

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

LATVIJAS ŠĶIRNES AITU VILNAS ĶĪMISKĀ
SASTĀVA KVANTITATĪVĀ ANALĪZE UN FIZIKĀLI-
ĶĪMISKO ĪPAŠĪBU IZPĒTE

BAKALaura DARBS

Autore: **Vanda Voikiva**

Studenta apliecības Nr.: **vv16046**

Darba vadītāji: Vadošais pētnieks, **Dr. chem. Artūrs Zariņš**

Doc., Dr. chem. Vita Rudoviča

Konsultants: Pētniece, **Mg. chem. Līga Avotiņa**

RĪGA

2019

ANOTĀCIJA

Latvijas šķirnes aitu vilnas ķīmiskā sastāva kvantitatīvā analīze un fizikāli-ķīmisko īpašību izpēte. Voikiva V., zinātniskie vadītāji vadošais pētnieks, Dr. *chem.* Zariņš A. un docente, Dr. *chem.* Rudoviča V., konsultante pētniece, Mg. *chem.* Avotiņa L. Bakalaura darbs, 56 lappuses, 34 attēli, 5 tabulas, 50 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Bakalaura darba ietvaros pētīts Latvijā audzētu aitu vilnas elementu ķīmiskais sastāvs un fizikāli-ķīmiskās īpašības, lai novērtētu tās iespējamo pielietojumu degšanas procesa SEG gāzu un degšanas cieta izmešu filtros. Izmantotas vairākas fizikāli-ķīmiskās analīzes metodes, kā arī to kombinācijas, lai pēc iespējas precīzāk un detalizētāk varētu analizēt vilnas struktūru un termiskās iedarbības produktus pirms un pēc biomasas degšanas produktu sorbcijas.

AITU VILNA, SEG GĀZES, SEM, FT-IR, TXRF, ICP-MS, TG/DTA

ABSTRACT

Quantitative analysis of Latvian sheep breed wool composition and physico-chemical properties. Voikiva V., Scientific supervisors leading researcher Dr. *chem.* Zarins A. and docent, Dr. *chem.* Rudovica V. Consultant researcher, MSc. *chem.* Avotina L. Bachelor thesis, 56 pages, 34 pictures, 5 tables, 50 literature sources. Latvian.

In this bachelor thesis, the composition and physico-chemical properties of Latvian sheep breed wool were studied in order to evaluate its possible application in filters for sorption of greenhouse gases and combustion solid emissions. Several methods, as well as combinations of them, were used to analyze the structure and thermal exposure products before and after sorption of the biomass combustion products.

SHEEP WOOL, SEM, FT-IR, TXRF, ICP-MS, TG/DTA.

SATURS

| | |
|--|----|
| ANOTĀCIJA..... | 2 |
| ABSTRACT | 3 |
| APZĪMĒJUMU SARAKSTS | 6 |
| IEVADS..... | 7 |
| 1. LITERATŪRAS APSKATS | 9 |
| 1.1. Vilnas šķiedras struktūra un ķīmiskais sastāvs | 9 |
| 1.2. Vilnas šķiedras diametra nozīme | 12 |
| 1.3. Termiskā izturība | 12 |
| 1.4. Vilnas šķiedru sorbcijas īpašības | 14 |
| 1.5. Vilnas šķiedru sagatavošanas metodoloģija analīzēm | 17 |
| 1.6. Vilnas šķiedras fizikāli-ķīmiskās analīzes metodes | 18 |
| 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA..... | 23 |
| 2.1. Reaģenti | 23 |
| 2.2. Trauki un aparatūra | 23 |
| 2.3. Pētāmā parauga apraksts | 24 |
| 2.4. Paraugu sagatavošana analīzēm..... | 25 |
| 2.5. Eksperimentālās dedzināšanas iekārtas un mērījumu metodikas apraksts..... | 25 |
| 2.6. Latvijas šķirnes aitu vilnas ķīmiskā sastāva un īpašību analīze | 28 |
| 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS | 32 |
| 3.1. Salmu granulu degšanas produktu sastāva analīze | 32 |
| 3.2. Virsmas morfoloģija un šķiedru diametra noteikšana, izmantojot SEM | 34 |
| 3.3. Kvantitatīva ķīmiskā sastāva analīze. | 35 |
| 3.4. Ķīmisko elementu sastāva izmaiņas aitu vilnas šķiedrās pēc sorbcijas eksperimenta | 37 |
| 3.5. Ķīmisko saišu kvalitatīva analīze ar FTIR spektrometriju..... | 39 |
| 3.6. Termiskās stabilitātes noteikšana, izmantojot TG-DTA metodi..... | 41 |
| 3.7. Rezultātu kopsavilkums | 48 |
| SECINĀJUMI..... | 50 |
| PATEICĪBAS | 51 |
| PUBLICĒJAMĪBA..... | 52 |
| IZMANTOTĀ LITERATŪRA..... | 53 |
| 1. PIELIKUMS..... | 57 |
| 2. PIELIKUMS..... | 58 |
| 3. PIELIKUMS..... | 59 |
| 5. PIELIKUMS..... | 61 |

| | | |
|-----|-----------------|----|
| 6. | PIELIKUMS..... | 62 |
| 7. | PIELIKUMS..... | 63 |
| 8. | PIELIKUMS..... | 64 |
| 9. | PIELIKUMS..... | 65 |
| 10. | PIELIKUMS | 66 |
| 11. | PIELIKUMS | 67 |

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

| | |
|--------|---|
| DSC | – Diferenciālās skenēšanas kalorimetrija |
| DTA | – Diferenciāli termiskā analīze |
| DTG | – Diferenciālā termogravimetrija |
| EDTA | – Etilēndiamīntetraetiķskābe |
| EDX | – Enerģijas dispersā rentgenstarojuma spektrometrija |
| FTIR | – Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometrija |
| GOS | – Gaistoši organiskie savienojumi |
| IS | – Infrasarkanais starojums |
| ICP-MS | – Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija |
| LAAA | – Latvijas Aitu audzētāju asociācija |
| LAAS | – Liesmas atomu absorbcijas spektrometrija |
| LT | – Latvijas tumšgalve |
| p-XRD | – Pulveru difraktometrija |
| SEG | – Siltumnīcefekta gāzes |
| SEM | – Skenējošā elektronu mikroskopija |
| TG/DTA | – Termogravimetrija/diferenciāli termiskā analīze |
| TXRF | – Pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija |
| XRF | – Rentgenfluorescences spektrometrija |

IEVADS

Latvijā diezgan strauji attīstās aitkopības nozare un šīs nozares nākotne tiek prognozēta pozitīvi [1]. Vilna ir viens no svarīgākajiem aitkopības produktiem, ko izmanto izolācijai, celtniecības materiālu, filtru, dziju, segu, apģērbu, paklāju un iepakojumu ražošanai. Tomēr, neskatoties uz visām šīm vilnas izmantošanas iespējām, aitkopība Latvijā nav tik ienesīga. Latvijas aitu vilnas cena ir tik niecīga, ka aitas galvenokārt audzē gaļai, bet vilna galvenokārt ir blakusprodukts. Vilnas realizācija ir diezgan sarežģīta, jo aitkopju skaits palielinās, bet pieprasījums pēc vilnas ir nemainīgs. Vēl vilnas realizāciju apgrūtina arī tas, ka Latvijas aitu šķirnes - Latvijas tumšgalves (LT) aitu vilna nav piemērota un pieprasīta tekstilrūpniecībā, un tā nevar konkurēt ar to aitu vilnu, kas ir tieši vilnas šķirnes aitām. Latvijā pašlaik nav ražotņu, kurās kā galveno izejvielu izmantoto aitu vilnu, un tāpēc nav īsti iespējams to pilnvērtīgi realizēt.

Šī un citu faktoru dēļ tīršķirnes LT aitu skaits bija samazinājies līdz kritiskam līmenim. Tāpēc kopš 2004. gada Latvijas Aitu audzētāju asociācija (LAAA) īsteno LT šķirnes ģenētisko resursu saglabāšanas programmu [2]. Šī programma tiek īstenota 28 saimniecībās. Pēdējo gadu laikā LT šķirnes aitu saglabāšanas programmas realizācija ir notikusi veiksmīgi. Ir palielinājusies interese par tīršķirnes aitām, tādā veidā nonākot pie ģenētiski viendabīgiem ganāmpulkiem. Tomēr, lai sekmētu arī tālāku situācijas uzlabojumu un ilgtermiņā nodrošinātu šķirnes saglabāšanu, ir jārada pieprasījums pēc aitu vilnas. Sakarā ar to Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūts sadarbībā z/s 'Silvas', kas ir LAAA biedrs, veic pētījumus jaunu aitu vilnas izmantošanas iespēju izveidei.

Jaunākie zinātnisko pētījumu rezultāti liecina, ka aitu vilnas šķiedras spēj absorbēt viegli gaistošus organiskos savienojumus, radionuklīdus, metāliskos elementus, oglekļa, slāpekļa un sēra oksīdus, kā arī tā spēj saķert degšanas procesos radušos cietos izmešus – putekļus un ūdeni līdz pat 50 % no *masas* [3–15]. Līdz ar to LT aitu vilnu varētu izmantot plaša spektra daudzfunkcionālu filtru ražošanai, piemēram, rūpnīcu dūmvadu izdalīto siltumnīcefekta gāzu (SEG) absorbcijai, dažādu industriālo notekūdeņu attīrīšanai no smagajiem metāliem un radionuklīdiem, sadegšanas procesos radušos cieto izmešu saķeršanai, dažādu iekārtu filtrēšanas iekārtās u.c.

Darbā ir analizēta Latvijas šķirnes aitu vilnas šķiedru virsmas struktūra, tās ķīmiskais sastāvs un termiskā stabilitāte, gan pirms, gan pēc salmu granulu sadegšanas produktu ietekmes, lai noteiktu sadegšanas produktu radītās izmaiņas vilnas struktūrā un ķīmiskajā sastāvā. Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem ir izvērtēti alternatīvi Latvijas šķirnes aitu vilnas

izmantošanas veidi, kas paaugstinātu tās pieprasījumu tirgū un sekmētu tās realizāciju. Pētījums ir izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā un Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā sadarbībā ar z/s “Silvas”, kas ir LAAA biedrs.

Mērķis: Veikt Latvijas šķirnes aitu - LT vilnas šķiedru virsmas struktūras, ķīmiskā sastāva un fizikāli-ķīmisko īpašību analīzi, lai varētu novērtēt citas aitu vilnas praktiskās izmantošanas iespējas.

Darba uzdevumi:

1. Izpētīt Latvijas šķirnes aitu - LT vilnas šķiedru virsmas struktūru un ķīmisko sastāvu, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM), pilnīgās atstarošanās rentgenfluorescences (TXRF), Furjē transformāciju infrasarkanā (FTIR) un induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS).
2. Novērtēt LT aitu šķirnes vilnas šķiedru termisko stabilitāti un aprakstīt sadegšanas procesus un tajos izdalītās gāzes, izmantojot termogravimetriju/diferenciāli termisko analīzes (TG/DTA) metodi, ko var sajūgt ar FTIR spektrometriju.
3. Novērtēt LT aitu šķirnes vilnas šķiedru virsmas struktūras, ķīmiskā sastāva un termiskās stabilitātes izmaiņas pēc salmu granulū sadegšanas produktu ietekmes, izmantojot iepriekš uzskaitītās fizikāli-ķīmiskās analīzes metodes.
4. Salīdzināt iegūtos rezultātus ar literatūrā pieejamo informāciju un izvērtēt Latvijas šķirnes aitu - LT vilnas izmantošanas iespējas SEG gāzu un cieta izmešu saķeršanas filtros.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Nodaļā ir aprakstīta aitū vilnas šķiedru morfoloģija, struktūra un ķīmiskais sastāvs. Ir veikta literatūras analīze par vilnas šķiedru termisko stabilitāti un aitū vilnas šķiedru sorbcijas īpašībām. Salīdzinātas dažādas literatūrā aprakstītās aitū vilnas šķiedru sagatavošanas metodoloģijas ķīmiskā sastāva analīzēm, kā arī aprakstīti darbā izmantoto analīzes metožu galvenie pamatprincipi.

1.1. Vilnas šķiedras struktūra un ķīmiskais sastāvs

Vilnas šķiedra sastāv no divu veidu šūnām: (1) kutikulas, kas sastāda apmēram 10 % no vilnas šķiedras, un (2) korteksa šūnām, kas sastāda ap 90 % no vilnas šķiedras. Rupjās šķiedrās ir arī centrālā medulla – dobums mata centrā. Detalizētu aitū vilnas šķiedru uzbūves procentuālu sadalījumu var aplūkot 1.1. tabulā.

1.1. tabula

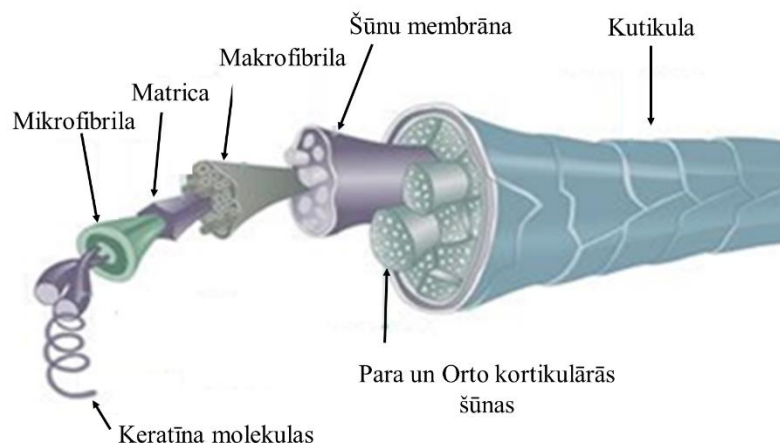
Aitū vilnas šķiedru uzbūves procentuālais sadalījums [16]

| | Komponenti | Procentuālais daudzums no vilnas šķiedras |
|---------------|------------------------------|--|
| Kutikula | Epikutikula | 0,1 % |
| | Eksokutikla | 6,4 % |
| | Endokutikula | 3,6 % |
| Šūnu membrāna | Lipīdi | 0,8 % |
| | Šķīstoši Proteīni | 1,0 % |
| | Izturīgas membrānas | 1,5 % |
| Kortekss | Starpmakrofibriāls materiāls | 12,6 % |
| | Mikrofibrilas | 35,6 % |
| | Matrica | 38,5 % |

Aitū vilna sastāv no olbaltumvielu grupas keratīniem, kuri atšķirībā no citām olbaltumvielām satur ievērojamu daudzumu sēra. Vilna sastāv no divu veidu keratīna: A un C keratīna, kas savā starpā atšķiras ar to, ka C keratīns satur vēl arī aminoskābi – tirozīnu. A keratīns veido vilnas šķiedras kutikulu, C keratīns veido korteksa daļu [17, 41-42 lpp]. Vilnas šķiedrai ir diezgan komplicēta uzbūve, kura shematiski ir parādīta 1.1. attēlā.

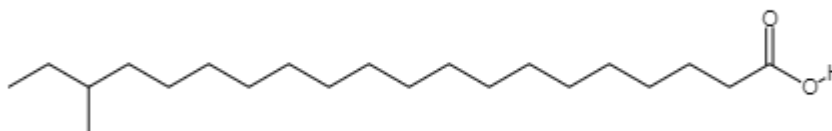
Vilnas šķiedru no ārpuses aizsargā kutikulas šūnas. Kutikulas šūnas ir vilnas šķiedras aizsargpārklājums, ko veido plāksņu formas šūnas (zvīņas), kas pārklājas gareniski un perifērijā, ar ~1 μm biezām malām, kas vērstas šķiedras gala virzienā. Kutikulas ārējais slānis

sastāv no taukskābēm un proteīniem (galvenā sastāvdaļa ir 18- metileikozānskābe), kas kovalenti ir saistīta ar α -slāni (epikutikulā).



1.1. att. Vilnas šķiedras shematiska uzbūve [18].

Zvīņveida šūnām ir vaska pārklājums, kas ķīmiski saistīts ar to virsmu. Tas neļauj ūdenim iekļūt šķiedrā, bet ļauj absorbēt ūdens tvaiku. Tas padara vilnu noturīgu pret ūdens ietekmi. 18-metil-eikozānskābes struktūrformula ir redzama 1.2. attēlā [19 – 22].

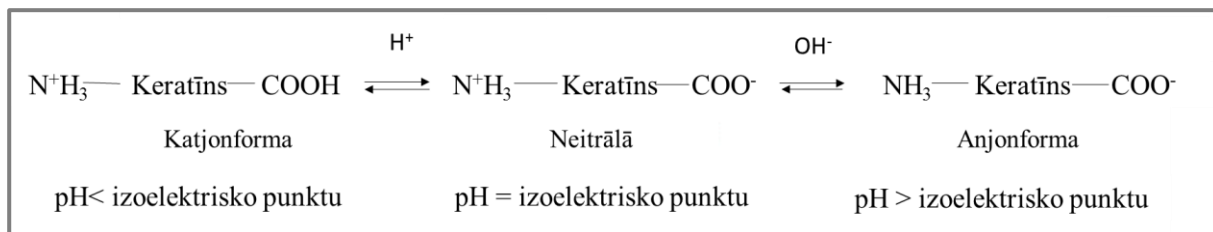


1.2. att. 18-metil-eikozānskābes struktūrformula [9].

Aitu vilnas iekšējo struktūru veido kortekss - iekšējās šūnas. Ir divi kortikālo šūnu veidi: orto un para. Parakortikālajām šūnām ir vienveidīgāka keratīna struktūra, un tās ir izturīgākas pret ķīmisko un mehānisko ietekmi nekā ortokorteks, kas izskaidro, kāpēc vilnas šķiedrām atšķirās to smalkums. Smalkākām vilnas šķiedrām ir divas atšķirīgas orto- un parakortikālo šūnu puses (t.i., divpusēji sadalītas), kuras, pakļaujot mitrumam, uzbriest dažādos līmeņos un veido šķiedru saliekumus – gofrējumu. Šis gofrējums ir tas, kas ieslēdz gaisu starp šķiedrām un nodrošina vilnas siltumizolācijas īpašības [19 – 22].

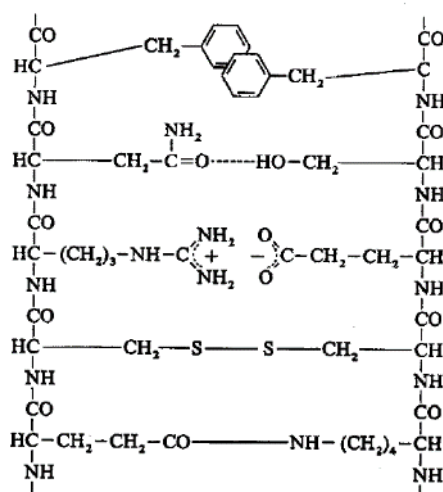
Vilnas šķiedras galvenokārt sastāv no strukturālo proteīnu dubultspirālēm, kas nodrošina vilnas šķiedru izturību un elastību. Šo struktūru nostiprina ūdeņraža saites un disulfīda saites proteīnu ķēdē. Tās savieno katru spirāles spoli, palīdzot novērst tās stiepšanos.

Tāpat kā visi proteīni, vilnas sastāvā esošie proteīni satur gan katjonu, gan anjonu grupas, tāpēc tā ir amfotēra. Sānu ķēdes, kas vilnā veido ievērojamu daļu no olbaltumvielu materiāla, mijiedarbojas ar katru no tām, tādējādi stabilizējot peptīdu, veidojot saites starp proteīnu virknēm [16]. Vilnā esošais keratīns satur lielu daudzumu jonizējamu grupu un tā izoelektriskais punkts ir pie vērtības 4,5. Aitu vilnas šķiedru amfotēro īpašību shēmu var aplūkot 1.3. attēlā.



1.3. att. Vilnas amfotēro īpašību shēma

Vilnas keratīnā ir pieci saišu veidi ar kādiem tiek sasaistītas peptīdu virknes keratīna struktūrā. Vilnas polimēru šķērssaites ir ūdeņraža saites, disulfīdsaites, kā arī jonu-jonu saites, ko sauc par sāls tiltiem un peptīdsaites. Vilnas struktūrā darbojas arī Van der Valsa spēki. Disulfīdsaites, ūdeņraža saites un sāls tiltiņi nodrošina vilnas šķiedras stabilitāti pateicoties to relatīvi augstajai izturībai pret ūdens ietekmi un vāmajai šķīdībai. 1.4. attēlā redzamajā struktūrformulā ir shematiski attēloti visi pieci saišu veidi [10].



1.4. att. Vilnā esošā keratīna struktūrformula [10].

G. Norvelas grāmatā “Aitkopība” ir aprakstīts arī Latvijas aitū šķirnes LT ķīmiskais sastāvs, kuru ir analizējuši vairāki pētnieki. Pēc pētījuma datiem aitū vilnas šķiedras pārsvarā sastāv no oglekļa (49,8 – 52,0 *masas%*), skābekļa (17,1 – 24,0 *masas%*), slāpekļa (15,7 – 20,0 *masas%*), ūdeņraža (6,36 – 7,37 *masas%*) un sēra (2,0 – 5,0 *masas%*). Ir kvantificēts arī aminoskābju daudzums [17, 42 lpp].

1.2. Vilnas šķiedras diametra nozīme

Vidējais šķiedru diametrs ir svarīgākais neapstrādātas vilnas parametrs, kas tiek mērīts, un tas veido 75 – 80 % no tās vērtības. Līdz ar to vidējais šķiedru diametrs ir nozīmīgs jēlvilnas cenas parametrs. Ir arī vairāki citi iemesli šķiedru diametra nozīmībai. Ir vērts atzīmēt, ka tas ir viens no dažiem neapstrādātas vilnas parametriem, kas apstrādes laikā paliek gandrīz nemainīgs. Diametrs ierobežo šķiedru skaitu, ko var savērt dzijā. Dzija prasa minimālu skaitu šķiedru šķērsgrīzumā. Dzijas biežumu vai lineāro blīvumu ierobežo gan vidējais diametrs, gan diametra sadalījums (Martindāla teorēma). No šķiedru diametra ir atkarīgas dažādas dzijas fizikālās īpašības, piemēram, lieces stingrība, izturība un elastība, kā arī svarīgas auduma īpašības, piemēram, auduma svars, drapējums un komforts vai „durstīgums”, ar ādu kontaktā esošās drēbēs. Lai gan vairumā gadījumu jo smalkākas šķiedras, jo pievilcīgāks materiāls, ir faktori, kas darbojas pret smalkāku šķiedru izmantošanu. Smalku vilnu, parasti ir sarežģītāk un dārgāk pārstrādāt. 1.2. tabulā ir parādīts Merino vilnas - augstākās kvalitātes vilnas - šķiedru iedalījums pēc to diametra [23; 24].

1.2. tabula

Aitu vilnas šķiedru iedalījums pēc to diametra [25].

| Klase | Vidējais diametrs μm | Pieļaujamā novirze μm |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| >80's | <17,69 | $\pm 3,59$ |
| 80's | 17,70 - 19,14 | $\pm 4,09$ |
| 70's | 19,15 - 20,59 | $\pm 4,59$ |
| 64's | 20,60 - 22,04 | $\pm 5,19$ |
| 62's | 22,05 - 23,49 | $\pm 5,89$ |
| 60's | 23,50 - 24,94 | $\pm 6,49$ |
| 58's | 24,95 - 26,39 | $\pm 7,09$ |
| 56's | 26,40 - 27,84 | $\pm 7,59$ |
| 54's | 27,85 - 29,29 | $\pm 8,19$ |
| 50's | 29,30 - 30,99 | $\pm 8,69$ |
| 48's | 31,00 - 32,69 | $\pm 9,09$ |
| 46's | 32,70 - 34,39 | $\pm 9,59$ |
| 44's | 34,40 - 36,19 | $\pm 10,09$ |
| 40's | 36,20 - 38,09 | $\pm 10,69$ |
| 36's | 38,10 - 40,20 | $\pm 11,19$ |
| <36's | 40,21 | - |

1.3. Termiskā izturība

Aitu vilnas termiskās sadalīšanās procesam ir vairāki posmi. Pirmais sadalīšanās posms notiek līdz 150 °C temperatūrai, kas izraisa šķiedras garuma samazināšanos, un to

skaidro ar ūdens izdalīšanos. Nākošajā temperatūras diapazonā no 150 °C līdz 200 °C novēro šķiedras garuma palielinājumu, ko var attiecināt uz mazmolekulāru savienojumu sadalīšanos, kas noved pie vilnas matricas paplašināšanās. Vēl viens svarīgs endotermisks process temperatūras diapazonā līdz 200 °C ir lēna amīdu šķērssaites sabrukšana (process notiek pie apmēram 160 °C).

Vilnas šķiedrām TG/DTA līknēs no 210 °C līdz 250 °C novēro endotermisku masas samazinājumu. Pēc literatūras datiem, šo procesu var skaidrot sekojoši:

- a) mazu molekulu, piemēram, CO₂, H₂S izdalīšanos;
- b) orto un para kortekulāro šūnu termiskās stabilitātes izmaiņu;
- c) spirālveida struktūras sadalīšanos, endotermisko sadalīšanos var attiecināt uz α - helikātu kušanu matricā, kam seko α -heliksa kušana fibrillās;
- d) disulfidsaites sašķelšanās 230 - 250 °C;
- e) 220-230 °C temperatūrā mikrofibrilās notiek neatgriezeniska spirāles konversija.

Vilnas šķiedras struktūras izmaiņām temperatūras diapazonā no 220 °C līdz 230 °C seko strauja šķiedras kontrakcija, kas attiecās uz keratīna α -formas pārveidošanos par dezorientētu β -formu. Virs 300 °C ir straujš vilnas šķiedras garuma pieaugums, kas notiek peptīdu virkņu sadalīšanās rezultātā. TG līknēs novērotais masas samazinājums no 300 °C līdz 400 °C notiek nemainoties šķiedras garumam, tas liecina par to, ka tiek zaudētas dažādas sānu ķēdes. Pirolītiskās sadalīšanās procesi notiek virs 400 °C, kuru laikā notiek ievērojama šķiedras saraušanās savienojumu ciklizācijas dēļ [26–30].

