40	21,69	5,09	12,35	12,37	14,44



Slika 7: Vrednosti emisij prostega formaldehida, merjenih po steklenični in perforator metodi

Iz gornje slike 7 se lepo vidi povezanost med izmerjenimi ter preračunanimi vrednostmi po perforator in steklenični metodi.

4.3 STATISTIČNA POVEZANOST MED IZMERJENIMI VREDNOSTMI PO PERFORATOR IN STEKLENIČNI METODI

4.3.1 Pearsonov koeficient korelacije

Pearsonov koeficient korelacije uporabljamo za ugotavljanje linearne povezanosti med dvema številkama spremenljivkama, ki sta normalno porazdeljeni. Računanje Pearsonovega koeficienta korelacije: najprej izračunamo aritmetično sredino in standardni odklon za obe spremenljivki (x in y). Nato izračunamo kovarianco, izračunamo odklone posameznih vrednosti spremenljivke x od aritmetične sredine in odklone posameznih vrednosti spremenljivke y od aritmetične sredine. Zmnožimo odklone za x in y , zmnožke seštejemo ter delimo s številom enot v populaciji. Dobljen rezultat je vrednost kovariance. Vrednost kovariance delimo z zmnožkom standardnih odklonov spremenljivk x in y .

Preglednica 5: Izračun korelacijskega in determinacijskega koeficienta po vsoti najmanjših kvadratov

Meritev	WKI X	Perforator Y	$X - \bar{X}$	$Y - \bar{Y}$	$(X - \bar{X})^2$	$(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})$	$(Y - \bar{Y})$
	for.6,5%	for. 6,5%					
1	21,67	9,95	3,92	0,61	15,36	2,38	0,367929
2	20,60	9,63	2,85	0,29	8,11	0,82	0,082123
3	19,94	10,25	2,19	0,91	4,79	1,98	0,821872
4	19,22	10,49	1,47	1,15	2,16	1,68	1,314626
5	18,71	9,05	0,96	-0,29	0,92	-0,28	0,0861
6	14,81	7,54	-2,94	-1,80	8,65	5,30	3,252355
7	17,48	9,02	-0,27	-0,32	0,07	0,09	0,104606
8	20,15	9,76	2,40	0,42	5,75	1,00	0,173532
9	15,02	7,24	-2,73	-2,10	7,46	5,75	4,424412
10	15,65	8,15	-2,10	-1,19	4,42	2,51	1,424272
11	31,17	14,47	13,42	5,13	180,06	68,79	26,28173
12	17,92	9,71	0,17	0,37	0,03	0,06	0,134375
13	12,76	6,88	-4,99	-2,46	24,91	12,30	6,06848
14	20,86	10,03	3,11	0,69	9,66	2,13	0,47138
15	25,65	11,89	7,90	2,55	62,39	20,11	6,485026
16	22,13	11,16	4,38	1,82	19,17	7,95	3,299932
17	19,11	9,21	1,36	-0,13	1,85	-0,18	0,017803
18	13,83	8,88	-3,92	-0,46	15,38	1,82	0,214766
19	15,86	9,62	-1,89	0,28	3,58	-0,52	0,076492
20	17,74	9,63	-0,01	0,29	0,00	0,00	0,082123
21	18,27	10,56	0,52	1,22	0,27	0,63	1,480046
22	15,17	8,82	-2,58	-0,52	6,66	1,35	0,273977
23	15,91	9,16	-1,84	-0,18	3,39	0,34	0,033646
24	16,78	7,86	-0,97	-1,48	0,94	1,44	2,20056
25	18,05	8,92	0,30	-0,42	0,09	-0,13	0,179292
26	11,85	7,42	-5,90	-1,92	34,83	11,35	3,699577
27	19,17	10,22	1,42	0,88	2,01	1,24	0,768377
28	16,15	8,16	-1,60	-1,18	2,56	1,90	1,400503
29	13,22	8,68	-4,53	-0,66	20,53	3,01	0,440137
30	17,56	9,85	-0,19	0,51	0,04	-0,10	0,256615
31	16,67	9,45	-1,08	0,11	1,17	-0,12	0,011357
32	18,10	10,27	0,35	0,93	0,12	0,32	0,858535
33	16,35	9,25	-1,40	-0,09	1,96	0,13	0,008729
34	13,33	7,51	-4,42	-1,83	19,55	8,11	3,36146
35	14,44	8,33	-3,31	-1,01	10,97	3,36	1,027037
VSOTE	$\Sigma 621,3$	$\Sigma 327,02$	$\Sigma 0,00$	$\Sigma 4E-15$	$\Sigma 479,82$	$\Sigma 166,52$	$\Sigma 71,18379$

Povprečje $\bar{Y} = 9,343$	Št. Podatkov N= 35	$\sigma_x = 3,70$
Povprečje $\bar{X} = 17,751$	$\sigma_x^2 = 13,71$	$\sigma_y = 1,43$
Kovarianca $C_{xy} = 4,758$	$\sigma_y^2 = 2,03$	$c_{xy}^2 = 22,64$

Enačba za izračun Pearsonovega koeficienta korelacije:

$$r_{xy} = \frac{C_{xy}}{\sigma_x \times \sigma_y} \quad \dots(8)$$

r_{xy} Pearsonov koeficient korelacije

C_{xy} kovarianca

σ_x standardni odklon prve spremenljivke (x)

σ_y standardni odklon druge spremenljivke (y)

4.3.1.1 Kovarianca in korelacija

Varianca slučajne spremenljivke je mera njene spremenljivosti, kovarianca dveh slučajnih spremenljivk pa mera skupne spremenljivosti oz. stopnje povezanosti med njima. Kovarianca je povprečna vrednost produkta dveh spremenljivk: oddaljenosti spremenljivke X od njenega povprečja in oddaljenosti spremenljivke Y od njenega povprečja. Če sta slučajni spremenljivki pozitivno korelirani (tj. če je spremenljivka X večja od svojega povprečja, je tudi spremenljivka Y večja od svojega povprečja), je kovarianca pozitivna. Jasno je kovarianca negativna, če sta slučajni spremenljivki negativno korelirani (tj. če je spremenljivka X večja od svojega povprečja, je spremenljivka Y manjša od svojega povprečja).

