

ZINĀTNISKĀ PĒTĪJUMA
“Metodes izstrāde bioeļļas kvalitātes novērtēšanai lauka apstākļos”
(RTU uzņēmuma līgums par pētniecības pakalpojumu sniegšanu L8363)
GALA ATSKAITE (23.01.2017.-31.07.2017.)

IEVADS

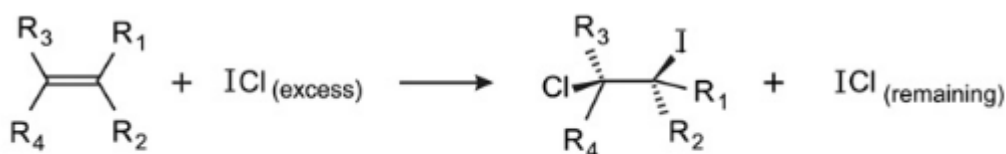
Saskaņā ar Eiropas Komisijas lēmumu (24.06.2011.; *Commission Decision 2011/381/EUI*) par ekoloģisko kritēriju noteikšanu ES ekomarķējuma piešķiršanai lubrikantiem (ziežvielām) [1], motorzāģu ķēžu eļļas ietilpst 3.kategorijā, kas nozīmē, ka to sastāvā no atjaunojamām izejvielām iegūtajai oglekļa masas daļai ir jābūt $\geq 70\%$ (ar oglekļa saturu atjaunojamajās izejvielās šajā gadījumā saprot komponenta A \times [C atomu skaits komponentā A, kas ir no (augu) eļļām vai (dzīvnieku) taukiem, dalīts ar kopējo C atomu skaitu komponentā A] masas procentos, plus komponenta B \times [C atomu skaits komponentā B, kas ir no (augu) eļļām vai (dzīvnieku) taukiem, dalīts ar kopējo C atomu skaitu komponentā B] masas procentos, plus komponenta C \times [C atomu skaits komponentā C, kas ir no (augu) eļļām vai (dzīvnieku) taukiem, dalīts ar kopējo C atomu skaitu komponentā C] masas procentos, utt.). Motorzāģu ķēžu eļļām ir jāatbilst vismaz tiem tehnisko raksturlielumu kritērijiem, kas norādīti *Blue Angel RAL UZ 48*. Šajos kritērijos [1] ir noteikta biodegradējamība un atjaunojamība, bet nekas nav teikts par joda skaitli (IV – *iodine value*).

Kā zināms, ziežvielām izvirzāmās Eiropas ekozīmes prasības pašlaik tiek pārskatītas [2] un šo procesu iecerēts pabeigt līdz 2018.gada jūnijam [3].

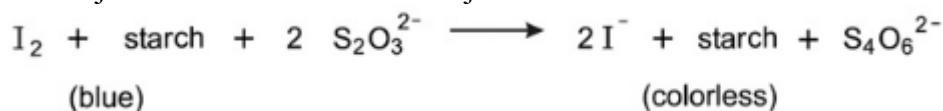
**1. JODA SKAITĻA NOTEIKŠANAS METODES UN REAGENTI, TO
PIEMĒROTĪBA EKSPRESMETODES IZSTRĀDEI**

Standarta metode joda skaitļa noteikšanai aprakstīta Eiropas standartā EN 14111 [4], kas izmanto Vijsa (*Wijs*) reaģentu – metode saistīta ar toksisku reaģentu un šķīdinātāju izmantošanu (ICl un AcOH vai KI un CCl₄), kā arī ar reaģentu liela daudzuma izlietošanu, kas noved pie liela atkritumu daudzuma.

