

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**LIGNOSULFONĀTA ĶĪMISKAIS SASTĀVS
UN ĪPAŠĪBAS**

BAKALaura DARBS

Autors: **Valērija Kudrjavceva**

Studenta apliecības Nr.: vk20066

Darba vadītājs: Dr.chem. A. Vīksna

Dr. h. chem. G. Šulga

Konsultants: Msc. chem. Brigita Neiberte

RĪGA

2023

ANOTĀCIJA

Lignosulfonāta ķīmiskais sastāvs un īpašības. Kudrjavceva V., zinātniskie vadītāji: LU Profesors, Dr.chem., A. Vīksna, LV KĶI vadošā pētniece, Dr. habil. chem. G. Šulga. Bakalaura darbs, 57 lappuses, 41 attēli, 4 tabulas, 35 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Bakalaura darbs satur literatūras apskatu un eksperimentālo daļu, kas ietver metodikas, izpētes rezultātus un to analīzi. Darbā ir raksturots lignosulfonāta ķīmiskais sastāvs un tā īpašības ūdens šķīdumos. Veikta LS elementanalīze, raksturīgāko funkcionālo grupu kvantitatīva noteikšana izmantojot lignīna analītiskās ķīmijas metodes, izpētīta mēreni-koncentrēto un augsti-koncentrēto lignosulfonāta šķīdumu dinamiskā viskozitāte, virsmas spraigums ūdens-gaiss robežvirsmā un tā spēja strukturēt smilts augsni. Izpētīta lignosulfonāta koncentrācijas, šķīduma pH vērtību un sāļu klātbūtnes ietekme uz virsmas spraigumu, dinamisku viskozitāti un struktūras veidošanās īpašībām. Pamatojoties uz virsmas spraiguma iegūtiem rezultātiem ir secināts, ka vislabākās virsmas aktīvas īpašības piemīt, LS skāba vidē, sāls klātienē ūdens šķīdumā. Dinamiskās viskozitātes mērījuma rezultāti parādīja, ka mēreni-koncentrētajiem un augsti-koncentrētajiem LS šķīdumiem piemīt neņūtona šķīduma uzvedība. Ar koncentrācijas palielināšanās un pH vērtības pazemināšanās, lignosulfonāta dinamiskās viskozitātes pieaug.

Pateicoties tam, ka LS piemīt saistvielas īpašības, to var izmantot smilts augsnes strukturēšanai. Izpētītā smilts augsnes, kura tika strukturēta ar LS, analīze parādīja, ka kopējā smilts agregātu daudzuma, kas spēj pretoties vēja erozijai, palielinās, palielinoties šķīduma koncentrācijai un dozai. Noskaidrots, ka, izmantojot sārmu LS šķīdumu, vairāk smilts agregātu, kas bija agronomiski vērtīgas un spēja pretoties vēja erozijai, izveidojās salīdzinājumā ar LS šķīdumu ar izejas pH un sāls klātbūtnē.

LIGNOSULFONĀTS, ĶĪMISKAIS SASTĀVS, ELEMENTANALĪZE, VIRSMAS SPRAIGUMS, VISKOZITĀTE, SMILTS AUGSNES STRUKTURĒŠANA.

ABSTRACT

Chemical composition and properties of lignosulphonate. Kudriavtseva V., scientific supervisors: LU Professor, Dr.chem., A. Viksna, LSIWC leading researcher, Dr. h. chem. G. Šulga. Bachelor thesis, 57 pages, 41 figures, 4 tables, 35 references. In Latvian. The Bachelor's work contains a literary review and an experimental part that includes methodologies, research results and their analysis. The chemical composition of lignosulfonate and its properties in aqueous solutions are described at work. An elemental analysis of LS has been performed, the quantification of the most characteristic functional groups using lignin analytical chemistry methods, the dynamic viscosity of the moderate-concentrated and high-concentrated lignosulfonate solutions has been investigated, the surface tension at the water-air boundary and its ability to structure sand soil. Effects of lignosulfonate concentration, pH values of the solution and salt presence on surface tension, dynamic viscosity and structural formation properties have been investigated. Based on the results obtained by surface tension, it is concluded that the most active surface properties are in the presence of LS acidic and salt in the water solution. The results of the dynamic viscosity measurement showed that the moderate-concentrated and high-concentrated LS solutions exhibited the behavior of the Newton solution. The dynamic viscosities of lignosulfonate increase with increases of concentration and decreases of pH value.

Due to its binder properties, LS can be used for the structuring sand soil. A follow-up analysis of sand soil, which was structured with LS, showed that the total amount of sand aggregates capable of resisting wind erosion and it increases as the concentration and dosage of the solution increases. It has been established that using alkaline LS solution, more sand aggregates that were agronomically valuable and able to resist wind erosion formed compared to LS solution with output pH and salt in the presence.

LIGNOSULFONATE, CHEMICAL COMPOSITION, ELEMENTAL ANALYSIS, VISCOSITY, SURFACE TENSION, SOIL STRUCTURING.

SATURS

Apzīmējumu saraksts	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1.Koksnes ķīmiskais komponentsastāvs.....	8
1.2.Lignīns.	8
1.3. Lignosulfonāti.....	11
1.4. Viskozitāte	11
1.5.Virsmas spraigums un virsmaktīvas vielas.	13
1.6.Augsnes strukturēšana ar lignosulfonāta šķīdumu.....	16
2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	18
2.1.Elementanalīze	18
2.2. Lignosulfonāta UV spektru uzņemšana un masas ekstinkcijas koeficienta noteikšana	19
2.3.FTIR spektru uzņemšana	21
2.4.Relatīvā mitruma noteikšana	22
2.5.Pelnu satura noteikšana.....	23
2.6.Metoksilgrupu noteikšana.....	23
2.7.Skābo sulfogrupu un fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu noteikšana ar potenciometriskās un konduktometriskās titrēšanas metodi.	26
2.8. Karbonilgrupu noteikšana.	27
2.9.Viskozitates noteikšana.....	29
2.10.Virsmas spraiguma noteikšana.....	30
2.11.Augsnes strukturālais sastāvs pēc apstrādes ar lignosulfonāta šķīdumu un struktūras veidošanās koeficientu noteikšana.	32
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTEJUMS.....	36
3.1.Lignosulfonāta elementāra sastāva raksturojums.....	36
3.2.Lignosulfonāta funkcionāla sastāva raksturojums.	36
3.3. Relatīvā mitruma un minerālvielu (pelnu) satura noteikšana	36
3.4 Lignosulfonāta FTIR spektrs.....	37
3.5.Lignosulfonāta UV spektrs.	38
3.6.Lignosulfonāta viskozitāte.	40

3.7. LS virsmas spraigums.	41
3.8. Augšnes smilts strukturēšana ar LS šķīdumu.....	43
3.9.K ₁ koeficientu noteikšana.	48
3.10.K ₂ koeficientu noteikšana.	49
3.11. K ₃ koeficientu noteikšana.	50
3.12. Lignosulfonāta šķīduma vides pH ietekme uz K ₁ , K ₂ un K ₃ koeficientiem.....	50
3.13. Sāļu klātbūtne lignosulfonāta šķīdumā ietekme uz K ₁ , K ₂ un K ₃ koeficientiem. ...	52
SECINĀJUMI.....	54
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	55

Apzīmējumu saraksts

LS – lignosulfonāts

σ - virsmas spraigums, mN/m

G – elektrovadītspēja, $\mu\text{S}/\text{sm}$

FTIR – Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija

η - viskozitāte, cP vai $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ($1\text{cP}=1\text{mPa}\cdot\text{s}$)

A-absorbcija

ϵ - molārais absorbcijas koeficients, $\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$

λ - viļņa garums, nm

K_1 – kopējā strukturēšanas spēja, %

K_2 – izturība pret vēja eroziju, %

K_3 – augsnes agronomiskā vērtība, %

IEVADS

Lignosulfonāts tiek iegūts kā koksnes pārstrādes blakusprodukts, ir izveidojies priekšstats, ka tas ir zemas kvalitātes un pievienotās vērtības materiāls, kā rezultātā tas netiek pietiekami plaši pielietots, bet pēdējos gados palielinās pieprasījums pēc atjaunojamiem dabiskas izcelsmes produktiem, kas tiek izmantoti kā izejvielas dažādās ražošanas nozarēs. Tādēļ lignosulfonāta kā dabas polimēra loma ar katru gadu pieaug. Lignosulfonāts vēl joprojām netiek plašāk izmantots un tiek uzskatīts par atkritumproduktu.

Viena no svarīgām īpašībām, kuras piemīt lignosulfonātiem ir spēja biodegradēt mikroorganismu klātbūtnē, kas liecina par to nekaitīgumu videi, bet papildus tam LS piemīt liela vērtīgo īpašību rinda, kas secina, ka lignīnam var būt augsts potenciāls kā izejvielai, ķīmiskā ražošanā. Lignosulfonātus un to modifikācijas produktus pielieto kā saistvielas, jo tiem piemīt labas adhezīvas un virsmas aktīvas īpašības.

Īpaši aktīvi pēdējos gados tiek pētīta lignosulfonāta izmantošana augsnes strukturēšanai. Lauksaimniecības nozarē liela problēma ir vēja erozija tas ir augsnes auglīgās virskārtas daļēja vai pilnīga iznīcināšana vēja ietekmē. Augsnes noturības paaugstināšanai izmanto lignosulfonātu, jo šim polimēram ir adhezīvas īpašības, kas ļauj salīmēt sīkās augsnes daļiņas kopā, veidojot agregātus, kas ir izturīgāki pret vēja eroziju, arī augsnes apstrāde ar lignosulfonātu rada augsnes uzlabošanu no agronomiskās puses, palielinot daļiņu skaitu, kuru izmērs ļaus augsnei labāk uzsūkt ūdeni un ielaist gaisu augsnē, kas pozitīvi ietekmē augsnes izmantošanu agronomiskiem mērķiem.

Darba mērķis: Raksturot komerciālo lignosulfonātu pēc tā ķīmiskā sastāva, koncentrēto šķīdumu dinamiskās viskozitātes, virsmas aktivitātes un struktūras veidotāja īpašībām.

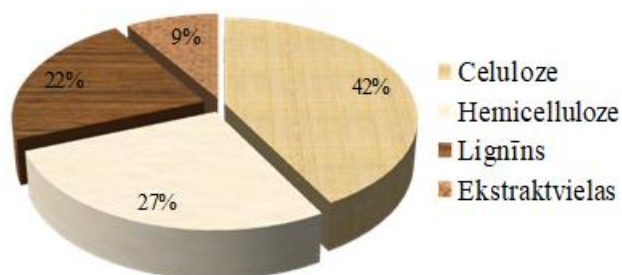
Darba uzdevumi:

1. Raksturot lignosulfonāta elementāro un funkcionālo sastāvu, izmantojot lignīna analītiskās ķīmijas metodes
2. Izpētīt LS virsmas aktīvās īpašības un novērtēt tā šķīduma koncentrācijas, vidēs pH un jonu spēka ietekme uz virsmas spraigumu.
3. Noteikt mēreno-koncentrēto un koncentrēto LS šķīdumu dinamisko viskozitāte un novērtēt koncentrācijas un vidēs pH ietekmi uz to vērtībām.
4. Izpētīt LS šķīduma spēju strukturēt smilts augsni un novērtēt koncentrācijas, šķīduma patēriņu, vidēs pH un NaCl klātbūtnes ietekmi uz tā struktūras veidošanas spēju.

1.LITERATŪRAS APSKATS

1.1.Koksnes ķīmiskais komponentsastāvs.

Koksne ir sarežģīta gan no bioloģiskā, gan ķīmiskā viedokļa. Tā sastāva galvenokārt (~99%) no organiskām vielām. Koksne ir porains, trīsdimensionāls biopolimērs ar ļoti sarežģītu šūnu struktūru. Koksne sastāv no lielmolekulāriem savienojumiem un mazmolekulāriem savienojumiem. Celuloze, hemiceluloze un lignīns ir lielmolekulārie savienojumi, savukārt koksne neorganiska daļa - pelni jeb minerālvielas, un organiskās ekstraktvielas ir mazmolekulāri savienojumi, kuri ir sastopami nelielos daudzumos [1].



1.1.att. Koksnes sastāvs.

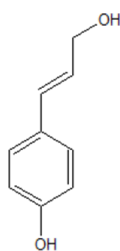
1.2.Lignīns.

Lignīns ir dabiskais polimērs, daudzfunkcionāla makromolekula ar ļoti sarežģītu, trīsdimensionālu struktūru, kas sastāv no liela skaita dažādu polāru funkcionālu grupu [2].

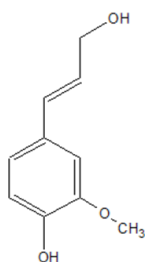
Tieši lignīna sarežģītā struktūra un tās dažādība ir viens no galvenajiem iemesliem, kas apgrūtina lignīna izpēti un izmantošanas iespējas [3], jo lignīna struktūra un īpašības ir atkarīgas no vairākiem svarīgiem faktoriem, piemēram, augu sugas, izcelsmes vietas un vides apstākļiem, koksnes pārstrādes un lignīna ieguves procesa[4,5]. Ņemot vērā lignīna struktūras plašo variāciju, lignīna molmasa var ievērojami atšķirties un variēt robežās no aptuveni 1000 līdz 20000 g/mol. [6].

Lignīna struktūra. Lignīna makromolekulas struktūras pamatā ir fenilpropānvienība, kas sastāv no aromātiskā (fenil) gredzena un propāna sānu ķēdes.

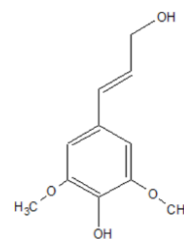
Lignīnu augā sintezējas galvenokārt no trīs monomēriem: p-kumarilspirts, koniferilspirts un sinapilspirts. Šiem monomēriem savstarpēji polimerizējoties augos veidojas lignīns[7].



p-kumarilspirts



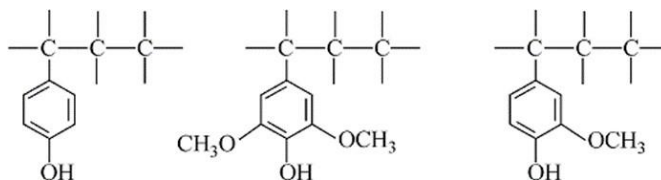
sinapilspirts



koniferilspirts

1.2.att.Lignīna makromolekulu veidojošie monomēri

No šiem monomēriem izriet, attiecīgas ir p-hidroksifenilvienība, gvajacilvienība un siringilvienība[7].



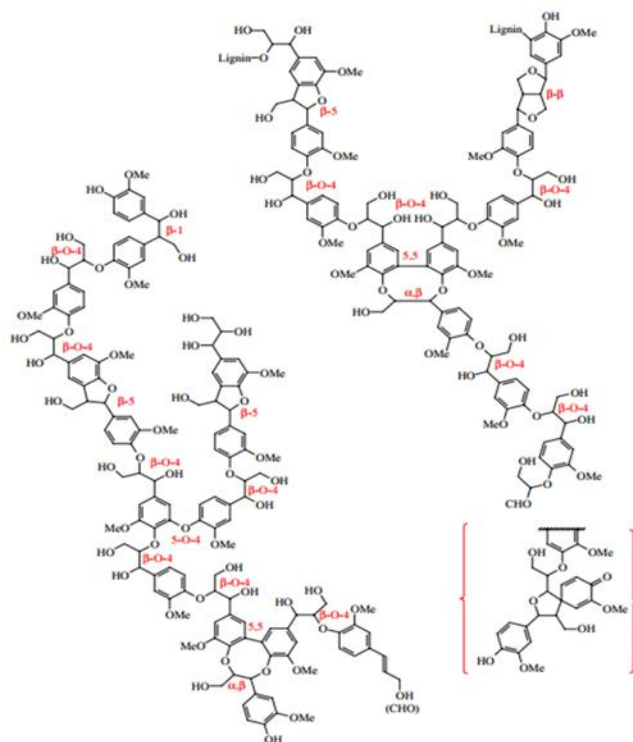
p-hidroksifenilvienība

siringilvienība

gvajacilvienība

1.3. att. Lignīna makromolekulu veidojošo monomēru apakšstruktūras

Monomēru vienības savstarpēji ir saistītas ar ēteru (C-O-C) vai oglekļa-oglekļa (C-C) tipa saitēm[8]. Aptuveni 50 % veido β -O-4 ētera tipa saites, kas saista viena monomēra β oglekli ar otra monomēra fenolisko hidroksilgrupu[7]. Kopumā lignīna molekulā sastopami aptuveni 20 dažādu saišu veidi[9], tai skaitā citas ētera tipu (α -O-4, 4-O-5) un C-C tipu (β - β , β -5, β -1) saites[7], kā arī lignīns ir saistīts ar hemicelulozēm, veidojot lignīna-ogļhidrātu kompleksus[9].

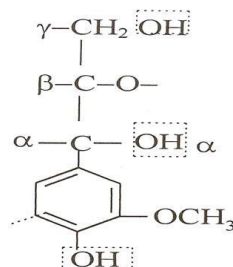


1.4.att. Lignīna shematiska struktūra[10]

Lignīns ir polifunkcionāls polimērs. Tas satur tādas funkcionālās grupas kā metoksilgrupas – OCH₃, hidroksilgrupas – OH, karbonilgrupas (aldehīdgrupas pie γ -C atoma, ketogrupas pie β - un α -C atoma) un karboksilgrupas – COOH.[11]

Lignīnam ir trīs tipa hidroksilgrupas – OH :

- pirmējā alifātiskā pie -C atoma propāna sānu virknē, saistīta ar β – ēterisko saiti, kas visvieglāk trūkst lignīnu skaldot[11];
- otrējā alifātiskā pie α – C atoma propāna sānu ķēdē, ķīmiski visaktīvākā, reaģē galvenajās ķīmiskās pārstrādes reakcijās[11];
- fenoliskā pie C – 4 aromātiskajā gredzenā, padara lignīnu[11].