Temperatūru līdz kurai vilnas šķiedras īpašības līdzinās stikla īpašībām un pēc kuras tā ir mīksta kā gumija, sauc par stikla pārejas temperatūru un to apzīmē ar T_g. Sausas vilnas stikla pāreja ir temperatūras diapazonā no 160 °C līdz 175 °C. Stiklošanās temperatūra ir svarīgs parametrs vilnai, kas ir saistīta ar vilnas šķiedras viskoelastīgajām īpašībām un to ietekmi uz vilnas auduma īpašībām, piemēram, auduma krokošanos un izmēru stabilitāti [31].

Rama D.R. un Gupta V.B. pētījumā ir parādītas vilnas fizikāli – ķīmisko īpašību atšķirības starp dažādas izcelsmes aitām. Ortokortikulārām šūnām bagātās Merino aitu vilnas šķiedras uzrāda augstāku termisko izplešanos virs stikla pārejas temperatūras, tām ir sliktāka termiskā stabilitāte, salīdzinot ar parakortikulārām šūnām bagātajām Chokla un Lincoln šķiedrām. Tas liecina par ortokortikulāro šūnu zemāku termisko izturību nekā parakortikulārām šūnām [26].

1.4. Vilnas šķiedru sorbcijas īpašības

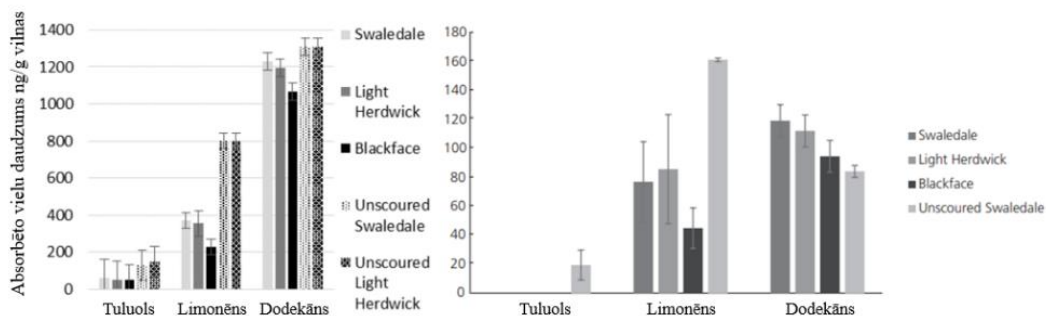
Vairāki pētījumi ir pierādījuši [3-16], ka vilna spēj absorbēt dažādus organiskos un neorganiskos savienojumus no apkārtējās vides. Mehānisms, pēc kura keratīnu saturoši materiāli spēj sorbēt dažādas ūdeni un gaisu piesārņojošās vielas, balstās uz fizikālās un ķīmiskās sorbcijas kombināciju. Fizikālajā sorbcijā vielas tiek ieslēgtas esošajās porveida iedobēs uz materiāla virsmas, bet ķīmiskās sorbcijas jeb hemosorbcijas laikā notiek ķīmiska reakcija starp vielu un keratīnu saturošo materiālu. Īpaši ar galvenajām funkcionālajām grupām, peptīdsaitēm un sānu ķēdēm, kas ir pietiekoši aktīvas, lai reaģētu ar neorganiskajiem un organiskajiem savienojumiem.

Aitu vilnai ir arī ļoti augsts higroskopiskums – spēja saistīt gaisa mitrumu. Telpā ar normālu gaisa mitrumu vilna saista aptuveni 12 – 17 % ūdens, bet telpās ar paaugstinātu gaisa mitrumu līdz pat 50 % no *masas*[17, 53 lpp].

Strukturālajām izmaiņām, keratīnu saturošos materiālos, ir liela nozīme ķīmisko savienojumu absorbēšanā. Ķīmiski (ar skābēm/bāzēm) iedarbojoties uz keratīnu vai apstarojot to ar paatrinātiem elektroniem, tas var zaudēt savu sakotnējo struktūru, kā rezultātā tiek pārrautas vairākas saites un parādās potenciāli brīva vieta, kur saistīties piesārņotājielām. Tomēr šo vielu absorbcija ir atkarīga no vairākiem faktoriem, piemēram, absorbenta sastāva un tā daudzuma, tā virsmas laukuma, vides pH, piesārņotājvielas daudzuma, apkārtējās vides temperatūras, piesārņojošo vielu dažādības un koncentrācijas [6]

Ietekmējot keratīna struktūras un virsmas īpašības, mainot vides pH, var uzlabot gan ķīmisko savienojumu absorbciju, gan desorbciju vilnas šķiedrā, tas padara keratīnu saturošos materiālus par atjaunojamiem un vairākkārt izmantojamiem. Tā, piemēram, iedarbojoties ar NaOH uz keratīnu saturošo materiālu, var atbrīvoties no vairāk kā 90 % no absorbētajiem Cr³⁺ joniem. Pēc autoru datiem arī pēc trim šādiem absorbcijas - desorbcijas etapiem, materiāla spēja sorbēt jonus praktiski nesamazinās [6].

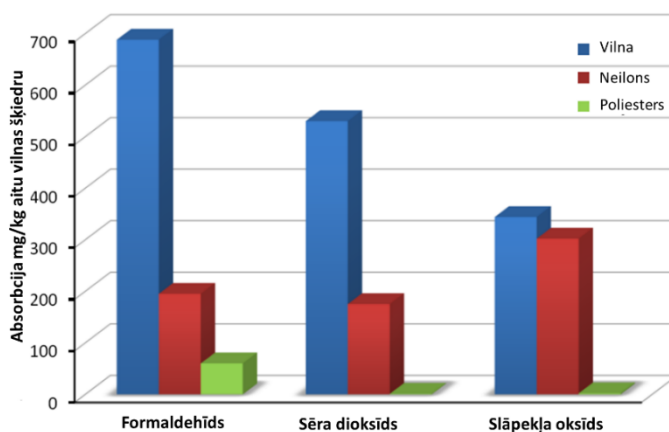
Vairākos pētījumos secināts, ka aitu šķirnei var būt liela ietekme uz gaistošu organisko savienojumu (GOS) absorbciju vilnas šķiedrās. 1.5. attēlā ir redzams cik ļoti atšķiras dažādu šķirņu aitu vilnas spēja sorbēt organiskos savienojumus.



1.5. att. Dažādu aitu šķirņu spēja sorbēt gaistošus organiskos savienojumus [16].

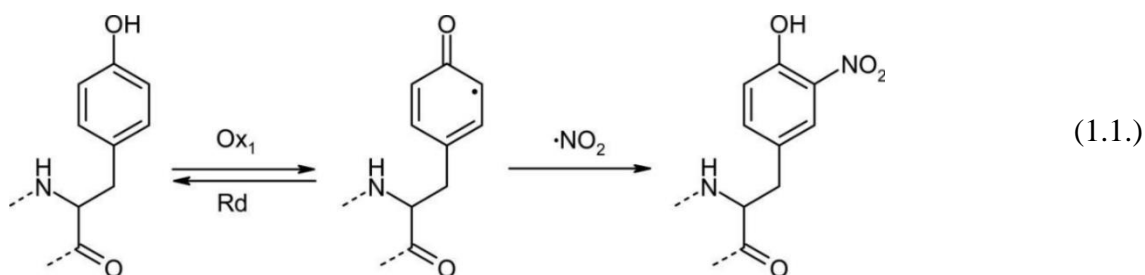
Kā redzams 1.5. attēlā vielu daudzums, ko var absorbēt aitu vilna var atšķirties pat vairākas reizes. Šo atšķirību rada vilnas šķiedras ārējā slāņa sastāvu atšķirības starp dažādu šķirņu aitu vilnu. Vilnas šķiedrām ar lielāku C=O saišu daudzumu ārējā slānī ir lielāka iespēja, ka uz to virsmas ir lipīdi, kas veicina GOS sorbciju vilnas šķiedrās. Vēl šo savienojumu sorbēšanos ietekmē šķiedru virsmas polaritāte vai nepolaritāte t.i. polārāka virsma labāk sorbēs polāros savienojumus, nepolārāka virsma nepolārākus savienojumus.

Aitu vilnai piemīt vēl viena laba īpašība – vilna, kas absorbējusi formaldehīdu vai slāpekļa oksīdus, to atkārtoti neizdala, arī ne paaugstinātā temperatūrā vai mitrumā. Ir pētījumi, kas apliecina vilnas sorbcijas augsto kapacitāti salīdzinājumā ar citiem materiāliem [6–10]. Dažādu materiālu spēju sorbēt gaisu piesārņojošās vielas var aplūkot 1.6. attēlā.



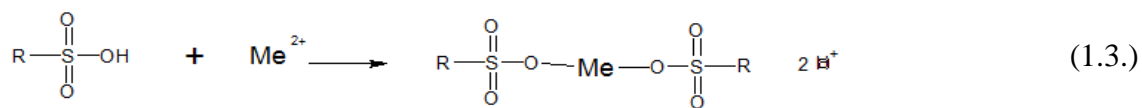
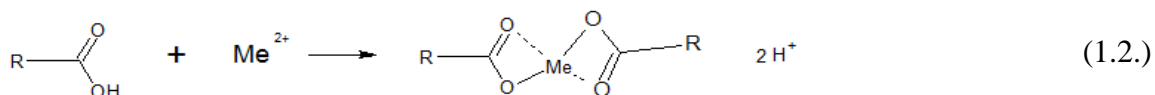
1.6. att. Dažādu materiālu spēja sorbēt dažādus ķīmiskos savienojumus no iekštelpām [10].

Kā redzams 1.6. attēlā vilnai ir ievērojami labākas sorbcijas spējas attiecībā uz visiem trim savienojumiem, it īpaši sorbēt formaldehīdu un SO₂. Svarīga loma NO₂ sorbcijā ir reakcijai ar aminoskābi tirozīnu, jo galvenokārt tieši pie šīs aminoskābes pievienojas NO₂ molekula. Reakcijas mehānisms, kā tirozīns reaģē ar slāpekļa dioksīdu parādīts 1.1. vienādojumā [32].

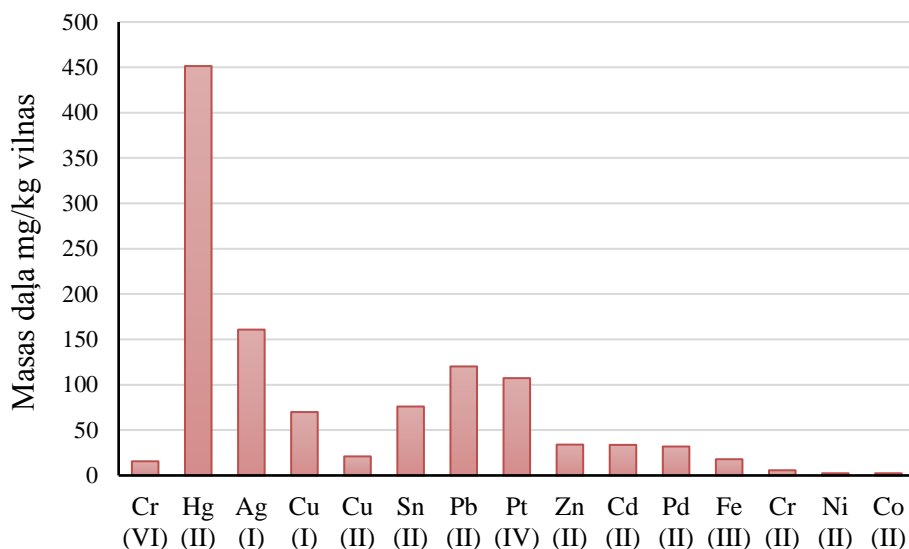


Z. Hanzlikovas pētījumā par radiācijas ietekmi uz aitu vilnas īpašībām ir aprakstīta arī jonizējošā starojuma ietekme uz vilnas šķiedru sorbcijas spējām. Metālu jonu sorbcijas pieaugums ir atkarīgs no absorbētās dozas. Sorbcijas pieaugums, salīdzinot ar neapstaroto vilnu identiskos sorbcijas eksperimenta apstākļos, bija 1,33x (Cr) > 1,25x (Cd) > 1,20x (Pb). Ir novērota arī korelācija starp sorbējamo jonu rādīsu un vilnas šķiedru spējām absorbēt šos jonus [33].

Mehānismi, pēc kuriem notiek metālu jonu sorbcija ir attēlots 1.2. un 1.3. vienādojumā.



M. Misra pētījumā parādīts, ka keratīnu saturošām šķiedrām ir diezgan laba kapacitāte kā vara, svina, hroma, dzīvsudraba un urāna attīrīšanas līdzeklim no šķīdumiem ar zemu piesārņojuma koncentrāciju. Neitrālā pH diapazonā (pH vērtības no 5,0 līdz 7,0) keratīna šķiedrām piemīt unikāla selektivitāte pret svina un vara joniem, bet skābā pH vidē pret hroma un dzīvsudraba joniem [34]. 1.7. attēlā ir parādīta aitu vilnas sorbcijas spēja dažādiem elementiem.



1.7. att. Aitu vilnas sorbcijas spējas atsevišķiem elementiem [35].

Vilnas stabilitāte un augsta stiepes izturība padara to atkārtoti izmantojamu, pielietojamu plašā pH diapazonā un pielāgojamu priekšapstrādei, lai uzlabotu sorbcijas īpašības. Dažādu elementu, piemēram, vara adsorbciju uzlabo arī temperatūras paaugstināšana [6].

1.5. Vilnas šķiedru sagatavošanas metodoloģija analīzēm

Parauga attīrīšanas metodes. Literatūrā ir atrodamas vairākas metodes vilnas attīrīšanai – mazgāšana siltā ūdenī ar sadzīves mazgāšanas līdzekli vai izmantojot organiskos šķīdinātājus. Vilnas mazgāšana siltā ūdenī (40 – 70 °C) ar mazgāšanas līdzekli paredz vairākkārtēju skalošanu siltā ūdenī. Tā ir salīdzinoši ātra un lēta metode, kas aizņem dažas stundas laika. Autori piedāvā arī vairākas metodes izmantojot organiskos šķīdinātājus, tādus kā, acetonu, petroleju, etilspirtu, kā arī to maisījumus. Vilnas attīrīšanas metodes, kuru pamatā ir organisko šķīdinātāju izmantošana ir efektīvas tomēr dažas ir visai laikietilpīgas, kā arī organiskie šķīdinātāji ir dabai un cilvēka veselībai kaitīgas. Kā piemērotākā metode vilnas attīrīšanai tika izvēlēta mazgāšana siltā ūdenī ar mazgāšanas līdzekli (ziepēm), kas ir lēta, efektīva, pietiekoši ātra un vienkārša metode. Šī mazgāšanas metode ir arī draudzīga dabai un

cilvēkam, kas nav mazsvarīgi, jo, ja ir jāveic vilnas mazgāšana rūpnieciskos daudzumos, tad metodei ir jāatbilst visiem iepriekš minētajiem faktoriem [17, 45 lpp; 36-39].

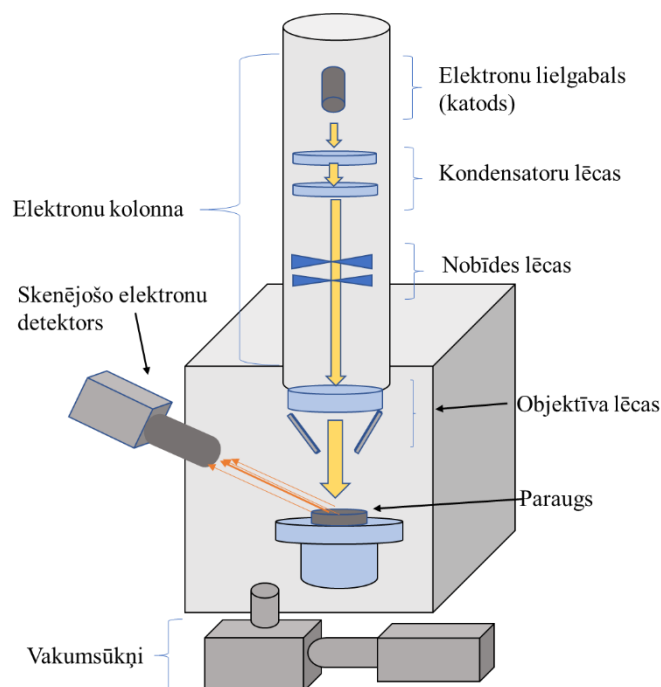
Paraugu mineralizācijas metodes. Vilnas parauga iesvars ķīmisko analīžu veikšanai parasti ir robežās no 0,2 g līdz 0,7 g. Vilnas paraugu homogenizēšanai parasti izmanto mineralizēšanu ar skābju maisījumiem. Pirms iedarbošanās ar skābju maisījumiem, tiek rekomendēts vilnas paraugu sasmalcināt vieglākai un ātrākai organiskās matricas sagraušanai.

Literatūras avotos ir aprakstītas vairākas mineralizācijas metodes. Slapjā mineralizācija – mikroviļņu enerģijas tehnikā visvairāk minēta. Kā skābes ieteikts izmantot HNO_3 , HClO_4 un H_2SO_4 maisījumu attiecībās (8:1:1), vai arī 1-butil-3-metilimidazolijs hlorīdu (BMIMCl). Par vispiemērotāko metodi darbā ir izvēlēta aitu vilnas mineralizācija ar HNO_3 un H_2O_2 maisījumu (5:4), izmantojot mikroviļņu mineralizācijas tehniku, jo tā ir samērā lēta, vienkārša un ātra [36-38].

1.6. Vilnas šķiedras fizikāli-ķīmiskās analīzes metodes

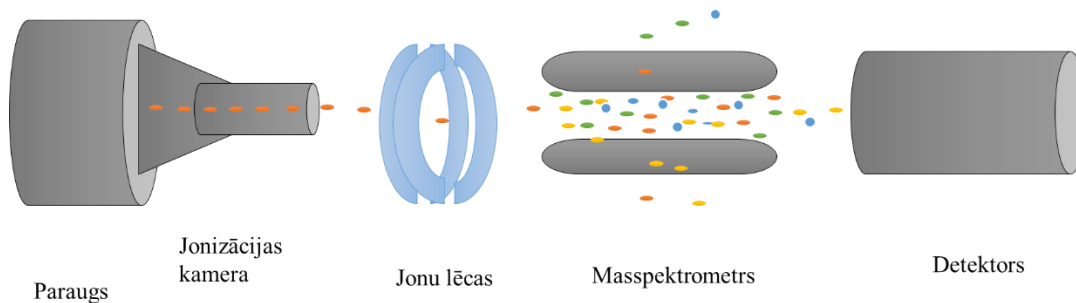
Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM). Metode balstās uz augstas izšķirtspējas attēlu veidošanu, skenējot analizējamā parauga virsmu ar fokusētu elektronu staru kūli (2-10 keV). Paātrināti elektroni SEM ietver sevī ievērojamu kinētiskās enerģijas daudzumu, un šī enerģija tiek izkliedēta kā dažādi signāli, ko rada elektronu un parauga mijiedarbība. Iegūtie signāli ietver sekundāros elektronus (SE), atstarotos elektronus (BSE - *backscattered electrons*), difrakcijas elektronus (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*), ko izmanto, lai noteiktu kristālu struktūras un minerālu orientācijas, fotonus (raksturīgo rentgenstarojumu), ko izmanto ķīmiskā sastāva anīzei, redzamā gaisma (katodoluminiscence) un siltumu.

Sekundāros un atstarotos elektronus parasti izmanto parauga virsmas attēlu veidošanai: sekundāros elektronus izmanto parauga virsmas morfoloģijas un topogrāfijas anīzei, bet atstarotos elektronus izmanto, lai ilustrētu sastāva atsšķirības daudzfāžu paraugos. SEM analīze tiek uzskatīta par "nesagraujošu" [43]. SEM shēma ir parādīta 1.8. attēlā.



1.8. att. SEM iekārtas uzbūves shēma.

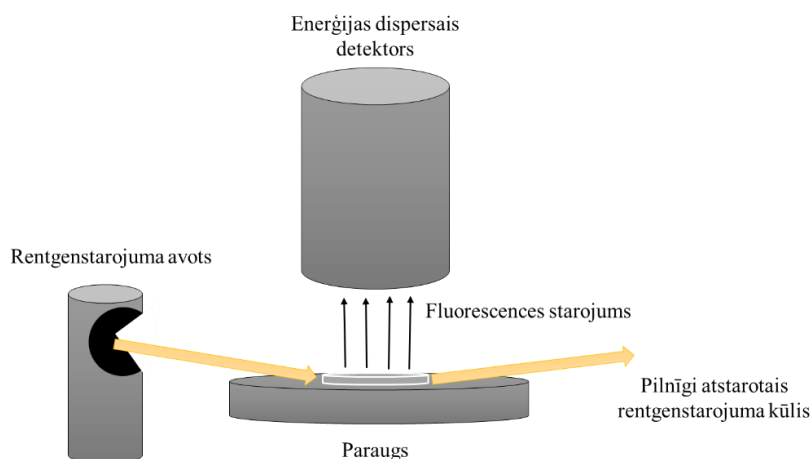
Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS). Šī tehnoloģija savieno ICP izmantošanu ar MS elementu analīzei, ģenerējot jonus. ICP ir iesaistīts augstas temperatūras plazmas avota radīšanā līdz 10 000 °C, caur kuru tiek izvadīts iepriekš apstrādāts paraugs šķīduma veidā. Parauga šķīdumā esošie elementu savienojumi šādā temperatūrā jonizējas un tālāk virzās uz MS daļu. Pēc tam MS šķiro jonus atbilstoši to masas/lādiņa attiecībai (parasti iekārtā analizē vienlādiņa jonus), kam seko to virzīšana uz diožu tipa detektoru. Pēc tam šis detektors identificē un nosaka katra jona masas koncentrāciju šķīdumā. Iekārtai ir augsta jutība un precizitāte [40; 41]. Iekārtas shematisku attēlojumu var apskatīt 1.9. attēlā.



1.9. att. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometra uzbūves princips.

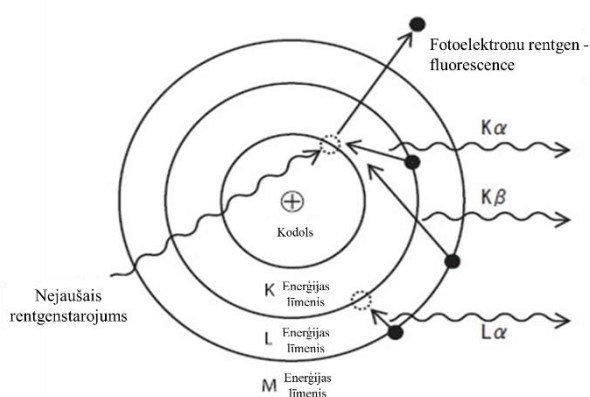
Pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) spektrometrija. Metode balstās uz izkliedes īpašībām. Ja gaisma ir vērsta uz gludu virsmu ļoti mazā leņķī (parasti izmanto 0,1° lielu leņķi), gandrīz 100 % gaismas atstarosies tikpat mazā leņķī skat. 1.10. attēls.

TXRF metodei ir augsta jutība, ar to var sasniegt ārkārtīgi zemas noteikšanas robežas, tās ir atkarīgas no esošajiem elementiem, bet ir diapazonā no $\mu\text{g}/\text{kg}$ līdz mg/kg . Kvantitatīvās analīzes pamatā ir elementu noteikšana pēc to raksturīgajiem signāliem. Kopā ir konstatēti aptuveni 500 individuālie signāli 80 elementiem, kurus var noteikt ar TXRF metodi – visi tie saskan ar Mozli likumu attiecībā uz to pozīciju, katra elementa K-, L- un M signālu intensitāšu attiecība ir konstanta. Noteikšana notiek trijos posmos – signālu atpazīšana pēc to atrašanās vietas, salīdzināšana ar tabulas vai programmā iebūvētajiem datiem un elementu kvantificēšana [42; 43].



1.10. att. TXRF iekārtas darbības principa shematisks attēlojums.

Raksturīgais rentgenstarojums veidojas tāpēc, ka attālums starp elektronu enerģijas līmeņiem katram elementam ir atšķirīgs. Ir ieviesta speciāla terminoloģija, kas apzīmē elektronu līmeņu pārejās izstarotos rentgena starus [48]. Raksturīgā rentgenstarojuma veidošanās princips ir vizuāli parādīts 1.11. attēlā.



1.11. att. Raksturīgā rentgenstarojuma veidošanās princips [44].

Furjē transformācijas infrasarkanā (FTIR) spektrometrija. Tā ir infrasarkanā starojuma (IS) absorbcijas vai caurlaidības detektēšanas metode. Iegūtos datus pārveido faktiskajā spektrā ar Furjē pārveidojumu (matemātiskais process). IS spektrs ir molekulārās vibrācijas spektrs. Infrasarkanā starojuma iedarbībā parauga molekulas selektīvi absorbē

gaismu pie specifiska viļņu garuma, kas izraisa parauga molekulu dipola momenta maiņu. Līdz ar to paraugu molekulu vibrācijas enerģijas līmeņi pāriet no pamatstāvokļa uz ierosinātu stāvokli. Absorbcijas maksimuma frekvenci nosaka vibrācijas enerģijas starpība. Absorbcijas signālu skaits ir saistīts ar molekulas vibrācijas brīvības skaitu. Absorbcijas virsotņu intensitāte ir saistīta ar dipola momenta maiņu un enerģijas līmeņu pārejas iespēju. Tāpēc, analizējot IS spektru, var viegli iegūt molekulas strukturālo informāciju.

Katras molekulārās struktūras infrasarkanais spektrs ir unikāls. Tas padara IS spektrometriju par noderīgu metodi vairāku veidu analīzei [45]:

- materiālu identificēšanai;
- parauga kvalitātes noteikšanai;
- sastāvdaļu daudzuma noteikšanai maisījumā.