Vijsa metodes 1.posmā notiek sekojošas reakcijas:



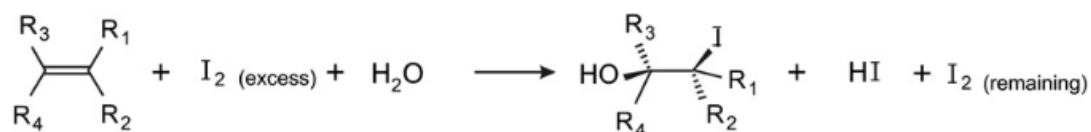
2.posmā titrējot ar tiosulfātu tiek noteikts joda daudzums:



Joda skaitļa noteikšanai var izmantot arī daudz ātrāko (apmēram 10 min., kamēr Vijsa metodē pirms titrēšanas šķīdums ir stundu jāiztur tumsā) Frīdmana (*Friedman*) titrimetrijas metodi (CCl₄ vai CHCl₃ vietā šķīdinātājs ir etanola-ūdens šķīdums; reaģents ir joda šķīdums etanolā) ar vizuālu [5] vai potenciometrisku [6] beigu punkta

detektēšanu. Arī citos darbos minēts, ka var iztikt bez halogenētu šķīdinātāju izmantošanas [7, 8].

Frīdmana metodes gadījumā IV noteikšanas 2.posms ir nemainīgs, bet 1.posma reakcija ir sekojoša [6]:



Joda skaitļa noteikšanai ieteikti arī citi reaģenti: piemēram, 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoīns [8], pīridīnija tribromīds [9], u.c.

Joda skaitli, protams, viegli un ātri var noteikt izmantojot dažādas dārgas, tikai laboratorijas apstākļos izmantojamas analītiskās iekārtas un metodes, piemēram, gāzu hromatogrāfiju [10], NIR spektroskopiju [11], kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopiju (1H NMR) [11], UV spektroskopiju [13], Ramana spektroskopiju [14, 15], kā arī teorētisko modelēšanu [16]. Aprakstīta arī šķidrums-šķidrums mikroekstrakcijas metode, kura pamatojas uz spektrofotometrisku trijodīda šķīduma krāsas maiņas analīzi [17].

Līgumdarba ietvaros bioeļļu paraugu nepiesātinātības pakāpes noteikšanai ir jāizstrādā vai nu ar joda skaitli korelējošas metodes, vai tādas joda skaitļa noteikšanas metodes, kurās netiek izmantota titrēšana un sarežģītas iekārtas un ir iespējams izmantot vizuālu krāsu salīdzināšanu. Metodei jālieto nekaitīgi reaģenti, tai jābūt ātrai, sausai, vienkāršai, atkārtojamai, stabilai, tilpuma (nevis svara) metodei, izmantojamai plašā temperatūras intervālā (-30°C līdz +30°C) un dažādos apstākļos (saulē, tumsā, paaugstinātā mitrumā).

2017.gadā patenta pieteikumā [18] publicēta ātra metode IV noteikšanai taukos un eļļās, kurā izmantots Vebstera (*Webster*) reaģenta un cikloheksāna maisījums, KI un kas pamatojas uz krāsas salīdzinājumu ar kolorimetrisko karti.

Līdz šim pirmais un vienīgais lauka apstākļiem piemērojamais joda skaitļa vizuālās noteikšanas (“spot”) tests ir aprakstīts 2017.gadā [19] - tas izmantots biodīzeļa IV noteikšanai. Metode pamatojas uz digitālo attēlu kolorimetriju, kuru veic izmantojot viedtelefona fotokameru, kas ļauj ievērojami samazināt analīzes laiku, reaģentu un atkritumu daudzumu; metodei nav nepieciešamas citas dārgas iekārtas (tikai mikropipetes, mēģenes, viedtelefons (Moto X, 13 megapikseļu kamera, Android 6.0, Motorola)). Krāsu salīdzināšanai izmantota brīvpieejas PhotoMetrix® 1.1.1 programma [20].