1.5.att.Fenilpropāna vienība[11]

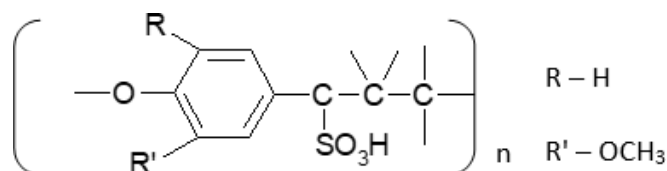
Lignīna iegūšana. Daudzām vielām var viegli noteikt kušanas temperatūru, viršanas temperatūru un šķīdību, bet lignīnam šos parametrus nevar noteikt, jo lignīns nekūst, nevirst un citreiz pat nešķīst nekādos šķīdinātājos. No viena un tā paša koka var izdalīt visdažādāko lignīnu. Iegūt lignīnu dabiskā, neizmainītā stāvoklī ir gandrīz neiespējami un tāpēc nākas sastapties ne ar īstu lignīnu, bet ar lignīnu, kas iegūts vienā vai otrā veidā.

Lignīnu izdala divos veidos no koksnes:

1. izšķīdina holocelulozi (celulozi + hemicelulozes), pāri paliek nešķīstošs, nofiltrējams lignīns;
2. izšķīdina pašu lignīnu un to no šķīduma izdala ar dažādiem paņēmieniem. [11]

1.3. Lignosulfonāti

Lignosulfonāti ir lignīna sulfoatvasinājumi. Lignosulfonāta kalcija, magnija, nātrija un amonija sāļus iegūst kā blakusproduktus celulozes rūpnieciskās procesos pēc sulfītmēšanas. Sasmalcinātu koksni ievieto skābes izturīgā autoklāvā, kura tilpums ir 200-400 m³. Autoklāvā iepilda arī nātrija hidrogēnsulfīta šķīdumu Na(HSO₃)₂+H₂SO₃ un pēc tam 18 stundas karsē 140 °C temperatūrā un 0.6-0.7 MPa (6-7 atm) spiedienā. Koksnes lignīns reaģē ar sērskābi un tās sāļiem, veidojot ūdenī šķīstošu lignosulfonskābi un tās sāļus – t.s. lignosulfonātus [12].



1.6.att. Fenilpropāna vienība un piesaistītā sērskābe

1.4. Viskozitāte.

Polimēru viskozitāte. Viena no raksturīgākajām polimēru šķīdumu īpatnībām ir viskozitāte, kas ir ļoti augsta salīdzinājumā ar zemmolekulārās vielas šķīdumiem, nepastāvīga dažādos bīdes ātrumos, stipri atkarīga no temperatūras, nelineāri mainās ar šķīduma, koncentrācijas maiņu un saistīta ar polimēra molekulāro masu [13].

Atšķaidītos šķīdumos polimēra koncentrācija nepārsniedz 1 g/100 ml, kuros izšķīdušās vielas molekulas vāji mijiedarbojas viena ar otru [13].

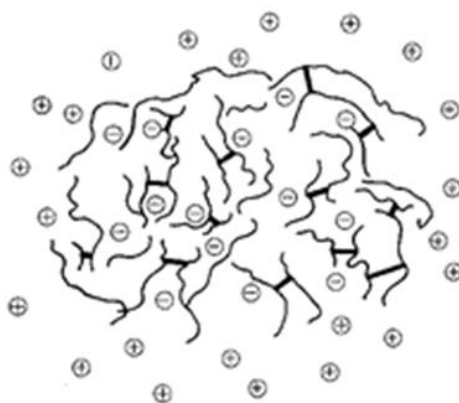
Par koncentrētiem sauc polimēra šķīdumus, kuros izšķīdušās vielas molekulas savstarpēji mijiedarbojas. Koncentrēti šķīdumus iedala mēreni koncentrētos un augsti koncentrētos.

Polimēra mēreni koncentrētu šķīdumu koncentrācijas diapazons no 1 līdz 10%, bet augsti koncentrētu šķīdumu koncentrācija no 10% un vairāk. Atšķaidītie polimēru šķīdumi viskozitātes mērīšanā uzvedas kā Ņūtona šķidrums, bet koncentrētie šķīdumi kā ne Ņūtona šķidrums[13].

Lignosulfonāta viskozitāte. Lignosulfonāta šķīdumiem ir raksturīga ievērojami zemāka viskozitāte salīdzinoši ar citu polimēru šķīdumiem. Salīdzinoši zemās raksturīgas viskozitātes vērtības norāda uz to, ka lignosulfonāta makromolekulas šķīdumā atrodas kompaktā veidā un aizņem salīdzinoši maz vietas tilpumā [14][15]. Tas nozīmē, ka, lignīna molekulām piemīt spēja veidot asociātus un agregātus atšķaidītos ūdens šķīdumos [18].

Lignosulfonāta molekulas var definēt kā mikrogēla daļiņas, kas sastāv no kamola veida struktūrā saritinātām savā starpā šķērsaistītām poliaromātiskām ķēdēm (1.3.att.). Neitrālā šķīdumā sulfogrupas ir jonizētās un makromolekulai ir stipri negatīvs lādiņš [14][15].

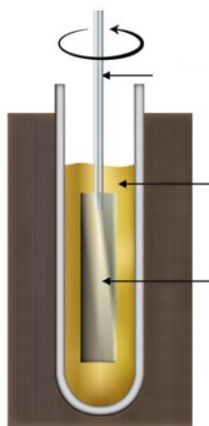
Asociēšana var realizēties caur molekulu nekovalentām, galvenokārt, ūdeņraža, Van-der-Vālsa, π - π mijiedarbībām. [19]



1.7.att.Lignosulfonāta makromolekulas modelis[14]

Viskozimetri. Viskozimetrs ir ierīce viskozitātes noteikšanai.

Savā darbā es veicu mēreno-koncentrētu un augsti-koncentrētu lignosulfonāta šķīdumu dinamiskās viskozitātes mērījumus, izmantojot rotācijas metodi. Rotācijas viskozimetra galvenā iezīme ir tā, ka rotējošais aparāts, ko sauc par špindelī, iegremdējas pētāmajā šķīdumā. Rotācijas momentu uz špindelī pēc tam izmanto, lai mērītu šķidruma pretestību plūsmai. Rotācijas viskozimetrs aprēķina šķidruma absolūto viskozitāti [16].



1.8.att. Rotācijas metode [16]

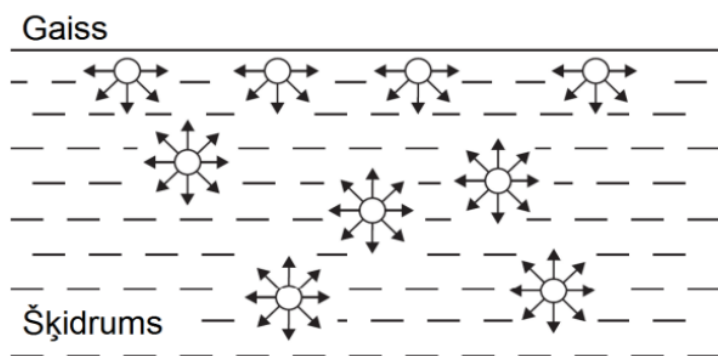
Rotācijas viskozimetra izmantošanas priekšrocības:

- Var izmantot, lai noteiktu nogulsnējošo, necaurspīdīgo un neņūtona šķidrumu viskozitāti.
- Var izmantot, lai raksturotu bīdes retināšanas procesu un šķidrumu izturēšanos, kas atkarīga no laika.
- Ļoti ērti var regulēt to detaļu ātrumu, kuras rotē.
- To var saistīt ar datoru, lai palīdzētu veikt mērījumus, jo tie ir pusautomātiski[17].

1.5.Virsmas spraigums un virsmaktīvas vielas.

Jā aplūkot molekulas stāvokli šķidruma tilpumā un virsmas slānī šķīdinātājā (sk. 1.9. att.).

Uz katru šķīdinātāja molekulu darbojas apkārtējo molekulu pievilšanas spēks.[20]



1.9.att. Šķīdinātāja molekulas stāvoklis tilpumā un uz virsmas

Uz tilpumā esošu molekulu šie spēki darbojas no visām pusēm vienādi, tādēļ tie savstarpēji cits citu kompensē. Molekulas stāvoklis virsmas slānī ir atšķirīgs. Uz šķidruma molekulu no gāzes puses neiedarbojas nekādi pievilšanas spēki, jo gāze ir nesalīdzināmi retinātāka par šķidrumu. Tāpēc pievilšanas spēki, kas vērsti uz šķidruma iekšieni, nav

kompensēti, un šķidrums virsmā cenšas sarauties. Nekompensētie spēki, kas darbojas uz virsmā esošu molekulu, rada virsmas brīvo enerģiju, ΔG_s . Virsmas brīvās enerģijas lielums ir tieši proporcionāls virsmas laukumam, un šo proporcionalitāti varam pierakstīt sekojoši (1.1.):[20]

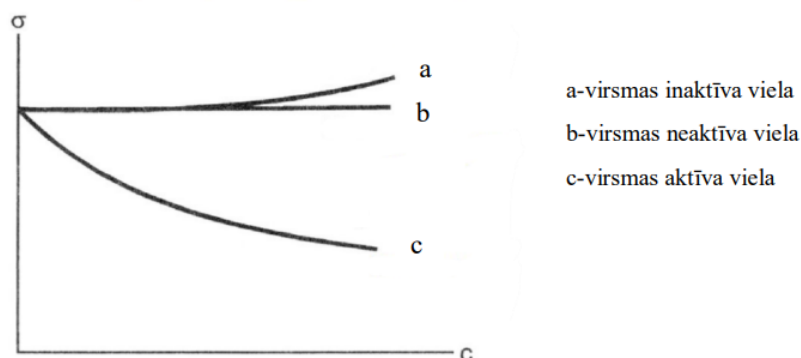
$$\Delta G_s = \sigma \cdot S \quad (1.1.)$$

Proporcionalitātes koeficientu σ sauc par šķidrums virsmas spraigumu.

Patvaļīgi procesi dabā norisinās tajā virzienā, kurā samazinās brīvā enerģija. Virsmas brīvo enerģiju var samazināt vai nu samazinot virsmas lielumu, vai samazinot virsmas spraigumu. Virsmas spraiguma samazināšanai izmanto virsmaktīvās vielas (VAV) [20].

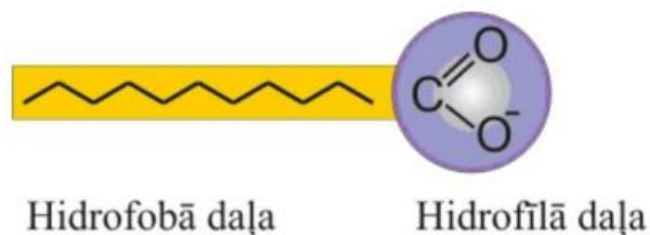
Virsmaktīvo vielas (VAV).

Uz robežas šķidrums-gāze var adsorbēties VAV molekulas, kuras formē adsorbcijas slāņus un var izmainīt virsmu fāžu robežu īpašības. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarīgas no koncentrācijas, un to var attēlot ar virsmas spraiguma izotermām. Jā paaugstināt vielas koncentrāciju šķīdumā un virsmas spraigums pazeminās tas nozīmē, ka viela ir virsmas aktīva, ja palielinās tad viela ir inaktīva, bet, ja virsmas spraigums vispār nemainās, tad viela ir virsmas neaktīva.[21]



1.10.att. Virsmas spraiguma atkarība no koncentrācijas[21]

Virsmaktīvo vielu (VAV) molekulu uzbūve.Lai viela būtu virsmaktīva – spētu adsorbēties šķidrums virsmā, tai jābūt ar noteiktu molekulas uzbūvi. VAV parasti ir difilas organiskas vielas, kurās ietilpst gan nepolāra grupa, piemēram, ogļūdeņražu atlikumi – hidrofobā daļa, gan polāra grupa, piemēram, karboksilgrupa $-\text{COOH}$ – hidrofīlā daļa [20].



1.11.att. Virsmas aktīva viela uzbūve

Lai saprastu, kādēļ vielas ar šādu molekulas uzbūvi ir virsmaktīvas, izanalizēsim situāciju, kāda rodas, ja VAV izšķīdina ūdenī. Ūdens ir polāra viela, tādēļ ūdens molekulas spēcīgi mijiedarbojas gan ar VAV molekulas polāro grupu, gan arī savā starpā. VAV molekulā ietilpstošais ogļūdeņraža atlikums savukārt ir nepolārs (hidrofobs). Tas traucē ūdens molekulu savstarpējo pievilkšanos, tādēļ ūdens molekulas to izstumj ārā no šķidrums (sk. X.3. att. a). Tā rezultātā VAV molekulu koncentrācija šķidrums virsmā pieaug (notiek pozitīva adsorbēcija), turklāt molekulas virsmā nostājas tā, ka to polārās (hidrofīlās) daļas ir ūdenī, bet nepolārās (hidrofobās) ārpusē.[20]

Lignosulfonāta virsmas aktīvas īpašības. Viena no perspektīvās lignosulfonāta pielietošanas metodēs ir tā izmantošana kā virsmas aktīvo savienojumu, lai stabilizētu un kontrolētu virsmas spraigumu fāžu robežvirsmā. Šajā darbā ir izpētīta lignosulfonāta adsorbēcija robežvirsmā šķidrums – gaiss.

Molekulu savstarpējie pievilkšanās spēki nosaka, ka molekulas šķidrums virsmas slānī atrodas citādos apstākļos nekā šķidrums iekšienē, kā rezultātā šķidrums virsma atrodas saspriegtā stāvoklī un tiecas sasniegt pēc iespējas mazāku laukumu. Šādu tieksmi sauc par virsmas spraigumu. Savukārt virsmaktīvas vielas ietekmē šķidrums virsmas spraigumu, jo tām piemīt spēja adsorbēties starpfāžu robežā [22,23].

Lignosulfonātam ir difila struktūra, tā makromolekulas sastāvā esošās hidrofilās grupas – OH, - COOH, -SO₃H, un nepolāra hidrofobā - alifātisko un aromātisko ogļūdeņražu atlikumi. Lignosulfonātu virsmas aktivitāti nosaka to molekulu hidrofilās un hidrofobās daļas attiecība. Palielinot lignosulfonāta koncentrāciju, šķīdumā virsmas spraigums samazinās, kā rezultātā palielinās virsmas aktivitāte. Optimāli izturīgi slāņi veidojas, ja agregācijas ātrums ūdens fāzes tilpumā nepārsniedz virsmas slāņa veidošanās ātrumu. Tā kā lignosulfonāta makromolekulā ir ievērojams skaits hidrofilo un nepolāro hidrofobo grupu, var secināt, ka lignosulfonātam piemīt augsta virsmas aktivitāte. Līdz ar to, palielinoties lignosulfonāta koncentrācijai šķīdumā, ūdens

šķīdumu virsmas spraigums samazinās. Lignosulfonātu virsmas aktivitāte ir atkarīga arī no to sastāvā esošā katjona, jo augstāka valence, jo straujāks ir virsmas spraiguma kritums, palielinoties šķīdumā lignosulfonāta koncentrāciju. Turklāt, palielinoties katjonu valencei, virsmaktīvajai vielai ir tendence piesātināt virsmas slāni ar zemāku cieto vielu koncentrāciju [24,25,26].

1.6. Augsnes strukturēšana ar lignosulfonāta šķīdumu

Augsnes erozija. Erozija ir augsnes virskārtas nonešana vai noskalošana. Erozija noārda augsni ievērojami ātrāk, nekā tā spēj atjaunoties. Augsnes virskārtas nonešana vai noskalošana samazina augsnes auglību, tādējādi samazinot arī ražu. Pārvietotās augsnes masas veicina arī ūdensceļu piesārņošanu un aizsērēšanu [27].

Vēja erozija. Vēja izraisītā augsnes erozija (vēja erozija) – augsnes virskārtas daļēja vai pilnīga iznīcināšana vējam aizpūšot augsni veidojošās daļiņas. Vēja erozija ietver augsnes daļiņu atraušanu no substrāta un to pārvietošanu vēja darbības rezultātā. [28].



1.12.att. Vēja izraisīta augsnes erozija[29]

Vēja erozijas negatīvās sekas:

- a. augsnes zudums
- b. barības vielu zudums augiem
- c. sacietējušu zemes gabalu veidošana, kas slikti uzsūc ūdeni
- d. ūdens infiltrācijas samazināšana [30]

Viens no būtiskākajiem vēja eroziju ietekmējošajiem faktoriem ir augsnes mitruma pakāpe, tāpēc vēja erozija parasti norisinās sausajā sezonā vai sausuma periodos, Latvijā to var novērot pavasarī un vasarā. Erozijas intensitāte Latvijas teritorijā pieaug rietumu-austrumu virzienā. Latvijā novērojama tikai parasta vēja erozija. Tā notiek uz sausas, mazas saistības smilts gruntīm, kas nav nosegtas ar augu segu. Smilšainas augsnes aizņem apmēram 27% no Latvijas teritorijas. Spilgtāk vēja erozija parādās uz piejūras smiltājiem, kur rada kāpu ceļošanu, kad esot zināmam vēja ātrumam, smiltis sāk pārvietoties. [28]

Augsnes strukturēšana ar lignosulfonāta šķīdumu. Lignosulfonāts ir videi un cilvēkam draudzīgs organisks polimērs, atjaunojams, ekoloģiski tīrs, bez kaitīgas ietekmes uz augiem un dzīvniekiem. Mikroorganismu ietekmē tas sadalās. Lignosulfonāta ūdens šķīdumi mijiedarbībā ar grunts daļiņām ir spējīgi adsorbēties uz daļiņu virsmas, salīmējot daļiņas savā starpā[28].

2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1.Elementanalīze

Lignīna elementsastāva noteikšanai tika izmantots analizators - Elementar Analysensysteme GmbH (2.1. att.). Elementsastāva noteikšanas metodes princips ir analizējamā parauga pilnīga sadedzināšana augstā temperatūrā (1150°C) un sadegšanas produktu: N_2 , SO_2 , kā arī CO_2 , H_2O reducēšana un kvantitatīva uztveršana atsevišķās sorbcijas kolonnās. Integrējot šos mērījumus, tiek noteikts elementu C, H, N, S, O saturs paraugā.



2.1.att. Elementanalizators(Elementar Analysensysteme GmbH)

Izmantotie reaģenti:

- WO_3 ; Firma-Standford; Tīrības pakāpe $\geq 99.95\%$.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Elementanalizators Elementar Analysensysteme GmbH.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.