Termogravimetrija/diferenciāli termiskā analīze (TG/DTA). TG ir termiskās analīzes metode, kurā parauga masu mēra laika gaitā, mainoties temperatūrai. Šie mērījumi sniedz informāciju par materiāla fizikālajām īpašībām, piemēram, fāžu pārejām, absorbciju un desorbciju; kā arī ķīmiskajām parādībām, tostarp ķīmiskās vielas, termiskās sadalīšanās un cietās gāzes reakcijām (piemēram, oksidēšana vai reducēšana). TG nepārtraukti mēra parauga masu, kamēr temperatūra laika gaitā mainās. Masa, temperatūra un laiks TG analīzē tiek uzskatīti par bāzes mērījumiem, kamēr daudzi papildu lielumi var tikt iegūti no šiem trim bāzes mērījumiem, piemēram, diferenciālā termogravimetrija (DTG) un diferenciāli termiskā analīze (DTA). DTG ir termiskās analīzes metode, kurā mēra pirmo atvasinājumu no masas izmaiņas laikā un sniedz informāciju par parauga masas izmaiņas ātrumu mērījuma gaitā [46].

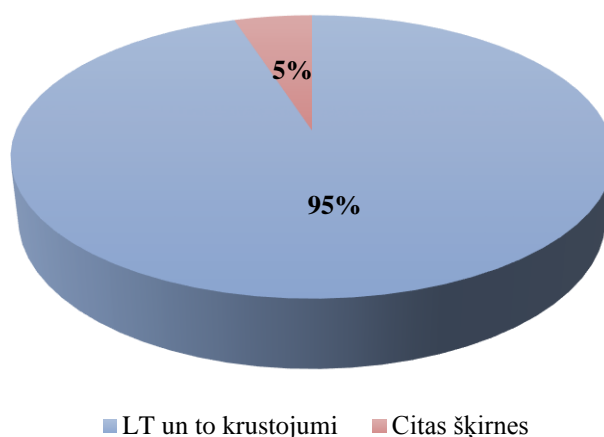
DTA ir termiskās analīzes metode, kurā mēra temperatūras atšķirību starp analizējamo paraugu un salīdzināšanas paraugu (tukšo trauciņu) laika gaitā, mainoties temperatūrai.

Iepriekšējo pētījumu rezultātu apkopjums LT aitu vilnas šķiedrām. Iepriekšējos pētījumos tika analizēti Latvijas šķirnes LT aitu vilnas paraugi no dažādām saimniecībām Vidzemes reģionā. Visi paraugi tika ņemti no 100 % LT aitām, vecumā no 2 līdz 4 gadiem. Elementu analīze parādīja, ka elementu sadalījums kritiski neatšķiras viena reģiona ietvaros. Iegūtajiem rezultātiem ir diezgan liela izkliede, jo elementu saturu vilnā ietekmē daudzi faktori. Kā galvenais šo noviržu avots literatūrā tiek minēta apkārtējā vide, kurā atrodas aitas un barība ar ko tās tiek barotas.

Termiskās izturības īpašības visiem analizētajiem paraugiem sakrita un konstatētās novirzes starp paraugiem bija minimālas. Tas ļauj turpmākajos pētījumos izmantot paraugus no savstarpēji tālākām vietām, lai pēc iespējas plašāk un precīzāk novērtētu Latvijas aitu šķirnes LT ķīmisko sastāvu un fizikāli – ķīmiskās īpašības. Paraugu ņemšanas vietas tika izvēlētas,

savstarpēji, aptuveni vienādā attālumā - Latvijas ziemeļu, vidus un dienvidu daļā – Salacgrīva, Koknese un Dagda.

Pašreizējie statistikas rādītāji par dzīvnieku skaitu Latvijā. Latvijā uz doto brīdi, atsaucoties uz lauksaimniecības datu centra datiem, ir 107 286 aitas. No tām aptuveni 2000 ir tīršķirnes LT aitas. 95 % no kopējā dzīvnieku skaita ir LT un to krustojumi ar citām šķirnēm. Aptuveni 87 000 visām aitām ir sieviešu kārtas un tikai 20 000 ir vīriešu kārtas. Statistikas dati par dzīvnieku skaita sadalījumu pēc to vecuma nav apkopoti, bet atsaucoties uz LAAA ekspertu teiktā lielākais dzīvnieku skaits ganāmpulkos ir tieši vecumā no 2 līdz 4 gadiem, jo tas ir visproduktīvākais un ekonomiski izdevīgākais aitu vecums.



1.12. att. LT šķirnes aitu procentuāls salīdzinājums ar pārējām šķirnēm Latvijā [47].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Reāģenti

- Dejonizēts ūdens, elektrovadītspēja 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Etanols 95%, Aldrich
- HNO_3 , 65% Suprapur, ražotājs Merck (R8, R35; S: 1/2, 23, 26, 36,45);
- H_2O_2 , 30% Suprapur, ražotājs Merck (R:5, 8, 20/22, 35; S: 1/2, 17, 26, 28, 36/37/39, 45);
- Pb, Sn, Fe, Hg, Cu, Al, Cd, As standartšķīdumi 2% HNO_3 , $\gamma=10 \mu\text{g}/\text{mL}$, High – 34 Purity Standards, Lot. Nr.: 529907, (R:34, S:36, 37, 39–26–45);
- Matricas modifikators $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1000 mg/L, Perkin Elmer, (R20–22; S36/37/39);
- Matricas modifikators 1% Pd 10% HNO_3 šķīdumā, High Purity standards, (R20–22/34; S36–39);
- Silīcija šķīdums izopropanolā, Serva
- Gallija standartšķīdums 1 g/L, Aldrich
- Slāpekļis 99,99 %, izplatītājs: AGA
- Hēlijs, 99,999%, izplatītājs: AGA
- Argons 99,999%, izplatītājs: AGA
- Universālas saimniecības ziepes ražotājs: Ringuva
- NaHCO_3 95% ražotājs: Enola
- Komerciālās kviešu salmu granulas SIA “EkoGrans”

2.2. Trauki un aparatūra

- 500 mL vārglāzes
- Analītiskie svāri *METTLER TOLEDO ME 204*, precizitāte $\pm 0,0001 \text{ g}$, $m_{\text{max}}= 220 \text{ g}$;
- Mikropipete FinnpiPETTE (100-1000 μL ; $\pm 1 \mu\text{L}$);
- Mikropipete RaininPipet–Lite (20 – 200 μL ; $\pm \leq 0,25\mu\text{L}$);
- Mikropipete FinnpiPETTE Digital (1-10 μL ; $\pm 0,01 \mu\text{L}$);
- Žāvējāmais skapis Memmert (temperatūras solis: 0,5 $^\circ\text{C}$, $t_{\text{max}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Mikroviļņu enerģijas mineralizācijas iekārta *START E* ražotājs: *MILESTONE*
- Elektriskā plītiņa ražotājs: *Wiki*
- Termometrs; $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$
- Kvarca pamatne ar $d=3 \text{ cm}$;
- Ūdens attīrīšanas sistēma Adrona C100;

- 1,5 mL plastmasas stobriņi Eppendorf;
- 50 mL plastmasas stobriņi (Sarstedt)
- Mikropipete 100 -1000 μ L
- Mērpipete A klase 10,00 \pm 0,05 mL
- Mērpipete A klase 5,00 \pm 0,03 mL
- Analītiskie svāri XR 205 SM-DR A Precisa precizitāte \pm 0,0001 g, mmax= 205 g
- Pārnēsājams TRXRF spektrometrs S2 PICOFOX, ražotājs Bruker
- Galda lampa ar kvēlspuldzi;
- FTIR spektrometrs Vertex 70v, ražotājs Bruker
- TG/DTA EXSTAR 6300, ražotājs Seiko
- keramikas (Al_2O_3) tīģeļi ar $d= 5$ mm; $h = 2,5$ mm
- Gaisa kompresoru SECOH EL-S-200.
- Gaisa plūsmas mērītāji Testo 6441, ± 3 %.
- Pt/Pt-Rh termopāri
- Dūmgāzu sastāva diagnostikas iekārta Testo 350 XL ar datorizētu datu izvadu un apstrādi. Precizitāte- O_2 , $\text{CO}_2 \pm 1\%$, CO , H_2 and $\text{NO}_x - \pm 5$ %.
- Skenējošai elektronu mikroskops Hitachi S4800;
- Līmlenta
- SEM parauga analīzes galdiņš
- EDX sistēma Bruker Xflash Quad 5040; 123eV
- $p - \text{XRD}$ Bruker D8 (10-70o 2theta, $\text{CuK } \alpha$, 0.15418 nm)
- ICP – MS Triple Quad Agilent Technologies 8900: jauda 1550W; plazmas gāze: Ar (tīrības pakāpe 99,999%, izplatītājs: AGA)

2.3. Pētāmā parauga apraksts

Pētāmais paraugs ir LT aitu šķirnes vilna. Kopā tika analizēti 10 vilnas paraugi, kas ņemti no līdzīgām aitām. To vecums ir no 2 līdz 4 gadiem, dzimums ir sieviešu. Vecums un dzimums izvēlēts izvērtējot ganāmpulkos esošo dzīvnieku skaita dažādās vecumu un dzimumu grupās. Vilnas paraugi ķīmiskai analīzei tika cirpti ribu daļā plaukstas attālumā no priekšējām. Parauga ņemšanas vieta no dzīvnieka ir izvēlēta saskaņā ar Austrālijas standartu, AS/NZ 4492.1. Paraugus ievāca no saimniecībām dažādās Latvijas vietās: Koknesē, Dagdā un Salacgrīvā sadarbībā ar LAAA ekspertiem. Paraugu ģeogrāfiskais novietojums izvēlēts izvērtējot iepriekšējos pētījumos iegūtos datus.

2.4. Paraugu sagatavošana analizēm

Pirms paraugu mazgāšanas visus vilnas paraugus rūpīgi izplucināja, cenšoties tos pēc iespējas labāk atbrīvot no cietajām daļiņām. Paraugus vairākkārt mazgāja 0,12 % (NaHCO_3) un 0,3 % dabiskas izcelsmes ziepju (nesatur sintētiskām krāsvielas un smaržvielas) ūdens šķīdumā, 40-60 °C temperatūrā. Pēc sildīšanas ūdenī paraugus mērcēja etilspirtā līdz pat 30 min, lai pēc iespējas labāk atbrīvotos no taukvielām, kas atrodas uz šķiedrām, un rūpīgi skaloja ar dejonizētu ūdeni. Paraugus atstāja žāvēties gaisā laboratorijas temperatūrā 24 h.

Paraugus mazgāja un attīrīja no taukvielām un citiem mehāniskajiem piemaisījumiem, lai precīzāk noteiktu tieši vilnas šķiedru sastāvu. Literatūras dati liecina par to, ka lipīdu slānis, kas atrodas uz vilnas šķiedras veicina GOS sorbciju vilnas šķiedrās. Tā kā šajā eksperimentā mēs pārbaudījām degšanas rezultātā radušos SEG un degšanas cieto izmešu sorbciju, atbrīvošanās no tauku slāņa uz vilnas šķiedrām ir pat vēlama.

Elementu kvantificēšanai ar ICP-MS un TXRF analīzes metodēm paraugus žāvēja žāvējamā skapī 60 °C temperatūrā divas dienas, lai panāktu pilnīgu ūdens iztvaikošanu. Tad tos mineralizēja ar mikroviļņu enerģiju. Uz analītiskajiem svāriem precīzi ($\pm 0,0001$ g) nosvēra aptuveni 0,5 g vilnas un izšķīdināja 5 mL koncentrētas HNO_3 un 4 mL H_2O_2 maisījumā. Lai paātrinātu parauga sadalīšanos skābju maisījumā, paraugus ievietoja ultraskaņas vannā. Paraugus mineralizēja šādā režīmā - 30 min uzkarsēja līdz 150 °C temperatūrai un 30 min izturēja šādā temperatūrā. Iegūtos šķīdumus kvantitatīvi pārnesa 50 mL stobriņos un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz 25 mL atzīmei.

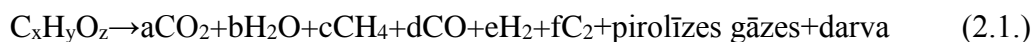
Sorbcijas eksperimentā izmantoto kurināmo materiālu – salmu granulas elementu kvantificēšanai ar ICP-MS un TXRF analīzes metodēm mineralizēja ar mikroviļņu enerģiju. Uz analītiskajiem svāriem precīzi ($\pm 0,0001$ g) nosvēra 0,2 g salmu granulu un izšķīdināja 5 mL koncentrētas HNO_3 un 4 mL H_2O_2 maisījumā. Paraugus mineralizēja šādā režīmā - 30 min uzkarsēja līdz 150 °C temperatūrai un 30 min izturēja šādā temperatūrā. Iegūtos šķīdumus kvantitatīvi pārnesa 50 mL stobriņos un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz 25 mL atzīmei.

2.5. Eksperimentālās dedzināšanas iekārtas un mērījumu metodikas apraksts

Eksperimentāliem pētījumiem ir izmantota projekta SAM 1.1.1.1/16/A/004 „Biomases kombinēto degšanas procesu pētījumi un elektrodinamiskā vadība ekoloģiski tīrai un efektīvai enerģijas ražošanai” ietvaros Latvijas Universitātes Fizikas institūtā izveidotā degšanas un siltuma ražošanas iekārta ar jaudu līdz 4 kW (TRL-4) (2.1. attēls). Iekārtas kopējais garums ir 2250 mm, bet diametrs ir 87 mm. Iekārtas galvenās sastāvdaļas - biomasas

gazifikators (1), kurā uz tērauda sieta tiek novietotas biomasas (kviešu salmu) granulas ar kopējo svaru 450 g un degšanas kamera, kuru veido trīs ar ūdeni dzesējamas sekcijas (2).

Biomasas gazifikatora pamatnē zem granulu slāņa tiek padots primārais gaiss ar plūsmas ātrumu 30 L/min (3). Virs granulu slāņa no 8 tangenciālām atverēm tiek padots sekundārais gaiss ar ātrumu 40 L/min (4). Biomasas degšanas procesu vispārējā veidā var raksturot, izmantojot vienādojumu :

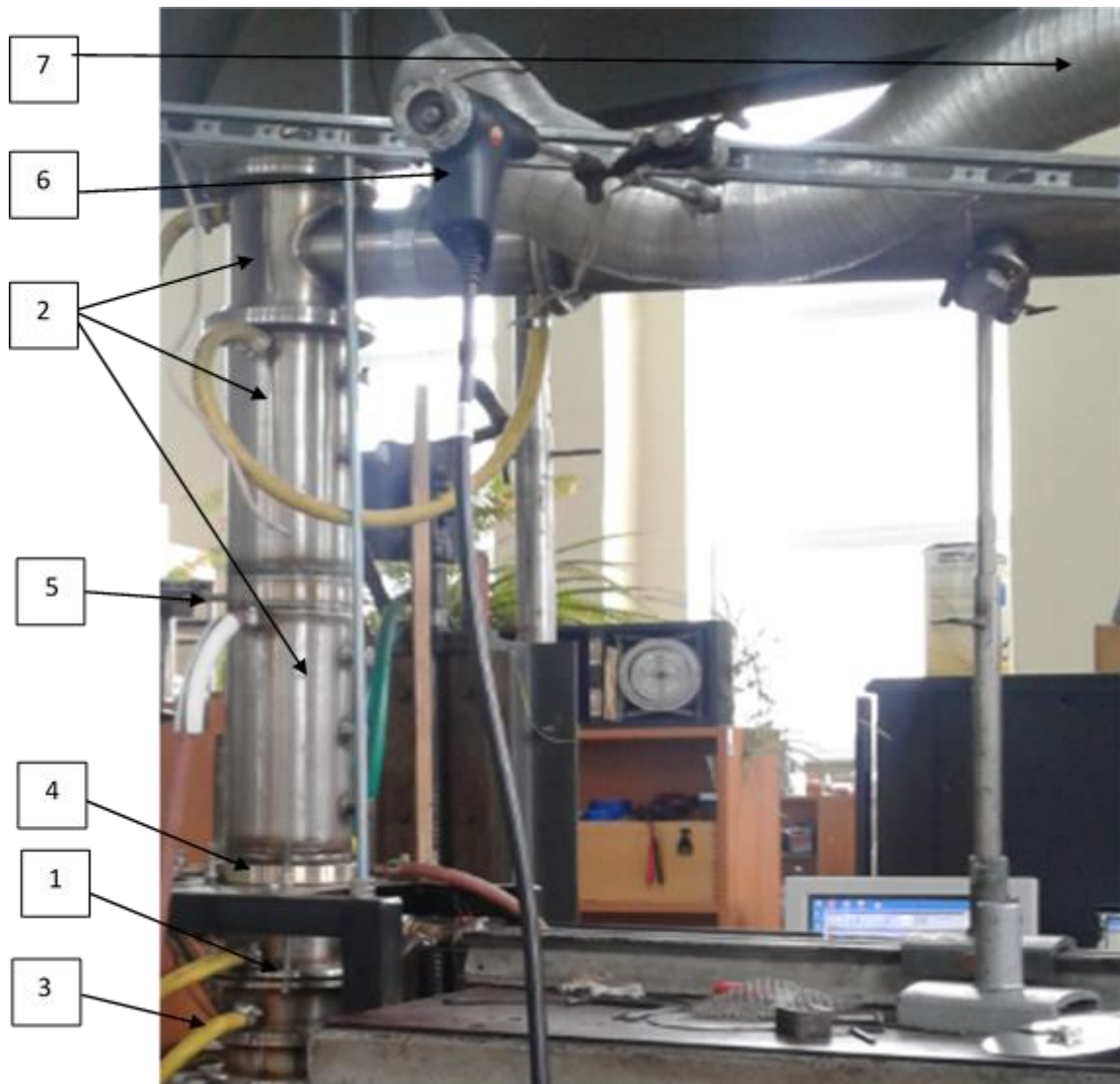


Lai ierosinātu salmu granulu gazifikāciju un gaistošo savienojumu veidošanos, tiek izmantota propāna liesma. Kad salmu degšanas process kļūst pašzūrošs, papildus siltuma padeve tiek pārtraukta. Starp dzesējamā kanāla sekcijām ir novietota diagnostikas sekcija (5) ar atveri termopāru ievadīšanai kanālā, lai veiktu temperatūras mērījumus degšanas zonā. Kanāla izejā (6) tiek veikti degšanas produktu sastāva un temperatūras mērījumi, izmantojot gāzu analizatoru Testo. Iekārtas izejā gofrētā caurulē (7) tiek ievietoti aitas vilnas filtrs ar vilnas masu ~4,6 g, kas paredzēti dūmgāzu attīrīšanai. Vilnas filtru pirms un pēc eksperimenta var aplūkot 2.2. attēlā.

Pētījumos izmantoja komerciālās kviešu salmu granulas SIA “EkoGrans”, kas atbilst EUBIONET- European pellets standartam 14961-6. Ražotāja izsniegtie sertifikāti aplūkojami . 3. un 4. pielikumā. Granulu diametrs ir 7,5 mm, bet to garums ir robežās no 5 līdz 12 mm. Salmu granulu relatīvais mitrums ir 9,11 %. Granulēto salmu elementārā sastāva mērījumi tika veikti Latvijas Koksnes ķīmijas institūtā. Mērījumu rezultāti ir apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

| Granulēto salmu elementārais sastāvs | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-----------------|
| | <i>C, %</i> | <i>H, %</i> | <i>O, %</i> | <i>N, %</i> | <i>Mitrums, %</i> | <i>Pelni, %</i> |
| <i>Kviešu salmi</i> | 46.62 | 5.09 | 42.72 | 1.31 | 9.11 | 4.26 |



2.1. att. Eksperimentāla iekārta: 1 – salmu granulu gazifikators; 2 – dzesējamā kanāla sekcijas
 3 – primārā gaisa padeve; 4 – sekundārā gaisa padeve; 5 – atveres diagnostikas zondēm (termopāris),
 6 – dūmgāzu sastāva diagnostikas iekārta (TESTO -350XL); 7 – filtrs.



2.2. att. Eksperimentā laikā izmantotais filtrs aitas vilnas filtrs pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi)
 sadegšana procesa.

Eksperimentālā iekārta ir aprīkota ar šādām ierīcēm:

- Primārā un sekundārā gaisa plūsmas padeve iekārtā tika nodrošināta, izmantojot gaisa kompresoru SECOH EL-S-200. Gaisa plūsmas kontrolei tika izmantoti gaisa plūsmas mērītāji Testo 6441, kas nodrošina gaisa padeves mērījumus iekārtā ar precizitāti $\pm 3\%$.
- Degšanas zonas temperatūras (5) mērījumiem ($L/D=3,1$ no 2. gaisa) tika izmantoti Pt/Pt-Rh termopāri ar mērījumu izvadi uz plati Data Translation DT9805 un datorizētu mērījumu rezultātu apstrādi. Temperatūras mērījumu precizitāte $\pm 5\%$.
- Saražotā siltuma daudzums kanāla sekcijās (2) tika aprēķināts, veicot dzesējamā ūdens plūsmas kalorimetriskos mērījumus. Ūdens plūsmas temperatūras mērījumiem kanāla ieejā un izejā tika izmantoti termo-sensori AD 560 ar datu izvadu uz Data Translation DT9605 moduli. Precizitāte $\pm 2,5\%$. Ūdens plūsmas mērījumi (L/min) tika veikti, nosakot ūdens caurteci kanālā fiksētā laika periodā.
- Degšanas produktu sastāva (CO , CO_2 , O_2 , NO , NO_x), temperatūras, gaisa padeves pārsvara, kā arī degšanas procesa efektivitātes mērījumi tika veikti ($L/D = 25,3$), izmantojot gāzu analizātoru Testo 350 XL ar datorizētu datu izvadu un apstrādi. Precizitāte- O_2 , $CO_2 \pm 1\%$, CO , H_2 and $NO_x - \pm 5\%$.

Degšanas cieto izmešu analīze, izmantojot pulvera rentgendifraktometriju (p-XRD).

Uz vilnas šķiedrām nosēdušos degšanas procesā radīto cieto izmešu ķīmisko sastāvu analizēja ar Bruker D8 ($10-70^\circ$ 2theta, $CuK \alpha$, $0,15418$ nm).

Degšanas cieto izmešu analīze, izmantojot SEM – EDX spektrometriju. Uz vilnas šķiedrām nosēdušos degšanas procesā radītos cietos izmešus analizē ar SEM Hitachi S – 4800, kas ir sajūgta ar EDX sistēmu Bruker Xflash Quad 5040 $123eV$, $15,0$ kV, attālums līdz detektoram: 9 mm. No vilnas šķiedrām atdalījušos degšanas cietos izmešu uzbēra uz abpusējās līmlentas, kas tika pielīmēta parauga analīzes galdiņam un veica mērījumus.

2.6. Latvijas šķirnes aitu vilnas ķīmiskā sastāva un īpašību analīze

Aitu vilnas paraugu šķiedru virsmas struktūru, ķīmisko sastāvu un fizikāli – ķīmiskās īpašības analizēja ar TG/DTA, FTIR spektrometriju un to kombināciju (TG/DTA-FTIR), ICP-MS, TXRF spektrometrijas metodēm un SEM.

Vilnas šķiedru struktūras un diametra noteikšana, izmantojot SEM. Mazgātu aitu vilnas šķiedru SEM attēlus uzņēma ar SEM Hitachi S4800, $2,0$ kV, attālums līdz detektoram: 9 mm. Vilnas šķiedras piestiprināja ar speciālu līmlentu pie paraugu analīzes galdiņa un veica mērījumus. Mērījumi tika veikti dažādās šķiedras vietās gan pirms, gan pēc degšanas procesā radušos gāzveida vielu sorbcijas.

Elementu kvantificēšana ar ICP-MS. Visiem mineralizētajiem paraugiem tika noteikts elementu daudzums. Ņemot vērā TXRF metodes rezultātus, paraugiem veica 10x atšķaidījumu. Paņēma 1 mL mineralizētā parauga un pārnesa uz 15 mL stobriņu, kuru pēc tam uzpildīja līdz 10 mL atzīmei. Paraugu kārtīgi samaisīja.

Mērījumu veikšanas parametri:

- Plazmas gāzes (Ar) plūsmas ātrums: 20 L/min
- Kolīzijas gāzes (He) plūsmas ātrums: 20 L/min
- Radiofrekvences jauda 1550W

Elementu masas daļu vilnas paraugos aprēķina pēc sekojošas formulas:

$$w_{el} = \frac{(\gamma - \gamma_{tukš}) \cdot V_{kop} \cdot 10}{m_{par}}, \text{ kur} \quad (2.2.)$$

w_{el} - Elementa masas daļa (mg/kg)

$\gamma_{tukš}$ - iekārtas uzrādītā masas koncentrācija tukšajam paraugam ($\mu\text{g/L}$)

γ - iekārtas uzrādītā masas koncentrācija ($\mu\text{g/L}$)

V_{par} - parauga tilpums, kas ņemts analizējamā šķīduma pagatavošanai (L)

m_{par} - izšķīdinātā vilnas parauga masa (g)

$$w_{Fe} = \frac{(19,74 - 0,2732) \cdot 0,025 \text{L} \cdot 10}{0,2276 \text{g}} = 21,39 \text{mg/kg} \quad (2.3.)$$

Elementu kvantificēšana, izmantojot TXRF spektrometriju. Visiem mērījumiem izmantoja Bruker S2 PICOFOX pārnēsājamu benchtop TXRF spektrometru ar gaisa dzesēšanas keramikas Mo anoda rentgena cauruli (maksimālā jauda: 50 W) un Si dreifa zibspuldzes detektoru (platība 300 mm²; FWHM <150 keV pie Mn-K α). Katras analīzes laiks bija 300 sekundes.

Pirms mērījumu veikšanas visus mineralizētos paraugus un vienu tukšo paraugu atbilstoši sagatavoja: pārnesa 10 μL gallija standartšķīduma (1 g/L) 1 mL stobriņā pievienoja 990 μL analizējamā parauga šķīduma un kārtīgi maisīja. Uz kvarca pamatnes uzpilināja 10 μL silikona šķīduma, pagaidīja kamēr tas nožūst, uzpilināja 5 μL analizējamā parauga un žāvēja zem lampas. Elementu masas daļu vilnas paraugos aprēķina pēc sekojošas formulas:

$$w_{el} = \frac{(\gamma - \gamma_{tukš}) \cdot V_{par} \cdot \frac{V_{kop}}{V_{analīze}} \cdot 1000}{m_{par}}, \text{ kur} \quad (2.4.)$$

w_{el} - masas daļa (mg/kg)

$\gamma_{tukš}$ - iekārtas uzrādītā masas koncentrācija tukšajam paraugam (mg/L)

γ - iekārtas uzrādītā masas koncentrācija (mg/L)

V_{par} - parauga tilpums, kas ņemts analizējamā šķīduma pagatavošanai (L)

$V_{analīze}$ - analizējamā šķīduma tilpums (L)

m_{par} - izšķīdinātā vilnas parauga masa (g)

$$w_{Fe} = \frac{(0,303\text{mg/L} - 0,121\text{mg/L}) \cdot 0,001\text{L} \cdot \frac{25\text{mL}}{0,99\text{mL}} \cdot 1000}{0,2276\text{g}} = 20,2 \text{ mg/kg}, \quad (2.5.)$$

Kvalitatīva ķīmisko saišu analīze vilnas šķiedrās. Ķīmiskās saites vilnas šķiedrās tika noteiktas izmantojot Bruker Vertex 70v FTIR spektrometru. Pilnīgas iekšējās atstarošanas (ATR) modulis, $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ izšķirtspēja, 20 fona skenējumi, 20 paraugu skenējumi, 2,95 hPa spiediens. Paraugi analīzei tika ņemti bez papildus apstrādes.