Formula za izračun kovariance:

$$C_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_x) \times (y_i - x_y)}{N} \quad \dots(9)$$

X_i vrednosti prve spremenljivke (x)

Y_i vrednosti druge spremenljivke (y)

X_x aritmetična sredina prve spremenljivke

X_y aritmetična sredina druge spremenljivke

Preglednica 6: Značilnosti koeficienta korelacije:

Vrednost če je r_{xy}	Značilnost povezave
0,00 – 0,20	povezanosti ni
0,20 – 0,40	povezanost je šibka
0,40 – 0,70	povezanost je zmerna
0,70 – 1,00	povezanost je močna

Vrednost Pearsonovga koeficienta korelacije v našem primeru je:

$$r_{xy} = \frac{C_{xy}}{\sigma_x \times \sigma_y} = \frac{4,758}{3,70 \times 1,43} = 0,90103$$

4.3.2 Determinacijski koeficient korelacije

Iz celotne variance odvisne spremenljivke Y lahko izračunamo, kolikšen je tisti del variabilnosti, ki je pojasnjen z neodvisno spremenljivko X. Ta del imenujemo delež pojasnjene variance oz. determinacijski koeficient.

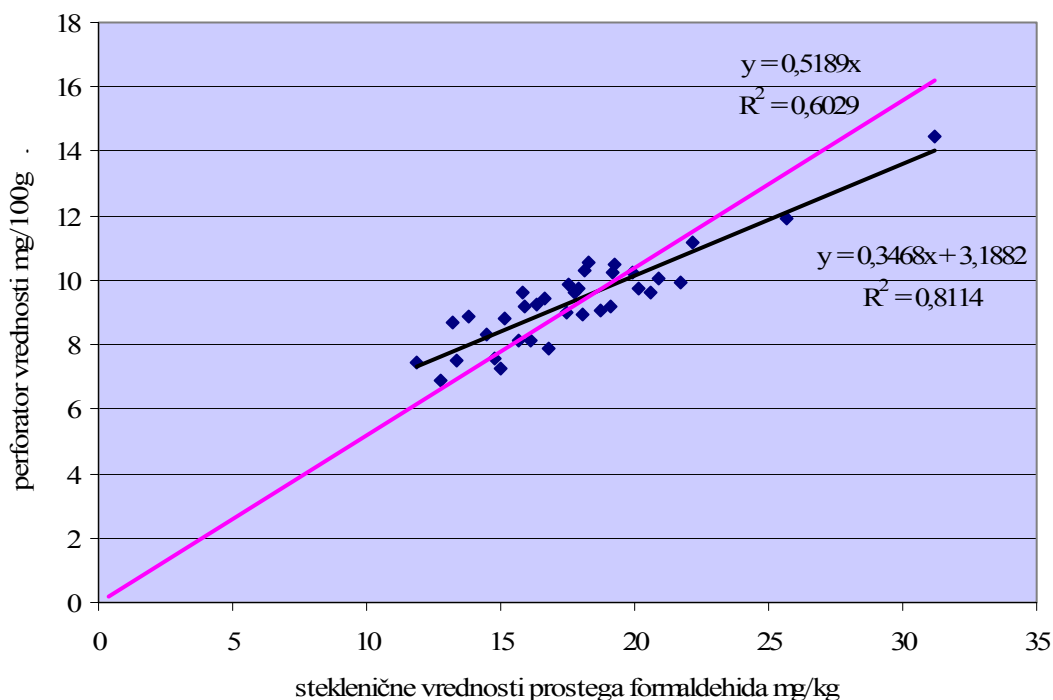
Enačba determinacijskega koeficienta:

$$r_{xy}^2 = \frac{C_{xy}^2}{\sigma_x^2 \times \sigma_y^2} = \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_y^2} \quad \dots(10)$$

Vrednost determinacijskega koeficienta korelacije v našem primeru je:

$$r_{xy}^2 = \frac{C_{xy}^2}{\sigma_x^2 \times \sigma_y^2} = \frac{22,64}{13,71 \times 2,03} = 0,81186$$

Vrednost determinacijskega koeficienta je 81%. To pomeni, da lahko 81% variance analiz po perforator metodi pojasnimo z analizami steklenične metode. In nasprotno, 81% variance analiz po steklenični metodi lahko pojasnimo z analizo po perforator metodi, ostalih 19% variance pa je rezultat drugih vplivov.



Slika 8: Korelacija izmerjenih vrednosti emisije prostega formaldehida, merjene po steklenični in perforator metodi.

Zgornji graf prikazuje korelacijo med emisijo prostega formaldehida, izmerjenega po perforator metodi in steklenični metodi. Vidimo, da so steklenične vrednosti v dobri korelaciji s perforator vrednostmi. Koeficient naklona premice je 0,81, kar nam pove, da je 81% variacij oz vrednosti steklenične metode v območju pojasnjenih perforator vrednosti.