Darba gaita:

Homogenizētu paraugu iepakoj alvas folijā (alva sadegot, papildus paaugstina degšanas temperatūru), pievienojot volframa oksīda (WO_3) pulveri attiecībā no 1:1 līdz 1:3. Visu sapresē tabletē un ievieto automātiskajā paraugu padevējā. Ja parauga sastāvs nav zināms, sākotnējais, iesvars jābūt ne lielāks par 50 mg.[31]

Analizatora sadedzināšanas sistēmu veido divas caurules. Sadedzināšanas caurule ($t=1150^{\circ}\text{C}$) ir pildīta ar volframa oksīda (WO_3) granulām. Otrajā – reducēšanas caurulē ($t=850^{\circ}\text{C}$) (pildīta ar vara skaidiņām) slāpekļa oksīds un SO_3 kvantitatīvi reducējas par N_2 un

SO₂. Lieko skābekli un iespējamus halogēnus aiztur sudraba šķiedra. Tādējādi gāzes plūsma sastāv tikai no nesējgāzes – He, N₂, CO₂, H₂O un SO₂. Nesējgāzes hēlija plūsma patstāvīgi 500ml/min. Tikai katra elementa noteikšanas sākum fāzē (līdz sorbcijas kolonnu uzsildīšanas brīdim) hēlija plūsmu palielina.

Parauga sadedzināšanas brīdī īslaicīgi pievada skābekli.[31]

Šī plūsma iet caur SO₂, H₂O un CO₂ adsorbcijas kolonām. Kad N₂ daudzuma integrācija ir pabeigta un iegūtais lielums saglabāts, tiek mērīti citi komponenti viens pēc otra šādā secībā: CO₂, H₂O un SO₂. Integrējot šos mērījumus, tiek noteikts elementu C, H, N, O, S saturs paraugā. Sorbcijas kolonnu darba temperatūras: CO₂ kolonnai 250 °C; H₂O kolonnai 150 °C; SO₂ kolonnai 220 °C.[31]

Kā standartvielu sadedzināšanas kolonnas kalibrēšanai un faktora noteikšanai izmanto sulfanīlamīdu[31].

2.2. Lignosulfonāta UV spektru uzņemšana un molārās koeficienta noteikšana.

Lignosulfonāta UV spektra uzņemšanai galvenokārt izmanto viļņa garumu diapazonā 200- 400 nm. Šajā viļņu garuma apgabalā absorbētā enerģija veic izmaiņas lignosulfonāta molekulas elektronu enerģija. To izraisa valences elektronu pārejas $\pi \rightarrow \pi^*$ (no vienas orbitāles uz nākamo orbitāli ar augstāko enerģiju). Pēc UV spektra joslu skaita un formas var izdarīt secinājumus par vielas funkcionālo sastāvu un struktūras fragmentiem.

Izmantotie reaģenti:

- NaOH; Firma-CHEMPUR, Tīrības pakāpe $\geq 98,8\%$
- 0,1M HCl fiksants; Firma-CHEMPUR.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- UV/Vis spektrometrs Genesys 10UV.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

▪ 0,1M NaOH šķīdums: 100 ml mērkolbā ūdenī šķīdināja 0,4 g NaOH un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;

▪ 0,01M NaOH šķīdums: 100 ml mērkolbā uzlej 10 ml 0,1M NaOH un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;

▪ 0,001M NaOH šķīdums: 100 ml mērkolbā uzlej 10 ml 0,01M NaOH un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;

▪ 0,01M HCl šķīdums: 100 ml mērkolbā uzlej 10 ml 0,1M HCl un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;

▪ 0,01% LS sārna šķīduma pagatavošana: Iesver 0,02 g lignosulfonāta, un pievieno 20 ml 0,1 M NaOH, lai iegūtu 0,1% LS šķīdumu. Maisa šķīdumu 2 stundas. No 0,1% LS šķīduma pagatavo 0,02% Ls šķīdumu. Ielej vārglāzē 4 ml 0,1% LS, un pievieno 16 ml 0,1M NaOH, maisa 15 min un noliec mierā uz 1 stundu. No 0,02% LS šķīduma pagatavo 0,01% LS, lai to izdarīt ielej vārglāzē 10 ml 0,02% LS un pievieno 10 ml 0,1M NaOH.

▪ 0,01% LS skāba un neitrāla šķīduma pagatavošana: Iesver 0,04 g lignosulfonāta, un pievieno 40 ml 0,01 M NaOH, lai iegūtu 0,1% LS šķīdumu. Maisa šķīdumu 2 stundas. No 0,1% LS šķīduma pagatavo 0,02% Ls šķīdumu. Ielej vārglāzē 4 ml 0,1% LS, un pievieno 16 ml 0,001M NaOH, maisa 15 min un noliec mierā uz 1 stundu. No 0,02% LS šķīduma pagatavo 0,01% LS, lai to izdarīt ielej vārglāzē 10 ml 0,02% LS un pievieno 10 ml 0,001M NaOH. Šķīdumu maisa 3 minūtes, paņem 2 vārglāzes un katrā ielej 10 ml 0,01% LS. Vienu paraugu notitrē līdz pH=7 un otro līdz pH=2, lai to izdarīt izmanto 0,01M HCl.

LS paraugu analīze. Kad ir gatavi visi šķīdumi, uzņem UV spektrus, izmanto UV/Vis spektrometrs Genesys 10UV. Ieslēdz spektrofotometru un gaida, līdz tas ir gatavs darbam (~15 min). Kad spektrofotometrs ir uzsilis, tad datorā atver programmu VISIONlite, parādās logs, kurā spiež “Scan” un “Ok”. Pēc tam atvērās logs, kurā redzami visi parametri. Kad visi parametri ir ievadīti spektrofotometrā, ievieto 1 cm kivetu ar destilēto ūdeni un spiež Measure sample, lai uzstādot viņu uz 0 pozīciju. Pēc tam ielej kivete darba šķīdumu, spiež Measure un gaida, kad parādās spektrs, pēc tam izlej no kivetes šķīdumu un ielej nākamo paraugu.



2.2.att. UV/Vis spektrometrs Genesys 10UV

Molārās absorbcijas koeficienta noteikšana

Aprēķina pēc formulas:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{c \cdot b} \quad (2.1.)$$

Kur, A - šķīduma absorbcija

c - izšķīdinātās vielas koncentrācija, g/L

b - kivetes platums, cm

2.3.FTIR spektru uzņemšana

Ķīmiskās saites absorbē IS enerģiju un pie attiecīgiem viļņu garumiem IS absorbcijas spektrā novērojamas absorbcijas joslas. Dažādas saites absorbē dažādas enerģijas IS kvantus un tādēļ pētāmajā vielā ir iespējams noteikt, kādu elementu savstarpējās saites tur pastāv un ir iespējams identificēt struktūras elementus pēc IS absorbcijas spektrā redzamajām joslām.

Izmantotie reaģenti:

- KBr; Firma-SIGMA-ALDRICH, Tīrības pakāpe-100%.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- FTIR Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrs.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.

Paraugu sagatavošanas. Pētāmo paraugu sasmalcina pulverī un rūpīgi samaisa ar KBr pulveri. KBr mikrokristāli ir pietiekami plastiski, lai pie augsta spiediena veidotu gaismas caurlaidīgu matricu, kurā ir vienmērīgi sadalīta pētāmā viela. Sagatavoto pulveri ievieto speciālā presformā, nepieciešamais spiediens sasniedzams, lietojot hidraulisko presi (nepieciešamais spiediens – $5 \cdot 10^3$ kg/cm², presēšanas laiks 1 - 2 min). [31].

FTIR spektru noņemšanai tika pielietots Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrs. Spektru uzņemšana tika veikta viļņu diapazonā 450-4000 cm⁻¹. Katram paraugam tika uzņemti divi spektri un ņemts vidējais.

Spektrometrs ir pilnīgi automatizēts, tā darbību vada dators un iegūtās interferogramas matemātiskā apstrāde arī notiek datorā. Tiek lietota Spectrum programmatūra, kurā ir ietvertas arī dažas rezultātu apstrādes operācijas.



2.3. att. FTIR Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrs.

Mērot spektru IS apgabalā ir nepieciešams sagatavot parauga kameru. Uzstāda vēlamos eksperimenta parametrus: spektrālo apgabalu, skanēšanas ciklu skaitu, izšķīršanas spēju, gaismas apertūru un citus. Nomēra atbalsta spektru „background” spektru pie uzdotajiem nosacījumiem. Ievieto pētāmo paraugu kamerā, lietojot speciālus parauga turētājus.

2.4. Relatīvā mitruma noteikšana

Izmantotie reaģenti:

- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Žāvēšanas skapis.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.

Izejmateriālu žāvē istabas temperatūrā līdz līdzsvara mitrumam, kuru nosaka kā relatīvo mitrumu W_r , kurš nepieciešams aprēķinos turpmākām apstrādēm un analīzēm: izkarsētā un nosvērtā sverglāzītē koksnes parauga iesvaru žāvē pie $105 \pm 3^\circ\text{C}$ līdz nemainīgam svaram (vismaz 3 st.). Pēc svāra zudumiem žāvēšanas laikā, attiecinot tos uz ņemto iesvaru, aprēķina procentos mitruma saturu izejas paraugā [11].

Mitruma saturu paraugā procentuāli aprēķina pēc 2.2. formulu:

$$W_r = \frac{B-C}{B-A} * 100\% \quad (2.2)$$

Kur A – sverglāzītes un vāciņa masa (g);

B – sverglāzītes un vielas masa pirms žāvēšanas (g);

C – sverglāzītes un vielas masa pēc žāvēšanas (g)

2.5. Pelnu satura noteikšana

Minerālvielas koksne analītiski nosaka pelnu veidā, kuri paliek pēc parauga pāroģļošanas un pilnīgas sadedzināšanas un izkarsēšanas mufelkrāsni 600°C temperatūrā līdz nemainīgi pelnu masai. To attiecinot pret ņemto, parauga iesvaru, izrēķina minerālvielu saturu procentos paraugā[11].

Izmantotie reaģenti:

- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Mufelkrāsns.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.

Darba gaita:

Atbilstoša izmēra porcelāna vai platīna tīģelīti ar vāciņu izkarsē apmēram 1 stundu mufelkrāsni pie 525 - 600°C temperatūrā (tumša sarkankvēle), tīģelīti atdzēsē eksikatorā un nosver ar precizitāti 0,0001 g. Karsēšanu atkārtu, līdz tīģeļa masa vairs nemainās. Tad tīģelī iesver 1 – 3 g (ar precizitāti 0,0002 g) koksnes paraugu. Tīģeli novieto uz elektriskās plītiņas vai mufelkrāsns priekšpusē un saturu uzmanīgi pāroģļo, palaikam pacilājot tīģeļa vāciņu, lai būtu labāka skābekļa pieplūde un deggāzu novadīšana. Tīģeli ar pāroģļoto paraugu novieto dziļāk mufelī un turpina karsēšanu 3 – 4 stundas. Pēc atdzēsēšanas eksikatorā līdz istabas temperatūrai tīģeli ar pelniem nosver un no jauna ievieto uz 1 stundu mufelkrāsni. Procedūru atkārtu līdz tīģeļa + pelni nemainīgai masai. Lai izrēķinātu pelnu saturu paraugā jāizmanto (2.3.) vienādojumu[11].

$$\text{Mineralvielas} = \frac{p}{G_0} * 100\% \quad (2.3.)$$

Kur, p – pelnu masa, g;

G_0 – sausa parauga iesvars, g.

2.6. Metoksilgrupu noteikšana

Izmantotie reaģenti:

- 57% HI, Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 99.95\%$.

- Fenols; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 89.0\%$.
- Etiķskābes anhidrīds; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe 99.5% .
- Sarkanais fosfora; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 97\%$.
- Br₂; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 99.5\%$.
- CH₃COONa; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 99.0\%$.
- HCOOH; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 95.0\%$.
- H₂SO₄; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 97.0\%$.
- KI; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe $\geq 99.0\%$.
- Na₂S₂O₃ · 5H₂O; Firma – CHEMCENTER; Tīrības pakāpe - $99,5\%$.
- Cietes; Firma – SIGMA-ALDRICH .
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Metoksilgrupu noteikšanas aparāts.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

- HI-57% šķīdums: pārtvaices 500 ml mērkolbā līdz viršanai uzkarstētai skābei caur pilināmo piltuvi pieliek 50% H₃PO₄ šķīdumu, līdz skābe atkrāsojas. Sāk pārdestilēšanu CO₂ straumē līdz 124 °C aizmet, pievieno jaunu uztvērēj kolbu, kurā ievieto 0,5g sarkano fosforu, un pārtvaicē 57% HI, ko uzglabā tumša stikla pudelē ar pieslēpētu aizbāzni;
 - Fenols
 - Etiķskābes anhidrīds
 - 1% sarkanā fosfora suspensija ūdenī: 500ml mērkolbā šķīdināja 5g sarkanā fosfora suspensiju un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni
- Broma šķīdums: 180 ml ledus CH₃COOH izšķīdina 20 g CH₃COOK, un pieliek 2,7 ml broma.
- 20% CH₃COONa šķīdums: 100 ml mērkolbā ielej 20 ml CH₃COONa un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 4% HCOOH šķīdums: 100 ml mērkolbā ielej 4 ml HCOOH un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni

▪ 0,2% indikators metilsarkanais: 0,2 g metilsarkanā sasmalcina ar 16 ml 0,1 M nātrija hidroksīda šķīdumu kvalitatīvi pārnes 100ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni

▪ 10% H₂SO₄ šķīdums: 100 ml mērkolbā ielej 50 ml ūdeni, lēni pievieno 10,2ml 98% H₂SO₄ un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni

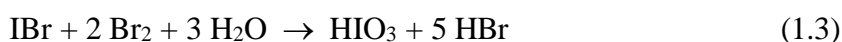
▪ 10% KI šķīdums: 50g KI izšķīdina 450 ml ūdenī un pieliek 1 tableti granulēta KOH;

▪ 0,1M Na₂S₂O₃ šķīdums: 0,250 L mērkolbā ūdenī šķīdināja 1,58 g Na₂S₂O₃ un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni.

▪ 0,02% cietes šķīdums: iesver 0,02 g šķīstošās cietes ar 5 ml ūdens, līdz iegūst viendabīgu masu, un maisījumu lēnām pievieno 95 ml verdošā ūdenī, nepārtraukti maisa un vajag pavārit 2 minūtes un pēc tam pilnībā atdzesēt.

Metoksilgrupu (–OCH₃) saturs tiek noteikts ar Ceizeļa-Fībeka-Švapaha metodi iedarbojoties uz analizējamo paraugu 30 min. ar 57 % HI 140°C temperatūrā [11].

Metode balstās uz kvantitatīvi notiekošām reakcijām:



Tādējādi viena –OCH₃ grupa (M = 31) ir ekvivalenta 6 joda atomiem: 31/6 = 0,00517 (nosaka titrimetriski ar jodometrijas metodi – 4. Un 5. Reakcija)[11].

Darba gaita:

Termostatā ieregulē 50°C temperatūru ūdenim, kas cirkulē caur dzesinātāju. Reakcijas kolbā iesver analizējamo lignosulfonāta. Reakcijas kolbā pievieno 0,5g fenola, 6 pilienus etiķskābes anhidrīda un 3ml 57% HI. Aparatūras skalotni piepilda līdz pusei ar sarkanā fosfora suspensiju ūdenī. Uztvērēj mēģenē ielej 15ml broma šķīduma un savieno ar skalotni, kurā ir 10% HCOOH šķīdums, kas absorbē bromu tvaikus[11].

CH₃I atšķelšanai – reakcijas kolbu tur 30 minūtes 140°C temperatūrā termoregulējamajā vannā. Pēc 30 minūtēm pārtrauc karsēšanu, pārtrauc gāzes plūsmu, atvieno reakcijas kolbu[11].

Šķīdumu kvantitatīvi ar dest. ūdeni ieskalo Erlenmeijera kolbā ar pieslīpētu aizbāzni, kurā iepriekš ielieti 25ml 20% CH₃COONa. Enerģiski saskalina un no biretes pieliek 4% HCOOH,

sākumā uzreiz 4ml, bet pēc tam līdz notiek atkrāsošanās. Tad piepilina 2 pilienus metilsarkanā šķīduma un novēro krāsas izmaiņu. Kad viss broms pārrakums ir sadalīts, kolbā ievada 20ml 10% H₂SO₄ un 5ml 10% KI, kolbu noslēdz ar aizbāzni un atstāj stāvēt uz 5minūtēm. Izdalīto jodu titrē ar 0,1N Na₂S₂O₃ līdz gaiši oranžai nokrāsai, tad pieliek 2ml cietes šķīduma un intensīvi saskalojot nobeidz titrēšanu. Lai izrēķinātu metoksilgrupu saturu paraugā jāizmanto (2.4.) vienādojums [11].

$$[OCH_3] = \frac{v * 0,5172}{A} * 100\% \quad (2.4.)$$

Kur, v-titrēšanai izmantotā 0,1 M Na₂S₂O₃ tilpums, ml

0,5172-OCH₃ grupu daudzums, kas atbilst 1 ml 0,01 M Na₂S₂O₃, mg

A-lignosulfonāta iesvars, mg

2.7. Skābo sulfogrupu, fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu noteikšana ar potenciometriskās un konduktometriskās titrēšanas metodi.

Lignosulfonāta sastopamo stipri skāba – OHCOOH un fenolisko – OHfen grupu kvantitatīvai analīzei pielieto “skābes – bāzes” konduktometriskās titrēšanas metodi. Metodes būtība balstās uz to, ka, ievadot titrējamā vidē sārmu (tiešā titrēšana), skābo grupu jonizācijas pakāpe pieaug, kas izpaužas summārās elektrovadītspējas pieaugumā. Šādu sistēmu titrējot ar skābi, notiek pretējais (apgrieztā titrēšana), un atbilstoši skābumam titrējas vispirms vājāk skābās fenoliskās, jeb – OHfen., pēc tam skābākās karboksilgrupas – OHCOOH [11].

Izmantotie reaģenti:

- NaOH; Firma-CHEMPUR, Tīrības pakāpe ≥98,8%.
- 0,1M HCl fiksānāls; Firma-CHEMPUR.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe ≥96%.