Vilnas termiskās stabilitātes analīze. TG-DTA līknes ieguva ar Seiko EXTAR 6300 iekārtu. Kā parauga turētājus izmanto keramikas tīģeļus ar diametru 5 mm un augstumu 2,5 mm, aptuvenā parauga masa 1,5 mg. Paraugus pirms karsēšanas saritināja lodītes formā un ievietoja trauciņā tā, lai paraugs nepārsniegtu keramikas trauciņa malas. Parauga karsēšanu veica temperatūru diapazonā: no 20 °C līdz 900 °C, karsēšanas ātrums bija 10 °C/min, gaisa un inertā atmosfērā. Mērījumi tika veikti 10 paraugiem. Lai pārbaudītu rezultātu precizitāti, veikti mērījumi dažādi sagatavojot paraugus – sasmalcinot, sapresējot un bez papildus ietekmēšanas. Parauga masu procentos aprēķināja pēc formulas:

$$m_t = \frac{\Delta m \cdot 100\%}{m_0} + 100\%, \text{ kur} \quad (2.6.)$$

m_t – parauga masa procentos noteiktā laikā, %

Δm – masas izmaiņa, μg

m_0 – parauga sākuma masa, μg

Difrenčiāli termiskās analīzes laikā iekārta reģistrē termopāru signālus. Viens termopāris ir zem tīģeļa ar vilnu, otrs – zem tukša tīģeļa DTA signāls ir tieši proporcionāls entalpijai. Iegūto signālu izsaka pret parauga masu, kā parādīts formulā 2.7. Savukārt DTG signāls ir masas izmaiņas ātrums, ko izsaka masas izmaiņu laika vienībā dalot ar laiku, kā norādīts formulā 2.8.

Siltuma izmaiņas aprēķins:

$$DTA = \frac{Q}{m_0}, \text{ kur} \quad (2.7.)$$

DTA – siltuma izmaiņas, $\mu\text{V}/\mu\text{g}$

Q – patērētais/izdalītais siltums, μV

m_0 – parauga sākuma masa, μg

Masas izmaiņas ātruma aprēķins:

$$DTG = \frac{\Delta m}{\Delta t}, \text{ kur} \quad (2.8.)$$

DTG – masas izmaiņas ātrums, $\mu\text{g}/\text{min}$

Δm – masas izmaiņa, μg

Δt – laiks, min

Vilnas šķiedru termiskās sadalīšanās rezultātā izdalīto gāzu analīze. TG/DTA izdalītās gāzes analizēja ar Bruker Vertex 70v FTIR spektrometru, kas tika savienots TG/DTA Seiko EXTAR 6300, izmantojot apsildāmu teflona cauruli, pa kuru karsēšanas rezultātā izdalītās gāzes nokļuva cilindriskā mērīšanas šūnā, kur katras 14 sekundes tika reģistrēts FTIR spektrs. Mērījumi veikti gaisa (ap 70 %, no iepriekš veiktas kalibrācijas) - slāpekļa (AGA, 99,99 %) plūsmā, 150 mL/min. karsēšanas režīms 90 °C/min, līdz 900 °C temperatūrai.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Salmu granulu degšanas produktu sastāva analīze

Dedzināto salmu granulu makro un mikroelementu noteiktais kvantitatīvs sastāvs ir aplūkojams 3.1. un 3.2. tabulā.

3.1. tabula

Salmu granulu elementu kvantitatīvs sastāvs, noteikts ar TXFR metodi (mg/kg)

| | S | K | Ca | Mn | Fe | Cu | Zn | Sr |
|-----|------|------|------|------|------|-----|------|-----|
| 1 | 2599 | 8242 | 2143 | 36,2 | 55,2 | 2,5 | 17 | 7,3 |
| 2 | 2480 | 8015 | 2141 | 37,2 | 48,7 | 2,3 | 16,9 | 8,7 |
| Vid | 2540 | 8128 | 2142 | 37 | 52 | 2,4 | 16,9 | 8 |
| Sn | 84 | 160 | 1 | 1 | 5 | 0,1 | 0,05 | 0,9 |
| DI | 619 | 1173 | 9 | 5 | 34 | 1,1 | 0,4 | 7 |

3.2. tabula

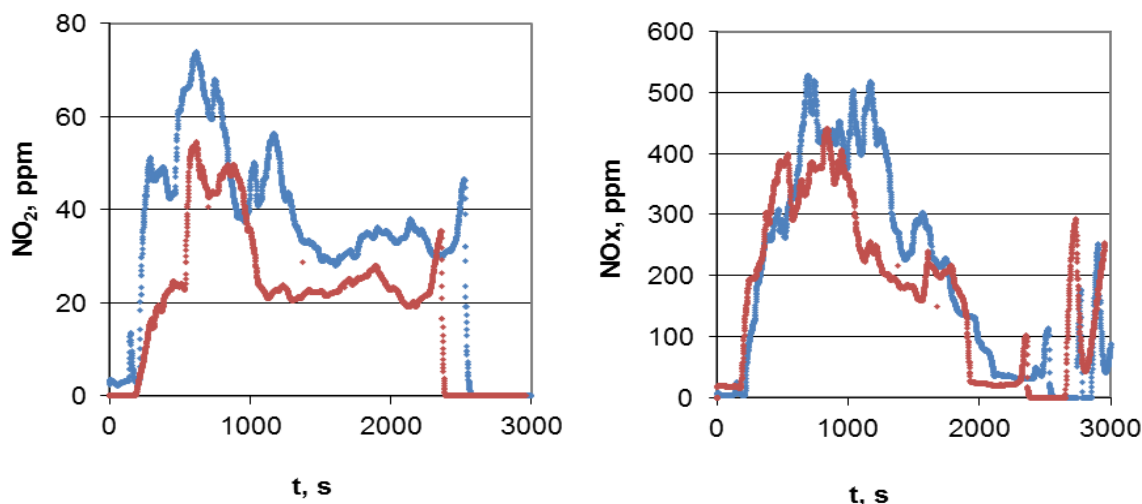
Salmu granulu mikroelementu kvantitatīvs sastāvs, noteikts ar ICP –MS metodi (mg/kg)

| | Cr | Mn | Fe | Co | Cu | Zn | As | Sr | Cd | Sn | Pb |
|-----|------|------|------|--------|------|------|-------|------|--------|--------|-------|
| 1 | 0,71 | 42,4 | 61,7 | 0,0155 | 2,97 | 16,2 | 0,027 | 7,58 | 0,056 | 0,0143 | 0,046 |
| 2 | 0,60 | 40,3 | 67,9 | 0,0171 | 2,70 | 17,6 | 0,032 | 7,84 | 0,057 | 0,0101 | 0,053 |
| Vid | 0,7 | 41 | 65 | 0,016 | 2,8 | 17 | 0,03 | 7,7 | 0,057 | 0,01 | 0,05 |
| Sn | 0,08 | 1,5 | 4 | 0,0011 | 0,19 | 1,0 | 0,003 | 0,19 | 0,0008 | 0,003 | 0,005 |
| DI | 0,7 | 14 | 40 | 0,010 | 1,7 | 9 | 0,03 | 1,7 | 0,007 | 0,03 | 0,05 |

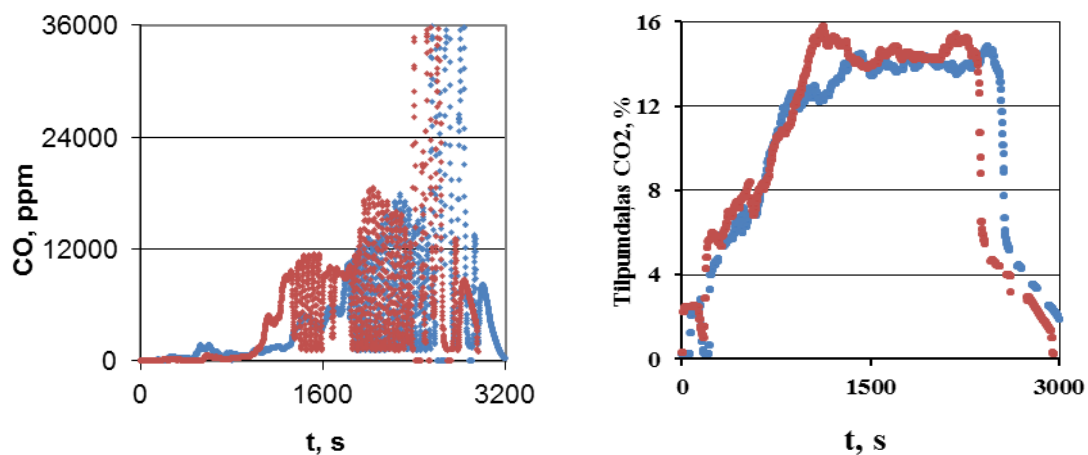
Veicot degšanas procesā izdalīto gāzveida savienojumu analīzi noteica, ka NO_x savienojumu masas koncentrācija, izmantojot no Latvijas aitu vilnas veidotu fitru, degšanas procesa sākumā samazinās mazāk par 10 %, bet procesa vidus un beigu daļā samazinājums ir robežās no 20 % līdz pat 30 %. Analizējot NO_2 daudzumu degšanas gāzu novadcaurulē, tika novērots diezgan liels un stabils izmešu samazinājums, kas visa procesa laikā svārstījās ap 30 %.

Aplūkojot CO izdalīšanās daudzumu, bija novērojams diezgan liels tā pieaugums procesa vidus un beigu posmā, kas varētu būt saistīts ar skābekļa trūkumu, kā rezultātā degšanas process nenotika pilnīgi. Tika novērots arī neliels CO_2 izmešu palielinājums, kas sastādīja aptuveni 2 %, bet šis palielinājums visticamāk nav saistīts ar filtra izmantošanu sistēmā, bet gan ar neviendabīgu granulu sastāvu un degšanas procesā radušos produktu daudzumu, un

visticamāk ietilpst kļūdas robežās. Degšanas procesā izdalīto gāzu daudzums pirms un pēc filtra ievietošanas redzams 3.1. un 3.2. attēlā.

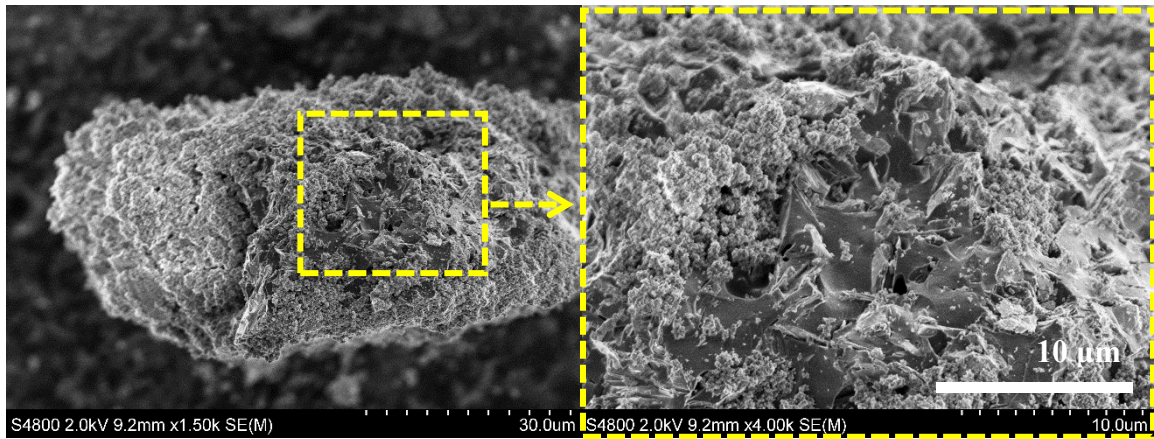


3.1.att. NO₂ un NO_x daudzums pirms (ar zilu) un pēc (ar sarkanu) filtra ievietošanas degšanas procesā radušos gāzu novadcaurulē.



3.2. .att. CO un CO₂ daudzums pirms (ar zilu) un pēc (ar sarkanu) filtra ievietošanas degšanas procesā radušos gāzu novadcaurulē.

No aitu vilnas atdalītos cietos degšanas izmešus analizēja ar p-XRD metodi, kurā tika noteikts, ka uz vilnas virsmas nosēdušās daļiņas pārsvarā sastāv no KCl (skat. 2. pielikumā). To apstiprina arī TXRF rezultāti, kuri parāda kālija masas koncentrācijas pieaugumu vilnā pēc sorbcijas eksperimenta. Uz vilnas nosēdušos cieto izmešu daļiņas var aplūkot 3.3. attēlā. SEM – EDX spektrometrijas metodē uzrādīja, ķīmisko elementu saturu uzrādīja sekojošā kārtībā C > O > K > Cl > N > S > Na > Mg > Si (skat 5. pielikumā).

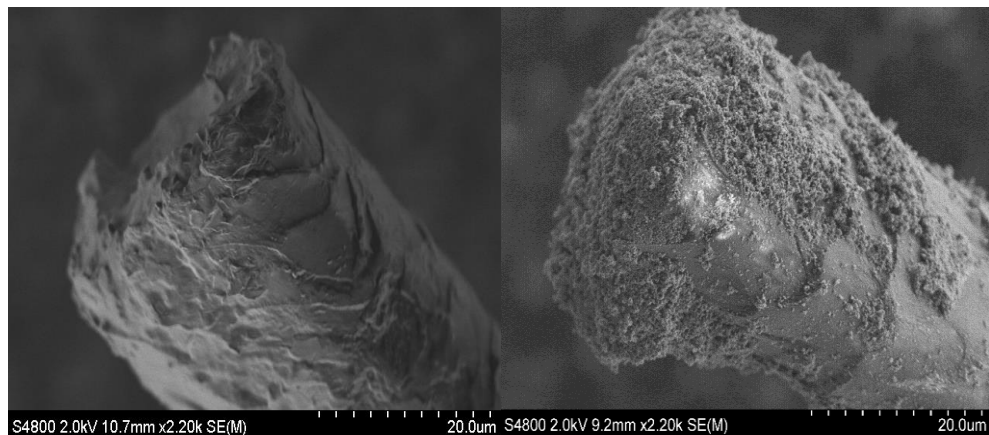


3.3.att. Salmu granulu degšanas cieto izmešu SEM attēli.

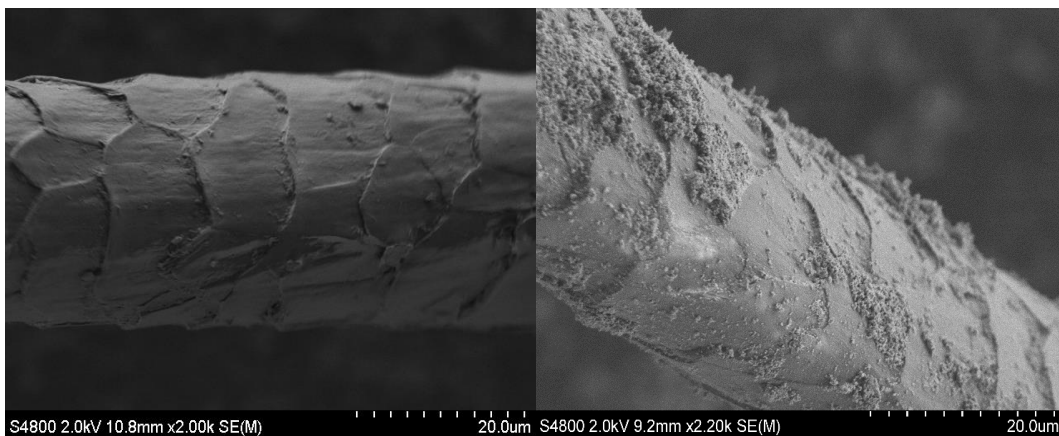
3.2. Virsmas morfoloģija un šķiedru diametra noteikšana, izmantojot SEM

SEM attēlos ir redzama mazgāta aitu vilnas šķiedra pirms un pēc slamu granulu degšanas produktu ietekmes. Šķiedras virsma ir nelīdzena ar zvīņu veida formas elementiem, un ar dažādiem virsmas nelīdzenumiem un bojājumiem. Aplūkoto vilnas šķiedru diametrs ir diapazonā no 20 – 40 μm (vidēji 30 μm). LT vilnas šķiedru diametrs ir salīdzinoši liels, tāpēc tā pieder pie rupjo vilnas šķiedru klases.

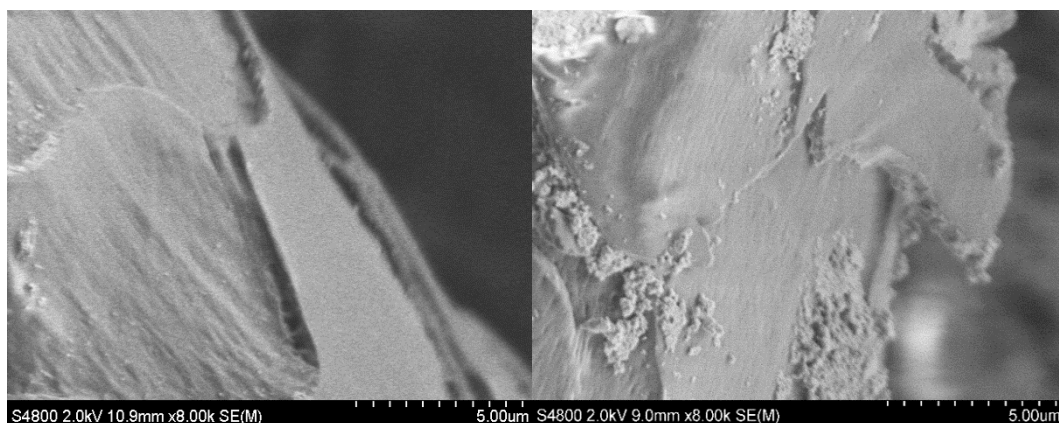
Lielais nelīdzenumu un poru skaits/daudzums vilnas šķiedrās liecina par lielu to īpatnējās virsmas laukumu. Ir pētījumi, kā piemēram Mansoura E. [15], par vilnas šķiedru spējām sorbēt GOS un tie liecina, ka īpatnējās virsmas laukums pozitīvi korolē ar vielu sorbcijas kapacitāti. Latvijas tumšgalves aitu vilnas šķiedru SEM attēli liecina par to potenciāli lielu sorbcijas kapacitāti.



3.4.att. SEM attēli vilnas šķiedrai pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi) ievietošanas degšanas procesā radušos gāzu novadcaurulē.



3.5.att. Vilnas šķiedras SEM attēls pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi) ievietošanas degšanas procesā radušos gāzu novadcaurulē.



3.6.att. Vilnas šķiedras SEM attēls pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi) ievietošanas degšanas procesā radušos gāzu novadcaurulē.

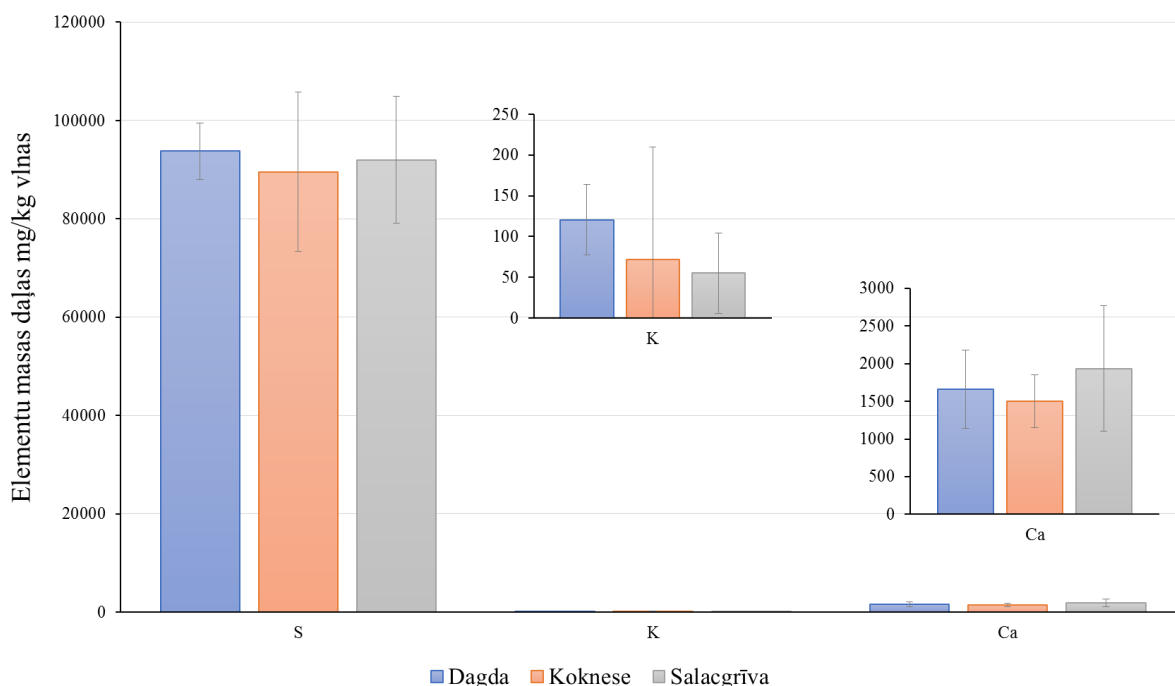
SEM attēlos uzskatāmi redzams, kā salmu granulu degšanas procesa cietie izmeši ir sasaistījušies ar vilnas šķiedru virsmu. Kā redzams attēlos sasaistīšanās notikusi šķiedru virsmas deformējumu, poru un zvīņveida šūnu savienojumu vietās. Šo daļiņu saistīšanās ar virsmu nav spēcīga, tāpēc pat viegli papurinot paraugu, vai kā citādi to ietekmējot, daļiņas viegli atdalījās no virsmas, tomēr daļa no šīm daļiņām bija arī spēcīgi saistījušās un, mehāniski iedarbojoties uz šķiedru, tās nebija iespējams atdalīt.

SEM attēlos nav novērojama nekāda parauga formas deformēšanās, ko varētu izsaukt sorbcijas eksperiments. Tas liecina par parauga atbilstību un iespējamu tālāku pielietojšanu šāda rakstura pētījumos.

3.3. Kvantitatīva ķīmiskā sastāva analīze.

Kvantificējot ķīmiskos elementus LT aitu vilnā, iegūtie dati parādīja, ka elementu daudzums starp vilnas paraugiem ievērojami atšķiras, kas ir saprotams, jo kā jau dabas paraugam, vilnai ir daudz faktoru, kas ietekmē tās sastāvu, piemēram, barība, vide, vecums u.c. Iegūtajiem rezultātiem ir diezgan liela izkliede, tomēr elementu daudzums aitu vilnā, dažādās

Latvijas vietās sakrīt kļūdas robežās un ir vienas kārtas robežās, kas dod mums priekšstatu par tās sastāvu un ļaus spriest par iespējamajiem procesiem, kas var notikt vilnas šķiedrās, tās ķīmiski vai kā citādi ietekmējot.

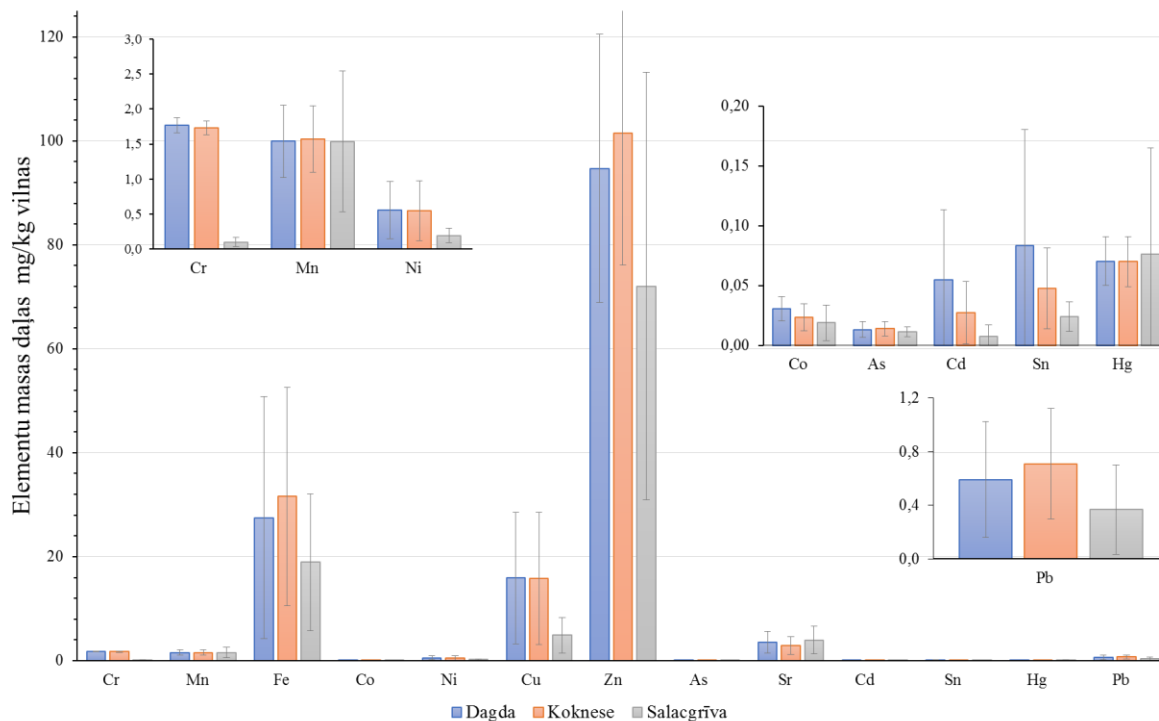


3.7. att. Aitu vilnas ķīmisko makroelementu masas koncentrācijas (mg/kg) atkarībā no atrašanās vietas (TXRF metode).