Iz zgornjega grafa smo razbrali, da bi pri vrednosti 0 mg/kg perforator metoda še zmeraj pokazala 3mg/100g atro vsebnosti. Zato smo preverili še, če je možno, da bi s perforator metodo zajeli še vsebnosti formaldehida, ki so v lesu oz. iverju. Iverje smo testirali po obeh metodah. Rezultat vrednosti prostega formaldehida v iverju je pri obeh metodah pokazal 0, zato smo izračunali še korelacijo, v kolikor bi se premica končala v presečišču 0. Koeficient naklona premice je bil v tem primeru 0,60.

Na podlagi teh rezultatov sklepamo, da je korelacija 0,81 dobra, le-ta pa velja za izključno ta tip iverne plošče in ta debelinski razred, ki je bil proučevan.

4.4 KALKULACIJA VLAGANJ V APARATURE

4.4.1 Opredelitev pojma kalkulacija

Računovodskim informacijam o stroških, ki se nanašajo na organizacijo kot celoto, na njene organizacijske enote ali pa na posamezne poslovne učinke, pravimo kalkulacije. Kalkuliranje je torej postopek razporejanja stroškov na stroškovne nosilce. Namen razporejanja stroškov pa je priskrbeti informacije za ekonomske odločitve. Da pa lahko izdelamo kalkulacijo, moramo stroške opredeliti, določiti stroškovna mesta in nanje razporediti stroške.

4.4.2 Opredelitev pojma stroški

Stroški so cenovno izraženi potroški poslovnega procesa, ki nastopajo pri ustvarjanju storitev ali proizvodov. So zmnožek potroškov delovnih sredstev, predmetov dela, storitev in delovne sile z njihovimi cenami.

4.4.3 Razdelitev stroškov

Ker se vsi stroški ne vedejo enako, smo jih razdelili v stalne stroške, to so stroški, ki se z obsegom proizvodnje (v našem primeru z obsegom analiz) ne spreminjajo in v spremenljive ali variabilne stroške, ki se z obsegom spreminjajo. V našem primeru so stalni stroški naprave in sredstva, ki jih lahko večkrat uporabljamo. Spremenljive stroške pa predstavljajo: električna energija, kivete, toluen, voda za hlajenje, destilirana voda in delo.

V preglednici 7 so zbrane aparature in pripomočki, ki jih potrebujemo za izvedbo oz. merjenje po perforator metodi ter njihove vrednosti, v preglednici 8 pa aparature in pripomočki, ki jih potrebujemo za izvedbo steklenične metode določanja prostega formaldehida.

Preglednica 7: Potrebna laboratorijska oprema za izvedbo perforator metode

PERFORATOR METODA		
OPREMA	CENA v SIT	CENA v EUR
Laboratorijska tehtnica	69.117,00 SIT	287,99 €
Fotometer	532.080,00 SIT	2.217,00 €
Merilna ura × 3	3.177,00 SIT	13,24 €
Ventilacijski sušilnik	250.000,00 SIT	1.041,67 €
Merilni valj 600 mL	6.048,00 SIT	25,20 €
Volumnska buča 2000 mL	5.785,00 SIT	24,10 €
Erlenmajerica 300 mL ×3	6.522,00 SIT	27,18 €
Čaša 250 mL ×2	680,00 SIT	2,83 €
Grelec za perforator	8.272,00 SIT	34,47 €
Buča z obrusom 1000 mL	4.327,00 SIT	18,03 €
Perforator	52.430,00 SIT	218,46 €
Hladilnik	9.582,00 SIT	39,93 €
Perforatorska cev z dvema 00	4.750,00 SIT	19,79 €
lij ×2	1.164,00 SIT	4,85 €
Termometer 2×	2.180,00 SIT	9,08 €
Mikropipeta 1 mL	44.375,00 SIT	184,90 €
Stojalo	3.256,00 SIT	13,57 €
držalo za lijake ×2 Ø70mm	4.578,00 SIT	19,08 €
Prižeme univerzalne ×3	11.601,00 SIT	48,34 €
Prižeme za perforator ×2	10.142,00 SIT	42,26 €
lij ločnik	11.879,00 SIT	49,50 €
Eksikator	7.500,00 SIT	31,25 €
SKUPAJ FIKSNI STROŠKI METODE	1.049.445,00 SIT	4.372,69 €

E sušilnik(103±1°C) 24ur 1800W		
E grelec 1700W 5ur		
E (40±1°C) 1500W 0,5ur		
E skupaj	995,00 SIT	4,15 €
Kivete	1.040,00 SIT	4,33 €
Toluen 600 mL (za test potrebujemo 1200mL)	955,00 SIT	3,98 €
voda za hlajenje (približno 120L za test)	42,00 SIT	0,18 €
destilirana voda za test cca. 5l	300,00 SIT	1,25 €
stroški dela 6h	5000,00 SIT	20,83 €
SKUPAJ VARIABILNI STROŠKI METODE	8.332,00 SIT	34,72 €

Predviden čas za izvedbo ene analize vzorca je okrog 6 ur in od tega je 5 ur aktivnega dela oz. opazovanja.