Izmantotās iekārtas:

- Titrēšanas iekārta INOLab.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A;Max=220g;Min=0,01g;e=0,001g;d=0,0001g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

▪ 0,0025M NaOH šķīdums: 1L mērkolbā ūdenī šķīdināja 0,1 g NaOH un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni.

▪ 0,1% LS šķīdums: 200 ml mērkolbā 0,0025M NaOH šķīdināja 0,2 g LS un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar 0,0025M NaOH

Darba gaita:

Aptuveni 0,1050g lignosulfonāta iesvaru izšķīdina aptuveni 20ml 0,0025M NaOH un maisa vismaz 20 minūtes. LS šķīdumu 0,0025M NaOH pārnesi titrējamā vārglāzītē, ievieto pH – elektrodu un konduktometrisku elektrodu šķīdumā un titrē ar 0,1M HCl izmantojot soļu 0,2 ml līdz pH=2,7. Pēc tam veic apgriezto titrēšanu ar 0,1M NaOH, līdz sākotnējās pH. Ar datoru apstrādi iegūtie dati, lai iegūtu PT un KT titrēšanas līknes.

Aprēķina formulas:

$$[SO_3H] = \frac{[OH] * 81}{17} \quad (2.5.)$$

Kur, [OH] – [OH] grupa saturs,%

81-SO₃H molāra masa, g/mol

17 – [OH] grupa molāra masa, g/mol;[13]

$$[OH]_{fen.} = \frac{(V_2 - V) * 17 * 0,1 * 100\%}{m_{iesv.}} \quad (2.6.)$$

Kur, V₂ – izmantotais 0,1N NaOH tilpums sasniedzot otro stehiometrisko punktu, ml;

1,7 – OH grupu gramekvivalents, kas atbilst 1ml 0.1N NaOH, mg;

m_{iesvars} – lignosulfonāta iesvars, mg [13].

2.8. Karbonilgrupu noteikšana.

Karbonilgrupas koksnes komponentu sastāvā ietilpst kā ketogrupas R₂C=O vai aldehīdgrupas RHC=O, kuras reakcijā ar hidroksilamīna hidrohlorīda šķīdumu piesaista to ekvivalentā daudzumā, atbilstoši attiecīgo grupu saturam, atbrīvojot HCl, kuru notitrē ar 0,1n sārma šķīdumu [11].

Parauga iesvaru aplej ar oksimilējošo maisījumu, kurš satur hidroksilamīna hidrohlorīda šķīdumu etanolamīna spirta šķīdumā un noslēgtā mēģenē inertos apstākļos 80°C temperatūrā 2 st. Atdzesētu paraugu titrē potenciometriski [11].

Izmantotie reaģenti:

- $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; Firma – SIGMA-ALDRICH; Tīrības pakāpe 98.0%.
- Etanols.
- NaOH; Firma-CHEMPUR, Tīrības pakāpe $\geq 98,8\%$.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

- 0,02mmol $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ šķīdums: kolbā ūdenī šķīdināja 0,138 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ un ielej kolbā 40 ml 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 95% Etanols;
- 0,01M NaOH šķīdums: 500 ml mērkolbā ūdenī šķīdināja 0,2 g NaOH un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;

Darba gaita:

Aptuveni 200 mg lignosulfonāta ievieto titrēšanas šūnā, un izšķīdina 20 ml 95 % etanola.

Lai uzlabotu šķīdību, ieteicams pievienot nedaudz ūdens. Iestatot šķīduma skābumu $\text{pH} = 4,0$ izmantojot titrēšanu ar konc. HCl, titrēšanas šūnu uzkaršē līdz 25 grādu temperatūrai. Kad šūnas temperatūra ir sasniegusi 25 grādus, šķīdumam pievieno 138 mg (2 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, kuru iepriekš izšķīdina 40 ml 80 % etanola. Ar etanolu piesātinātu slāpekli izlaiž caur šķīdumu, uzturot 25 °C temperatūru, ieslēdz magnētisko maisītāju un, izmantojot potenciometru, titrē izdalījušos HCl, kad tas oksidējas ar 0,01 M NaOH; titrēšanas laikā jāuztur $\text{pH} = 4,0$. Lai izveidotu kinētisko līkni noteiktos laikā intervālos, tiek skaitīts patērētā 0,01 M NaOH tilpums. Oksimilēšanas-titrēšanas ilgums ir atkarīgs no līknes rakstura: ja pH pārstāj mainīties, t. i., pievienotā sārma tilpums sasniedz maksimālo konstantu vērtību, eksperiments tiek pārtraukts, un izmērītais tilpums tiek izmantots aprēķinos. Ja pēc 25-30 stundām reakcijas maisījums joprojām ir titrēts ar sārmu, tilpumu aprēķina, ekstrapolējot 0,01 M NaOH tilpuma līkni līdz $t=0$ stundas [11].

$$[CO] = \frac{a * f * 0,2801}{A} * 100\% \quad (2.7)$$

Kur, a-titrēšanai izmantotā 0,01 M NaOH tilpums, ml f-korekcija uz 0,01 M NaOH
 0,2801-CO grupu daudzums, kas atbilst 1 ml 0,01 M NaOH, mg
 A-lignosulfonāta iesvars, mg

2.9. Viskozitātes noteikšana.

Izmantotie reaģenti:

- 0,1M HCl fiksantāls; Firma-CHEMPUR.
- NaOH; Firma-CHEMPUR, Tīrības pakāpe $\geq 98,8\%$.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Brookfield DV-III ULTRA viskozimetrs ar adapteru paraugam ar mazu tilpumu.
- Analītiskie svāri Precisa XB 200A; Max=220g; Min=0,01g; e=0,001g; d=0,0001g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

- 0,15M NaOH: 100 ml mērkolbā uzlej 15 ml 1M NaOH, un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 0,2M HCl: 100 ml mērkolbā uzlej 20 ml 1M HCl, un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- Lignosulfonāta ūdens šķīdums (pH \approx 4) ar koncentrāciju 30%: vārglāzē 60 ml ūdenī šķīdināja 30 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 0,1 L mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- Lignosulfonāta šķīdums (pH \approx 11) ar koncentrāciju 30%: vārglāzē 60 ml 0,15M NaOH šķīdināja 30 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 0,1 L mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar 0,15M NaOH;
- Lignosulfonāta šķīdums (pH \approx 1,3) ar koncentrāciju 30%: vārglāzē 60 ml 0,2M HCl šķīdināja 30 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 0,1 L mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar 0,2M HCl.

LS parauga viskozitātes analīze.

Veic 30%, 20%, 10% un 5% LS ūdens šķīduma un LS šķīduma ar pH=11 un pH=1,3 viskozitātes mērījumu izmantojot Brookfield DV-III ar zema tilpuma adapteri, Lai pagatavotu

20%, 10% un 5% šķīdumus, pakāpeniski atšķaida šķīdumus, no 30% pagatavo 20%, no 20% pagatavo 10% un 10% šķīdumu atšķaida līdz 5% koncentrācijai. LS ūdens šķīdumam atšķaidīšanai izmanto destilētu ūdeni, LS šķīdumam ar pH=11 izmanto 0,1M NaOH, LS šķīdumam ar pH=1,3 izmanto 0,01M HCl.

Lai noteiktu šķīdumu viskozitāti, izbūvē grafikus, kādi attēlo viskozitāte atkarībā no RPM dažādās koncentrācijās. Viskozitāti nosaka pie RPM vērtībām, kad Torque visiem šķīdumiem ir no 10 līdz 11%



2.4.att. Brookfield DV-III ULTRA viskozimetrs ar adapteru paraugam ar mazu tilpumu

2.10. Virsmas spraiguma noteikšana.

Kohēzijas spēki, kas šķīduma pastāv starp molekulām, šķidrums masā pazūd, jo katrai molekulai apkārt ir līdzīgas molekulas. Virsmās spēki, kas vērsti ārā, nepastāv, tāpēc pastāv rezultējošais spēks, kas vērsts uz šķidrums masu. Lai izrautu molekulas virspusē, jāpārvar spēks; šis spēks ir proporcionāls virsmas spraigumam.

Metodē tiek izmantota vertikāli novietota plātina plāksnīte, tās virsma ir raupja, lai nodrošinātu labāku samitrināšanu. Plāksnītes apakšējās skaldnes tiek pietuvināta šķidrums virsmai, līdz tā saskaras ar to. Šķidrums paceļas un norauj plāksnīti šķīdumā. Mērījumu metode ir statistiska, jo plāksnīti var turēt nulles līmenī, cik mums nepieciešams [32].

Izmantotie reaģenti:

- 0,1M HCl fiksantāls; Firma-CHEMPUR.
- NaOH; Firma-CHEMPUR, Tīrības pakāpe $\geq 98,8\%$.
- NaCl; SIGMA-ALDRICH, Tīrības pakāpe $\geq 99\%$.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Tensiometrs KRUS K9.

- Analītiskie svāri Precisa XB 200A;Max=220g;Min=0,01g;e=0,001g;d=0,0001g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

▪ 1-0,063% LS šķīduma sērija ar pH=2: vārglāzē nosver 1g LS un pievieno 30 ml 0,01 M HCl, iegūto šķīdumu samaisa 20 minūtes ar magnētisko maisītāju, pēc tam iegūto šķīdumu pārnes 100 ml mērkolbā un uzpilda līdz atzīmei ar 0,01M HCl, šķīdumu samaisa. Lai iegūtu LS šķīdumu ar koncentrācijas 0,5;0,25;0,125 un 0,063%, vajag izmantot atšķaidīšanas metode. Lai iegūtu 0,5%, šķīdumu vajag ieliet 100 ml mērkolbā 50 ml 1% LS un uzpildīt ar 0,01M HCl līdz atzīmei. Turpināt atšķaidīšanu līdz būs iegūts LS šķīdums ar 0,063% koncentrāciju.

▪ 1-0,063% LS šķīduma sērija ar pH=7: vārglāzē nosver 1g LS un pievieno 30 ml 0,01 M HCl, iegūto šķīdumu samaisa 20 minūtes ar magnētisko maisītāju, pēc tam iegūto šķīdumu pārlej 100 ml mērkolbā un uzpilda līdz atzīmei ar 0,01M HCl, šķīdumu samaisa. Lai iegūtu LS šķīdumu ar koncentrācijas 0,5;0,25;0,125 un 0,063%, vajag izmantot atšķaidīšanas metode. Lai iegūtu 0,5%, šķīdumu vajag ieliet 100 ml mērkolbā 50 ml 1% LS un uzpildīt ar 0,01M HCl līdz atzīmei. Turpināt atšķaidīšanu līdz tiks iegūts LS šķīdums ar 0,063% koncentrāciju. Notitrē katru paraugu, izmantojot koncentrētu sārmu, lai iegūtu pH=7.

▪ 1-0,063% LS šķīduma sērija ar pH=12: vārglāzē nosver 1g LS un pievieno 30 ml 0,1 M NaOH, iegūto šķīdumu samaisa 20 minūtes ar magnētisko maisītāju, pēc tam iegūto šķīdumu pārnes 100 ml mērkolbā un uzpilda līdz atzīmei ar 0,1M NaOH, šķīdumu samaisa. Lai iegūtu LS šķīdumu ar koncentrācijas 0,5;0,25;0,125 un 0,063%, vajag izmantot atšķaidīšanas metode. Lai iegūtu 0,5%, šķīdumu vajag ieliet 100 ml mērkolbā 50 ml 1% LS un uzpildīt ar 0,1M NaOH līdz atzīmei. Turpināt atšķaidīšanu, līdz būs iegūts LS šķīdums ar 0,063% koncentrāciju.

LS parauga virsmas spraiguma analīze.

Ieleja apmēram 50 ml katra iegūtā šķīduma atsevišķās plastmasas glāzē. Kad ir pagājušas 2 stundas kopš šķīduma pagatavošanas, var sākt mērīt virsmas spraigumu ar TENSIOMETR KRUSS K9 (2.10.attēla). Ieliekam paraugu aparātā, plāksnītes nolaižam, līdz tā pieskaras šķidrums virsmai un nolasām rezultātus[32].



2.5.att. Tensiometrs KRÜSS K9[32]

2.11. Augšnes strukturālais sastāvs pēc apstrādes ar lignosulfonāta šķīdumu un struktūras veidošanās koeficientu noteikšana.

Augšnes strukturālais sastāvs pēc apstrādes ar lignosulfonāta šķīdumiem ir noteikts, izmantojot frakcionēšanas ar siešanas paņēmieni. Par augšnes frakciju ar noteikto daļiņu izmēriem sauc strukturēto augšnes agregātu vienības relatīvais saturs procentos. Frakcionēšana ir veikta ar standartizētu sietu komplektu ar caurumu izmēriem 7; 5; 3; 1; 0,5 un 0,25 mm.

Izmantotie reaģenti:

- 0,1M HCl fiksantāls; Firma-CHEMPUR
- NaOH; Firma-CHEMPUR, Tīrības pakāpe $\geq 98,8\%$.
- NaCl; SIGMA-ALDRICH, Tīrības pakāpe $\geq 99\%$.
- Lignosulfonāts; Firma-OLDI; Tīrības pakāpe $\geq 96\%$.

Izmantotās iekārtas:

- Minerālo un organisko vielu frakcionēšanas aparāts FRITSCH analysette 3 SPARTAN.
- Laboratorijas svāri ViBRA; Max=2200g; Min=0,5g; e=0,1g; d=0,01g.
- Magnētiskais maisītājs BIOSAN Magnetic Stirrer MMS-3000.

Šķīdumu gatavošana:

- 0,01 M HCl šķīdums: 100 ml mērkolbā uzlej 10 ml 0,1M HCl, un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 0,1 M NaOH šķīdums: 100 ml mērkolbā ūdenī šķīdināja 0,40 g NaOH, un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;

- 0,1 M NaCl šķīdums: 100 ml mērkolbā ūdenī šķīdināja 0,5844 g NaCl, un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 10% LS šķīdums: vārglāzē 60 ml ūdenī šķīdināja 10 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 100 ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 20% LS šķīdums: vārglāzē 60 ml ūdenī šķīdināja 20 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 100 ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 30% LS šķīdums: vārglāzē 60 ml ūdenī šķīdināja 30 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 100 ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 10% LS ar pH=2: vārglāzē 60 ml 0,01M HCl šķīdināja 10 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 100 ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar 0,01M HCl;
- 10% LS ar pH=12: vārglāzē 60 ml 0,1 M NaOH šķīdināja 10 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 100 ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar 0,1M NaOH;
- 10% LS 0,1 M NaCl šķīdumā: vārglāzē 60 ml 0,1 M NaCl šķīdumā šķīdināja 10 g LS, kad lignosulfonāts izšķīdis, pārlej šķīdumu 100 ml mērkolbā un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar 0,1M NaCl šķīdumu;

Strukturētas smilts augsnes analīze. Kā minerālas dispersās sistēmas tika izmantotas bez struktūras smilšu grunts ar daļiņas diametru < 0.25 mm. Lai veiktu, analīze ar vienu no pagatavotajiem šķīdumiem nepieciešams uz tehniskajiem svāriem nosvērt uz 3 plastmasas bļodās pa 100 gramiem grunts iesvaru. Struktūras veidošanas dispersajās sistēmās veica ar gatava polimēra šķīduma ievadīšanu parauga tilpumā pie pastāvīgas maisīšanās 5 minūtes laikā. Pirmajā traukā izmanto tilpumu 10 ml, otrajā 20 ml un trešajā 30 ml. Veic eksperimentu ar visiem sagatavotajiem lignosulfonāta šķīdumiem. Pēc 48-72 žāvēšanas stundām, kad paraugi ir pilnīgi sausi, tiek veikts frakcionālā sastāva analīze ar sietu komplektu. Izmanto sietus ar diametru no 7 līdz 0.25 mm. Frakcionēšanai izmanto speciālu iekārtu minerālu un organisku vielu frakcionēšanai kas redzams 2.6. attēlā.



2.6.att. Minerālo un organisko vielu frakcionēšanas aparāts

Savieto sietu kolonu, sākot ar smalkāko sietu un nobeidzot ar rupjāko. Rūpīgi pārnes izžuvušo paraugu uz augšējo sietu un noslēdz kolonu ar vāku un veic sijāšanu. Vispirms nodala pirmo – rupjāko frakciju, un nosver. Turpina sijāšanu, pēc kārtas nodalot un nosverot nākošas frakcijas. Tālāk aprēķina atsevišķo strukturālo vienību frakciju procentuālo saturu pēc 2.8. formula.

$$X = \frac{A * 100}{P} \quad (2.8.)$$

Kur, X – atbilstošas frakcijas procentuālais saturs grunts paraugā;

A-noteiktā izmēra strukturālo vienību daudzums – frakcijas masa

P – frakcionēšanai ņemtais grunts iesvars

Struktūrveidošanās koeficientu aprēķini:

Kad ir aprēķināts katra frakcija procentuālais saturs ir iespējams noteikt struktūras veidošanas koeficienti. Ir 3 struktūras veidošanās koeficientu veidi: K₁, K₂ un K₃.