Nosakot makro un mikro elementu masas daļu LT aitu vilnā, iegūtie dati parādīja, ka kalcija, cinka, dzelzs, stroncija, kadmija, mangāna un vara daudzums aitu vilnā sakrīt ar literatūras datiem. Literatūrā bija uzskatāmi parādīts, ka vairāku elementu kvantitatīvais sastāvs vilnā diezgan krasi atšķirās atkarībā no atrašanās vietas [36]. Datu par Latvijā audzētu aitu vilnas elementu kvantitatīvo sastāvu pašlaik vēl nav, un pašreizējais pētījums ir pirmais, kas ļaus kvantitatīvi salīdzināt Latvijas vilnas sastāvu ar citu reģionu vilnas sastāvu.

Salīdzinot sēra daudzumu ar literatūras datiem, analizētajos paraugos tā daudzums bija ievērojami augstāks, tas varētu liecināt par rezultātu nepareizību, jo tā kā sērs ir viegls elements, iekārtas jutība pret to nav visai augsta. Vēl mērījumu precizitāti un pareizību ietekmē tas, ka molibdēna spektrālā līnija nedaudz pārklājas ar sēra spektrālo līniju, un līdz ar to iekārta uzrāda paaugstinātus rezultātus. Tomēr nevar ar pārliecību teikt, ka dati ir nepareizi, jo literatūrā ir izpētītas citas aitu šķirnes vilna, no citām valstīm un jau starp šīm valstīm ir novērojama diezgan būtiska rezultātu izkliede. Tā kā sēra daudzuma noteikšana LT aitu vilnā ir svarīga, jo sēra daudzums aitas vilnā tieši korelē ar vilnas stiprību un sorbcijas spējām, tāpēc ka sēra atomi labi piesaista ūdens molekulas. Tas nozīmē to, ka vilnai ar augstu sēra saturu ir lielāka gan

mehāniskā, gan ķīmiskā izturība un augsta sorbcijas kapacitāte. Literatūrā ir atrodamas vairākas citas metodes sēra noteikšanai, piemēram G. Kima pētījumā aprakstīta metode sēra kvantificēšanai proteīnos, kurā, mineralizētajos paraugos esošos, sēra jonus oksidē par sulfātjoniem un tad nosaka titrējot ar EDTA [48].



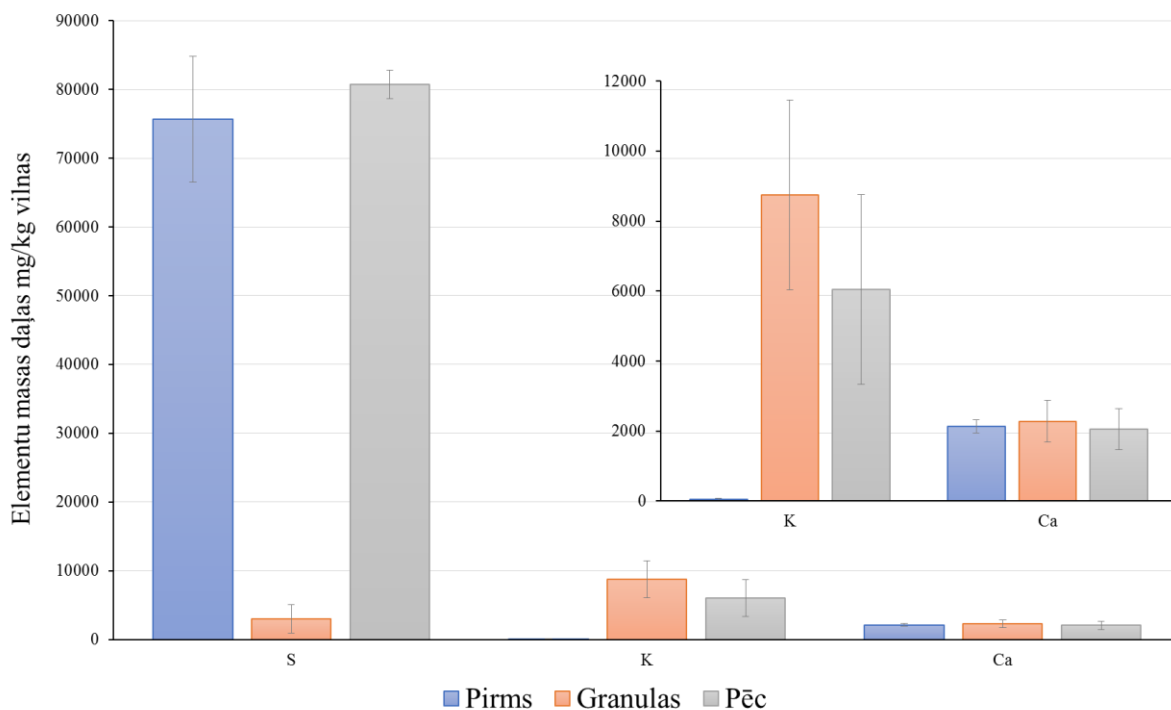
3.8. att. Aitu vilnas ķīmisko elementu masas koncentrācijas (mg/kg) atkarībā no atrašanās vietas (ICP-MS metode).

Vairāku elementu – cinka, stroncija, mangāna un dzelzs vērtības TXRF metodei sakrīt ar ICP-MS datiem, kas norāda uz to, ka turpmākai šo elementu kvantificēšanai var izmantot TXRF metodi, kas ir lētāka un ātrāka. Tomēr citu mikroelementu kvantificēšanai būtu vēlams izmantot ICP-MS metodi. Abu metožu kvantificēšanas dati aplūkojami 7. – 11. pielikumā

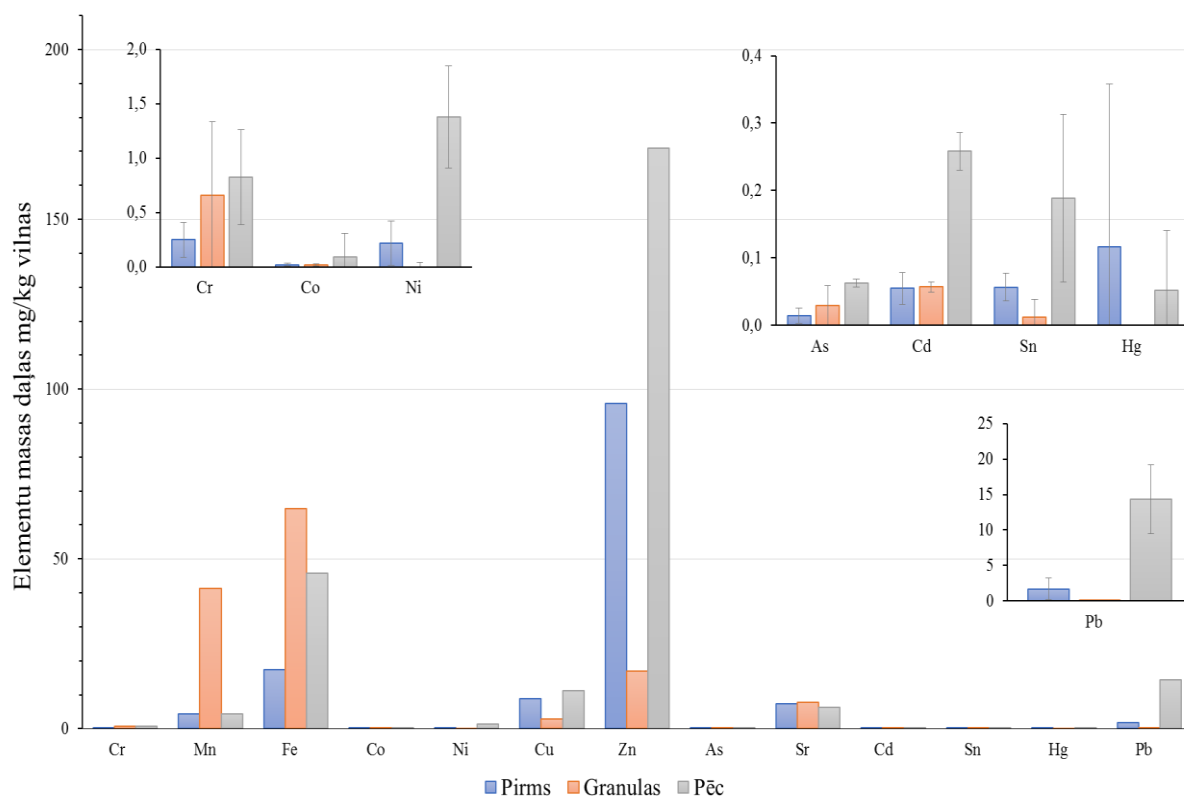
3.4. Ķīmisko elementu sastāva izmaiņas aitu vilnas šķiedrās pēc sorbcijas eksperimenta

Analizējot sorbcijas procesa radītās izmaiņas aitu vilnā, konstatēja, ka novērojamas tendences uz svina, cinka, niķeļa, kadmija un dzelzs daudzuma palielināšanos vilnā pēc sorbcijas eksperimenta. Pārējo elementu daudzums pieaug minimāli, vai kļūdas robežās sakrīt ar sākotnējo daudzumu LT vilnā skatīt 3.9. un 3.10. attēlā.

Ar TXRF metodi iegūtie dati liecina par kālija, cinka, svina un vara masas daļas pieaugumu vilnā pēc sorbcijas eksperimenta, ko apstiprina arī ICP-MS rezultāti. Ir novērojams arī būtisks kālija satura pieaugums, ko apstiprina iepriekšminēto p-XRD un SEM-EDX dati.



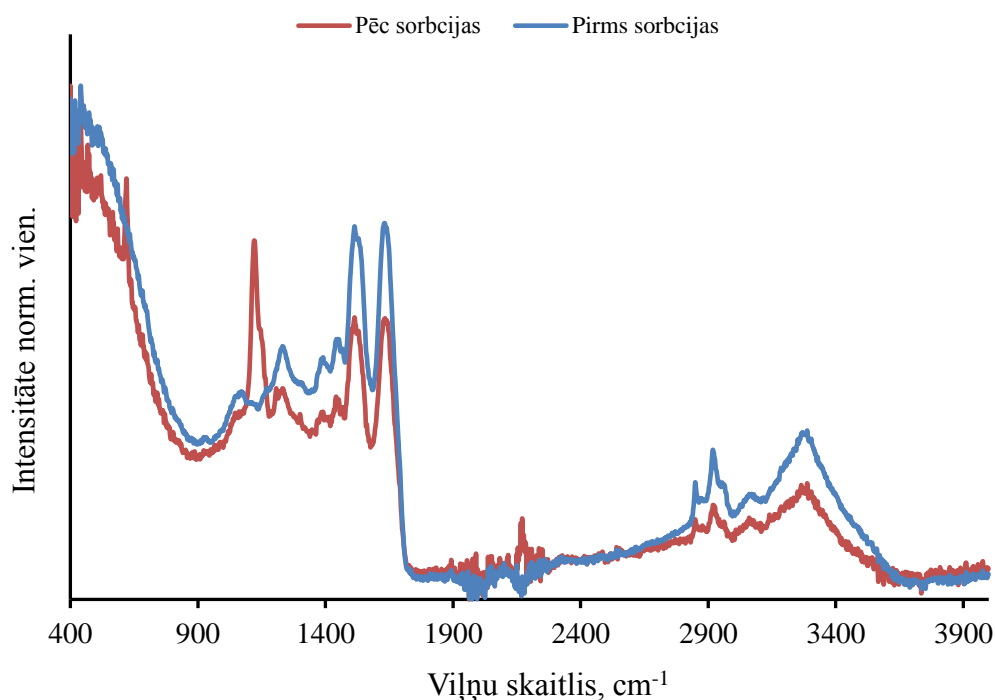
3.9. att. Kurināmā materiāla – salmu granulu un aitu vilnas ķīmisko makroelementu masas koncentrācijas (mg/kg) pirms un pēc sorbcijas eksperimenta (ICP-MS dati).



3.10. att. Dedzinātā materiāla – salmu granulu un Aitu vilnas ķīmisko elementu masas koncentrācijas (mg/kg) pirms un pēc degšanas procesa cieto izmešu un degšanas gāzu sorbcijas (TXRF dati).

3.5. Ķīmisko saišu kvalitatīva analīze ar FTIR spektrometriju

ATR-FTIR spektra piemērs aitu vilnai pirms un pēc sorbcijas eksperimenta ir parādīta 3.11. attēlā.



3.11. att. Latvijas aitu šķirnes – LT ATR-FTIR spektrs pirms un pēc degšanas cieto izmešu un gāzu sorbcijas.

Abu veidu vilnas paraugu spektros ir vairāki galveno joslu reģioni apgalos no 400-900 cm^{-1} , 900-1800 cm^{-1} un 2850-3500 cm^{-1} . 400-900 cm^{-1} ir pirkstu nospiedumu reģions organiskajām vielām, taču šajā reģionā ir novērojami arī neorganisku oksīdu saites. Līdz ar to, signālu apgabalā līdz 900 cm^{-1} galvenokārt izmanto oksīdu klātbūtnes identificēšanai. 900-1900 cm^{-1} apgabalā redzamas galvenās sorbcijas izraisītās atķirības. Pēc cieto izmešu un gāzu sorbcijas spektrā ir jauns signāls ap 1130 cm^{-1} . Apgabalā no 2100-2300 cm^{-1} novēro spektra ‘troksni’, šo apgabalu ATR spektra signālu interpretācijai neizmanto. Savukārt apgabalā 2800-2950 cm^{-1} ir organisko molekulu C-H signāli un 3000-3300 cm^{-1} – ūdens siglāli. Detalizēta spektru interpretācija vaicāta atbilstoši literatūrai [15].

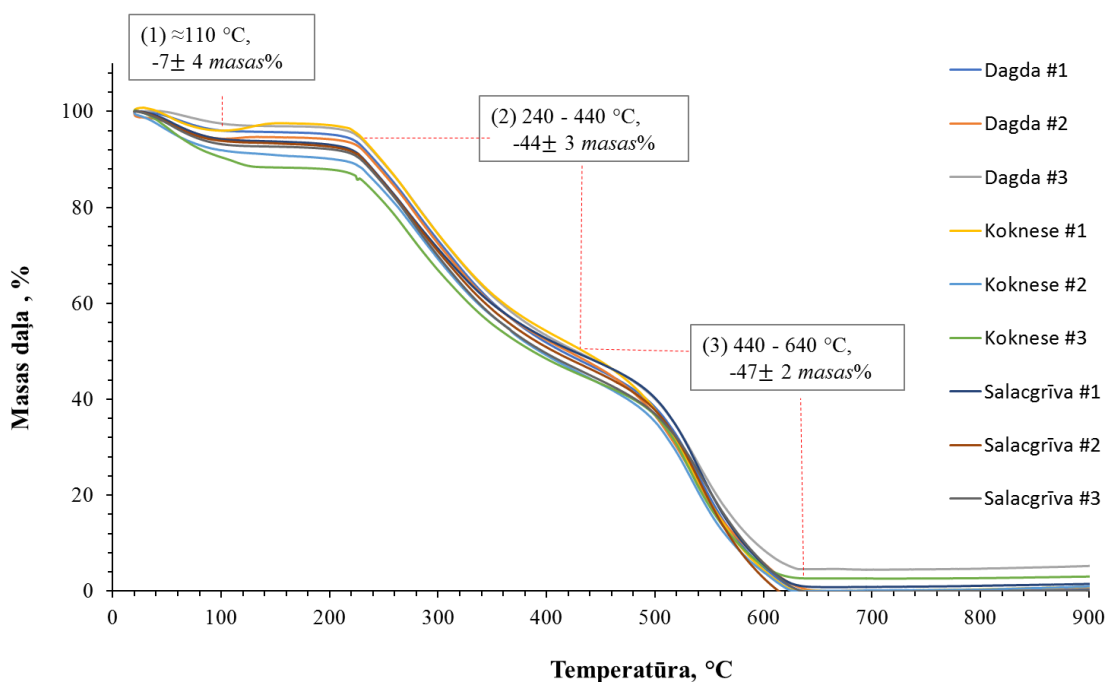
- O – H saites stiepšanās kopā ar amīda A joslu (NH stiepšanās) no 3600 līdz 3100 cm^{-1} ,
- Amīda B josla (N – H stiepšanās) no 3075 līdz 3056 cm^{-1} ,
- CH₂, kas stiepjas ap 2930 un 2850 cm^{-1} ,
- amīda I josla (C = O stiepšanās) no 1600 līdz 1690 cm^{-1} , kas ir jutīga pret proteīnu sekundāro struktūru,

- Amīda II josla (NH lieces un CN stiepšanās; C-N – H liekšanās maksimums) no 1480 līdz 1580 cm^{-1} ,
- Signāls no 1448 līdz 1455 cm^{-1} ir saistīts ar karboksilgrupu (C-O) stiepšanos,
- Smailes augstums 1390 cm^{-1} , ir saistīts ar C – C stiepšanās vibrāciju,
- amīda III josla (CN stiepšanās un NH lieces fāzes kombinācija, kā arī stiepšanās ar C=O, no 1220 līdz 1300 cm^{-1} , atkarībā no keratīna molekulas konformācijas,
- Disulfīda saišu svārstības novērojams no 1300 līdz 1000 cm^{-1} ,
- Maksimums ap 1720 cm^{-1} , raksturīgs C = O karbonilgrupai,
- Maksimums ap 1160 cm^{-1} , ir saistīts ar ētera C – O – C saišu stiepšanos,
- 1120 cm^{-1} varētu būt C – O saites, kas veidojas sorbcijas procesa laikā,
- 580 cm^{-1} ir Fe – O un Zn – O saišu svārstības.

Spektrā redzams diezgan liels C=O saišu daudzums, kas varētu liecināt par augstu lipīdu daudzumu vilnas šķiedras virskārtā vai C=O grupām citos savienojumos. Tas, savukārt, norāda uz labām spējām saistīt gaistošus organiskos savienojumus. FTIR rezultāti arī liecina par vilnas spēju aizturēt/saistīt cinku un dzelzi, kā arī parāda, ka šie elementi uz vilnas šķiedru virsmas vistīcāmāk ir oksīdu formā. Sorbcijas mehānismu detalizētākai izpētei būtu jāveic atkārtota vilnas paraugu ievietošana degšanas gāzēs.

3.6. Termiskās stabilitātes noteikšana, izmantojot TG-DTA metodi

Visiem analizētajiem paraugiem tika novērotas vienādas termiskās izturības īpašības. Masas samazināšanās notika vienādos temperatūras intervālos, novērojamās nobīdes bija pavisam minimālas. 3.12. attēlā ir attēlota parauga masa procentos atkarībā no temperatūras.



3.12. att. Aitu vilnas masas izmaiņas termogravimetriskās analīzes laikā.

Mērījumu laikā paraugu masa samazinājās pakāpeniski, tika novēroti trīs galvenie masas samazinājumi, kuri parāda, kuros temperatūru apgabalos notiek vissvarīgākie vilnas termiskās sadalīšanās procesi. Pirmajā procesā, kas norisinās līdz aptuveni 110 °C, notiek parauga žūšana, t.i. ūdens iztvaikošana. Šajā procesā tika zaudēti aptuveni 7 masas%. Nākošais masas kritums tika novērots temperatūras diapazonā no 240 °C līdz 440 °C ir saistīts ar vairākiem procesiem - lēnu amīdu šķērssaišu sabrukšanu un proteīnu denaturēšanos. Virs 300 °C notiek smaga peptīdu virkņu sadalīšanās. Pie 325 °C tā ir saistīta ar β -keratīna kušanu un ar degradācijas procesu saistīto siltuma efektu. Masas zudums 300–440 °C robežās palielinās no sadalīšanās reakcijas, kuras laikā tiek zaudētas dažādas augstās termiskās stabilitātes sānu ķēdes. Šo procesu laikā tiek zaudēti aptuveni 44 masas%. Trešais process notiek temperatūru diapazonā no 440 °C līdz 640 °C, ko visticamāk rada aminoskābju un citu radušos savienojumu pilnīga vai daļēja sadegšana (3.1. un 3.2. reakcija) [30]. Šajā temperatūras diapazonā tiek zaudēti aptuveni 47 % no parauga sākotnējās masas.

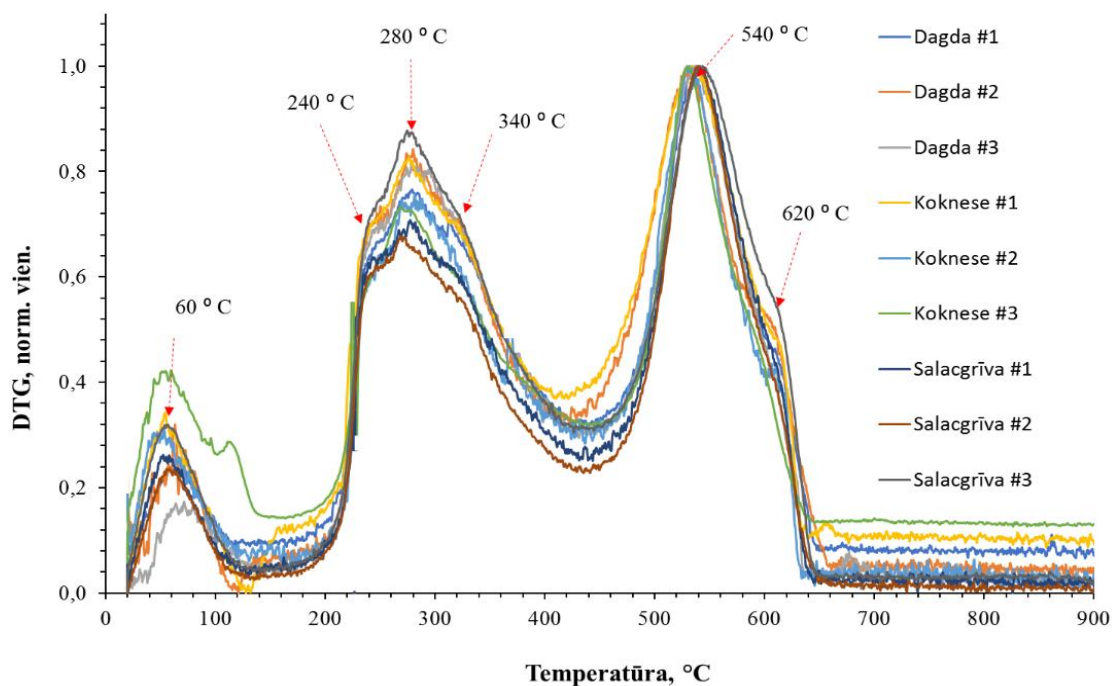
Cisteīna oksidēšanās reakcija:



Gliceīna oksidēšanās reakcijas:



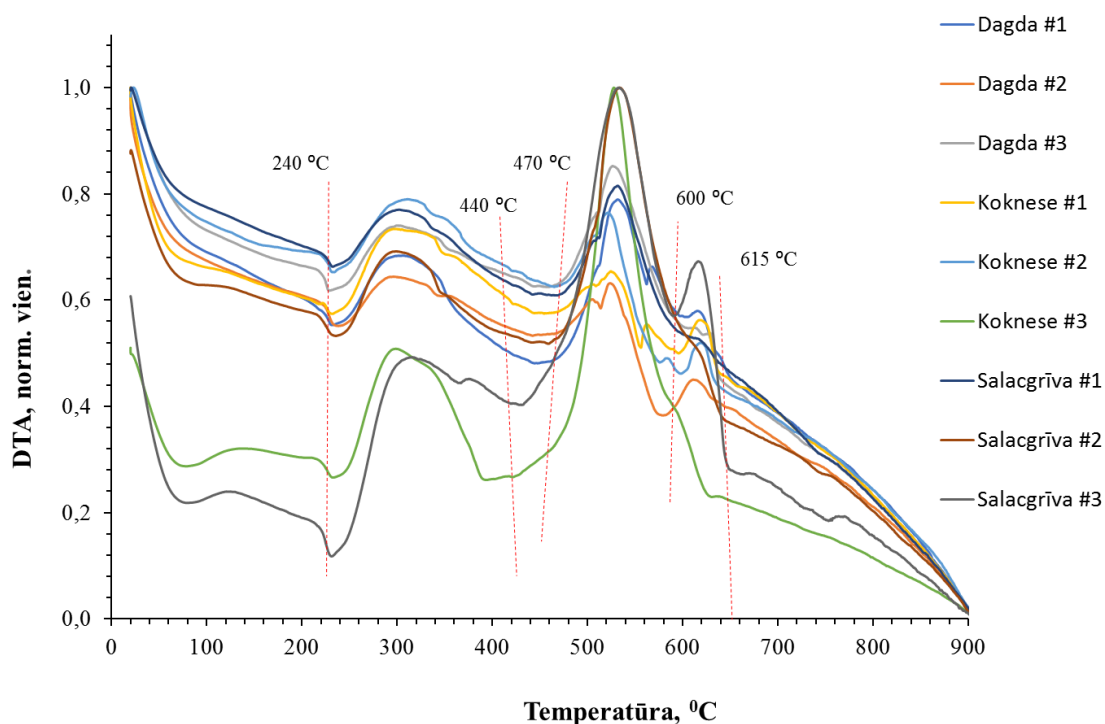
Zemāk redzamajā 3.13.attēlā ir redzams masas izmaiņas ātrums mērījumu laikā, kas vēl uzskatāmāk parāda galveno vilnas termiskās degradācijas procesu skaitu un šo procesu ātrumu.



3.13. att. LT aitu šķirnes vilnas DTG līkne.

Kā redzams vislētākais process ir ūdens izdalīšanās no vilnas šķiedras, jo šajā procesā iztvaiko ne tikai uz virsmas esošais ūdens, bet arī stipri saistītais ūdens. Atlikušie procesi ir krietni ātrāki, tomēr struktūras izmaiņas temperatūras diapazonā no 240 – 440 °C ir nedaudz lētākas nekā pēdējā sadalīšanās posmā. Tas saistāms ar to, ka proteīnu denaturēšanas procesu laikā tiek sašķeltas diezgan spēcīgas disulfīdsaites, jonu – jonu saites un ūdeņraža saites.