Preglednica 8: Potrebna laboratorijska oprema za izvedbo steklenične metode

STEKLENIČNA METODA		
OPREMA	CENA v SIT	CENA v EUR
Laboratorijska tehtnica	69.117,00 SIT	287,99 €
Fotometer	532.080,00 SIT	2.217,00 €
Merilna ura	1.059,00 SIT	4,41 €
Ventilacijski sušilnik	250.000,00 SIT	1.041,67 €
Merilni valj 50 mL	753,00 SIT	3,14 €
Čaša 250 mL ×2	680,00 SIT	2,83 €
Termometer 1×	1.090,00 SIT	4,54 €
Mikropipeta 1 mL	44.375,00 SIT	184,90 €
Steklenica s pokrovom 500 mL ×4	884,00 SIT	3,68 €
Eksikator	7.500,00 SIT	31,25 €
SKUPAJ FIKSNI STROŠKI METODE	907.538,00 SIT	3.781,41 €

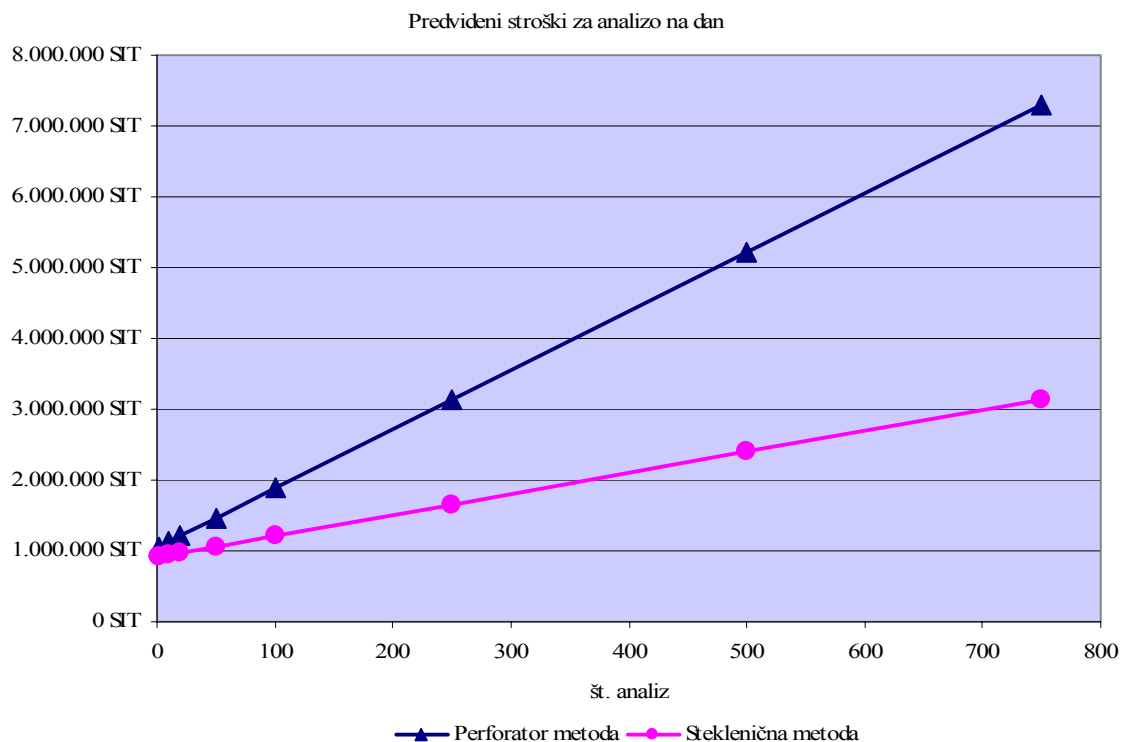
E sušilnik(103±1°C) 24ur 1800W		
E (40±1°C) 1500W 3,25ur		
E skupaj	912,00 SIT	3,80 €
Kiveta	1.040,00 SIT	4,33 €
destilirana voda za test cca. 0,5L	30,00 SIT	0,13 €
Stroški dela	1.000,00 SIT	4,16 €
SKUPAJ VARIABILNI STROŠKI METODE	2.982,00 SIT	12,43 €

Predviden čas za izmero enega vzorca je okrog 4 ure, od tega je potrebno aktivno sodelovati 1 uro. Poleg tega lahko tu delamo tudi do dve ali tri analize hkrati, odvisno od velikosti sušilnika.

Preglednica 9: Zbrani stroški za perforator metodo in steklenično metodo

METODA	Fiksni stroški	Variabilni stroški	Celotni stroški
Perforator	1.049.445,00 SIT	8.332,00 SIT	1.057.777,00 SIT
Steklenična	907.538,00 SIT	2.982,00 SIT	910.520,00 SIT

V tabeli so prikazani stroški za eno samo izvedeno analizo določanja prostega formaldehida. Iz tabele je razvidno (fiksni stroški), da je steklenična metoda cenejša od perforator metode, kar je posledica cenejše in manj zapletene aparature. Prav tako so variabilni stroški za več kot polovico manjši kot pri perforator metodi, pri kateri se uporabi več kemikalij.