2. MOTORZĀĢU UN HARVESTERU ĶĒŽU EĻĻOŠANAI IZMANTOJAMO EĻĻU JODA SKAITĻA DIAPAZONA RAKSTUROJUMS

Motorzāģu ķēžu eļļas izgatavo no augu eļļām, dzīvnieku taukiem, lietotajām pārtikas eļļām un sintētiskajām eļļām (ķīmiski modificētām iepriekš minētajām eļļām). Zāģu ķēžu eļļu ražošanai visbiežāk izmanto rapšu, saulespuķu, palmu un kokosriekstu eļļas. Pēc joda skaitļa eļļas iedala zema (zem 50), vidēja (51-100), vidēji augsta (101-125), augsta (virs 125) joda skaitļa eļļās (skat. 1.tabulu) [21]:

Dažu tehnikā izmantoto bioloģiskas izcelsmes eļļu un tauku joda skaitļa vērtības [21]

Eļļa	Joda skaitlis
Kokosrieksti (<i>Coconut</i>)	8-11
Palmu kodoli (<i>Palm kernel</i>)	14-24
Liellopu tauki (<i>Tallow</i>)	42-45
Cūku tauki (<i>Lard</i>)	43
Palmas (<i>Palm</i>)	48-58
Olīvas (<i>Olive</i>)	79-95
Augsta oleīnskābes saturs saulespuķu sēklas (<i>Sunflower, High Oleic</i>)	80-100
Rīcinauga sēklas (<i>Castor</i>)	82-90
Zemesrieksti (<i>Peanut</i>)	82-99
Sezama sēklas (<i>Sesame</i>)	103-116
Kukurūza (<i>Corn</i>)	103-130
Kokvilnas sēklas (<i>Cottonseed</i>)	105-115
GM rapšu sēklas (<i>Canola</i>)	105-120
Saflora (<i>Safflower</i>)	120-135
Saulespuķu sēklas (<i>Sunflower</i>)	120-145
Soja (<i>Soybean</i>)	125-145
Idras sēklas (<i>Camelina</i>)	127-160
Kaņepju sēklas (<i>Hempseed</i>)	150-170
Linsēklas (<i>Flax/Linseed</i>)	170-200

Eiropā biežāk izmantoto rapšu un saulespuķu eļļu nozīmīgākā tehniskā priekšrocība ir to augstā eļļošanas spēja, bet to galvenie trūkumi ir zema noturība pret oksidēšanos, sliktas zemo temperatūru īpašības, ierobežotā viskozitāte.

Kā biodegradējamo motorzāģu ķēžu eļļu bāzi parasti izmanto 3 tipu esterus [22]:

- dabisko (dzīvnieku un augu izcelsmes) eļļu un tauku esterus;
- ķīmiski modificētos taukskābju esterus:
 - nepiesātināto taukskābju esterus (piem., oleāti, dimerāti),
 - piesātināto taukskābju esterus (piem., stearāti, izostearāti);
- naftas pārstrādes produktu esterus (diesteri, piem., adipāti).

Ziežvielu biodegradējamība var ievērojami variēt atkarībā no bāzes šķidrums tipa un pamatā to nosaka bāzes šķidrums ķīmiskā struktūra (skat. 2.tabulu) [22]. Biodegradējamība samazinās pieaugot aizvietotāju ķēdes garumam, sazarojumam, aromātiskumam un piesātinājumam.

2.tabula

Biodegradējamības un atjaunojamības izmaiņas atkarībā no bāzes šķidruma [22]

Viela	Biodegradējamība, % 28 dienas OECD 301B	Atjaunojamība, % saturs
Augu eļļa	70-100	100
Poliolu esteri	20-90	0-85
Kompleksie esteri	20-90	0-85
Diesteri	40-75	0-80
PAO	20-60	0
Minerāleļļa	20-40	0
Polialkilēnu glikoli	10-70	0
Alkilbenzoli	5-20	0
Aromātiskie esteri	5-60	0

Kā redzams, visvienkāršākā sastāva bioeļļu IV vērtība ir virs 80 g I₂/100 g (skat. 3.tabulu) vai tuvu tam, taču, vērtējot pēc atjaunojamības, pie bioeļļām var pieskaitīt arī eļļas, kuru IV ir niecīgs (≤ 2) – tikpat mazs kā sintētisko eļļu IV.