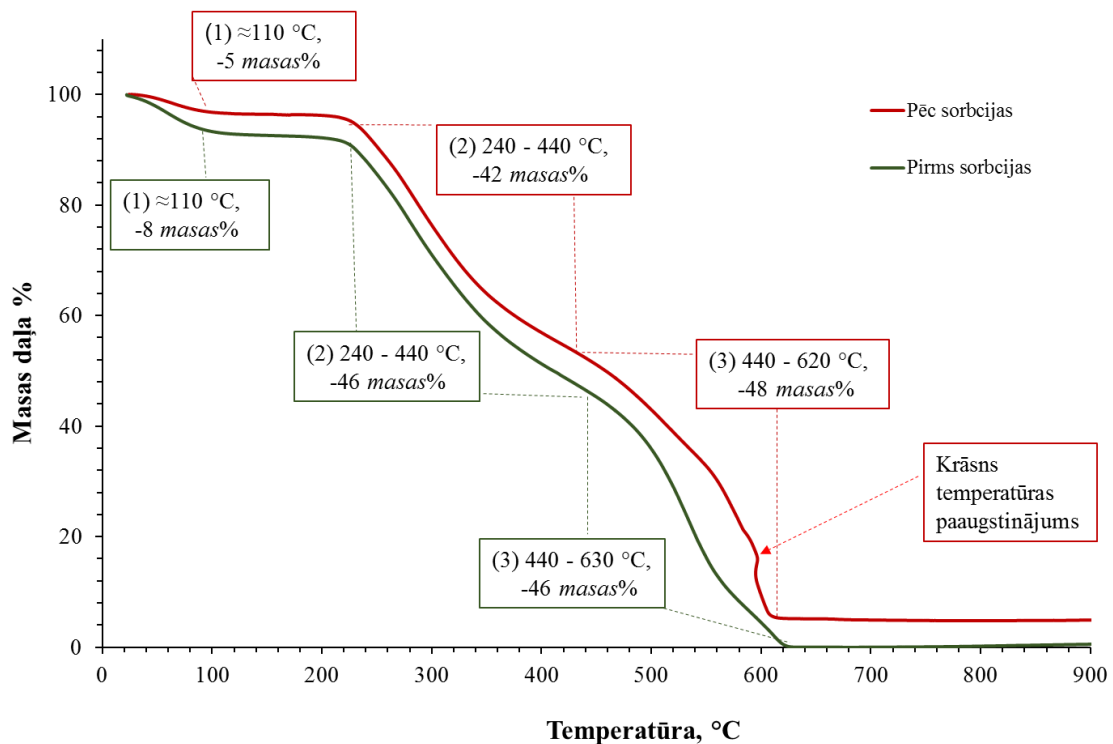
Grafikā var redzēt to, ka otrais no trim galvenajiem vilnas termiskās sadalīšanās procesiem, īstenībā sastāv no trim dažādiem procesiem, kuru temperatūru diapazoni savstarpēji pārklājas.



3.14. .att. Latvijas šķirnes aitu vilnas DTA līknes

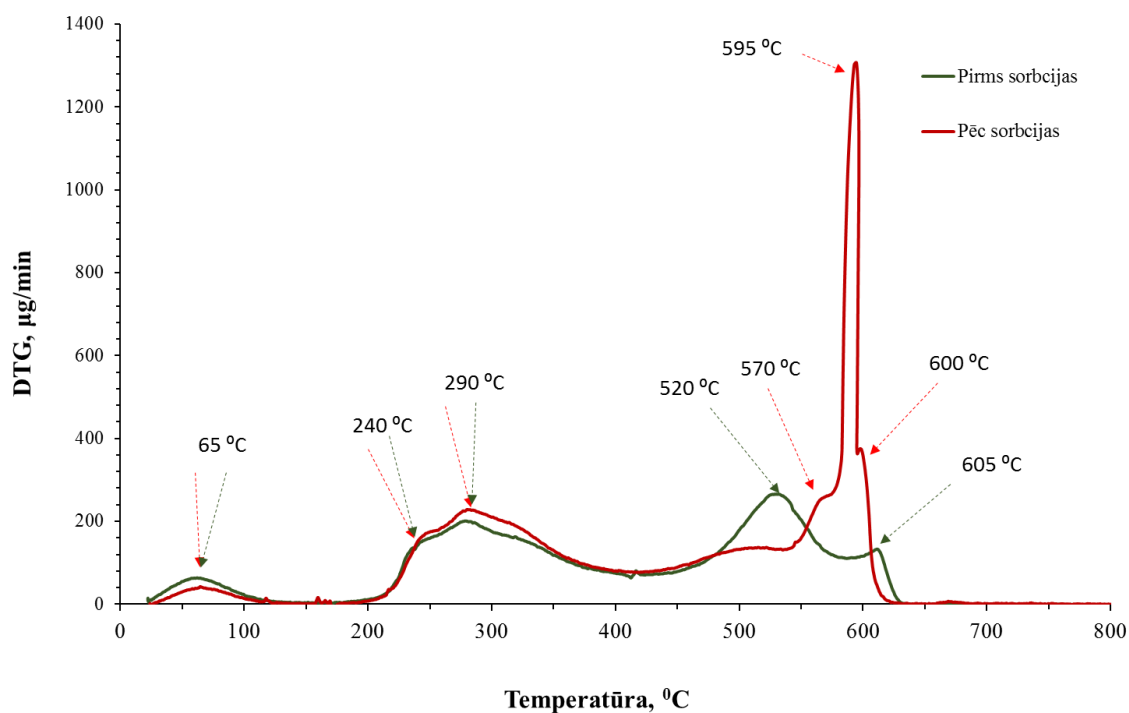
Analizējot TG līknes aitu vilnai pirms un pēc SEG gāzu un degšanas cieto izmešu sorbcijas eksperimenta, vilnas šķiedru sadalīšanās procesā no 20 °C līdz 480 °C temperatūrai būtiskas izmaiņas netika novērotas. Straujas izmaiņas notiek no 500 °C līdz 620 °C temperatūrā. Šajā temperatūras diapazonā vilnai pēdējais sadalīšanās posms notiek atšķirīgi. Vilnas šķiedrām gan pirms, gan pēc sorbcijas eksperimenta trešais sadalīšanās process sākas aptuveni vienā un tajā pašā temperatūrā (440 °C), bet vilnai pirms SEG gāzu un degšanas cieto izmešu sorbcijas tas ir ilgāks un procesa laikā tiek izdalīts lielāks siltuma daudzums. Vislielākās izmaiņas ir novērojamas tieši pēdējā sadalīšanās procesā, kurā vilnai pēc sorbcijas eksperimenta pie apmēram 90 °C temperatūras notiek ļoti straujas entalpijas un masas izmaiņas.

Vilnas šķiedrām, pirms degšanas procesa cieto izmešu un gāzveida savienojumu sorbcijas ap 480 °C sākas neliels eksotermisks process kuram seko vēl viens vajāks eksotermiskais process, bet vilnai pēc sorbcijas eksperimenta ap 540 °C notiek eksotermiski procesi no kuriem viens notiek ar ļoti lielu ātrumu un strauju entalpijas izmaiņu.



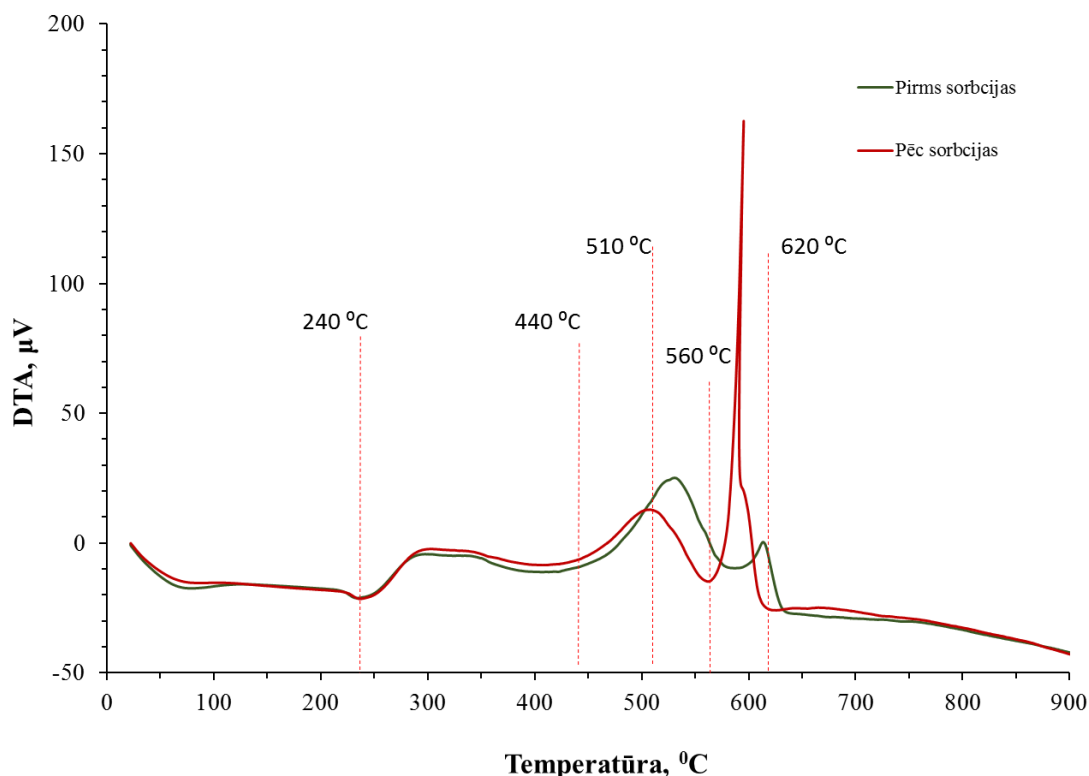
3.15. att. Aitu vilnas masas izmaiņas termogravimetriskās analīzes laikā

Šis eksotermiskais process pēc diagrammu datiem ir ļoti straujš un notiek ar ļoti lielu ātrumu. Arī grafikā ar masas atkarību no temperatūras ir novērojams straujš masas samazinājums vilnas šķiedru beigu sadalīšanās posmā. No TG datiem 3.15. attēlā ir redzams, ka process ir tik spēcīgs, ka tas pat par dažiem grādiem paaugstina krāsns temperatūru.



3.16. att. LT aitu šķirnes vilnas DTG līkne pirms un pēc sorbcijas eksperimenta.

LT vilnas šķiedru termiskā stabilitāte tika analizēta arī slāpekļa atmosfērā, kurā šādi spēcīgi eksotermiski signāli netika novēroti skat. 1.pielikumā. Tas liecina par to, ka šāds process ir iespējams tikai gaisa atmosfērā. Šāda procesa norise slāpekļa atmosfērā varētu būt izskaidrojama ar skābekļa trūkumu, kas neļauj pilnvērtīgi norisināties sadegšanai.



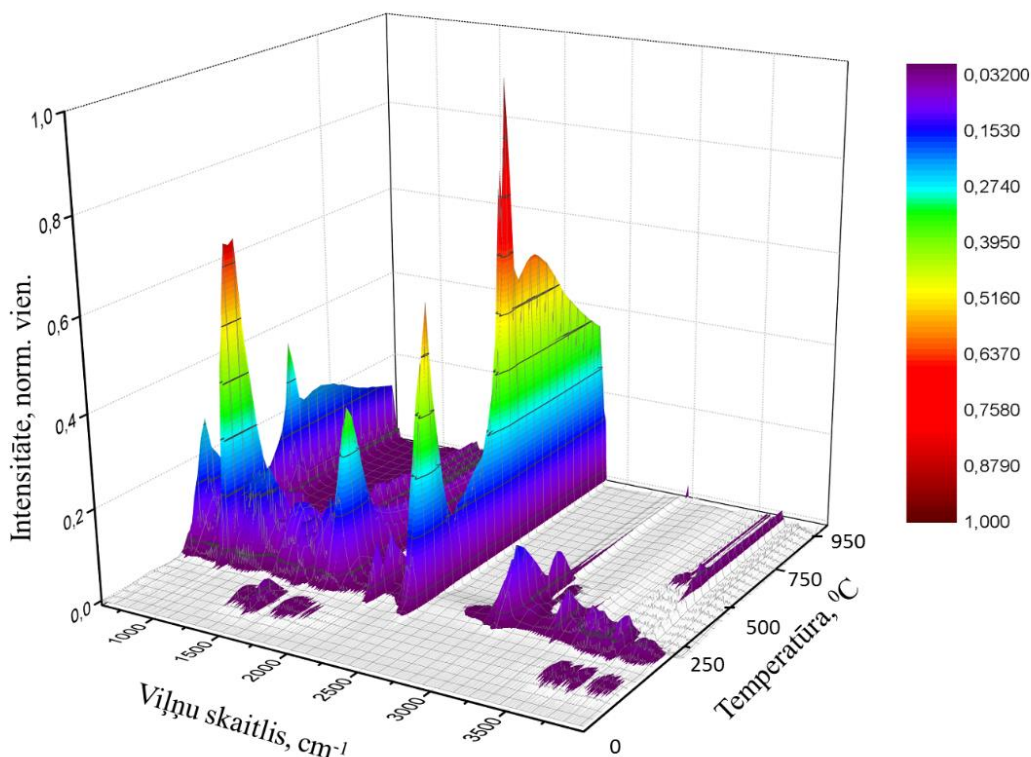
3.17. att. LT aitu šķirnes vilnas DTA līknes pirms un pēc sorbcijas eksperimenta

Ņemot vērā visus rezultātus šis signāls varētu būt attiecināms uz pašuzliesmošanas punktu, tas izskaidrotu tik strauju masas izmaiņas un siltuma izmaiņas ātrumu. Šāda procesa rašanos varētu izsaukt NO₂ grupu piesaistīšanās vilnas šķiedrās esošajam keratīnam, kuru saturoši organiskie savienojumi ir viegli uzliesmojoši. Lai gan termogravimetra dati vilnai pirms sorbcijas eksperimenta neuzrāda nekādus spēcīgus eksotermiskus signālus, jo vairums tās masas jau ir zudis pirmajos divos sadalīšanās posmos ir pētījumi, kas pierāda, ka vilnas dzijai temperatūrā ap 600 °C temperatūru ir novērojams pašuzliesmošanās punkts [49, 50]. Sakarā ar to, ka vilnas dzijai ir vairāki sagatavošanas posmi kuru laikā ietilpst arī tās krāsošana, šāda procesa esamību varētu radīt krāsvielu klātbūtne vilnas šķiedrās.

3.7. Izdalīto gāzu analīze, izmantojot FTIR

Ar FTIR spektrometru analizēja vilnas šķiedru termiskās sadalīšanās gāzveida produktus, kuru viršanas temperatūra ir zemāka par 200 °C. Temperatūras ierobežojums gāzu pārvades sistēmai ir tādēļ, ka caurule, kas savieno abas iekārtas, ir no teflona (kušanas temp.

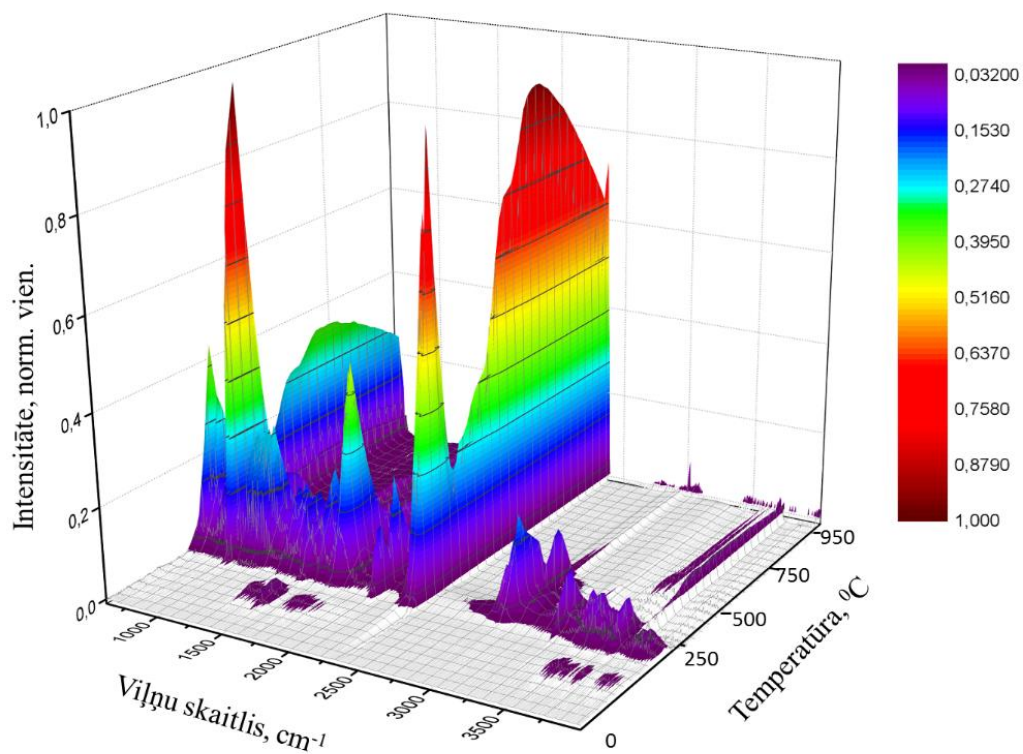
327 °C) un ražotāja uzstādītā kopējā pārvada sistēmas temperatūra ir 200 °C. 3.18. attēlā ir redzami FTIR spektri Latvijas šķirnes aitu termiskās sadalīšanās produktiem.



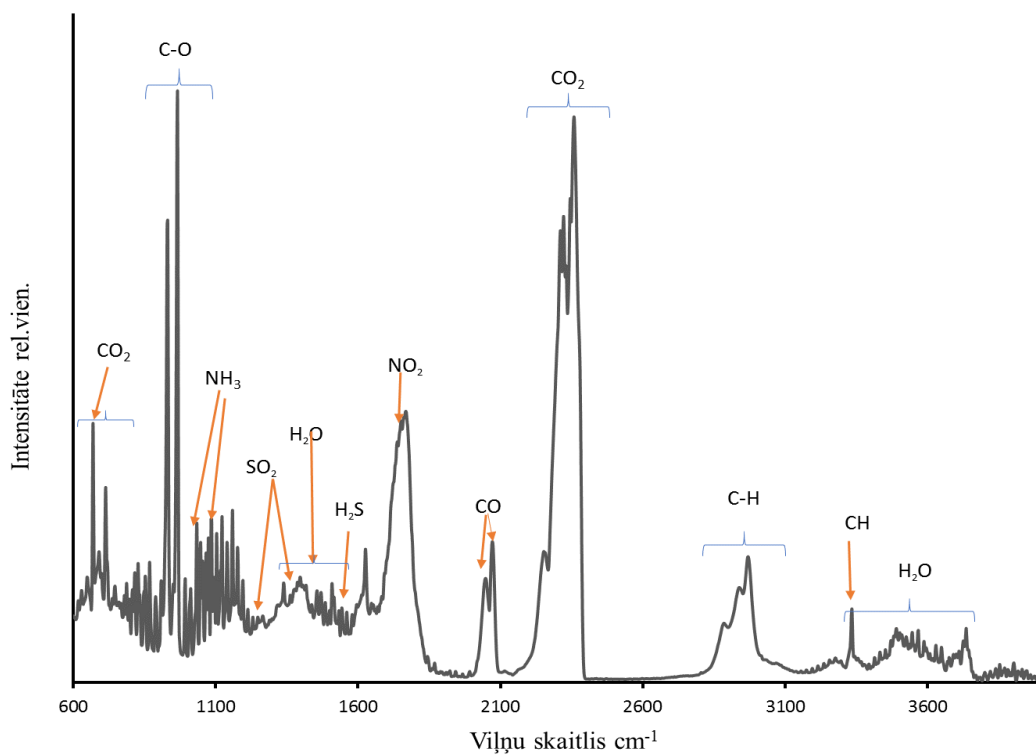
3.18. att. Latvijas aitu šķirnes – LT FTIR spektri termiskās sadalīšanās procesā izdalītajiem savienojumiem pirms degšanas cieto izmešu un gāzu sorbcijas.

Degšanas procesā izdalīto gāzveida vielu analīzē būtiskas atšķirības starp paraugiem netika novērotas. Visu vilnas šķiedru termiskās sadalīšanās procesā kopējais radušos vielu sastāvs nemainījās, tika novērotas tikai niecīgas signālu intensitāšu atšķirības, kuras visticamāk radīja atšķirība starp paraugu iesvariem. Augstāk redzamais 3.18. attēls vēlreiz apliecina, ka vilnas sadalīšanās procesi sākas ap 230 °C un līdz šai temperatūrai notiek tikai ūdens iztvaikošana. Galvenie signāli gāzveida vielu FTIR spektros attiecināmi uz CO₂ (ap 700 un 2340 cm⁻¹), H₂O (ap 1400-2000 cm⁻¹ un 3500-4000 cm⁻¹) izdalīšanos.

Pēc salmu granulu degšanas procesā izdalīto gāzveida savienojumu un cieto daļiņu sorbēšanas aitu vilnā, pašas vilnas degšanas procesā izdalīto gāzu analīzē būtiskas izmaiņas netika novērotas. Pālielinājās dažu signālu intensitātes, kas attiecināmas uz CO₂ izdalīšanos (FTIR signāls ap 2340 cm⁻¹). Šo signālu intensitātes palielināšanās novērojama ap 250 °C un vilnas šķiedru degradācijas procesa beigu posmā pie aptuveni 600 °C. Signālu intensitātes pieaugums visticamāk ir saistīts ar straujāku un pilnīgāku parauga sadegšanu.



3.19. att. Latvijas aitu šķirnes – LT FTIR spektri termiskās sadalīšanās procesā izdalītajiem savienojumiem pēc degšanas cieto izmešu un gāzu sorbcijas.



3.20. att. Latvijas aitu šķirnes – LT FTIR spektrs termiskās sadalīšanās procesā izdalītajiem savienojumiem pēc degšanas cieto izmešu un gāzu sorbcijas.

FTIR spektru galvenos signālus var interpretēt šādi:

- O-H saišu stiepšanās ūdens molekulās ir novērojamas no 3200 līdz 3700 cm^{-1} un no 1200 līdz 1500 cm^{-1} ;
- N-O saišu svārstības NO_2 molekulā attiecināmas uz signālu 1600- 1800 cm^{-1} ;
- 1200 – 1350 cm^{-1} signāls attiecas uz S-O saišu svārstību SO_2 molekulā;
- 1950 – 2100 cm^{-1} ir attiecināms uz saišu svārstību CO molekulu;
- Amīda (NH stiepšanās) no 3075 līdz 3056 cm^{-1} ;
- Maksimumi no 2200 līdz 2400 cm^{-1} un no 900 līdz 1000 cm^{-1} ir C=O vibrāciju CO_2 molekulā;
- Signāls no 2800 līdz 3000 cm^{-1} ir saistīts ar C-H saišu vibrāciju;
- H – S saišu svārstības novērojamas pie 1570 cm^{-1} .

FTIR spektrā redzamās saišu svārstības norāda uz vairāku gan organisku, gan neorganisku savienojumu, kā, piemēram, NO_2 , SO_2 , CO_2 , CHNO u.c. izdalīšanos.

Kopumā infrasarkanās spektrometrijas rezultāti ļauj kvalitatīvi novērtēt un savstarpēji salīdzināt dažādu funkcionālo grupu klātbūtni neapstrādātā un dažādi apstrādātā (pēc sorbcijas, termiskās iedarbības) vilnā. ATR-FTIR ļauj noteikt, ka sorbcijas procesa laikā iespējama metālu sorbcija uz vilnas oksīdu veidā un C=O saišu veidošanās. FTIR gāzveida vielām ļauj savstarpēji salīdzināt mazmolekulāru savienojumu izdalīšanos no vilnas paaugstinātā temperatūrā. Tas varētu būt nepieciešams, piemēram, ja vilnu sāktu izmantot konkrētu filtru ražošanā un būtu jānovērtē, piemēram, CO izdalīšanās.

3.7. Rezultātu kopsavilkums

Darbā iegūtie rezultāti liecina par to, ka LT aitu vilnas kvantitatīvais sastāvs dažādās Latvijas vietās ir atšķirīgs, tomēr būtiski nemainās. Turpmākajos pētījumos ir plānots veikta papildus mērījumus, lai ievāktu lielāku statistiku par LT vilnas sastāvu un labāk varētu izvērtētu atšķirības. No iegūtajiem datiem var secināt, ka LT vilna salīdzinājumā ar citām šķirnēm ir ar sēru bagātāka, kas norāda uz tās lielāku mehānisko un ķīmisko izturību un labākām sorbcijas spējām. Pētot tās termisko stabilitāti, noskaidroja, ka izmaiņas starp paraugiem ir nenozīmīgas un tā ir izmantojama līdz 200 °C temperatūrai, jo līdz šai temperatūrai notiek tikai ūdens iztvaikošana. Turpretī citu šķirņu aitu vilnai ir novērojami termiskās degradācijas procesi jau līdz šai temperatūrai. Konstatēja arī to, ka vilnai pēc SEG un degšanas cieto izmešu sorbcijas TG/DTA līknēs parādās vēl viens kritiskais punkts ap 580 °C, kas varētu būt attiecināms uz pašuzliesmošanas temperatūru. SEG un degšanas cieto izmešu sorbcijas eksperiments apliecināja, arī LT aitu vilnas spēju visai labi sorbēt gaisu piesārņojošās vielas. Ir veikts

vispārējs ieskats par dažādu šķirņu aitu vilnas sorbcijas īpašībām un faktoriem, kas tās ietekmē. Analizējot LT aitu vilnu iegūtie dati norāda uz tās potenciāli labākām sorbcijas spējām salīdzinājumā ar citu šķirņu vilnu.

Kopumā no darbā iegūtie rezultāti liecina par LT vilnas piemērotību izmantošanai gaisa filtrācijas sistēmās. Tomēr šāda veida filtri būtu vienreiz lietojami, jo gāzu sorbcijas process ir neatgriezenisks. Sakarā ar to turpmākajos pētījumos būtu jāpievērš uzmanība šāda materiāla pārstrādei, lai risinot vienu problēmu, neveidotu citu.