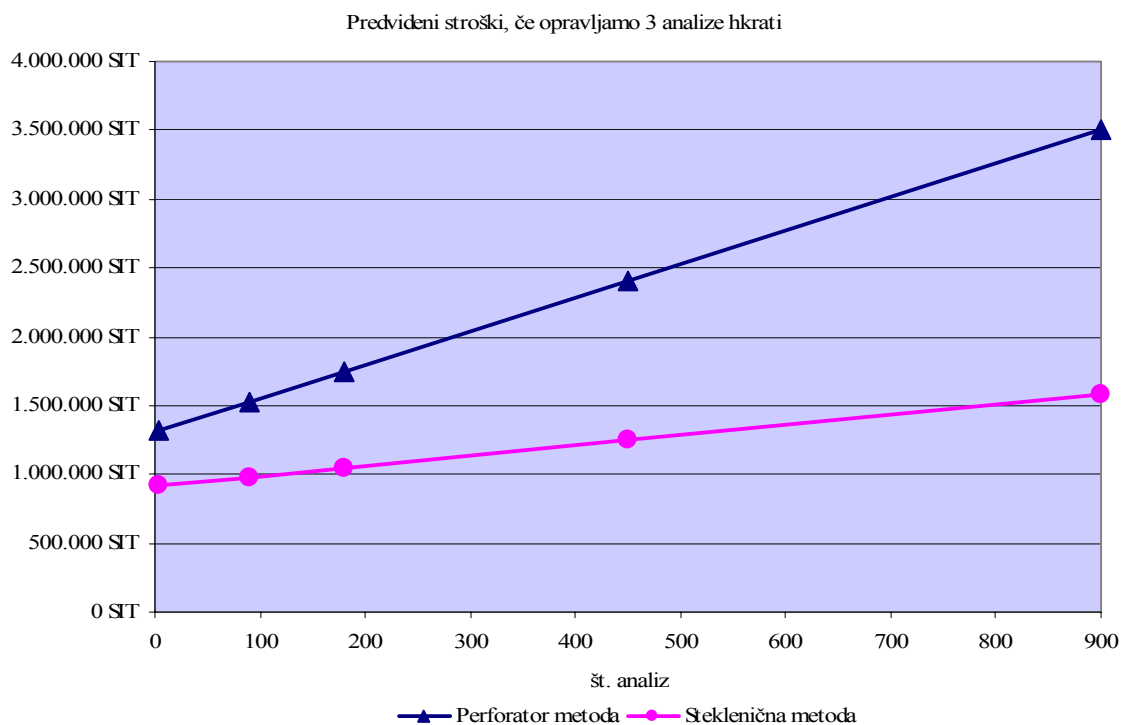
Slika 9: Graf primerjave stroškov med perforator metodo in steklično metodo

Iz grafa je razvidno, da bi lahko prihranili več kot polovico, če bi kot alternativo metodo določanja izbrali steklično metodo.

Če bi se v podjetju pojavila potreba po več analizah hkrati, bi pri perforator metodi morali dodatno nabaviti potrebno steklovino in ostale aparate za izvedbo. S tem bi se povečala tudi poraba dragih in nevarnih kemikalij. Pri steklični metodi bi bilo potrebno nabaviti le dodatne steklenice, ki so značilne za to metodo.

Preglednica 10: Zbrani stroški za obe metodi, v kolikor opravljamo tri analize hkrati

METODA	Fiksni stroški	Variabilni	Celotni stroški
Perforator	1.304.088,50 SIT	22.018,50 SIT	1.326.107,00 SIT
Steklenična	914.964,00 SIT	6.642,00 SIT	921.606,00 SIT



Slika 10: Stroškovni graf med perforator in steklenično metodo (tri analize hkrati)

Prikazani graf, v kolikor opravljamo več analiz hkrati, nam zopet pokaže razliko med stroški, ki so potrebni za perforator metodo in steklenično metodo. Tu je razlika še večja, saj bi npr. pri 500 analizah zmanjšali stroške za polovico.

5 SKLEPI

Z merjenjem prostega formaldehida po perforator metodi in po steklenični metodi smo pri rezultatih meritev ugotovili korelacijo, ki je dobra in znaša $R^2=0,81$.

Steklenična metoda ima poleg tega, da je zelo enostavna za izvedbo glede na metodo perforacije še druge prednosti. S pomočjo steklenične metode je možno oddani formaldehid fotometrično določiti že po preteku 4 ur. Poleg tega je steklenična - WKI metoda glede na perforator metodo cenejša in okolju prijaznejša, saj uporabimo manj dragih okolju škodljivih kemikalij. V kolikor bi se v podjetju odločili perforator metodo zamenjati s steklenično samo za tekočo kontrolo proizvodnje, bi morali podrobneje preveriti še ostale vrednosti in korelacije med njimi po debelinskih razredih, vsekakor pa bi bilo potrebno te tudi občasno preverjati.

6 POVZETEK

Meritve prostega formaldehida v surovih ivernih ploščah tipa P2 so bile opravljene po standardu EN120 - perforator metoda in po EN 717-3 - steklenična metoda. Za postopek perforator analize smo izračunali stroške električne energije, porabe dragih kemikalij in vseh ostalih potrebnih sredstev za izvedbo ene analize prostega formaldehida. Prav tako smo določili stroške tudi pri drugi metodi.

Vse meritve so bile opravljene v laboratoriju Lesne TIP Otiški vrh, kjer smo dobili in izrezali vse vzorce iz surove neoplemenitene iverne plošče.

Rezultati so pokazali, da so izmerjene vrednosti, dobljene po perforator in steklenični analizi, v dobri korelaciji. Če bi perforator analizo prostega formaldehida zamenjali s steklenično metodo, bi lahko znižali stroške samih analiz, hkrati pa opravili tudi več analiz, za katere bi porabili tudi manj časa. Glede na vse dobljene rezultate, tako rezultate stroškov in izvedbe posamezne analize prostega formaldehida, bi se podjetju za samo kontrolo vsebnosti emisij prostega formaldehida bolj izplačalo uporabiti steklenično metodo.