3.tabula

Dažādu esteru joda skaitļa salīdzinājums [22]

Fizikālās īpašības	Diesteri + kompleksie esteri	Standarta TMP* oleāti	Modificētie TMP oleāti	Piesātināto taukskābju poliolu esteri	Piesātināto taukskābju esteri
Izejmateriālu izcelsme	Naftas prod.	Taukskābes	Taukskābes	Taukskābes	Taukskābes
IV, g I ₂ /100 g	<1	84	72	2	<1
Biodegradējamība, %	61	84	99	85	77
Atjaunojamība, %	17	86	85	85	78

* TMP – trimetilolpropāns (2-etil-2-hidroksimetil-1,3-propāndiols)

No taukskābēm iegūto esteru joda skaitlis var ievērojami mainīties atkarībā no to viskozitātes (skat. 4.tabulu). Kā redzams, ja bioeļļa atbilst LR MK Noteikumos definētajām kvalitātes parametru vērtībām (viskozitātes indekss ≥ 150 , kinemātiskā viskozitāte pie 40°C 40-200 mm²/s, pirmējā bioloģiskā noārdīšanās $\geq 60\%$), šādas eļļas joda skaitlis pārsniedz minimālo vērtību (80 g I₂/100 g):

4.tabula

Taukskābju esteru IV izmaiņas atkarībā no lubrikanta viskozitātes [22]

Viskozitātes indekss	136	140	150	167	193	208
Viskozitāte 40°C, cSt	11	138	320	1040	35	65
Viskozitāte 100°C, cSt	3.0	17.6	35	90	7.5	13
IV, g I ₂ /100 g	1	3	<1	4	75	90
Biodegradējamība, %	78	70	70	63	81	64
Atjaunojamība, %	70	85	88	73	85	85

Latvijā bioeļļas piedāvā vairāki tirgotāji. SIA "24oils" [23] piedāvātās bioeļļas drošības datu lapā (DDL) [24] norādīts, ka rapšu eļļa veido 95% produkta sastāvā un bioeļļas

joda skaitlis saskaņā ar Latsert izsniegto testēšanas pārskatu ir 100 g I₂/100 g. Uz rapšu un augu eļļas bāzes veidotas bioeļļas piedāvā vairāki tirgotāji, piemēram, “Vidzemes eļļas” [25], STIHL interneta veikals [26], SIA „ADDINOL LATVIA” [27] (produkta bioloģiskā noārdīšanās saskaņā ar CEC-L-33-T-82 ir >95%), taču tirgotāji nenorāda savu produktu joda skaitli. Bioloģiski sairstošas motorzāģu ķēžu eļļas *Aviaticon SKM Bio* un *Aviaticon VP009/200* saskaņā ar to DDL satur esterus, taču tirgotājs [28] tos neatšifrē, kā arī nedod nekādus kvalitātes rādītājus. *EKO Pilso* eļļas tirgotāji [29] norāda, ka produkts ir augu eļļas un augsti rafinētu minerāleļļu maisījums, bet neuzrāda nekādus kvalitātes rādītājus.

Ārzemju motorzāģu ķēžu eļļu tirgotāji parasti uzrāda tikai savu produktu tehniskos parametrus un bionoārdāmību, piemēram, *Biona oils* [30] produktam *Bar and Chain Oil J*, kas veidota uz rapšu eļļas bāzes, bionoārdāmība ir >80%, bet uz rapšu eļļas bāzes veidotās *Bio chainsaw oil 68* [31], kā arī uz augu eļļu bāzes veidotās *Gulf Chain Saw Bio* bionoārdāmība pārsniedz 90% [32]. Arī citām uz augu eļļu bāzes veidotām bioeļļām, piemēram, *BioPlus™ Bar and Chain Oil* (STIHL produkts; bionoārdāmība 93.8% 21 d.) [33] un *Lubrita Chain Saw Bio Oil 68* (CEC-L-33-T-82 > 90% (3 ned.)) [34] nav norādīts joda skaitlis.