SECINĀJUMI

1. Makro un mikro elementu sastāvs Latvijas tumšgalves aitu vilnas šķiedrām ir atšķirīgs dažādās Latvijas saimniecībās.
2. Latvijas tumšgalves aitu vilnas šķiedras ir termiski izturīga līdz 230 °C tempertūrai, un tās var izmantot filtrācijas sistēmās, kas paredzētas darbam līdz 200 °C.
3. Latvijas tumšgalves aitu vilnas šķiedras samazina salmu granulu degšanas procesā radušos SEG gāzu daudzumu un aiztur degšanas cieto izmešus, neļaujot tiem nonākt atmosfērā.
4. Latvijas tumšgalves aitu vilnas šķiedras spēj sorbēt dzelzi, cinku, kadmiju, svinu un slāpekļa oksīdus (NO_x).
5. Pēc SEG gāzu un degšanas cieto izmešu sorbcijas Latvijas tumšgalves aitu vilnas šķiedrām, ap 580 °C parādās pašuzliesmošanas punkts.
6. Latvijas tumšgalves aitu vilna ir potenciāli labs materiāls, kuru var izmantot SEG gāzu un degšanas cieto izmešu filtrācijas sistēmās.

PATEICĪBAS

Darbs īstenots ar projekta Nr. Y9-B044-ZF-N-300, “Nano, kvantu tehnoloģijas un inovatīvi materiāli tautsaimniecībai”, finansiālu atbalstu. Izsaku pateicību LAAA ekspertiem par vilnas paraugu cirpšanu un sagatavošanu bakalaura darba izstrādei. Dr. *chem.* Vitai Rudovičai (LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedra) un Dr. *chem.* Artūram Zariņam (LU Ķīmiskās fizikas institūts) par sniegtajām konsultācijām un palīdzību izstrādājot bakalaura darbu. Dr. *chem.* Elīnai Pajustei (LU Ķīmiskās fizikas institūts) par palīdzību darbā ar SEM. Dr. *phys.* Maijai Zaķei, Dr. *sc.ing* Inesai Barminai, Raimondam Valdmanim (LU Fizikas institūts) par palīdzību ar degšanas cietoizmešu sorbcijas eksperimentu. Laborantam Vladlenam Grebņevam (LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedra) par konsultācijām un palīdzību darbā ar TXRF spektrometru. Nozares speciālistam Mārim Bētiņam (LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedra) par palīdzību darbā ar ICP-MS aparāturu. Mg. *phys.* Raimondam Meijam (LU Ķīmiskās fizikas institūts) par palīdzību darbā ar SEM – EDX aparāturu. Dr. *chem.* Agrim Bērziņam (LU Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedra) par palīdzību darbā ar p-XRD iekārtu.

PUBLICĒJAMĪBA

1. V. Voikiva, A. Zarins, G. Kizane, L. Avotina, I. Barmina, M. Zake, V. Rudovica. Analysis of Latvian sheep breed wool chemical composition and properties, iesniegts dalībai “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lietuva, 2019
2. L. Avotina, V. Voikiva, V. Kinerte, K. Shvirksts, M. Grube, G. Kizane. Investigations of FTIR spectra for analysis of irradiated sheep wool / EUCMOS 2018,19-24.08.2018, 2018, Koimbra, Portugāle.
3. V. Voikiva, L. Avotina, V. Kinerte, G. Kizane, L. Baumanē. Characterization of chemical composition and paramagnetic centres in Latvian sheep breed wool /CYSENI, 23-25.05.2018, Kauņa, Lietuva (rakstu krājums, 464-471 lpp)
4. V. Voikiva, L. Avotiņa, V. Kinerte, G. Ķizāne, L. Baumanē. Analysis of chemical bonds and free radicals in radiation modified Latvian sheep wool = Ķīmisko saišu un brīvo radikāļu analīze radiācijas modificētā Latvijas aitu vilnā /LU 76. zinātniskā konference, 09.02.2018, Rīga, Latvija
5. V. Voikiva, L. Avotiņa, A. Zariņš, D. Avotiņa, A. Hivričs, G. Ķizāne, V. Rudoviča Latvijas šķirnes aitu vilnas ķīmiskā sastāva un īpašību analīze. Analysis of Latvian sheep breed wool chemical composition and properties. /LU 77. zinātniskā konference, Ķīmiskās fizikas institūta sekcija 01.02.2019, Rīga, Latvija

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

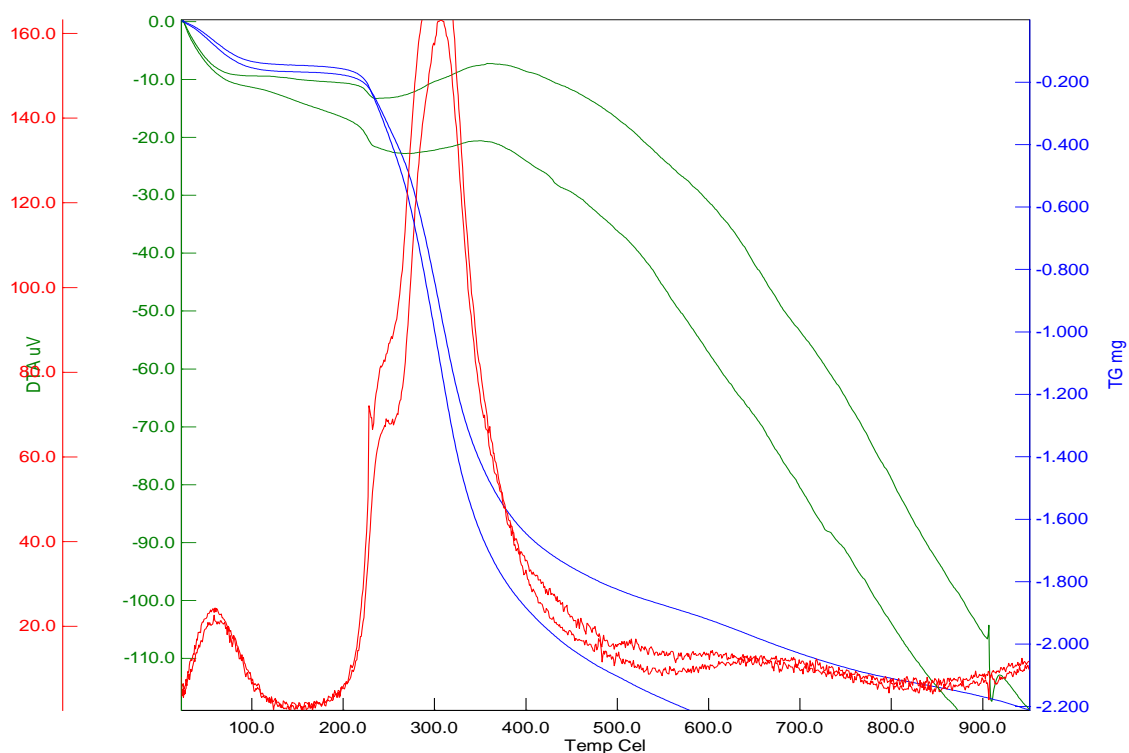
- 1) Lauksaimniecības bruto segumu aprēķini par 2016.gadu, Latvijas lauku konsultāciju un izglītības centrs, Ozolnieki, 2017 ,
- 2) Latvijas Lauksaimniecības universitātes mājas lapa
https://www.llu.lv/sites/default/files/zps_projekti/2821
- 3) Curling, S. F.; Loxton, C.; Ormondroyd, G. A. A Rapid Method for Investigating the Absorption of Formaldehyde from Air by Wool. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47* (7), 3248–3251. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6163-7>.
- 4) Huang, X.; Wang, Yu J.; Di, Yu H. Experimental Study of Wool Fiber on Purification of Indoor Air. *Text. Res. J.* **2007**, *77* (12), 946–950. <https://doi.org/10.1177/0040517507083519>.
- 5) Monier, M.; Ayad, D. M.; Sarhan, A. A. Adsorption of Cu(II), Hg(II), and Ni(II) Ions by Modified Natural Wool Chelating Fibers. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, pp 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.034>.
- 6) Ghosh, A.; Collie, S. R. Keratinous Materials as Novel Absorbent Systems for Toxic Pollutants. *Def. Sci. J.* **2014**, *64* (3), 209–221. <https://doi.org/10.14429/dsj.64.7319>.
- 7) Radetic, M.; Jovic, D.; Jovancic, P.; Rajakovic, L. Sorption Properties of Wool. *Hem. Ind.* **2008**, *58* (7–8), 315–321. <https://doi.org/10.2298/hemind0408315r>.
- 8) Spicer, C. W.; Coutant, R. W.; Ward, G. F.; Joseph, D. W.; Gaynor, A. J.; Billick, I. H. Rates and Mechanisms of NO₂ Removal from Indoor Air by Residential Materials. *Environ. Int.* **1989**, *15* (1–6), 643–654. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(89\)90087-1](https://doi.org/10.1016/0160-4120(89)90087-1).
- 9) Walsh, M.; Black, A.; Morgan, A.; Crawshaw, G. H. Sorption of SO₂ by Typical Indoor Surfaces Including Wool Carpets, Wallpaper and Paint. *Atmos. Environ.* **1977**, *11* (11), 1107–1111. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(77\)90242-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(77)90242-6).
- 10) McNeil, S. J.; Zaitseva, L. I. The Development of Wool-Based Passive Filters To Improve Indoor Air Quality. *Key Eng. Mater.* **2015**, *671*, 219–224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.671.219>.
- 11) Hanzlikova, Z.; Branija, J.; Ondruka, J.; Porubska, M. The Uptake and Release of Humidity by Wool Irradiated with Electron Beam. *Journal of Central European Agriculture*. 2016, pp 315–324. <https://doi.org/10.5513/jcea01/17.2.1708>.
- 12) Natuhemp, B. M.; Mountain, B.; Mountain, B.; Co, T.; Mountain, B.; Natuhemp, B. M.; Low, K.; Mountain, B.; Mountain, B. Passive Solutions To Indoor Air Quality.
- 13) Jørgensen, R. B. Chamber Testing of Adsorption of Volatile Organic Compounds

- (VOCs) on Material Surfaces. *Indoor Air* **1999**, 9 (1), 2–9. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1999.t01-3-00002.x>.
- 14) Huang, X.; Wang, Yu J.; Di, Yu H. Experimental Study of Wool Fiber on Purification of Indoor Air. *Text. Res. J.* **2007**, 77 (12), 946–950. <https://doi.org/10.1177/0040517507083519>.
 - 15) Mansour, E. Wool Fibres for the Sorption of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Indoor Air Being a Thesis Submitted in Candidature by. **2017**, No. September.
 - 16) Mansour, E.; Marriott, R. Sheep Wool Insulation for the Absorption of Volatile Organic Compounds. **2016**, No. April.
 - 17) Norvele, G.; Neilands, I.; Matisāns, E. *Aitkopība; LLU Ulbrokas zinātnes centrs, 2001; Vol.1 pp 42-55*.
 - 18) Textile study center home page. <https://textilestudycenter.com/wool-fibre> Skatīts (10.03.2019).
 - 19) Lindely, H. The Chemical Composition and Structure of Wool. *Chem. Nat. Protein Fibres* **1977**, 147–191.
 - 20) Bradbury, J. H. The Morphology and Chemical Structure of Wool. *Pure Appl. Chem.* **2007**, 46 (2–4), 247–253. <https://doi.org/10.1351/pac197646020247>.
 - 21) Bradbury, J. H.; Chapman, G. V.; King, N. L. The Chemical Composition of Wool. II. Analysis of the Major Histological Components Produced By Ultrasonic Disintegration. *Aust. J. Biol. Sci.* **1965**, 18, 353–364. <https://doi.org/10.1071/BI9650353>.
 - 22) Bradbury, J. H. The Morphology and Chemical Structure of Wool. *Pure Appl. Chem.* **2007**, 46 (2–4), 247–253. <https://doi.org/10.1351/pac197646020247>.
 - 23) Schlink, T. Lecture 2 : Fleece Weight and Its Component Traits and Fibre Diameter Key Terms and Concepts. **2013**, 1–14.
 - 24) Australian Wool Innovation Limited Home page. <https://www.wool.com/market-intelligence/woolcheque/wool-characteristics/diameter/> skatīts (25.04.2019)
 - 25) USDA. United States Standards for Grades of Extracted Honey. *Fed. Regist.* **1985**.
 - 26) Gupta, V. B. Thermal Characteristics of Wool Fibers. *J. Macromol. Sci. Part B* **1992**, 31 (2), 149–162. <https://doi.org/10.1080/00222349208215509>.
 - 27) Menefee, E.; Yee, G. Thermally-Induced Structural Changes in Wool. *Text. Res. J.* **1965**, 35 (9), 801–812. <https://doi.org/10.1177/004051756503500904>.
 - 28) Krasnovskih, M. P.; Maksimovich, N. G.; Vaisman, Y. I.; Ketov, A. A. Thermal Stability of Mineral-Wool Heat-Insulating Materials. **2014**, 87 (10), 1430–1434. <https://doi.org/10.1134/S107042721410033X>.

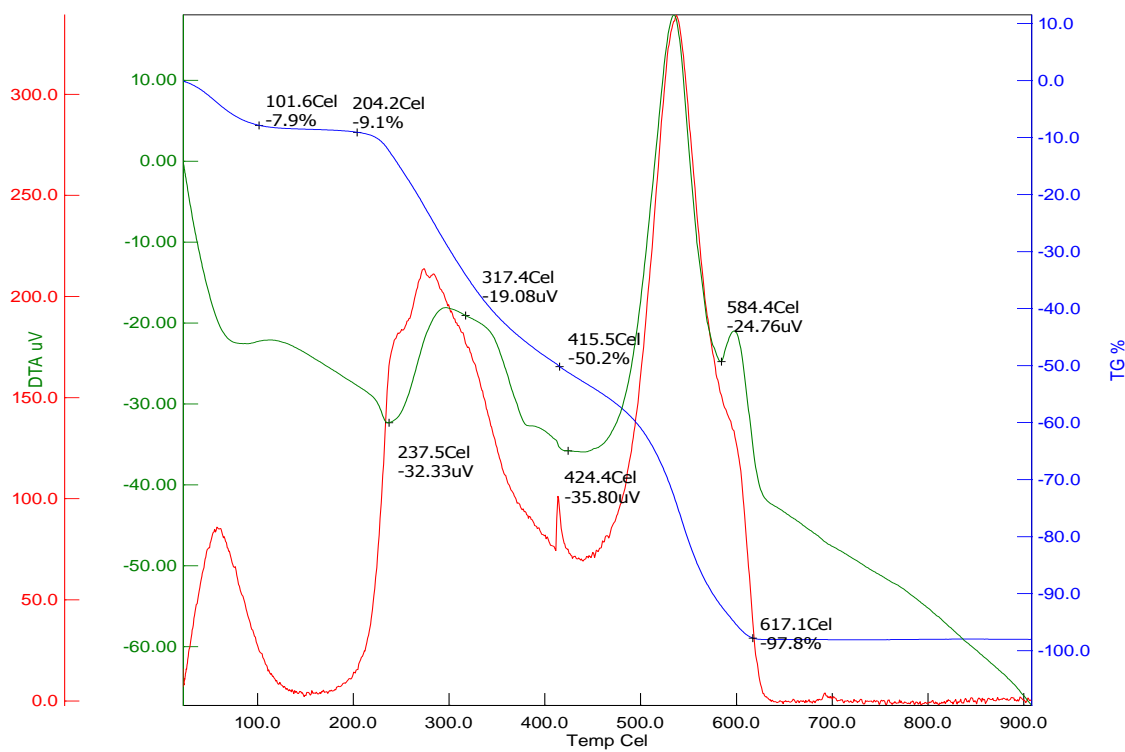
- 29) Arshad, K.; Mujahid, M. Biodegradation of Textile Materials. **2011**, 1–55.
- 30) Weiss, I. M.; Muth, C.; Drumm, R.; Kirchner, H. O. K. Thermal Decomposition of the Amino Acids Glycine, Cysteine, Aspartic Acid, Asparagine, Glutamic Acid, Glutamine, Arginine and Histidine. *BMC Biophys.* **2018**, *11* (1)ist, 1–15. <https://doi.org/10.1186/s13628-018-0042-4>.
- 31) Wortmann, F. J.; Rigby, B. J.; Phillips, D. G. Glass Transition Temperature of Wool as a Function of Regain. *Text. Res. J.* **1984**, *54* (1), 6–8. <https://doi.org/10.1177/004051758405400102>.
- 32) Radi, R. Protein Tyrosine Nitration: Biochemical Mechanisms and Structural Basis of Functional Effects. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (2), 550–559. <https://doi.org/10.1021/ar300234c>.
- 33) Hanzlíková, Z.; Braniša, J.; Jomová, K.; Fülöp, M.; Hybler, P.; Porubská, M. Electron Beam Irradiated Sheep Wool – Prospective Sorbent for Heavy Metals in Wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *193*, 345–350. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.045>.
- 34) Kar, P.; Misra, M. Use of Keratin Fiber for Separation of Heavy Metals from Water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79* (11), 1313–1319. <https://doi.org/10.1002/jctb.1132>.
- 35) Radetic, M.; Jovic, D.; Jovancic, P.; Rajakovic, L. Sorption Properties of Wool. *Hem. Ind.* **2008**, *58* (7–8), 315–321. <https://doi.org/10.2298/hemind0408315r>.
- 36) Patkowska-Sokoła, B.; Dobrzański, Z.; Osman, K.; Bodkowski, R.; Zygadlik, K. The Content of Chosen Chemical Elements in Wool of Sheep of Different Origins and Breeds. *Arch. Anim. Breed.* **2009**, *52* (4), 410–418. <https://doi.org/10.5194/aab-52-410-2009>.
- 37) Rashed, M. N.; Soltan, M. E. Animal Hair as Biological Indicator for Heavy Metal Pollution in Urban and Rural Areas. *Environ. Monit. Assess.* **2005**, *110* (1–3), 41–53. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-6288-8>.
- 38) Hristev, H.; Penkov, D.; Kmetov, V.; Baykov, B.; Bliznakov, A. Lead and Cadmium Content in Washed and Unwashed Wool of Sheep Reared in Regions with Increased Technogenic Clarc. *J. Cent. Eur. Agric.* **2008**, *9* (2), 305–309.
- 39) Botha, A. F.; Hunter, L. The Measurement of Wool Fibre Properties and Their Effect on Worsted Processing Performance and Product Quality. Part 1: The Objective Measurement of Wool Fibre Properties. *Text. Prog.* **2010**, *42* (4), 227–339. <https://doi.org/10.1080/00405167.2010.486932>.
- 40) <http://www.thyrocare.com/Inductively-Coupled-Plasma> (skatīts 03.03.2019)

- 41) Hill, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*; 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470988794>.
- 42) Yamaguchi, H.; Itoh, S.; Igarashi, S.; Naitoh, K.; Hasegawa, R. Txrf Analysis of Solution Samples Using Polyester Film as a Disposable Sample-Carrier Cover. *Anal. Sci.* **2005**, *14* (5), 909–912. <https://doi.org/10.2116/analsci.14.909>.
- 43) Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis, Section 1: Introduction (2016)71-73
- 44) <https://www.matsusada.com/news/2019/02/column-x-ray-fluorescence.html> (skatīts 05.04.2019)
- 45) Furjē transformācijas infasarkanā spektrometrija. https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy (Skatīts 15.01.2019)
- 46) Gaisford, S. High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry. In *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*; 2010; pp 287–310. <https://doi.org/10.1201/9781420014891.ch9>.
- 47) <https://www ldc.gov.lv/lv/> skatīts (30.04.2019)
- 48) Kim, G.; Bird, E. W.; Loup, R. J. Quantitative Determination of Total Sulfur in Phosphoproteins, with Special Reference to Casein. *Anal. Biochem.* **1971**, *43* (1), 199–208. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(71\)90125-4](https://doi.org/10.1016/0003-2697(71)90125-4).
- 49) http://www.strobel.com/wool_burns.htm (skatīts 20.04.2019)
- 50) <http://www.woolin.at/pure-new-wool/> (skatīts 21.04.2019)

1. PIELIKUMS

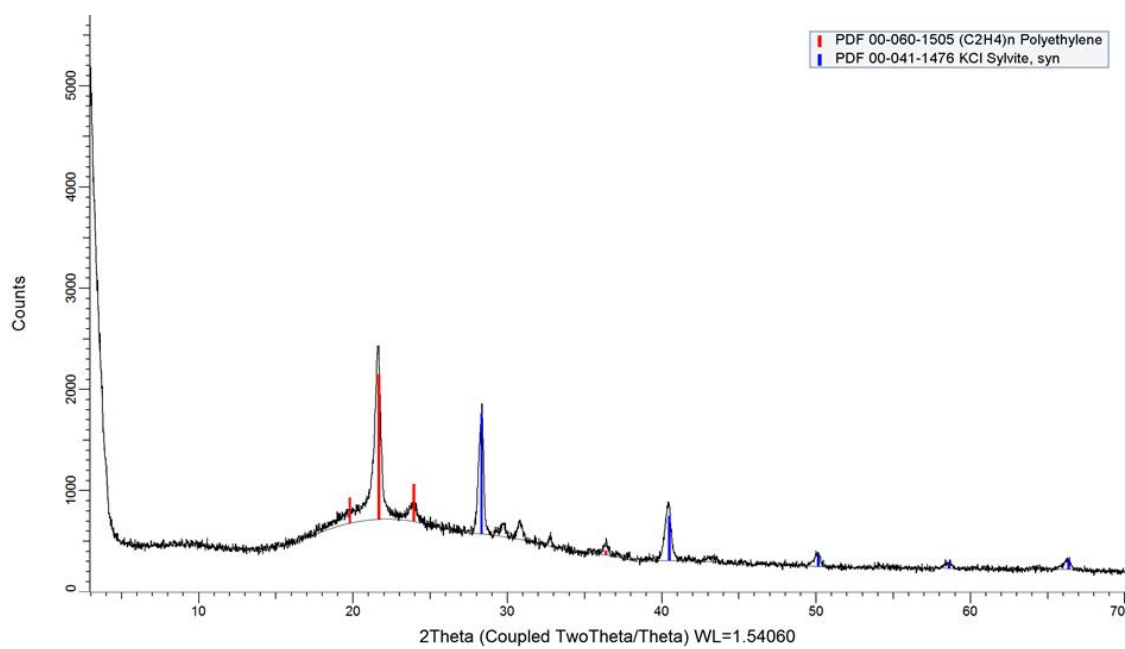


1.att. TG līknes, N₂ atmosfērā LT aitu vilnai pirms un pēc degšanas procesā radīto gāzu un cieto izmešu sorbcijas.

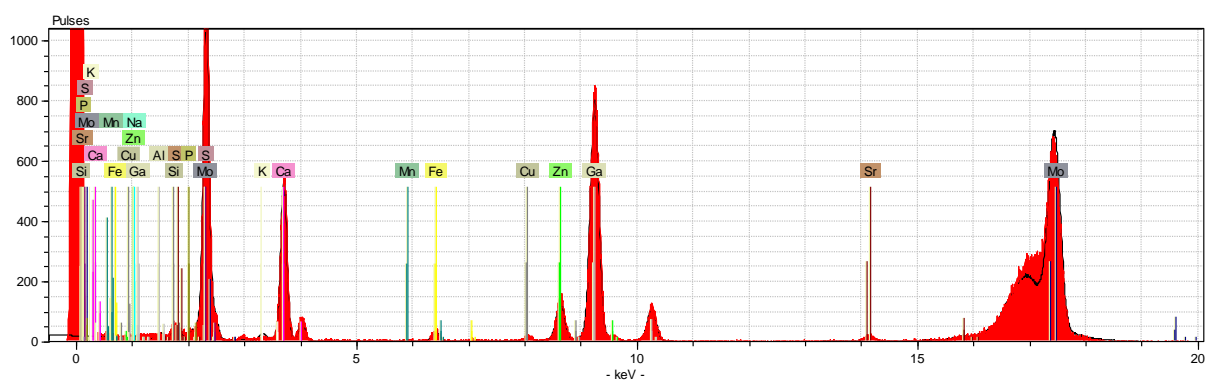


2.att. TG līknes, gaisa atmosfērā LT aitu vilnai.

2. PIELIKUMS



1.att. Degšanas cieto izmešu p – XRD spektrs.



2.att. Vilnas šķiedru elementu kvantificēšanas TXRF spektrs.