Koeficients K₁ jeb strukturainības koeficients rada kopēju strukturēšanas spēju (kopēju agregātu saturu grunts paraugā). Šis koeficients var kalpot par augsnes strukturainības vērtēšanas rādītāju: augsne ar teicamu struktūru – koeficients > 80%, labu – 80–60%, apmierinošu – 60–40%, neapmierinošu – 40–20% un sliktu struktūru, ja agronomiski vērtīgo frakciju < 20% [33][34], nosaka pēc formulas (2.9.):

$$K_1 = \frac{M_1}{M_{kop.}} * 100\% \quad (2.9.)$$

Kur, M_1 – visu agregātu masa, kura frakcija ir $>0.25\text{mm}$

$M_{\text{kop.}}$ - grunts masa + ievadītā sausā viela masa

Koeficients K_2 rada spēju veidot agregātus ar diametru lielāku vai vienādu ar 3 mm, jo tāda augsnes struktūra tiek uzskatīta par izturīgu pret vēja eroziju. Jo augstāka koeficientu vērtība, jo grunts struktūrveidotājs ir efektīvāks, un grunts izturīgāka pret vēja eroziju.[33] K_2 aprēķina pēc formulas (2.10.).

$$K_2 = \frac{M_2}{M_{agr.}} * 100\% \quad (2.10.)$$

Kur, M_2 – visu agregātu masa, kura frakcija ir $>3\text{mm}$

$M_{agr.}$ - visu agregātu masa $>0.25\text{mm}$

Koeficients K_3 dot raksturojumu par spēju veidot agregātus ar diametru 1-5 mm, tāda augsnes struktūra tiek uzskatīta par agronomiski vērtīgu. Ja agronomiski vērtīgo agregātu kopējais daudzums vienāds, labāka ir tā augsne, kurai vairāk visvērtīgāko frakciju (1–3, 3–5 mm). Jo vairāk K_3 , jo labāka augsnes kvalitāte. Uzlabojas gaiss un ūdens caurlaidība. K_3 aprēķina pēc formulas[34] (2.11.).

$$K_3 = \frac{M_3}{M_{agr}} * 100\% \quad (2.11.)$$

Kur, M_3 - visu agregātu masa, kura frakcija ir 1-5 mm

$M_{agr.}$ - visu agregātu masa $>0.25\text{mm}$

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTEJUMS

3.1. Lignosulfonāta elementāra sastāva raksturojums

No datiem 3.1.tabulā redzams, ka lignosulfonāta elementāro sastāvu galvenokārt veido elementi – ogleklis, skābeklis, ūdeņradis un slāpeklis nelielos daudzumos.. Ievērojamais oglekļa saturs apliecina lignosulfonāta polimēra dabu, tiem sastāvot no kondensētiem aromātiskiem gredzeniem[35]. LS sastāvā ietilpst arī sērs, kas tiek ienests sulfītivrīšanas procesā, izmantojot nātrija hidrogēnsulfīta šķīdumu.

3.1.tabula

LS elementsastāvs

Paraugs	C,%	H,%	O,%	S,%	N,%
LS-kal	46,34	4,44	42,90	6,15	0,17

3.2. Lignosulfonāta funkcionāla sastāva raksturojums.

Pēc funkcionālā sastāva pētījumiem var secināt, ka ievērojamais skābekļa saturs lignosulfonāta paraugā izskaidrojams ar lielu metoksil-, sulfo – un karbonilgrupu saturu lignosulfonāta[35]. Metoksilgrupu klātbūtne lignīnu sastāvā liecina, ka lignīna makromolekulas veido arī gvajacilpropāna vai siringilpropāna vienības, jo šajās monomēru apakšstruktūrās ietilpst metoksilgrupas.

3.2.tabula

LS funkcionālais sastāvs

Paraugs	OCH ₃ ,%	SO ₃ H, %	OH _{fen.} ,%	C=O, %	OH _{fen} +COOH,%	COOH, %
LS-kal	8,92	3,62	0,78	2,28	1,55	0,77

3.3. Relatīvā mitruma un minerālvielu (pelnu) satura noteikšana

Lignosulfonāta sausas vielas, mitruma, pelnu saturs ir redzami 3.3. tabulā. Paraugā esošais pelnu saturs (28,9%) norāda uz lielu minerālvielu (galvenokārt Na⁺) saturu lignosulfonātā[35].

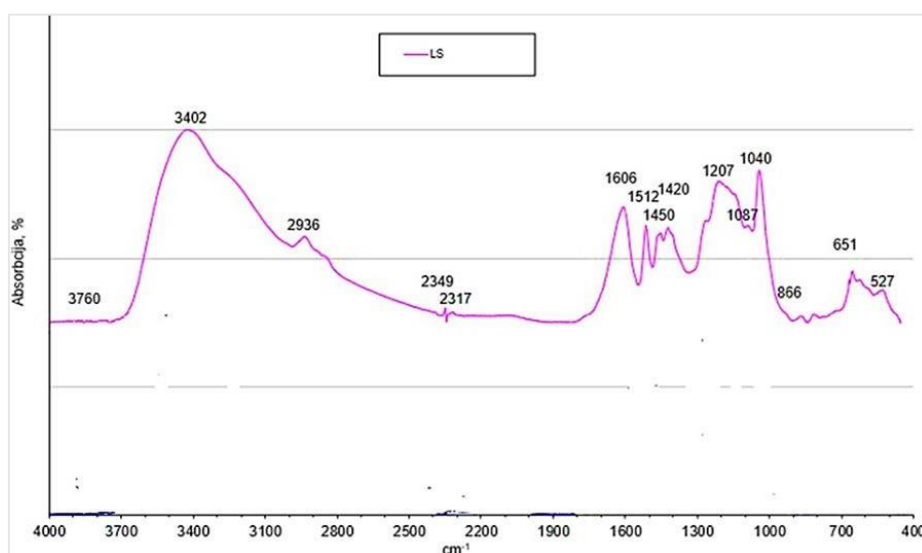
Lignosulfonāta mitruma un pelnu saturs

Sausa viela,%	Mitrums,%	Pelni,%
93,7	6,3	28,9

3.4 Lignosulfonāta FTIR spektrs.

Pēc FTIR spektra, kas attēlots 3.1.attēlā, redzamas dažādas saites absorbē dažādas enerģijas IS kvantus, un tādēļ pētāmajā vielā ir iespējams noteikt, kādu elementu savstarpējās saites tur pastāv, un ir iespējams identificēt struktūras elementus pēc IS absorbcijas spektrā redzamajām joslām.

No iegūta spektra iziet, ka 3402 cm^{-1} apgalalā ir ievērojamas – OH grupu saišu svārstības. Diapazonā $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ir C-H saišu svārstību rajons. 1606 cm^{-1} un 1512 cm^{-1} joslas liecina par aromātiska gredzena svārstībām. 1450 un 1420 cm^{-1} – CH_2 grupu deformācijas svārstības, kā tas var atbilst – OCH_3 grupas adsorbcijai. 1207 cm^{-1} iekļaujas rajonā, kas atbilst fenolhidroksīdu svārstībām. 1087 cm^{-1} ir apgalalā ir ievērojamas C-O saišu svārstības. 1040 cm^{-1} apgalalā svārstās C-H saites, kas ir iekļautas starp aizvietotājiem aromātiskajā gredzenā. 866 cm^{-1} apgalalā svārstās C-H saites, kas ir iekļautas starp fenilgredzena aizvietošanas joslas. 651 cm^{-1} josla ir C-S svārstības. Nav redzama C=O (karbonilgrupu), kura svārstība ir $1760\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$, tas varētu būt tāpēc, ka viela satur mazu karbonilgrupu daudzumu[35].



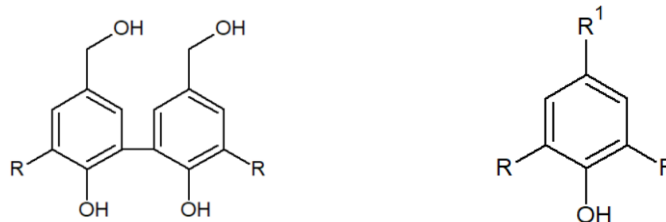
3.1.att. Lignosulfonāta FTIR spektrs[35].

3.5.Lignosulfonāta UV spektrs.

Lignosulfonātam piemīt aromātiska daba, tāpēc LS šķīdumi absorbē UV gaismu un uzrāda raksturīgus maksimumus UV gaismas apgabalā. Lignosulfonāta UV spektri diapazona 200-380 nm satur trīs nesimetriskās joslas: pirmā-210-220 nm apgabalā, otrā – ar maksimumu pie 270-280 nm un trešā, kas izpaužas pleca veidā ir ap 300-360 nm.

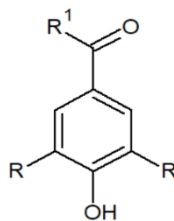
UV spektrā pie 210-220 nm apgabalā ir primārā benzoīda josla, kāda liecina par pirmo elektronu parēju $\pi \rightarrow \pi^*$ un pie 274-280 nm ir sekundāra benzoīda josla, šī josla liecina par otro $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronu parēju un plece uz spektrālās līknes 300-350 nm apgabalā veidoti ar struktūras ar α -karbonil grupu savienojumiem. Redzamie maksimumi un pleci atspoguļo dažādu fenilpropanvienību klātbūtni lignosulfonāta makromolekulā.

3.4.attēlā dots LS UV spektri viļņa garuma apgabalā 200-400 nm dažādās pH vērtībās. Redzams kā lignosulfonāta šķīdums UV spektrs neitrālā vidē (pH=7,2) uzrāda izteiktus maksimumus pie 213 nm un pie 279 nm. Maksimums pie 213 nm norāda uz bifēnil atvasinājumu klātbūtni, viņas struktūra attēlota 3.2.a).attēlā un maksimums pie 280 nm norāda, ka lignosulfonāta makromolekulā satur aromātiskās struktūras ar neesterificētām hidroksilgrupām 3.2.b). attēla.



3.2.att. Fenilpropanvienības bifēnil struktūra (a) un struktūra ar neesterificētām hidroksilgrupām (b)

Pētot vides pH ietekmi uz LS UV spektru, tika ņemti LS šķīduma UV spektri stipri sārmainā (pH=12,6) un skābā (pH=2,1) vidē. LS šķīdumā ar pH=12,6 absorbcija paaugstinājusies, kas saistīts ar fenola hidroksilgrupas jonizācijas paaugstināšanu. Sārmainā LS UV spektrā ir redzami maksimumi pie 221 un 280 nm un parādījās plecs pie 310 nm. Maksimumi pie 221 un 280 nm ir bifēnil-struktūras un struktūras ar neesterificētām hidroksilgrupām absorbcija un plece pie 310 nm norāda, ka lignosulfonāts satur arī fenilpropānienības ar konjugētām α -karbonilgrupām.



3.3.att.Fenilpropanvienības ar konjugētām α -karbonilgrupām

Pazeminot lignosulfonāta šķīduma pH līdz stipri skābai videi (pH=2,1), var novērot absorbcijas samazināšanu, kas saistīts ar lignosulfonāta fenolhidroksilgrupu jonizācijas samazināšanos. Stipri skābā vide (pH=2,1) ir redzami maksimumi pie 213 un 279 nm, kas norāda uz bifenil atvasinājumu un aromātiskās struktūras ar neesterificētām hidroksilgrupām klātbūtni.

LS šķīduma ar pH pazemināšanu notiek hipsohroma nobīde (joslas nobīde absorbcijas īsviļņu spektra apgabalā uz mazāku vērtību), tas saistīts ar fenolhidroksilgrupu jonizācijas samazināšanu. Redzams arī, ka absorbcijas starpība starp neitrālu un skābu vidi ir minimāla, salīdzinājumā ar starpību starp sārmainu un neitrālu vidi, tas ir tāpēc, ka fenola hidroksilgrupas disociācijas pakāpe minimāli samazinās, kad pH vērtība ir zemāk par 7.

Molārās absorbcijas koeficienta aprēķini:

Lignosulfonāta molārās absorbcijas koeficienta aprēķināšana pie 280 nm:

$$0,01\text{g}/100\text{ml}=0,1\text{g/L}$$

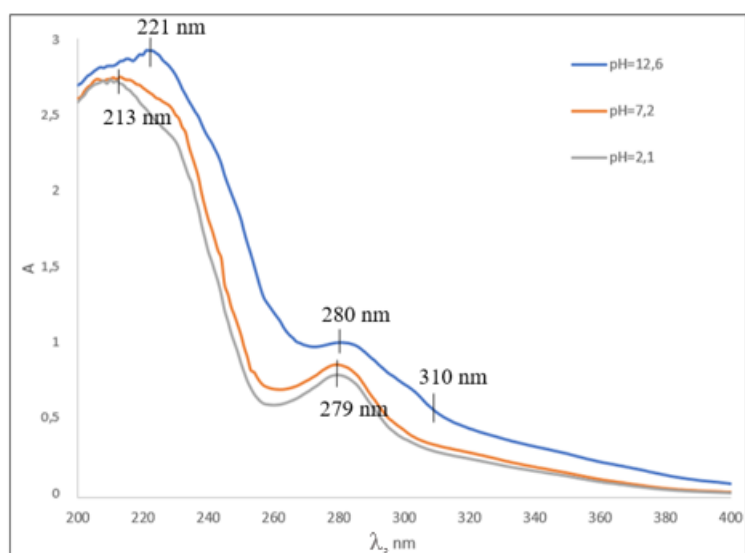
$$\epsilon \text{ sārmainā vidē}=1,217/(0,1\text{g/L}\cdot 1\text{cm})=12,2\text{ l g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon \text{ neitrālā vidē}=1,042/(0,1\text{g/L}\cdot 1\text{cm})=10,4\text{ l g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon \text{ skābā vidē}=0,963/(0,1\text{g/L}\cdot 1\text{cm})=9,6\text{ l g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

Pēc molārās absorbcijas koeficienta aprēķina pie 280 nm bija iegūti sekojoši rezultāti: LS sārmainā vidē ϵ koeficients ir $12,2\text{ l g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, neitrālā vidē - $10,4\text{ l g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ un skābā vidē ir $9,6\text{ l g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Salīdzinot ar koeficientu neitrālā vidē, molārās absorbcijas koeficients sārmainā vidē ir par 14,8% lielāks, bet skābā vidē par 7,7% mazāks. Pēc rezultātiem redzams, ka, paaugstinot pH, ϵ pieaug, bet, pazeminoties pH, tas samazinās. Augstākais koeficients novērojams sārmainā vidē, kas nozīmē, ka sārmainā vidē pie 280 nm lignosulfonāts maksimāli disociēts.

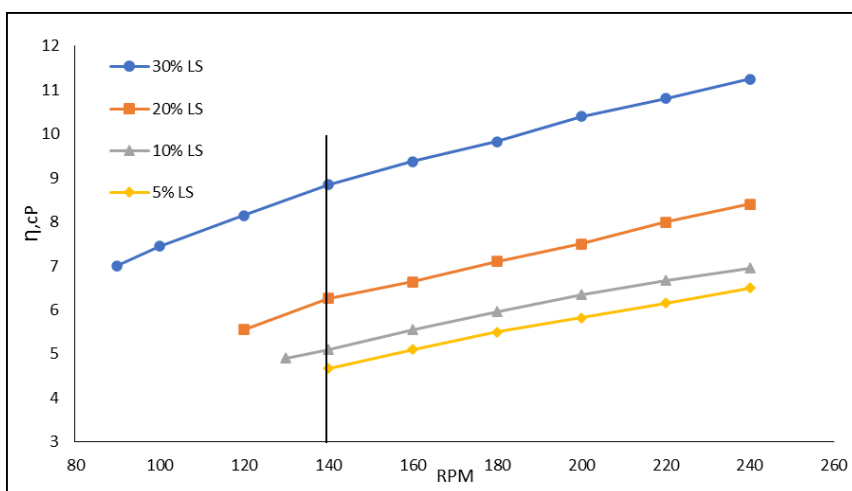
Pēc UV spektru rezultātiem redzams, ka lignosulfonāta šķīdums sārmainā vidē labāk atspoguļo dažādu fenilpropānvienu klātbūtni lignosulfonātā makromolekulā.



3.4.att. 0,01% Lignosulfonāta UV spektrs pie dažādām pH vērtībām

3.6.Lignosulfonāta viskozitāte.

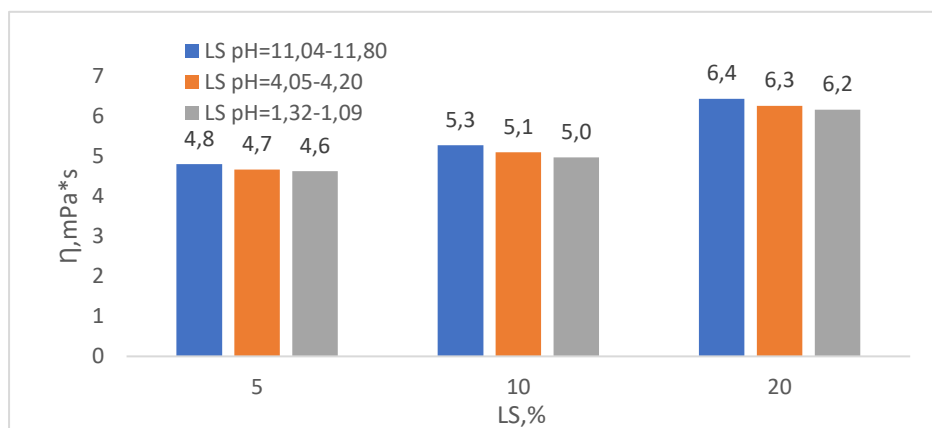
Izmantojot rotācijas viskozimetru, tika atrasta lignosulfonāta šķīdumu dinamiskā viskozitāte koncentrācijas diapazonā no 5-30% atkarībā no RPM (3.5. attēla). Ka redzams, visi šķīdumi uzved sevi ka neņūtona šķīdumi, jo viskozitāte pieaug ar apgriezīgu skaitu pieaugumu. Lai salīdzinātu LS šķīdumu viskozitāte, nepieciešams izmantot viskozitāte pie RPM, kur 5% LS šķīdumam Torque ir 10-11%.



3.5.att. LS šķīduma dinamiskā viskozitātes atkarībā no RPM

Izmantojot eksperimenta rezultāti, kur LS šķīduma dinamiskā viskozitātes atkarībā no RPM, tika atrasta lignosulfonāta šķīdumu dinamiskā viskozitāte pie dažādās pH vērtības koncentrācijas diapazonā no 5-20%, rezultāti doti 3.6. attēlā. Redzams ka LS šķīdumā pie visam pH vērtībām viskozitāte paaugstinās, paaugstinoties koncentrācijai, kas pierāda lignosulfonāta polielektrolītisko dabu. Palielinoties koncentrācijai, veidojas vairāk asociātu daudzums. Pēc

visu iegūto rezultātu salīdzināšanas, kas parādīti 3.6.att. redzams, ka 5-20% koncentrāciju diapazonā visaugstākā viskozitāte novērojama sārmainā vidē, un viszemākā viskozitāte ir skābā vidē. Sārmainā vidē ir augsta fenolhidroksil un karboksil grupu jonizācijas pakāpe, kas noved pie liela daudzuma asociātu veidošanās koncentrētos lignosulfonāta šķīdumos, atšķirībā no skābā šķīduma, kurā hidroksil un karboksil grupu jonizācijas pakāpe ir ļoti zema un veidojas mazāk asociātus salīdzinājuma ar sārmainā vidē.