3. LVM IZSNIEGTO ZĀĢU ĶĒŽU EĻĻU PARAUGU TESTĒŠANAS REZULTĀTU PĀRSKATS

Kā redzams no 5.tabulas, no 107 LVM izsniegtajiem zāģu ķēžu eļļu paraugiem 67 paraugi (Nr.p.k. 41.-107.), t.i., gandrīz 62%, atbilda LR MK Noteikumos Nr. 1117 (14.12.2010.) definētajai minimālajai joda skaitļa vērtībai (80 gI₂/100 g). 15 paraugiem (Nr.p.k. 26.-40.), t.i. 14%, joda skaitļa vērtība ir robežās no 50-80, bet 25 paraugu (23%) joda skaitļa vērtība ir zem 50.

5.tabula

LVM izsniegto zāģu ķēžu eļļu paraugu joda skaitļa testēšanas rezultātu analīze

Nr.p.k.	Latsert Nr.	LVM parauga Nr.	Joda skaitlis	Joda skaitlis + 5
1.	78880	DL15R272	1	6
2.	78964	RV16IS167 Vickers	8	13
3.	79372	AV 16V247 LK Forest	8	13
4.	78817	ZE16BN143	9	14
5.	78827	ZL16DM249-2	10	15
6.	78731	VD 14BP347	11	16
7.	78816	ZE 16W209	11	16
8.	79383	RV 16DJ184 Saulkrastu mežs	11	16
9.	78672	ZL 15BS465	12	17
10.	78753	DK15HD403	13	18
11.	78648	RV16HR131	14	19
12.	78679	AV16HO256	14	19
13.	78736	VD16IR174	14	19
14.	78744	DL 15IF174	14	19
15.	78666	RV 14AH377	15	20

16.	78646	RV14HN406	16	21
17.	78654	ZK16IN148	16	21
18.	78681	AV16V177	16	21
19.	78732	VD16AS307	16	21
20.	78822	ZE16AR133	16	21
21.	78828	DK16BL207	17	22
22.	79381	RV 16IS227 Viļņi	19	24
23.	79376	VD 16AS396A Inese Kalna Feldmane	21	26
24.	78669	RV 14JS009	31	36
25.	78750	DK15HD400	43	48
26.	78831	ZL 16DM238	45	50
27.	78665	RV16AH175	46	51
28.	78676	ZL16HB173	46	51
29.	78743	DL 15IM329	47	52
30.	78683	AV16V168	48	53
31.	79260	DL 15IM330 Biohum SIA	49	54
32.	78671	ZL 16DM248	51	56
33.	78829	DK16BM168	56	61
34.	78685	AV 16V188	58	63
35.	79374	VD 16IT011 Berkerts	58	63
36.	78647	RV 16I169	61	66
37.	78735	VD16BP129	63	68
38.	78684	AV16V170	64	69
39.	78826	ZL16DM249-1	67	72
40.	79378	ZL 16HB200 Latgales Energoceltnieks	74	79
41.	79375	VD 16BP189 Virdes	78	83
42.	78746	DL14DE304	80	85
43.	78819	ZE 15AR297	83	88
44.	78823	VD16BP148	84	89
45.	78830	VD16IR203	84	89
46.	78748	DL16IM133BMZ	85	90
47.	78818	ZE 16AM131	88	93
48.	79256	DK 16HD222 Namdagas ZS	88	93
49.	78649	RV16HR146	91	96
50.	79264	Addinol ECOPLUS CA 2	91	96
51.	78742	DL16DE220	92	97
52.	79262	DL 16IF208 Indrānes SIA	92	97
53.	78670	RV 16JS140	94	99
54.	78664	RV14DJ416	97	102
55.	78645	VD16IR165	99	104
56.	78751	DK15HT430	99	104
57.	78824	ZE16DD236	99	104
58.	78825	ZE16DD236 BMZ	99	104
59.	78655	ZK16IB262	100	105