7 LITERATURA

- Gornik Bučar D., Medved S. 2000. Ugotavljanje prostega formaldehida v lesnih tvorivih. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 63: 27- 46
- Pirkmaier S., Mihevc V. 1986. Sproščanje formaldehida iz surovih in površinsko obdelanih ivernih plošč ter pohištvenih elementov – sedanje stanje in usmeritve. Les, 7 - 8: 195 - 200
- Pirkmaier S. 1993. Formaldehyde emission, determination by modified WKI – method, vs. participle board thickness and the kind of coating. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 42: 237 - 245
- Roffael E., Dix B., Khoo Kc., et al. 1992. Medium Density Fiberboard (MDF) From Young Poplar of Different Properties. *Holzforschung*, 46, 2: 163 - 170
- Roffael E. 1988. Formaldehydbestimmung nach der WKI-Flaschen-Methode und hiervon abgeleiteten Verfahren. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 46, 10: 369 - 376
- Roffael E., Mehlhorn L. 1980. Influence of marginal conditions on the determination of extractable formaldehyde by the perforator method. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 38, 3: 85 - 88
- Roffael E., Schriever E. 1985. Formaldehyde release of defined urea formaldehyde prepolymers, as determined by the perforator-metod and the WKI-metod. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 43, 3: 110 - 110
- SIST EN 326-1. Vzorčenje, izrez in pregled lesnih plošč - Vzorčenje, izrez in izražanje rezultatov preskušanja. 1996: 11 str.

SIST EN 322. Lesne plošče - Določanje vlažnosti. 1996: 6 str.

SIST EN 120. Lesne plošče - Določanje vsebnosti prostega formaldehida - Ekstrakcijska metoda, imenovana perforatorska metoda. 1996: 13 str.

SIST EN 717-3. Lesne plošče - Določanje sproščanja formaldehida - 3. del: Sproščanje formaldehida po steklenični metodi. 1997: 10 str.

Sudin B., Roffael E. 1992 Determination of emission from wood panels using the flask method. Holz als Roh-und Werkstoff, 50: 383-386

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Sergeju Medvedu za mentorstvo in pomoč pri izvedbi in zasnovi diplomske naloge, prav tako se zahvaljujem tudi somentorju doc. dr. Leonu Oblaku za pomoč in nasvete pri ekonomskem delu diplomske naloge. Za recenzijo in dodatne nasvete se zahvaljujem prof. dr. Vesni Tišler.

Za pomoč pri laboratorijskem delu in analizah v laboratoriju Tovarne ivernih plošč Otiški Vrh se zahvaljujem laborantkama Ireni Cvetko in Simoni Krenker. Zahvaljujem se tudi tehničnemu sodelavcu na Katedri za žagarstvo in lesna tvoriva Janiju Renku.

Prav tako se zahvaljujem za materialno podporo Tovarni ivernih plošč Otiški vrh, ki je omogočila delo v lastnem laboratoriju in prispevala vzorce.

Iskrena hvala tudi vsem ostalim, ki so mi bili v oporo in mi pomagali v času izdelave diplomske naloge.

PRILOGE

Pomembnejši podatki, ki so bili pridobljeni pri eksperimentalnem delu v laboratoriju.

Priloga A: Izmerjene in izračunane vrednosti vlage posamezne iverne plošče

Plošča št.1	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,45	31,50	31,00	30,70	30,45	33,36	32,00	31,10	30,60	32,45	
	Teža po v (g)	31,00	30,10	29,60	29,30	29,10	31,86	30,55	29,70	29,23	31,00	
	Vlaga v %	4,47%	4,44%	4,52%	4,56%	4,43%	4,50%	4,53%	4,50%	4,48%	4,47%	
Plošča št.2	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,50	34,15	33,20	32,45	30,40	34,30	32,00	32,30	30,90	32,20	
	Teža po v (g)	30,17	32,70	31,73	31,04	29,10	32,80	30,60	30,90	29,57	30,80	
	Vlaga v %	4,22%	4,25%	4,43%	4,35%	4,28%	4,37%	4,38%	4,33%	4,30%	4,35%	
Plošča št.3	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,15	32,25	32,30	32,00	33,23	31,56	32,45	31,00	31,48	33,20	
	Teža po v (g)	29,68	30,70	30,77	30,48	31,66	30,05	30,91	29,52	30,00	31,60	
	Vlaga v %	4,73%	4,81%	4,74%	4,75%	4,72%	4,78%	4,75%	4,77%	4,70%	4,82%	
Plošča št.4	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	33,85	34,15	33,50	33,48	32,30	32,20	32,50	33,42	34,10	33,82	
	Teža po v (g)	31,85	32,12	31,50	31,48	30,38	30,28	30,56	31,44	32,08	31,80	
	Vlaga v %	5,91%	5,94%	5,97%	5,97%	5,94%	5,96%	5,97%	5,92%	5,92%	5,97%	
Plošča št.5	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,15	32,15	31,56	32,45	31,00	30,54	33,16	31,89	30,14	32,38	
	Teža po v (g)	29,66	30,61	30,05	30,91	29,52	29,10	31,58	30,38	28,69	30,84	
	Vlaga v %	4,78%	4,79%	4,78%	4,75%	4,77%	4,72%	4,76%	4,74%	4,81%	4,76%	
Plošča št.6	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,21	34,26	30,12	31,15	32,00	30,95	33,84	32,25	31,50	32,45	
	Teža po v (g)	29,91	32,82	28,85	29,86	30,66	29,65	32,43	30,91	30,20	31,08	
	Vlaga v %	4,17%	4,20%	4,22%	4,14%	4,19%	4,20%	4,17%	4,16%	4,13%	4,22%	
Plošča št.7	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,26	30,72	31,15	30,00	33,68	31,22	30,10	31,50	30,70	32,15	
	Teža po v (g)	30,56	29,13	29,55	28,45	31,92	29,60	28,52	29,86	29,12	30,46	
	Vlaga v %	5,27%	5,18%	5,14%	5,17%	5,23%	5,19%	5,25%	5,21%	5,15%	5,26%	
Plošča št.8	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,02	29,95	30,26	31,00	33,16	31,89	32,25	30,12	31,56	30,50	
	Teža po v (g)	30,52	28,56	28,83	29,56	31,60	30,38	30,73	28,71	30,10	29,05	
	Vlaga v %	4,68%	4,64%	4,73%	4,65%	4,70%	4,74%	4,71%	4,68%	4,63%	4,75%	
Plošča št.9	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	30,02	33,58	33,14	32,00	31,96	34,02	32,95	32,50	33,49	31,50	
	Teža po v (g)	28,40	31,78	31,38	30,29	30,25	32,19	31,20	30,77	31,68	29,82	
	Vlaga v %	5,40%	5,36%	5,31%	5,34%	5,35%	5,38%	5,31%	5,32%	5,40%	5,33%	