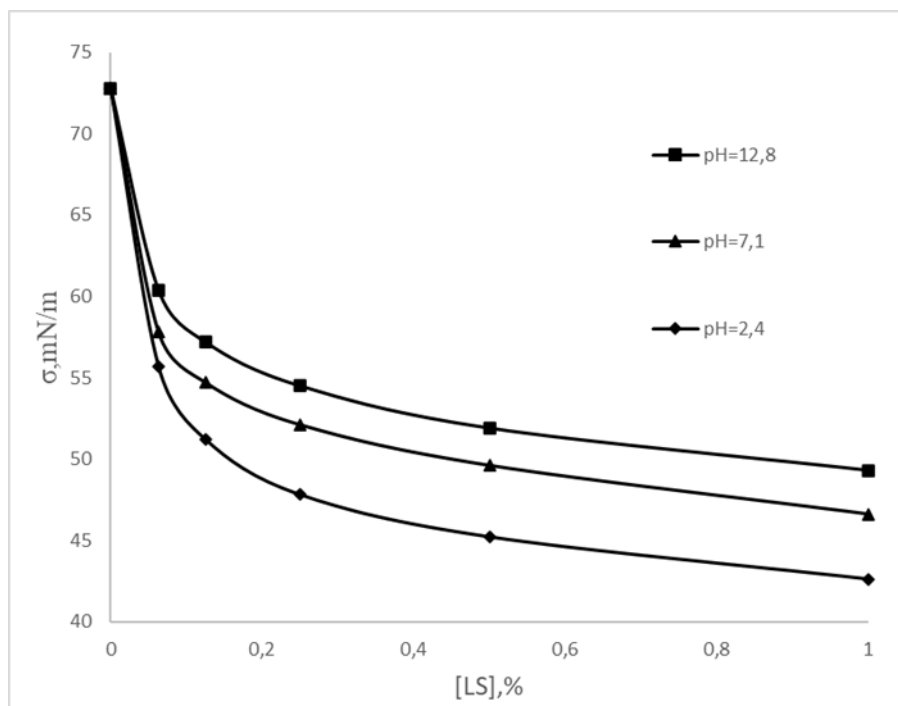
3.6..att. Viskozitāte atkarībā no LS satura atkarībā no pH pie 140 RPM

3.7. LS virsmas spraigums.

Pētījumā tika pārbaudīta lignosulfonāta ūdens šķīduma un lignosulfonāta 0,01M NaCl šķīduma virsmas aktīvas īpašības šķīdums - gaiss fāžu robežā. Tam tika pagatavoti šķīdumi ar dažādu koncentrāciju intervālā 0,0063 - 0,1 % dažādās pH vērtības un noteikts to virsmas spraigums šķīdums - gaiss fāžu robežā istabas temperatūrā[35].

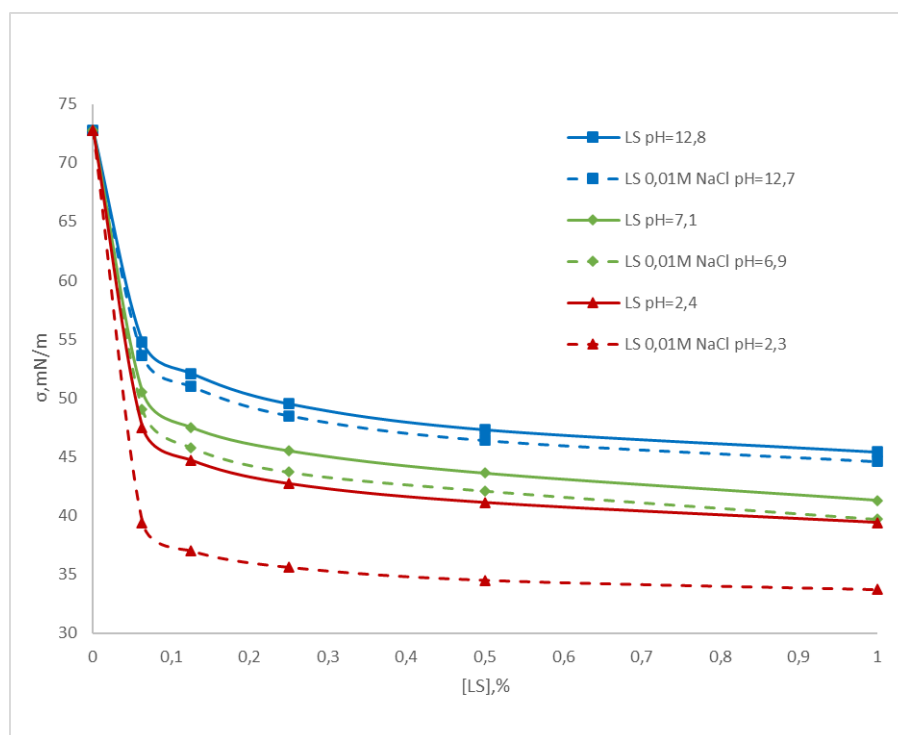
3.7.attēlā redzams, ka, palielinoties lignosulfonāta koncentrācijai šķīdumā, virsmas spraigums robežā ūdens-gaiss samazinās. Tas skaidrojams ar to, ka šķīdumos ar mazu lignosulfonāta koncentrāciju robežvirsmu ūdens-gaiss nevar pilnīgi aizpildīties ar lignosulfonāta makro molekulām, savukārt palielinoties lignosulfonāta molekulu koncentrācijai šķīdumā, molekulas aizvien vairāk absorbējas starpfāžu robežvirsmā un orientējas tā, ka to hidrofilās daļas atrodas šķīdumā, bet hidrofobās daļas – gaisā, kas noved pie virsmas lignosulfonāta slāņa veidošanās šķīdums -gaiss robežas un virsmas spraiguma pazemināšanos. Samazinoties šķīduma vides pH, lignosulfonāta virsmas spraigums fāžu robežā samazinās. Var redzēt, ka, 1% LS koncentrācija šķīdumā samazina šķīduma virsmas spraigumu ar pH=12,8 uz 32,3%(no 72,8 līdz 49,3 mN/m); šķīdumā ar pH=7,1 virsmas spraigums samazinās uz 36,0%(no 72,8 līdz 46,6 mN/m) un šķīdumā ar pH=2,4 virsmas spraiguma samazināšana sastāv 41,5% (no 72,8 līdz 42,6 mN/m). Tas saistīts ar to, ka, pazeminoties pH vērtībai, samazinās jonizēto fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu daudzums lignosulfonāta makromolekulā, kā rezultātā tās vairs neatgrūžas viena no otras, kas savukārt palielinās hidrofobitāte un veidojas molekulu

asociāti, kas izveido blīvāku absorbcijas slāni šķīduma virsmā. Līdz ar to var secināt, ka lignosulfonāts uzrāda labākas virsmas aktīvās īpašības pie zemākas pH vērtības, ko ilustrē 3.7.attēls [35].



3.7.att. Lignosulfonāta virsmas spraiguma izoterma šķīdums–gaiss robežvirsmā atkarība no LS satura dažādās vides pH [35]

3.8.attēlā redzams, ka novērojama tāda paša tendence, kā ar LS ūdens šķīdumiem. Palielinoties lignosulfonāta 0,01 M NaCl koncentrācijai šķīdumā, virsmas spraigums robežā ūdens-gaiss samazinās un samazina šķīduma vides pH, lignosulfonāta 0,01M NaCl šķīdums virsmas spraigums fāzu robežā samazinās. Redzams, ka LS 0,01M NaCl šķīdums virsmas spraigums ir zemāks nekā LS ūdens šķīduma virsmas spraigums pie vienādiem apstākļiem. NaCl klātbūtne šķīdumā sārmainā vidē ietekme ir vāja, tas ir saistīts ar LS makromolekulā esošo fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu augsto jonizācijas pakāpi sārmainā šķīdumā. Neitrālā vidē ir 0,01 M NaCl ir lielāka ietekme salīdzinājumā ar sārmaino vidi, tas saistīts ar to, ka neitrālas vides ar NaCl klātbūtne šķīdumā notiek fenolhidroksilgrupu ekranēšana. Vislielākā virsmas spraiguma samazināšanās ar sāls pievienošanu šķīdumam novērojams skābā vidē, jo notiek maksimāla hidrofobizācija un rezultāta notiek fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu ekranēšana[35].



3.8.att. Lignosulfonāta ūdens šķīdumā un 0,01M NaCl šķīdumā virsmas spraiguma izoterma šķīdums–gaiss robežā atkarība no LS satura dažādās vides pH[35]

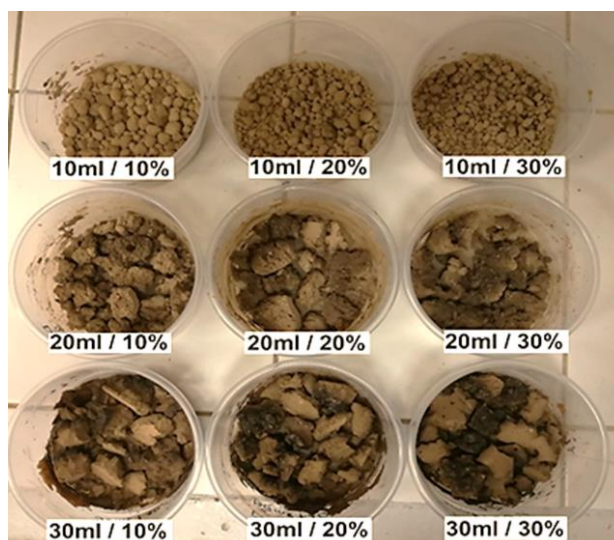
3.8. Augsnes smilts strukturēšana ar LS šķīdumu

Agregāti tiek iegūti ar 10%,20% un 30% LS ūdens šķīdumu, izmantojot pakāpenisko smilts virsmu apstrādi ar LS šķīdumu rokas maisīšanā 5 minušu laikā pie devas 10 ml,20ml un 30 ml uz 100g žāvēto smilts augsni.



3.9.att. Smilts augsnes paraugs neapstrādāts ar LS šķīdumu (a), apstrādāts (b)

Daļiņu sadalīšanu strukturālos paraugos veicām ar standartizēta sietu komplekta palīdzību ar sekojošu izdalīto frakciju svēršanu. Izmanto standartizēto sietu komplektu ar sietu caurumu izmēriem 7;5;3;1;0,5;0,25 mm. Frakcionēšanai izmantoju iekārtu minerālu un organisku vielu frakcionēšanai.



3.10.att. Sauso smilts augšnes paraugu izskats, lietojot dažādu patēriņu un LS šķīduma koncentrāciju

Augšnes procentuālais frakcionālais sastāvs, kas bija apstrādāts ar 10%,20% un 30% lignosulfonāta šķīdumu pie dažādām šķīduma patēriņam ir dots 3.4. tabulā.

3.4.tabula

Frakcijas saturs pēc strukturēšanu ar LS šķīdumu

Frakcijas izmērs, mm	Frakcijas saturs,%								
	10%LS 10ml	10%LS 20ml	10%LS 30ml	20%LS 10 ml	20%LS 20 ml	20%LS 30 ml	30%LS 10 ml	30%LS 20 ml	30%LS 30 ml
7	1,4	9,8	21,9	6,0	26,5	48,6	9,2	47,5	65,4
5	3,5	4,7	6,4	4,2	7,3	10,0	4,3	4,8	8,4
3	5,2	6,7	8,7	6,7	9,5	12,0	6,2	6,3	10,7
1	13,5	9,3	8,0	9,0	15,9	7,7	7,7	11,8	7,6
0,5	5,0	7,5	6,4	12,1	6,9	1,1	6,1	4,9	1,1
0,25	37,0	32,7	25,7	29,1	8,4	1,5	35,4	7,8	1,6
<0,25	34,4	29,1	22,9	32,9	25,4	19,1	31,0	16,8	5,2

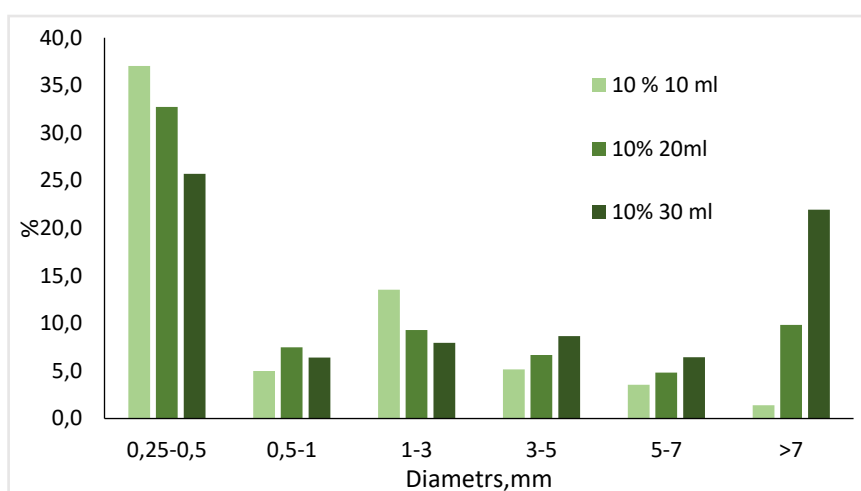
Lai izpētītu izlietotās 10% LS devas ietekmi uz strukturēšanu, tika uzbūvēts grafiks, kur 10% lignosulfonāta šķīduma frakciju procentuālais sastāvs atkarīgs no frakciju diametra pie dažādām šķīduma piedevām (3.11.att.).

Kā redzams 3.11. attēlā, kurā attēlots augšnes frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 10% LS šķīdumu pie dažādām šķīduma dozām, vislielākais procentuālais sastāvs

ir frakcijai ar diametru no 0,25 līdz 0,5 mm pie visam tilpuma patēriņam. Novērojams, ka, palielinoties šķīduma dozu, samazinās 0,25-0,5 mm un 1-3 mm izmēra frakciju sastāvs. Lietojot 10 ml 10 % LS šķīduma, 0,25-0,5 mm frakcijas sastāvs ir 37 %, pie 20 ml 32,7 %, un, lietojot 30 ml frakcijas, sastāvs ir 25,7%. Izmantojot 30 ml 10 % LS šķīduma patēriņu 0,25-0,5 mm frakcijas sastāvs samazinājies par 30,5 %, salīdzinot ar 10 ml tilpuma patēriņu.

Izmantojot 10 ml 10 % LS šķīduma, 1-3 mm frakcijas sastāvs ir 13,5%, pie 20 ml 9,3%, un, lietojot 30 ml frakcijas, sastāvs ir 8,0 %. Izmantojot 30 ml 10 % LS šķīduma patēriņu 1-3 mm frakcijas sastāvs samazinājies par 40,8 %, salīdzinot ar 10 ml tilpuma patēriņu.

3.11.attēlā redzams, ka frakcionālais sastāvs ar 3-5 mm, 5-7 mm un >7mm diametru palielinās, paaugstinoties lignosulfonāta dozi. Kritiskais pieaugums vērojams pie frakcijām > 7 mm. Paraugam ar 10 ml 10% lignosulfonāta devu, frakcijas procentuālais sastāvs ar izmēru >7 mm ir 1,4%, izmantojot 20 ml frakcijas, saturs ir 9,8% un, izmantojot 30 ml šķīduma patēriņu, ir 21,9 %. Paraugam ar 30 ml 10 % LS šķīdumu frakcijas sastāvs ar izmēru >7 mm palielinājies par 93,6 %, salīdzinot ar 10 ml tilpuma patēriņu.

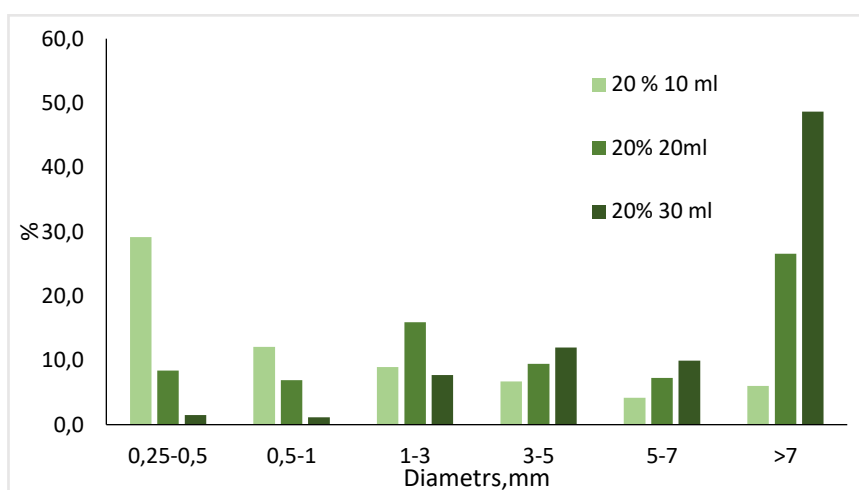


3.11.att. Grunts frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 10% LS šķīdumu ar dažādiem šķīduma tilpumiem

Pēc tam bija veikta augsnes strukturēšana ar 20% lignosulfonāta šķīdumu. Bija pagatavoti 3 paraugi, izmantojot 10,20 un 30 ml 20% lignosulfonāta. Paraugu frakcionālā sastāva rezultāti apkopoti 3.4.tabulā.