60.	79258	DL 16AS234 ASP Pluss SiA	100	105
61.	78657	ZK 16IN156	101	106
62.	78741	DL16BT040	101	106
63.	79261	DL 16IM191 Kano mežs	101	106
64.	78667	RV14DJ415	102	107
65.	78677	ZL15AA347	102	107
66.	79257	DL 15AS206 ASP Pluss SIA	102	107
67.	78747	DL15IM322BMZ	103	108
68.	79263	DL 17IF015 NMR Energo SIA	103	108
69.	78673	ZL 16AA173	104	109
70.	78749	DL16AC219	105	110
71.	78821	ZE16DD222	105	110
72.	78825	DK15HT426	105	110
73.	78896	ZE16G268 Birzes	105	110
74.	78897	AV16HO283Woodstuff	105	110
75.	78656	ZK16AK178	106	111
76.	79370	AV16V245 AL Mežs	106	111
77.	79377	VD 16AS396B Inese Kalna Feldmane	106	111
78.	78738	VD 15BC260H	107	112
79.	78879	DL 16DE243 Amils	107	112
80.	78675	ZL16DM241	108	113
81.	78737	VD15BC260Z	108	113
82.	79255	DK15HD424 Namdagas ZS	108	113
83.	79259	DL 16IM218 Asigne SIA	108	113
84.	78651	ZK15IJ435	109	114
85.	78652	ZK16IJ216	109	114
86.	78668	RV16DJ143	109	114
87.	78674	ZL16DM236	109	114
88.	78678	ZL16AA175	109	114
89.	78680	AV16AE303	109	114
90.	78733	VD16IH354	109	114
91.	78745	DL16IF103BMZ	109	114
92.	78754	DK16HD193	109	114
93.	78755	DK14AU376	109	114
94.	78820	ZE16G258	109	114
95.	78730	VD16AS341	110	115
96.	78739	DL16IF170	110	115
97.	79379	ZL703441320061 Prime Mover	110	115
98.	78650	RV16I171	111	116
99.	78653	ZK16IN141	111	116
100.	78658	ZK16IN152	111	116
101.	78682	AV16HO249	111	116
102.	78740	DL16BT042	111	116
103.	79373	AV 16HO297 Prime Mover	112	117

104.	79380	ZL714789332702 Anita AB	112	117
105.	79382	RV HR180 Vickers	114	119
106.	78734	VD16IH352	115	120
107.	79371	AV16AE338 Ikteri	115	120

Kā jau iepriekš minēts, tikai pēc joda skaitļa vērtības nevar spriest par to, vai konkrētie paraugi ir pieskaitāmi pie bioeļļām jeb nē. Lai apgalvotu, ka paraugs ir bioeļļa, būtu jāveic dārgas biodegradējamības pārbaudes; varētu veikt arī parauga ķīmiskā sastāva analīzi. Taču, ja joda skaitļa vērtība pārsniedz MK Noteikumos minēto minimālo vērtību (80 g I₂/100 g), tad visticamāk konkrētais paraugs veidots uz bioloģiskas izcelsmes eļļas bāzes.

4. JODA SKAITĻA NOTEIKŠANAS METODES IZSTRĀDE DARBAM LAUKA APSTĀKĻOS

Darbam lauka apstākļos tika nolemts par pamatu ņemt dzīvnieku un augu tauku un eļļu joda skaitļa noteikšanas standarta metodi ISO 3961:2013 “*Animal and vegetable fats and oils - Determination of iodine value*” [35] un modificēt to, izmantojot 2 dažādas eļļas: rapšu (RE) un olīvu (OE). Olīveļļa tika izvēlēta pētījumiem tāpēc, ka tās IV atbilst robežvērtībai, attiecībā uz kuru bija jāizstrādā metode.