Plošča št. 10	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	30,50	31,00	33,20	32,45	30,40	34,30	32,00	30,65	32,15	31,12	
	Teža po v (g)	29,00	29,48	31,55	30,86	28,90	32,60	30,43	29,13	30,56	29,58	
	Vlaga v %	4,92%	4,90%	4,97%	4,90%	4,93%	4,96%	4,91%	4,96%	4,95%	4,95%	
Plošča št. 11	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,20	32,10	31,50	32,40	31,00	30,60	33,16	31,90	30,15	32,40	
	Teža po v (g)	29,70	30,60	30,00	30,88	29,50	29,12	31,58	30,38	28,70	30,89	
	Vlaga v %	4,81%	4,67%	4,76%	4,69%	4,84%	4,84%	4,76%	4,76%	4,81%	4,66%	
Plošča št. 12	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	33,70	34,00	33,30	33,20	31,89	31,90	31,70	33,40	33,90	33,70	
	Teža po v (g)	31,90	32,20	31,55	31,50	30,20	30,20	30,00	31,70	32,10	31,90	
	Vlaga v %	5,34%	5,29%	5,26%	5,12%	5,30%	5,33%	5,36%	5,09%	5,31%	5,34%	
Plošča št. 13	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,10	31,75	31,50	30,80	30,60	33,45	32,20	31,30	30,80	32,60	
	Teža po v (g)	30,42	30,10	29,86	29,17	29,00	31,70	30,50	29,65	29,20	30,90	
	Vlaga v %	5,23%	5,20%	5,21%	5,29%	5,23%	5,23%	5,28%	5,27%	5,19%	5,21%	
Plošča št. 14	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,10	29,95	30,30	31,00	33,20	31,90	32,25	30,15	31,60	30,50	
	Teža po v (g)	30,55	28,50	28,85	29,50	31,60	30,38	30,70	28,70	30,10	29,05	
	Vlaga v %	4,83%	4,84%	4,79%	4,84%	4,82%	4,76%	4,81%	4,81%	4,75%	4,75%	
Plošča št. 15	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,40	31,50	31,40	30,80	30,50	30,80	31,00	31,10	30,60	29,00	
	Teža po v (g)	30,60	29,80	29,70	29,10	28,90	29,10	29,30	29,40	28,90	27,50	
	Vlaga v %	5,56%	5,40%	5,41%	5,52%	5,25%	5,52%	5,48%	5,47%	5,56%	5,17%	
Plošča št. 16	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,20	30,60	31,30	31,50	30,52	32,17	30,70	31,12	29,85	29,70	
	Teža po v (g)	29,71	29,10	29,73	29,90	29,00	30,60	29,20	29,60	28,40	28,30	
	Vlaga v %	4,78%	4,90%	5,02%	5,08%	4,98%	4,88%	4,89%	4,88%	4,86%	4,71%	
Plošča št. 17	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,27	31,12	31,70	29,72	30,60	33,40	31,50	30,10	30,00	34,10	
	Teža po v (g)	29,80	29,60	30,20	28,28	29,10	31,80	30,00	28,66	28,57	32,43	
	Vlaga v %	4,70%	4,88%	4,73%	4,85%	4,90%	4,79%	4,76%	4,78%	4,77%	4,90%	
Plošča št. 18	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	28,65	28,90	28,45	28,77	29,04	29,02	29,80	30,39	28,93	28,56	
	Teža po v (g)	27,10	27,30	26,90	27,20	27,45	27,45	28,20	28,70	27,34	27,00	
	Vlaga v %	5,41%	5,54%	5,45%	5,46%	5,48%	5,41%	5,37%	5,56%	5,50%	5,46%	
Plošča št. 19	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	34,47	34,30	33,98	33,90	33,60	34,64	33,78	34,63	33,79	33,21	
	Teža po v (g)	32,55	32,37	32,10	32,01	31,73	32,69	31,88	32,71	31,91	31,34	
	Vlaga v %	5,57%	5,63%	5,53%	5,58%	5,57%	5,63%	5,62%	5,54%	5,56%	5,63%	