Kā redzams 3.12. attēlā, kurā attēlots smilts augsnes frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 10% LS šķīdumu pie dažādām šķīduma piedevām, vislielākais procentuālais sastāvs ir frakcijai ar diametru >7 mm pie visam tilpuma patēriņam. Novērojams, ka, palielinoties šķīduma devai, samazinās 0,25-0,5 mm un 0,5-1 mm izmēra frakciju sastāvs. Lietojot 10 ml 20 % LS šķīduma, 0,25-0,5 mm frakcijas sastāvs ir 29,1 %, pie 20 ml 8,4 %, un, lietojot 30 ml frakcijas, sastāvs ir 1,5 %. Izmantojot 30 ml 10 % LS šķīduma patēriņu 0,25-0,5

mm frakcijas sastāvs samazinājies par 94,8 %, salīdzinot ar 10 ml tilpuma patēriņu. Pēc rezultātiem 3.12.attēlā redzams, ka lietojot 20 ml 20 % LS notiek liela daudzuma 1-3 mm izmēra agregātu veidošanās, salīdzinot ar citām šķīduma devām. Izmantojot 10 ml 20 % LS šķīduma, 1-3 mm frakcijas sastāvs ir 9,0 %, pie 20 ml 15,9 %, un pie 30 ml frakcijas sastāvs ir 7,7 %. Izmantojot 20 ml 20 % LS šķīduma patēriņu 1-3 mm frakcijas sastāvs ir par 43,4 % lielāks, salīdzinot ar 10 ml un par 51,6 %, ja salīdzinot ar 30 ml tilpuma patēriņu. 3.12.attēlā redzams, ka frakcionālais sastāvs ar 3-5 mm, 5-7 mm un >7mm diametru palielinās, paaugstinoties lignosulfonāta šķīduma patēriņu. Viskritiskākais pieaugums vērojams frakcijām > 7 mm. Paraugam ar 10 ml 20% lignosulfonāta devu, frakcijas procentuālais sastāvs ar izmēru >7 mm ir 6,0%, izmantojot 20 ml frakcijas, saturs ir 26,5% un, izmantojot 30 ml šķīduma patēriņu, ir 48,6 %. Paraugam ar 30 ml 20 % LS šķīdumu frakcijas sastāvs ar izmēru >7 mm palielinājies par 87,7 %, salīdzinot ar 10 ml tilpuma patēriņu.

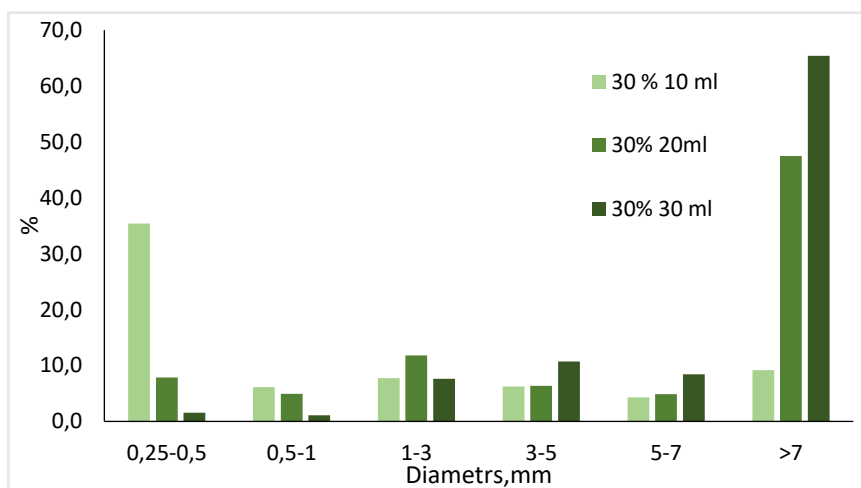


3.12.att. Grunts frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 20% LS šķīdumu ar dažādiem šķīduma tilpumiem

Pēdējais augsnes strukturēšanas eksperiments ar lignosulfonāta ūdens šķīdumu veikts, izmantojot 30% LS šķīdumu, ar devām 10, 20 un 30 ml. Strukturēšanas rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

Pēc 3.13. attēlā rezultātiem, izmantojot 30 % LS šķīdumu, vislielākais procentuālais sastāvs ir frakcijai ar diametru >7 mm pie visam tilpuma patēriņam. Analizējot rezultāti, redzams, ka, palielinoties šķīduma devai, samazinās 0,25-0,5 mm un 0,5-1 mm izmēra frakciju sastāvs. Pie 10 ml 30 % LS šķīduma patēriņa, 0,25-0,5 mm frakcijas sastāvs ir 35,4 %, pie 20 ml 7,8 %, un, izmantojot 30 ml frakcijas, procentuālais sastāvs ir 1,6 %. 3.13.attēlā redzams, ka paraugā ar šķīduma devu 20 ml notiek vislielākā daudzuma 1-3 mm izmēra agregātu veidošanās, salīdzinoši ar citām devām. Paraugos ar 10 un 30 ml šķīduma devu 1-3 mm izmēra frakciju procentuālais sastāvs praktiski vienāds. Izmantojot 10 ml 30 % LS šķīduma, 1-3 mm

frakcijas sastāvs ir 7,7 %, pie 20 ml 11,8 %, un pie 30 ml frakcijas sastāvs ir 7,6 %. Izmantojot 20 ml 30 % LS šķīduma patēriņu 1-3 mm frakcijas sastāvs ir par 34,8 % lielāks, salīdzinot ar 10 ml un par 35,6 %, ja salīdzinot ar 30 ml tilpuma patēriņu. Frakcionālais sastāvs ar 3-5 mm, 5-7 mm izmēriem pie šķīduma patēriņa 10 un 20 ml ir līdzīgi, pie 10 ml 30% LS šķīduma paraugā veidojas 6,2 % un pie 20 ml 6,3 % agregātu daudzums ar diametru 3-5 mm. 5-7mm agregātu daudzums pie 10 ml un 20 ml ir 4,3 % un attiecīgi 4,8 %. Paraugam ar 10 ml 30% lignosulfonāta devu, frakcijas procentuālais sastāvs ar izmēru >7 mm ir 9,2 %, izmantojot 20 ml frakcijas, saturs ir 47,5% un, izmantojot 30 ml šķīduma patēriņu, ir 65,4 %. Frakcijas daļa ar diametru >7mm palielinās, paaugstinoties lignosulfonāta šķīduma patēriņu, vērojams kritiskākais pieaugums starp 10 un 20 ml šķīduma devu. Agregātu skaits ar diametru >7 mm palielinājums, palielinot šķīduma piedevu no 10 ml līdz 20 ml, ir 80,6%. Paraugam ar 30 ml 30 % LS šķīdumu frakcijas sastāvs ar izmēru >7 mm palielinājies par 85,9 %, salīdzinot ar 10 ml tilpuma patēriņu.

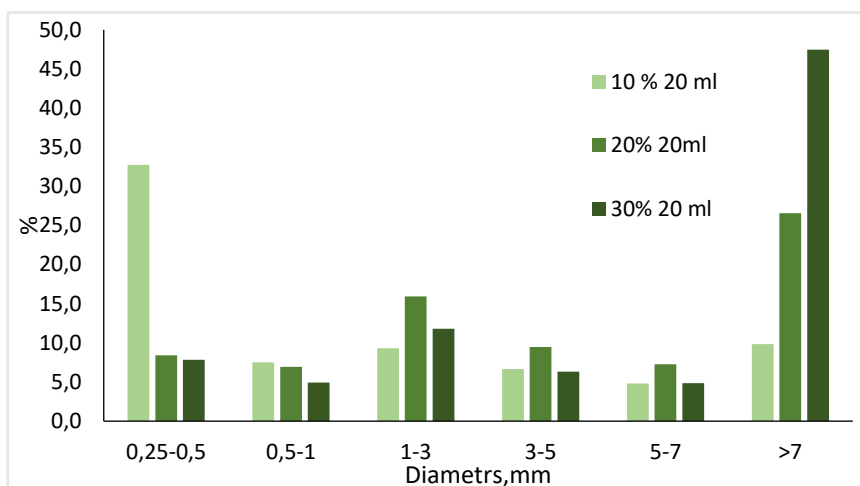


3.13.att. Grunts frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 30% LS šķīdumu ar dažādiem šķīduma tilpumiem

Pēc 3.11.;3.12. un 3.13. att. rezultātam redzams, ka, palielinoties šķīduma dozai, palielināsies 1-7 un > 7 izmēra agregātu procentuālais sastāvs, jo palielinoties šķīduma devai, vairāk LS molekulu skaits var sorbeties uz grunts virsmas.

Pēc tam tika pētīta lignosulfonāta šķīduma koncentrācijas ietekme uz agregāta veidošanu. Grunts frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 20 ml LS šķīdumu pie dažādām koncentrācijām attēlots 3.14. attēlā. Analizējot rezultāti, redzams, ka, palielinoties šķīduma koncentrācija, samazinās 0,25-0,5 mm un 0,5-1 mm izmēra frakciju sastāvs. Var redzēt, ka, palielinoties koncentrācijai no 10 līdz 20% notiek strauja 0,25-0,5 mm frakciju procentuālā sastāva samazināšana par 74,3%, no 32,7 % līdz 8,4 %. Paraugā, kurā izmantots 20% lignosulfonāta šķīdums, novērojams lielākais frakciju procentuālais sastāvs ar diametru 1-3; 3-

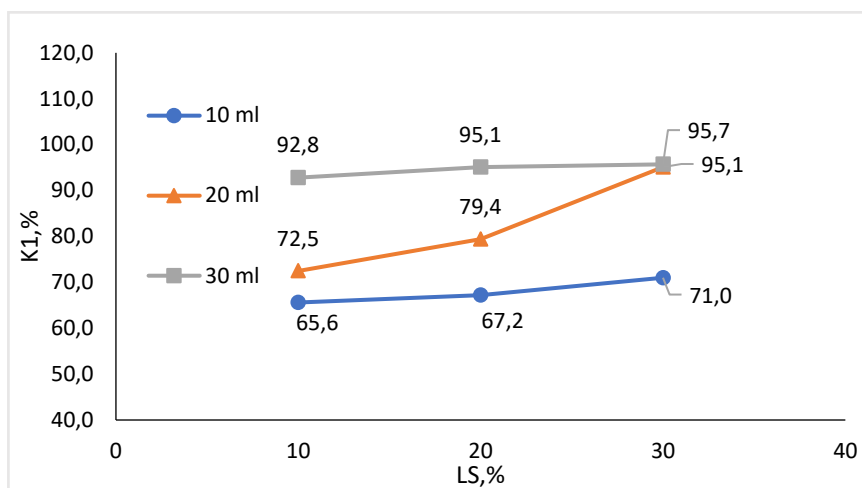
5 un 5-7 mm salīdzinoši ar pārējiem koncentrācijām. Novērojams arī >7 mm izmēra daļiņu paaugstinājums augsnes sastāvā, paaugstinoties koncentrācijai. Agregātu palielināšanās ar >7 mm diametru un ar izmēru 0,25-7 mm samazināšanās, paaugstinoties koncentrācijai, notiek tādēļ, ka, palielinoties koncentrācijai, palielinās šķīduma viskozitāte un paaugstinās lignosulfonāta līmējošās īpašības.



3.14.att. Grunts frakciju procentuālais sastāvs, kas apstrādāts ar 20 ml LS šķīdumu ar dažādu LS saturu

3.9.K₁ koeficientu noteikšana.

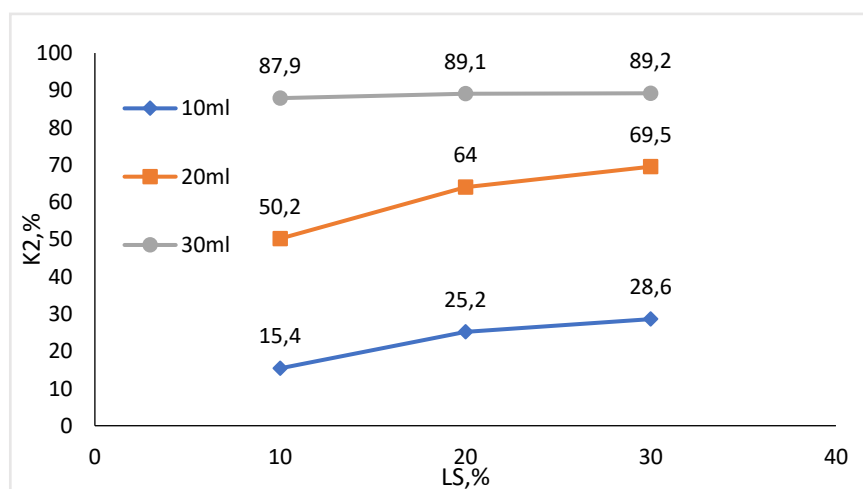
Kopējā paraugu strukturēšanas iespēja parādīta 3.15.attēlā, kur K₁ ir atkarīgs no koncentrācijas. Redzams, ka, palielinoties koncentrācijai un šķīduma devai, K₁ koeficients palielināsies. No 3.15. attēlā rezultātiem redzams, ka 10 un 30 ml šķīduma devā kopējā agregātu daudzuma palielināšanās nav būtiska ar koncentrācijas palielinājumu. Lietojot 20 ml šķīduma tilpuma devu, redzams, ka koeficients K₁ strauji paaugstinās, īpaši labi tas novērojams, paaugstinoties koncentrācijai no 20 % līdz 30 %, kur koeficients palielinājās no 79,4 līdz 95,1%, pieaugums sastāv 16,3 %. No iegūtajiem rezultātiem var izdarīt secinājumus, ka augsnes strukturēšanai, lai iegūtu agregātus izmērā no 0,25 līdz 7 un >7 vislabāk derēs 30 % šķīdums, izmantojot 20 ml uz 100 g augsnes, jo, paaugstinot šķīduma devu līdz 30 ml, koeficienta paaugstinājums ir minimāls, tikai 0,6 %. K₁ palielinājums, palielinoties šķīduma koncentrācijai un dozai, ir saistīts ar molekulu sorbcijas palielināšanos uz grunts virsmas un viskozitātes palielināšanos.



3.15.att. K_1 atkarībā no LS satura un pievienotā tilpuma

3.10. K_2 koeficientu noteikšana.

K_2 raksturo augsnes izturību pret vēja eroziju, ja augstāk koeficientu vērtība, jo grunts izturīgāks pret vēja eroziju. Analizējot rezultātus, kas parādīti 3.16.attēlā var redzēt, ka šķīduma koncentrācija un deva ietekmē uz koeficientu, tiem palielinoties, notiek K_2 koeficienta palielināšanās. Redzams, ka līkne ar 30 ml šķīduma devā K_2 koeficients praktiski nemainās ar koncentrācijas palielinājumu, jo K_2 paraugā ar 30 ml 30% LS ir lielāks tikai par 1,5 % nekā paraugam ar 10% koncentrāciju, kas nozīmē, ka izmantojot tādu devu jau pie 10% šķīduma mēs ieguvām augsni ar maksimāli iespējamu spēju pretoties vējas erozijai. No iegūtajiem rezultātiem 3.16.att. var izdarīt secinājumus, ka lai iegūt augsne kas var pretoties vēja erozijai, minimāla LS šķīduma deva ir 30 ml uz 100 g un jau pie LS koncentrācijas 10% paraugs satur daudz frakcijas ar izmēru >3 mm, jo ar koncentrācijas palielinājumu līdz 30% K_2 pieaug tikai par 1,5 %.

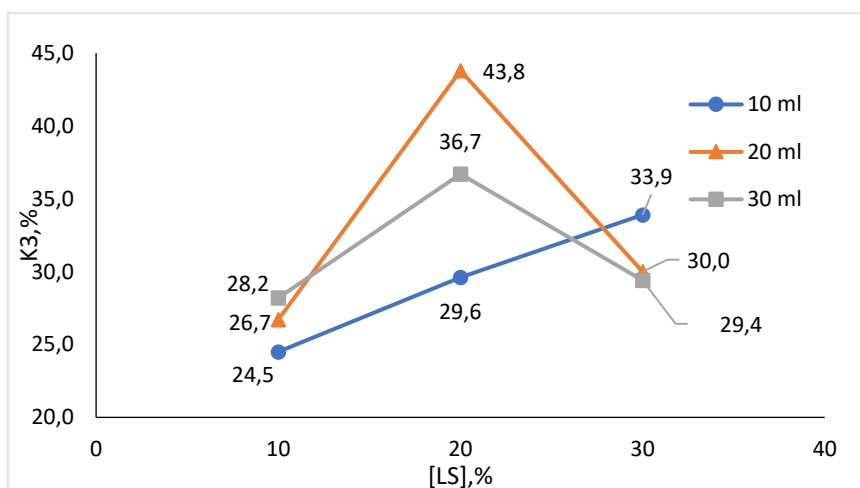


3.16.att. K_2 atkarībā no LS satura un pievienotā tilpuma

3.11. K_3 koeficientu noteikšana.

K_3 ir atkarīgs no frakcijas daudzums ar izmēru no 1 līdz 5 mm un raksturo augsnes agronomisko vērtību, jo vairāk K_3 , jo labāka augsnes kvalitāte. 3.17.att. redzams, ka K_3 koeficients līknē ar devu 10 ml lineāri pieaug, paaugstinoties koncentrācijai, 10 ml 30% koncentrāciju palielina koeficientu par 27,7 %, ja salīdzinot ar 10 ml 10% LS paraugu, kas saistīts ar to ka palielinot šķīduma koncentrāciju veidojas vairāk agregātus ar izmēru 1-5 mm. Analizējot līkne ar LS šķīduma devu 20 un 30 ml novērojams K_3 koeficienta palielināšanās palielinot koncentrāciju no 10 līdz 20% , kas skaidrojams ar agronomiski vērtīgus agregātu veidošanu, bet ja palielināt koncentrāciju no 20 līdz 30 % , mēs varam redzēt K_3 koeficienta kritisku samazināšanu , kas skaidrojams ar to ka veidojas daudz agregātus ar diametru >5 mm.

No iegūtajiem rezultātiem visaugstākais K_3 koeficients paraugam ar šķīduma devu 20 ml un koncentrāciju 20%, tas nozīmē, ka pie šīs koncentrācijas un šķīdumu devas veidojas visvairāk agregātus ar izmēru 1-5 mm.