3. PIELIKUMS

1. tabula

Ražotāja dotais salmu granulu sastāvs

| Property | Cereal straw | Miscanthus | Reed canary grass |
|------------------------------------|---|----------------------------------|------------------------------|
| Origin | 2.1.1.2 Straw parts | 2.1.2.1 Grasses whole plant | |
| Dimensions | D06, D08, D10 (± 1 mm) $3,15 \leq L \leq 40$ mm, Max. 45 mm (1 w-%) | | |
| Moisture, M | ≤ 10 w-% | ≤ 10 w-% | ≤ 12 w-% |
| Ash content, A dry basis | ≤ 6.0 w-% > 6.0 w-% | ≤ 4.0 w-% ≤ 6.0 w-% | ≤ 8.0 w-% >8.0 w-% |
| Bulk density, BD | ≥ 600 kg/m ³ | ≥ 580 kg/m ³ | ≥ 550 kg/m ³ |
| Mechanical durability, DU | ≥ 97.5 w-% | ≥ 97.5 w-% | ≥ 96.5 w-% |
| Net calorific value as received, Q | Value to be stated | Value to be stated | ≥ 14.5 MJ/kg |
| Fines, F (< 3,15 mm) | The amount of fines shall be $\leq 1\%$ or 2% leaving the final point of loading for delivery to the end-user. | | |
| Additives | Type (e.g. starch, corn flour, vegetable oil) and amount to be stated. | | |

| Property | Cereal straw | Miscanthus | Reed canary grass |
|--------------------------|--------------|------------|-------------------|
| Sulphur, S dry basis | S0.1 | S0.05 | S0.2 |
| Nitrogen, N dry basis | N0.7 | N0.5 | N1.0 |
| Chlorine, Cl, dry basis | Cl0.1 | Cl0.07 | Cl0.1 |
| Arsenic, As mg/kg dry | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 |
| Cadmium, Cd, mg/kg dry** | ≤ 0.5 | ≤ 0.5 | ≤ 0.5 |
| Chromium, Cr mg/kg dry** | ≤ 50 | ≤ 50 | ≤ 50 |
| Copper, Cu, mg/kg dry** | ≤ 20 | ≤ 20 | ≤ 20 |
| Lead, Pb, mg/kg dry** | ≤ 10 | ≤ 10 | ≤ 10 |
| Mercury, Hg, mg/kg dry** | ≤ 0.1 | ≤ 0.1 | ≤ 0.1 |
| Nickel, Ni, mg/kg dry** | ≤ 10 | ≤ 10 | ≤ 10 |
| Zinc, Zn, mg/kg dry** | ≤ 100 | ≤ 100 | ≤ 100 |

Ash melting behaviour is informative

** 100 mg/kg = 100 ppm = 0,01%, Analysis prEN 15297 – Minor elements

4. PIELIKUMS

1.tabula

Salmu granulu ražotāja sertifikāts

TESTĒŠANAS PĀRSKATS Nr. 1-411/13 TEST REPORT No.

| | | |
|--|---|--------------|
| Pasūtītājs Customer | SIA «Eko Grans» | |
| Saņemšanas datums 11/10/2013 | Pasūtītāja šifrs paraugam Customer's Code of the Sample | kviešu salmi |
| Parauga apraksts Description of the Samples | Salmu granulas Straw pellets | |
| Testēšanas mērķis Subject of examination | Noteikt kurināmā materiāla parametrus Determination of the fuel material characteristics | |

TESTĒŠANAS PĀRSKATS Nr. 1-485/13 TEST REPORT No.

| | | |
|--|---|--|
| Pasūtītājs Customer | SIA «Eko Grans» | |
| Saņemšanas datums 28/11/2013 | Pasūtītāja šifrs paraugam Customer's Code of the Sample | |
| Parauga apraksts Description of the Samples | Biomases granulas Biomass pellets | |
| Testēšanas mērķis Subject of examination | Noteikt kurināmā materiāla parametrus Determination of the fuel material characteristics | |

Testēšanas rezultāti materiālam kā saņemts (ja nav norādīts citādi)
Test results for material as received (if it is not specified differently)

| Parametrs Parameter | Mērvien. Unit of measure | Rezultāts Result | NeNoteikt. Uncertainty | Standarts Standard |
|---|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| Pelnu saturs, A Ash content, 550°C | % | 4.3 | ± 0.01 | LVS EN 14775 |
| Mitruma daudzums W_a Moisture content | % | 10.6 | ± 0.1 | LVS EN 14774 |
| Siltumspeja augstākā pie V = const, Q_{gr ar} Gross calorific value at constant volume | MJ/kg kcal/kg MWh/ton | 17.00 4060 4.72 | ± 0.5% | LVS EN 14918 |
| Siltumspeja zemākā pie V = const, Q_{net ar} Net calorific value at V = const | MJ/kg kcal/kg MWh/ton | 15.65 3738 4.35 | ± 1% | LVS EN 14918 |
| Bļivums Bulk density | kg/m ³ | 649 | ± 1 | LVS EN 15103 |
| Granulu mehāniskā izturība pie patreizējā mitruma Mechanical durability of pellets at moisture content as received | % | 98.4 | ± 0.2 | LVS CENTS 15210 |

Testēšanas rezultāti materiālam kā saņemts (ja nav norādīts citādi)
Test results for material as received (if it is not specified differently)

| Parametrs Parameter | Mērvien. Unit of measure | Rezultāts Result | NeNoteikt. Uncertainty | Standarts Standard |
|--|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| Pelnu saturs, A Ash content, 550°C | % | 6.2 | ± 0.01 | LVS EN 14775 |
| Mitruma daudzums W_a Moisture content | % | 9.6 | ± 0.1 | LVS EN 14774 |
| Siltumspeja augstākā pie V = const, Q_{gr ar} Gross calorific value at constant volume | MJ/kg kcal/kg MWh/ton | 16.72 3993 4.64 | ± 0.5% | LVS EN 14918 |
| Siltumspeja zemākā pie V = const, Q_{net ar} Net calorific value at V = const | MJ/kg kcal/kg MWh/ton | 15.30 3655 4.25 | ± 1% | LVS EN 14918 |

Pelnu kušanas apstākļi oksidējošā atmosfērā EN 15370-1

Ash melting behaviour oxidizing atmosphere

| Parauga deformācijas stāvokļi Shapes of test piece | Rezultāts, °C Result | Kušanas procesa novirzes Fuse process phenomena |
|---|-------------------------|--|
| Deformācijas sākuma temperatūra, DT Initial deformation temperature | 800 | |
| Sīferas veidošanas sākums, ST Softening temperature | 830 | |
| Izplūšanas sākums, HT Hemispherical temperature | 880 (*) | (*) uzdevums |
| Izplūšana, FT Fluid temperature | 1000 | |

Pelnu kušanas apstākļi oksidējošā atmosfērā EN 15370-1

Ash melting behaviour oxidizing atmosphere

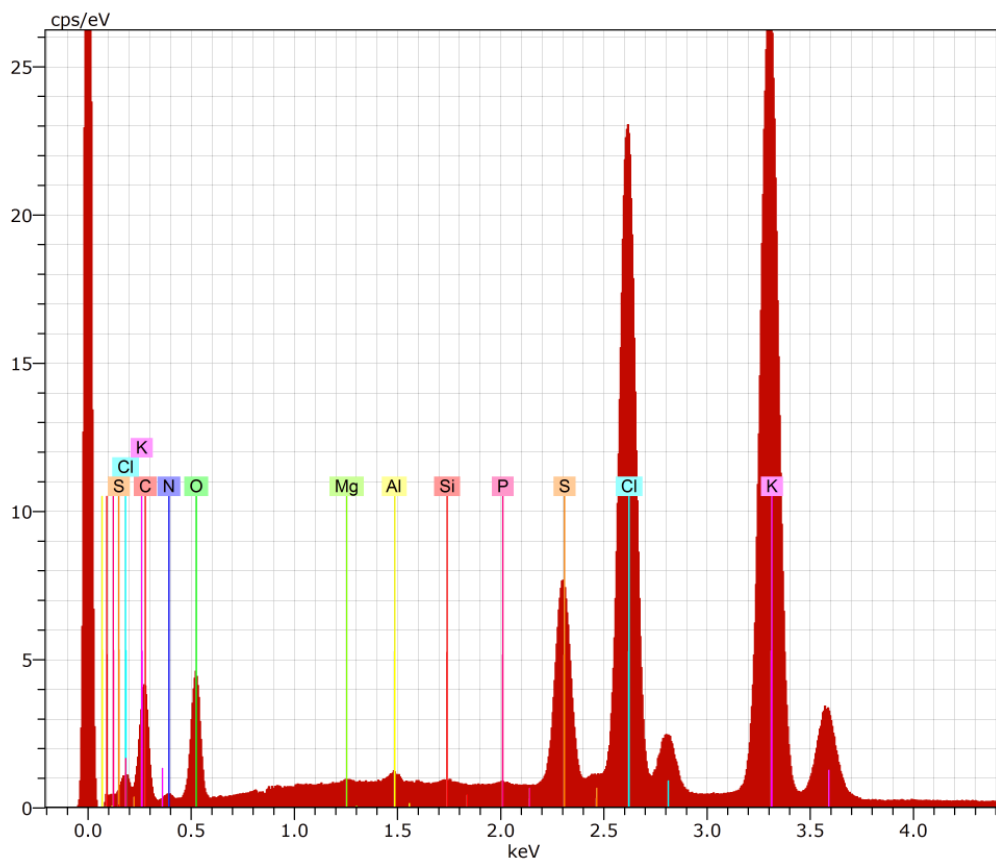
| Parauga deformācijas stāvokļi Shapes of test piece | Rezultāts, °C Result | Kušanas procesa novirzes Fuse process phenomena |
|---|-------------------------|--|
| Deformācijas sākuma temperatūra, DT Initial deformation temperature | 1300 | |
| Sīferas veidošanas sākums, ST Softening temperature | 1320 | |
| Izplūšanas sākums, HT Hemispherical temperature | 1340 | |
| Izplūšana, FT Fluid temperature | 1350 | |

Smago metālu saturs sausā materiālā

Chemical elements content in the dry material

| Ķīmiskais elements Chemical element | Mērvienība Unit of measure | Rezultāts Result | Noteikšanas metodes Analytical methods |
|--|-------------------------------|---------------------|---|
| Cinks (Zn) | mg/kg | 17.20 | Rentgenfluorescences spektroskopija X-Ray Fluorescence Spectroscopy |
| Varš (Cu) | – | 3.66 | |
| Svins (Pb) | – | 0.09 | |
| Hroms (Cr) | – | 1.72 | |
| Kadmijijs (Cd) | – | 0.22 | |
| Arsēns (As) | – | 0.17 | |
| Dzīvsudrabs (Hg) | – | 0.13 | Atomabsorbcijas spektroskopija LVS EN 15104 Atom Absorption Spectrometry |
| Ogleklis (C) | % | 40.87 ± 0.01 | ISO 625 |
| Ūdeņradis (H) | % | 5.57 ± 0.01 | ISO 625 |
| Sļāpekļis (N) | % | 2.35 ± 0.01 | ISO 625 |

| Ķīmiskais elements Chemical element | Mērvienība Unit of measure | Rezultāts Result | Noteikšanas metodes Analytical methods |
|--|-------------------------------|---------------------|--|
| Dzelzs (Fe) | g/kg | 68.8 | Rentgenfluorescences spektroskopija X-Ray Fluorescence Spectroscopy |
| Sērs (S) | – | 1161 | |
| Kalcijs (Ca) | – | 2107 | |
| Kālijs (K) | – | 10320 | |
| Mangāns (Mn) | – | 90.3 | |
| Silīcijs (Si) | – | 5590 | |
| Niķelis (Ni) | – | 1.29 | |
| Fosfors (P) | – | 1204 | |
| Alumīnijs (Al) | – | 215 | |
| Magnijs (Mg) | – | 430 | |



1. att. No vilnas šķiedrām atdalījušās pulvera SEM – XRD spektrs

6. PIELIKUMS

1.tabula

Analizēto paraugu numerācija un apraksts

| Nr.1 | Vieta | Miner. Nr | Parauga Nosaukums | Masa, g |
|------|----------------|--------------|----------------------|----------------------|
| | Dagda | 2 | 1213 | 0,5153 |
| | | 3 | 1053 | 0,4991 |
| | | 4 | 1359 | 0,4611 |
| | Koknese | 5 | KK1 | 0,5019 |
| | | 6 | KK2 | 0,5319 |
| | | 7 | KK3 | 0,5044 |
| | Salacgrīva | 8 | 30015 | 0,4894 |
| | | 9 | 30013 | 0,5269 |
| | | 10 | 30018 | 0,4894 |
| | Nr.2 | Vieta | Miner. Nr | Parauga Nosaukums |
| | Dagda | 2 | 1213 | 0,5548 |
| | | 4 | 1053 | 0,4699 |
| | | 3 | 1359 | 0,5583 |
| | Koknese | 9 | KK1 | 0,5055 |
| | | 8 | KK2 | 0,5161 |
| | | 10 | KK3 | 0,5131 |
| | Salacgrīva | 7 | 30015 | 0,4702 |
| | | 5 | 30013 | 0,4709 |
| | | 6 | 30018 | 0,5036 |
| | Nr.3 | Vieta | Miner. Nr | Parauga Nosaukums |
| | Vilna pirms | 2 | 036 pirms | 0,2276 |
| | | 3 | 036 pirms | 0,2520 |
| | | 4 | 036 pirms | 0,3066 |
| | Granulas | 6 | granulas 2 | 0,2584 |
| | | 7 | granulas 3 | 0,2766 |
| | Vilna pēc | 8 | Filtrs pēc | 0,2690 |
| | | 9 | Filtrs pēc | 0,2378 |
| | | 10 | Filtrs pēc | 0,3224 |

7. PIELIKUMS

1.tabula

Elementu kvantificēšanas rezultāti

| Filtrs pirms | | | | | |
|--------------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|
| Element | Conc./(mg/l) | Element | Conc./(mg/l) | Element | Conc./(mg/l) |
| S | 668,175 | S | 801,341 | S | 894,264 |
| K | 0,307 | K | 0,345 | K | 0,683 |
| Ca | 20,016 | Ca | 21,155 | Ca | 25,104 |
| Fe | 0,303 | Fe | 0,253 | Fe | 0,349 |
| Cu | 0,083 | Cu | 0,073 | Cu | 0,128 |
| Zn | 0,938 | Zn | 1,045 | Zn | 1,21 |
| Sr | 0,067 | Sr | 0,072 | Sr | 0,104 |
| granulas | | | Tukšais | | |
| Element | Conc./(mg/l) | Element | Conc./(mg/l) | Element | Conc./(mg/l) |
| S | 29,074 | S | 32,169 | S | 3,698 |
| K | 102,401 | K | 87,796 | K | |
| Ca | 26,123 | Ca | 23,451 | Cr | 0,168 |
| Fe | 1,093 | Fe | 0,654 | Mn | 0,065 |
| Cu | 0,046 | Cu | 0,025 | Fe | 0,121 |
| Zn | 0,302 | Zn | 0,205 | Cu | |
| Sr | 0,123 | Sr | 0,095 | Zn | 0,02 |
| Sn | 3,579 | Sn | 3,709 | Sn | 1,768 |
| Filtrs pēc | | | | | |
| Element | Conc./(mg/l) | Element | Conc./(mg/l) | Element | Conc./(mg/l) |
| S | 893,547 | S | 749,176 | S | 1018,483 |
| K | 65,817 | K | 27,245 | K | 77,872 |
| Ca | 14,586 | Ca | 0,046 | Ca | 24,196 |
| Fe | 0,438 | Mn | 0,763 | Mn | 0,063 |
| Cu | 0,098 | Fe | 0,114 | Fe | 0,508 |
| Zn | 1,689 | Cu | 1,674 | Cu | 0,122 |
| Sr | 0,08 | Zn | 10 | Zn | 2,029 |
| Sn | 0,424 | Sr | 1,961 | Sr | 0,122 |

8. PIELIKUMS

1.tabula

Elementu kvantificēšanas rezultāti ar TXRF metodi

| 2_1 | | 3_1 | | 4_1 | | 5_1 | |
|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) |
| S | 2064,612 | S | 1762,752 | S | 1629,646 | S | 1972,856 |
| K | 1,92 | K | 1,416 | K | 2,34 | K | 0,764 |
| Ca | 24,908 | Ca | 32,962 | Ca | 41,057 | Ca | 22,085 |
| Mn | 0,269 | Mn | 0,06 | Mn | 0,157 | Cr | 0,196 |
| Fe | 0,291 | Fe | 0,395 | Fe | 0,624 | Fe | 1,499 |
| Cu | 0,065 | Cu | 0,203 | Cu | 0,162 | Ni | 0,034 |
| Zn | 2,097 | Zn | 1,831 | Zn | 1,67 | Cu | 0,708 |
| Sr | 0,135 | Sr | 0,103 | Sr | 0,145 | Zn | 2,341 |
| 6_1 | | 7_1 | | 8_1 | | 9_1 | |
| Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) |
| S | 1580,01 | S | 2041,193 | S | 1519,283 | S | 1511,362 |
| K | 0,371 | K | 0,42 | K | 0,33 | K | 1,109 |
| Ca | 34,303 | Ca | 29,318 | Ca | 31,251 | Ca | 28,896 |
| Fe | 0,27 | Mn | 0,061 | Mn | 0,132 | Fe | 0,559 |
| Cu | 0,456 | Fe | 0,921 | Fe | 0,354 | Cu | 0,125 |
| Zn | 2,674 | Cu | 0,369 | Cu | 0,149 | Zn | 2,128 |
| Sr | 0,077 | Zn | 2,536 | Zn | 1,992 | Sr | 0,1 |
| | | Sr | 0,038 | | | | |

9. PIELIKUMS

1.tabula

Elementu kvantificēšanas rezultāti ar TXRF metodi

| 2_2 | | 3_2 | | 4_2 | | 5_2 | |
|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) |
| S | 2154,533 | S | 63887,844 | S | 1697,199 | S | 1885,831 |
| K | 3,967 | K | 39,297 | K | 2,385 | K | 0,36 |
| Ca | 26,348 | Ca | 2063,502 | Ca | 38,798 | Ca | 61,624 |
| Mn | 0,066 | Mn | 3,767 | Cr | 0,11 | Fe | 0,891 |
| Fe | 0,425 | Fe | 25,369 | Fe | 0,56 | Cu | 0,12 |
| Cu | 0,076 | Cu | 4,724 | Cu | 0,179 | Zn | 1,779 |
| Zn | 2,225 | Zn | 58,086 | Zn | 1,812 | Sr | 0,215 |
| Sr | 0,142 | Sr | 7,062 | Sr | 0,082 | | |
| 6_2 | | 7_2 | | 8_2 | | 9_2 | |
| Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) |
| S | 2160,305 | S | 1734,786 | S | 67169,1973 | S | 1928,481 |
| K | 1,379 | K | 0,449 | K | 7,559610834 | K | 0,872 |
| Ca | 18,144 | Ca | 36,561 | Ca | 1664,729058 | Ca | 18,544 |
| Mn | 0,077 | Mn | 0,165 | Mn | 2,055039838 | Mn | 0,042 |
| Fe | 0,632 | Fe | 0,338 | Fe | 3,865432077 | Fe | 0,422 |
| Cu | 0,083 | Cu | 0,134 | Cu | 20,25682126 | Cu | 2,096 |
| Zn | 2,098 | Zn | 1,766 | Zn | 122,1525466 | Zn | 2,279 |
| Sr | 0,032 | Sr | 0,165 | Sr | 3,180418798 | Pb | 0,038 |
| | | | | Sn | 34,69102965 | | |
| 10_2 | | 10_1 | | 1_1 | Tukšais par. | | |
| Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | Element | Conc./ (mg/l) | | |
| S | 2151,274 | S | 1389,113 | Ca | 0,793 | | |
| Ca | 38,365 | K | 3,003 | Mn | 0,052 | | |
| Mn | 0,083 | Ca | 32,48 | Fe | 0,151 | | |
| Fe | 1,889 | Mn | 0,053 | Zn | 0,041 | | |
| Cu | 0,439 | Fe | 0,954 | | | | |
| Zn | 2,431 | Cu | 0,14 | | | | |
| Sn | 1,178 | Zn | 2,526 | | | | |
| | | Sr | 0,076 | | | | |

10. PIELIKUMS

1. tabula

Elementu kvantificēšanas rezultāti ar ICP – MS metodi

| Parauga Nr. | 52 Cr µg/L | 55 Mn µg/L | 56 Fe µg/L | 59 Co µg/L | 60 Ni µg/L | 63 Cu µg/L | 66 Zn µg/L | 75 As µg/L | 88 Sr µg/L | 111 Cd µg/L | 118 Sn µg/L | 202 Hg µg/L | 206 Pb µg/L |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| VV_1,1 | 0,0491 | 0,1494 | 0,5825 | 0,0202 | 0,2258 | -1,3607 | -0,0577 | 0,0664 | 0,6254 | -0,0320 | 0,0225 | 0,0231 | 0,1331 |
| VV_1,2 | 0,2710 | 2,5279 | 15,9120 | 0,0575 | 0,6518 | 5,9887 | 175,3485 | 0,0854 | 10,9742 | -0,0022 | 0,0594 | 0,1221 | 0,5301 |
| VV_1,3 | 0,7581 | 2,7019 | 30,7012 | 0,0812 | 0,6604 | 14,5611 | 160,3757 | 0,0766 | 7,8376 | 0,2991 | 0,5574 | 0,1661 | 0,7208 |
| VV_1,4 | 0,4691 | 3,7948 | 52,5398 | 0,1055 | 0,7191 | 14,5715 | 140,9007 | 0,0888 | 13,8994 | 0,0023 | 0,0607 | 0,1361 | 0,8109 |
| VV_1,5 | 19,4330 | 2,5650 | 138,8985 | 0,1066 | 2,4414 | 66,2362 | 205,3837 | 0,1139 | 2,8446 | 0,0453 | 0,2482 | 0,2374 | 2,7289 |
| VV_1,6 | 0,4607 | 3,2327 | 27,5084 | 0,0677 | 2,1136 | 57,0829 | 285,2769 | 0,0939 | 8,1775 | 0,1173 | 0,1265 | 0,1788 | 1,9612 |
| VV_1,7 | 0,7587 | 5,1465 | 78,1113 | 0,0812 | 1,6532 | 30,0472 | 203,4601 | 0,1032 | 4,2312 | 0,0224 | 0,1157 | 0,1676 | 1,3658 |
| VV_1,8 | 0,2425 | 3,4155 | 27,0351 | 0,0505 | 0,8230 | 13,1959 | 169,2221 | 0,0819 | 9,9950 | -0,0067 | 0,0827 | 0,1354 | 0,8182 |
| VV_1,9 | 0,3232 | 3,2763 | 65,3415 | 0,0551 | 0,5230 | 15,5295 | 244,5524 | 0,0867 | 10,8001 | -0,0150 | 0,0807 | 0,1653 | 2,0872 |
| VV_1,10 | 0,4639 | 2,6679 | 57,4297 | 0,0504 | 0,5222 | 5,5804 | 147,6491 | 0,0903 | 4,3175 | -0,0179 | 0,0682 | 0,1193 | 0,6126 |
| VV_2,1 | 0,0499 | 0,1464 | 0,0039 | 0,0201 | 0,2347 | -1,3354 | 0,2525 | 0,0653 | 0,6401 | -0,0327 | 0,0057 | 0,0231 | 0,1305 |
| VV_2,2 | 0,2270 | 4,2838 | 27,2737 | 0,0532 | 0,9693 | 7,0437 | 191,5522 | 0,0825 | 12,5207 | -0,0141 | 0,0844 | 0,1089 | 0,5718 |
| VV_2,3 | 0,2427 | 6,7827 | 65,3779 | 0,1237 | 0,6701 | 14,5767 | 163,6384 | 0,0984 | 16,2935 | 0,0079 | 0,0662 | 0,5626 | 1,1584 |
| VV_2,4 | 0,1539 | 2,3995 | 22,4754 | 0,0685 | 0,4506 | 9,7112 | 110,1064 | 0,0720 | 7,0638 | -0,0085 | 0,1401 | 0,1914 | 0,3845 |
| VV_2,5 | 0,2505 | 3,8589 | 65,1134 | 0,0714 | 0,4499 | 9,5824 | 137,3603 | 0,0840 | 11,8105 | 0,0035 | 0,0539 | 0,4955 | 0,7627 |
| VV_2,6 | 0,4100 | 2,5269 | 54,8497 | 0,0413 | 0,3846 | 6,3215 | 171,5859 | 0,0868 | 4,5786 | -0,0198 | 0,0907 | 0,2377 | 0,5308 |
| VV_2,7 | 0,1981 | 3,9973 | 31,3221 | 0,0550 | 0,8554 | 12,1205 | 149,9122 | 0,0914 | 10,1685 | -0,0067 | 0,0932 | 0,2077 | 0,7932 |
| VV_2,8 | 0,2959 | 2,4350 | 20,3433 | 0,0542 | 1,5507 | 39,8292 | 229,5558 | 0,0947 | 6,2267 | 0,0702 | 0,0973 | 2,9691 | 1,3175 |
| VV_2,9 | 0,6126 | 1,4736 | 35,4399 | 0,0612 | 1,5725 | 63,8496 | 189,2696 | 0,0993 | 2,4306 | 0,0288 | 0,1807 | 0,2550 | 2,6241 |
| VV_2,10 | 0,3351 | 6,0681 | 81,8113 | 0,0880 | 1,3554 | 35,2005 | 194,1376 | 0,1013 | 4,5456 | 0,0163 | 0,1238 | 0,1740 | 1,4342 |

11. PIELIKUMS

1. tabula

Elementu kvantificēšanas rezultāti ar ICP – MS metodi

| Parauga nosaukums | 52 Cr µg/L | 55 Mn µg/L | 56 Fe µg/L | 59 Co µg/L | 63 Cu µg/L | 66 Zn µg/L | 75 As µg/L | 88 Sr µg/L | 111 Cd µg/L | 118 Sn µg/L | 206 Pb µg/L |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Tukšais | 0,050043 | 0,211532 | 0,273166 | 0,021503 | -1,29327 | 0,341672 | 0,066741 | 0,644155 | -0,0321 | 0,00584 | 0,145309 |
| Vilna pirms#1 | 0,25281 | 3,051393 | 11,62447 | 0,034329 | 5,049973 | 74,90563 | 0,0753 | 5,974876 | 0,009433 | 0,056642 | 1,75207 |
| Vilna pirms#2 | 0,233583 | 3,364056 | 16,80296 | 0,041522 | 6,922847 | 89,1656 | 0,081612 | 7,137005 | 0,01755 | 0,04985 | 1,129782 |
| Vilna pirms#3 | 0,342851 | 5,857104 | 19,74338 | 0,043433 | 7,992515 | 98,74433 | 0,083069 | 9,126643 | 0,02674 | 0,064928 | 2,235695 |
| Granulas#1 | 0,696067 | 38,80563 | 56,46325 | 0,035604 | 1,412258 | 15,11495 | 0,091689 | 7,543951 | 0,019005 | 0,01888 | 0,186778 |
| Granulas#2 | 0,599007 | 36,8694 | 62,12526 | 0,037062 | 1,163812 | 16,36464 | 0,095816 | 7,78293 | 0,020077 | 0,015077 | 0,193283 |
| Vilna pēc#1 | 0,974559 | 3,000683 | 40,44204 | 0,195593 | 7,876815 | 151,7498 | 0,1221 | 4,889912 | 0,196302 | 0,228914 | 14,61875 |
| Vilna pēc#2 | 0,658603 | 5,042165 | 45,59081 | 0,062633 | 8,490688 | 146,5192 | 0,122647 | 6,228308 | 0,197936 | 0,161384 | 11,22018 |
| Vilna pēc#3 | 0,768 | 4,610337 | 39,75746 | 0,056899 | 10,05742 | 169,919 | 0,126107 | 7,908655 | 0,214608 | 0,141956 | 13,85143 |