Plošča št.20	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	33,35	32,90	31,70	34,39	34,45	33,70	33,98	32,98	32,90	32,98	
	Teža po v (g)	31,40	31,01	29,90	32,41	32,45	31,78	32,02	31,06	31,01	31,10	
	Vlaga v %	5,85%	5,74%	5,68%	5,76%	5,81%	5,70%	5,77%	5,82%	5,74%	5,70%	
Plošča št.21	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	33,27	31,90	31,64	34,53	34,10	32,17	33,60	32,97	32,30	30,80	
	Teža po v (g)	31,40	30,13	29,90	32,60	32,20	30,41	31,76	31,14	30,55	29,12	
	Vlaga v %	5,62%	5,55%	5,50%	5,59%	5,57%	5,47%	5,48%	5,55%	5,42%	5,45%	
Plošča št.22	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	30,56	30,74	30,80	30,30	30,21	30,02	31,01	31,12	30,49	30,41	
	Teža po v (g)	28,92	29,13	29,19	28,68	28,59	28,39	29,37	29,48	28,84	28,76	
	Vlaga v %	5,37%	5,24%	5,23%	5,35%	5,36%	5,43%	5,29%	5,27%	5,41%	5,43%	
Plošča št.23	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,18	32,15	31,57	32,50	31,05	30,59	33,20	31,89	30,19	32,38	
	Teža po v (g)	29,66	30,61	30,06	30,93	29,54	29,10	31,58	30,33	28,69	30,82	
	Vlaga v %	4,87%	4,79%	4,78%	4,83%	4,86%	4,87%	4,88%	4,89%	4,97%	4,82%	
Plošča št.24	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	28,80	29,70	30,10	30,40	30,60	29,70	30,52	31,55	29,45	31,30	
	Teža po v (g)	27,43	28,36	28,70	29,00	29,20	28,35	29,10	30,10	28,10	29,85	
	Vlaga v %	4,76%	4,51%	4,65%	4,61%	4,58%	4,55%	4,65%	4,60%	4,58%	4,63%	
Plošča št.25	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,30	30,90	29,10	31,80	32,10	29,60	31,60	31,50	29,45	31,30	
	Teža po v (g)	29,75	29,35	27,65	30,20	30,50	28,10	30,00	29,90	28,00	29,70	
	Vlaga v %	4,95%	5,02%	4,98%	5,03%	4,98%	5,07%	5,06%	5,08%	4,92%	5,11%	
Plošča št.26	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	29,60	30,52	31,50	29,40	31,30	28,80	29,70	30,00	30,40	30,60	
	Teža po v (g)	28,20	29,10	30,00	28,00	29,85	27,45	28,30	28,60	29,00	29,17	
	Vlaga v %	4,73%	4,65%	4,76%	4,76%	4,63%	4,69%	4,71%	4,67%	4,61%	4,67%	
Plošča št.27	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	33,30	29,90	30,10	31,80	32,10	29,60	30,52	31,50	29,45	31,30	
	Teža po v (g)	31,65	28,40	28,60	30,20	30,50	28,10	29,00	29,90	28,00	29,73	
	Vlaga v %	4,95%	5,02%	4,98%	5,03%	4,98%	5,07%	4,98%	5,08%	4,92%	5,02%	
Plošča št.28	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,10	31,80	31,40	30,80	30,60	33,50	32,20	31,33	30,80	32,60	
	Teža po v (g)	30,40	30,10	29,70	29,20	29,00	31,76	30,55	29,70	29,20	30,90	
	Vlaga v %	5,30%	5,35%	5,41%	5,19%	5,23%	5,19%	5,12%	5,20%	5,19%	5,21%	
Plošča št.29	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,20	33,60	32,90	32,30	30,80	33,20	31,90	31,60	34,50	34,10	
	Teža po v (g)	30,41	31,75	31,10	30,50	29,10	31,40	30,15	29,90	32,60	32,30	
	Vlaga v %	5,56%	5,51%	5,47%	5,57%	5,52%	5,42%	5,49%	5,38%	5,51%	5,28%	

Plošča št.30	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	28,80	29,10	28,60	28,70	28,80	29,40	30,00	29,60	30,10	28,60	
	Teža po v (g)	27,33	27,60	27,15	27,23	27,30	27,90	28,45	28,10	28,55	27,10	
	Vlaga v %	5,10%	5,15%	5,07%	5,12%	5,21%	5,10%	5,17%	5,07%	5,15%	5,24%	
Plošča št.31	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,80	33,90	32,20	32,90	30,80	33,90	33,00	32,10	30,80	32,30	
	Teža po v (g)	30,10	32,10	30,45	31,10	29,13	32,10	31,18	30,40	29,10	30,50	
	Vlaga v %	5,35%	5,31%	5,43%	5,47%	5,42%	5,31%	5,52%	5,30%	5,52%	5,57%	
Plošča št.32	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,80	33,90	33,20	32,40	30,80	34,10	32,00	32,70	30,90	32,80	
	Teža po v (g)	30,10	32,10	31,40	30,70	29,10	32,30	30,30	30,90	29,20	31,00	
	Vlaga v %	5,35%	5,31%	5,42%	5,25%	5,52%	5,28%	5,31%	5,50%	5,50%	5,49%	
Plošča št.33	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,40	31,60	31,67	30,85	30,60	32,20	31,50	31,30	34,50	34,10	
	Teža po v (g)	30,60	29,83	29,90	29,10	28,90	30,45	29,80	29,60	32,60	32,20	
	Vlaga v %	5,56%	5,60%	5,59%	5,67%	5,56%	5,43%	5,40%	5,43%	5,51%	5,57%	
Plošča št.34	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	32,60	31,60	31,50	30,80	30,60	30,80	31,10	31,10	30,60	30,10	
	Teža po v (g)	30,84	29,90	29,81	29,10	28,90	29,15	29,37	29,40	28,90	28,50	
	Vlaga v %	5,40%	5,38%	5,37%	5,52%	5,56%	5,36%	5,56%	5,47%	5,56%	5,32%	
Plošča št.35	Vzorec št.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povprečje
	Teža pred v (g)	31,45	31,20	31,80	29,80	30,70	33,58	31,60	30,30	31,60	31,80	
	Teža po v (g)	29,84	29,60	30,10	28,26	29,10	31,80	30,00	28,70	29,98	30,10	
	Vlaga v %	5,12%	5,13%	5,35%	5,17%	5,21%	5,30%	5,06%	5,28%	5,13%	5,35%	