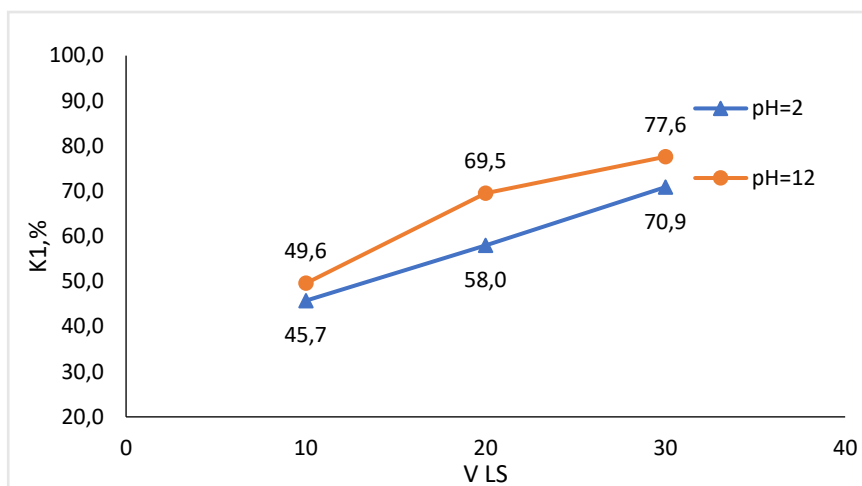


3.17.att. K_3 atkarībā no LS satura un pievienotā tilpuma

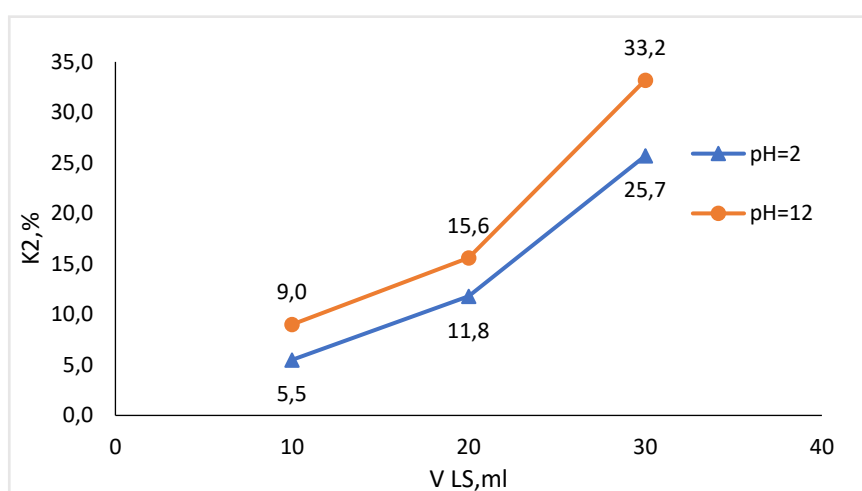
3.12. Lignosulfonāta šķīduma vides pH ietekme uz K_1 , K_2 un K_3 koeficientiem.

3.18. att., 3.19. att. un 3.20. att. ir parādīts, ka ietekme LS šķīduma vides pH uz strukturēšanu.

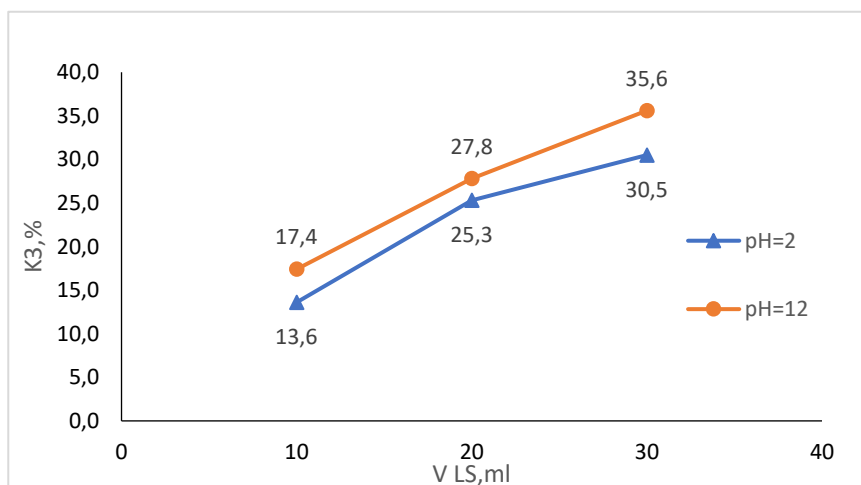
Pēc rezultātiem redzams, ka skābā vidē K_1 , K_2 un K_3 koeficienti ir zemāki nekā sārmainā vidē pie visam šķīduma dozām, tas saistīts ar to, ka sārmmam šķīdumam piemīt lielāka viskozitāte, kas paaugstina lignosulfonāta līmējošās īpašības un ļauj veidot vairāk agregātu salīdzinājumā ar skābo šķīdumu. Tas nozīmē, ka, apstrādājot paraugu ar sārmu šķīdumu, labāk notiek strukturēšana, veidojas vairāk frakciju, lai pretotos vēja erozijai un vairāk agronomiski vērtīgu agregātu.



3.18.att. K_1 atkarībā no 10% LS šķīduma piedevu ar dažādām pH vērtībām



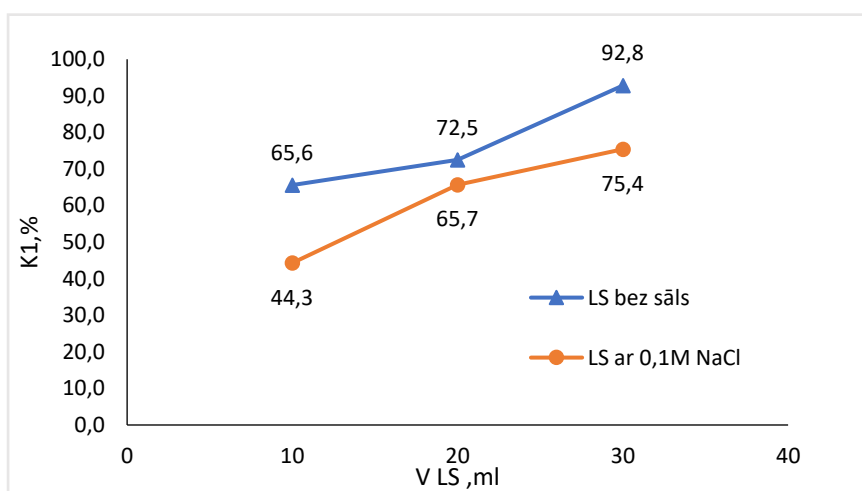
3.19.att. K_2 atkarībā no 10% LS šķīduma piedevu ar dažādām pH vērtībām



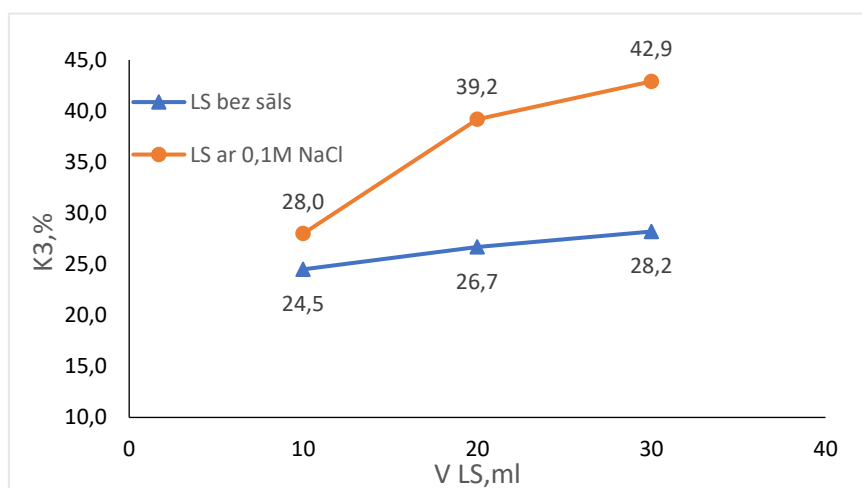
3.20.att. K_3 atkarībā no 10% LS šķīduma piedevu ar dažādām pH vērtībām

3.13. NaCl ietekme lignosulfonāta šķīdumā uz K_1 , K_2 un K_3 koeficientiem.

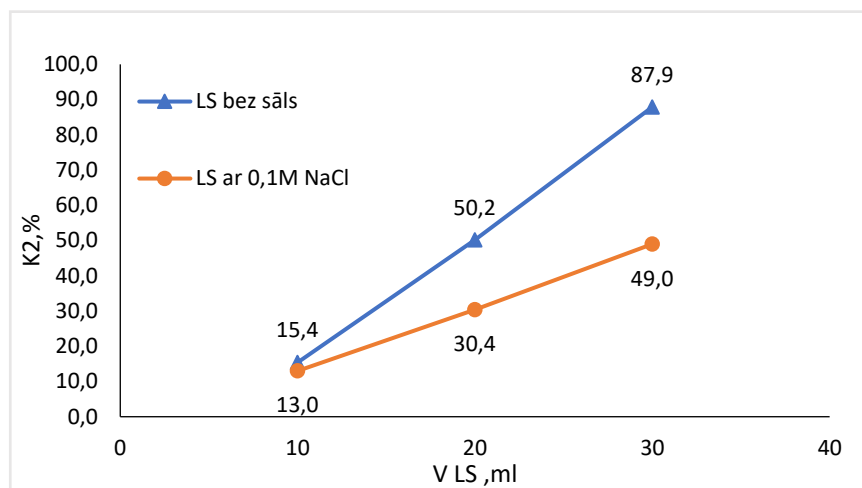
3.21. att., 3.22. att. un 3.23. att. ir attēlots, kā NaCl klātbūtne lignosulfonāta šķīdumā ietekmē uz strukturēšanu. 3.21.att. un 3.22. var redzēt, ka paraugos ar NaCl klātbūtni K_1 un K_2 koeficienti ir mazāki nekā paraugos bez sālīšanas klātbūtni visas šķīduma devas, tas saistīts ar to, ka NaCl klātbūtne šķīdumā ietekmē uz viskozitātes, samazinot to, jo LS ūdens šķīdumam $\text{pH} \approx 4-5$ un tas ir skāba vide, un zināms ka skābā vidē esošām fenolhidroksilgrupām un karboksilgrupām LS makromolekulā ir zema jonizācijas pakāpe un NaCl ekranē hidroksilgrupu un karboksilgrupu. Attēlā 3.23. redzams, ka paraugos ar NaCl klātbūtni K_3 ir lielāks nekā bez sālīšanas klātbūtni visas šķīduma devas, tas nozīmē, ka izmantojot paraugā LS šķīdumu ar NaCl klātbūtni veidojas vairāk agregātus ar diametru 1-5 mm .



3.21.att. K_1 atkarībā no 10% LS šķīdumā NaCl klātienē



3.22.att. K_2 atkarībā no 10% LS šķīdumā NaCl klātienē



3.23.att. K_3 atkarībā no 10% LS šķīdumā NaCl klātienē

SECINĀJUMI

1. Noteikts komerciālā nātrija lignosulfonāta elementārais sastāvs: C - 46,34%; H - 4,44%; O - 42,90%; S - 6,15%; N - 0,17%, un tā raksturīgo funkcionālu grupu sastāvs: metoksilgrupas - 8,92%; sulfogrupas - 6,75%; fenoliskās hidroksilgrupas - 1,35%; karboksilgrupas-0,77 %, karbonilgrupas-2,28%. Uzņemtie UV-spektri parādīja, kā LS ķīmiskā sastāvā ir bifēnil-atvasinājumi, fēnilpropānvienības ar konjugētām α -karbonilgrupām un neesterificētām fenoliskajām hidroksilgrupām.

2. Pētot izdalītā LS šķīdumu virsmas spraigumu ūdens-gaiss fāžu robežvirsmā, noskaidrots, ka ar LS koncentrācijas palielināšanos, šķīduma pH pazemināšanos un NaCl klātienē tā virsmas aktivitāte ūdens-gaiss fāžu robežvirsmā palielinājās.

3. Lignosulfonāta šķīduma koncentrācija un pH ietekmē dinamisko viskozitāti. Palielinot koncentrāciju un palielinot šķīduma pH, palielinās dinamiskā viskozitāte, jo palielināsies LS jonizēto molekulu skaits.

4. Augsnes strukturēšana ir atkarīga no lignosulfonāta šķīduma koncentrācijas, devas un pH vērtības. Ar lignosulfonāta šķīduma koncentrācijas, devas un pH vērtības paaugstināšanos, strukturālo koeficientu K_1 un K_2 vērtības palielinājās, kas norādīja uz kopējo un vēja stabilo agregātu saturu palielināšanos strukturētā smilšainā augsnē. Tajā pašā laikā, maksimālais agronomiski vērtīgo agregātu daudzums, kas atbilst K_3 , piemīta augsnei, kas tika strukturēta ar 20% LS šķīdumu pie devas 20 ml uz 100 g sausas smilts augsnes.

5. NaCl klātbūtne lignosulfonāta šķīdumā pazemināja koeficientus K_1 un K_2 , bet palielināja K_3 vērtību, kas tika saistīts ar agregātu saturu ar izmēru 1-5 mm palielināšanos strukturētā augsnē.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) T.Nilsson, R.Rowell. Historical wood - structure and properties. *Journal of Cultural Heritage*, 2012, 13S, S5-S9. DOI: 10.1016/j.culher.2012.03.016
- (2) S. Sahoo, M.Misra, A.K.Mohanty. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Composites: Part A*, 2011, 42, 1710-1718. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.07.025
- (3) V.B.Custodis, C.Bahrle, F.Vogel, J.A. van Bokhoven. Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared ligning from hard- and softwoods. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2015, 115, 214-223. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.07.018
- (4) S.Laurichesse, L.Averous. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, 39, 1266-1290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004
- (5) Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. Gas- and solid/liquid- phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood ligning // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, N 92, 2011; 417-425. p. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.08.003
- (6) V.K.Thakur, M.K.Thakur. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, 72, 834-847. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044
- (7) A.Duval, M.Lawoko. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *React. Funct. Polym.*, 2014, 85, 78-96. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017
- (8) Glasser W.G., Northey R.A., Schultz T.P. Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives. – Washington, American Chemical Society, 1993. – 393.p
- (9) Alekhina M., Ershova O., Ebert A., et al. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization // *Industrial Crops and Products*, N 66, 2015; 220-228.p. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.12.021
- (10) G. Brunow, I. Kilpeläinen, J. Sipilä, K. Syrjänen, P. Karhunen, H. Setälä, P. Rummakko. Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin. *ACS Symp. Ser., Lignin and Lignan Biosynthesis*, 1998, 697, 131–147 p. DOI: 10.1021/bk-1998-0697.ch010
- (11) Ғ.Зақис. Кокснес қимияс памати. – Ріга, LV Кокснес қимияс институтс, 2008.lpp
- (12) S. Y. Lin, C. N. Dence. *Methods in lignin chemistry*; Springer-Verlag:Berlin, 1992
- (13) Осовская И.И., Антонова В.С. Вязкость растворов полимеров: учебное пособие. Изд-е 2-е, доп. / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2016.8,14 с.
- (14) Сарканен К.В., Людвиг К.Х. (ред.) Лигнины (структура, свойства и реакции) Москва: 'Лесная промышленность' 1975г.
- (15) D. A.I. Goring. *The physical chemistry of lignin Pure and Applied Chemistry* (1962)
- (16) <https://www.machinerylubrication.com/Read/29451/anatomy-of-viscometer> (skatīts: 15.05.2023)
- (17) <https://lv.trustarpack.com/info/viscosity-tester-the-complete-guide-38262247.html> (skatīts: 14.05.2023)
- (18) Glasser W.G., Northey R.A., Schultz T.P. Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives. – Washington, American Chemical Society, 1993. – 393.p
- (19) Shulga G., Shakels V., Aniskevicha O., et al. Effect of alkaline modification on viscometric and surface-active properties of soluble lignin // *Cellulose Chemistry and Technology*, N 40, 2006; 383-392.p. ISSN: 05769787

- (20) A. Rauhvargers, VISPĀRĪGĀ ĶĪMIJA, Eksperimentāla mācību grāmata-Rīga "Zinātne" 1996.-279-293lpp.
- (21) <https://studfile.net/preview/5363016/page:11/> (skatīts:28.05.2023)
- (22) Berry J.D., Neeson M.J., Dagastine R.R., et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry // Journal of Colloid and Interface Science, N 454, 2015; 226-237.p DOI: 10.1016/j.jcis.2015.05.012
- (23) Bailey A. I. Surface active substances. <http://www.thermopedia.com/content/1174/> (skatīts:10.04.2023)
- (24) Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А., Хрол Ю.С. Адсорбция фракционированных лигносульфонатов на каолине // Химия древесины. – 1990. – №2. С. 85 – 92
- (25) Попова В.Л. Исследование влияния производственных факторов переработки сульфитных щелоков на свойства технических лигносульфонатов и совершенствование их технологии. Автореферат. – Л.: 1981. С. 8
- (26) Тельтевская С.Е. Формирование поверхностно-активных свойств лигносульфонатов в процессе делигнификации древесины и их регулирование при физико-химических воздействиях. Автореферат. – Санкт-Петербург: 1996. С.7
- (27) <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/SOCO/FactSheets/LV%20Fact%20Sheet.pdf> (skatīts:18.05.2023)
- (28) G. Šulga. Meža augsnes erozija un tās novēršanas ar ķīmiskām metodēm; Rīga, LV Koksnes Ķīmijas Institūts, 2004, 41.lpp.
- (29) www.ecomerge.blogspot.com/2010/05/what-iswind-erosion.html (skatīts:20.05.2023)
- (30) https://soilhealth.ucdavis.edu/application/files/2315/5011/3814/Strip_Ripping_Erosion.pdf (skatīts:20.05.2023)
- (31) B. Browling. Methods of wood chemistry; London, 1967, 377 pp.
- (32) Wilhelmy plate method. <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/surface-tension/plate-method.html> (skatīts:10.04.2023)
- (33) G. Shulga, T. Betkers, J. Brovkina, O. Aniskevicha, J. Ozoliņš. Relationship between composition of the lignin-based interpolymer complex and its structuring ability Environmental Engineering and Management Journal (2008) DOI: 10.30638/eemj.2008.056
- (34) R. Kroģere. Laukkopības praktikums. 1 daļa Augsnes agrofizikālās īpašības. Jelgava: LLU, 5-6 lpp.
- (35) Kudrjavceva, V. Lignosulfonāta ķīmiskais sastāvs un īpašības. Kurša darbs, Latvijas Universitāte, Rīga, 2023.

Bakalaura darbs „Lignosulfonāta ķīmiskais sastāvs un īpašības” izstrādāts Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūtā Lignīna ķīmijas laboratorijā un Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai
Vadītāja profesore, *Dr. habil. chem.*, Galia Šuļga: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai
Vadītājs profesors, *Dr. chem.*, Arturs Vīksna: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents lektore, pētniece., Lauma Buša: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)
Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Ilze Gaile
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:
_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)