Eļļu joda skaitļi nosakot pēc standarta metodes:

- Rapšu eļļa - 110 g I₂/100 g.
- Olīveļļa - 83 g I₂/100 g.

Veicot standarta metodes vienkāršošanu un mēģinot samazināt analīzē izmantojamo eļļas daudzumu, kā arī atteikties no reducējošā aģenta (Na₂S₂O₃) lietošanas, tika konstatēts, ka pēdējā pievienošana tomēr ir nepieciešama.

Palielinot olīveļļas masu konstatēts, ka iegūst pazeminātas IV vērtības (6.tabula).

6.tabula

Iesvara ietekme uz joda skaitli (IV)

Eļļas masa, g	0.231	0.754	0.800	0.894
Joda skaitlis, g I₂/100 g	83	81	78.4	70.4

Lai izvairītos no nātrija tiosulfāta šķīduma lietošanas, tika pārbaudītas iespējas joda daudzuma noteikšanai lietot arī teststrēmeles. Diemžēl, to lietošana izrādījās apgrūtināta, jo atkarībā no koncentrācijas krāsu izmaiņas nebija būtiskas (*Merck* testrēmeles 1.09512.0003), kas neļauj metodi ērti izmantot vietās, kur ir ierobežots un nav konstants apgaismojums (mežs). Kā alternatīvas testrēmeles tika pārbaudītas arī *Quantofix* peroksīdu testrēmeles, kas reaģē ar dažādiem oksidētājiem, tai skaitā arī jodu, bet tā kā krāsu izmaiņas ir diezgan maz izteiktas un darba vietā ir jāreķinās ar ierobežotu apgaismojumu, kā arī krāsas novērtējums ir diezgan subjektīvs, arī šo teststrēmeļu lietošana tālāk netika izskatīta.

Tā kā standarta apstākļos tiek izmantots relatīvi liels Vijsa reaģenta daudzums, tika pārbaudīts, vai reaģentu daudzumu nevar ievērojami samazināt – uz olīveļļas piemēra noskaidrots, ka visu reaģentu daudzumu (salīdzinot ar standarta metodi) var samazināt 2.5 reizes, iegūstot olīveļļas joda skaitli 81.

4.1. Svēršanas aizstāšana ar tilpuma mērījumiem

Lai izvairītos no nepieciešamības paraugus svērt, tika pārbaudīta iespēja eļļas daudzumu noteikt mērot tilpumus (lai pārlicinātos par tilpuma piemērotību, aprēķinos tika ņemts vērā svars).

Eļļas paraugu ņemot 0.5 mL (nomērot HPLC pudelītē un pudelīti ar visu saturu ievietojot šķīdinātājā), iegūti sekojoši rezultāti (aprēķiniem tika izmantots parauga svars):

- Rapšu eļļa – 110 g I₂/100 g.
- Olīveļļa – 82 g I₂/100 g.

Iegūtie rezultāti sakrīta ar standarta metodē iegūtajiem datiem.

Lai atvieglotu eļļas parauga dozēšanu, nolēmām to pievienot Vijsa reaģentam pilienu veidā. Šajā sakarā tika noteikts, cik precīzi var tikt pievienoti daži pilieni. 7.Tabulā dota dažādu eļļu paraugu 10 pilienu masa 5-6 dažādos eksperimentos. Aprēķināta vidējā masa ($m_{vid.}$) un standartnovirze (SN) (7.tabula).

7.tabula

Eļļas pilienu masa un to atkārtojamība

Paraugs Eksp. Nr.	Olīveļļa	Rapšu eļļa	78742	78828	78741	78732	78748
1	0,251	0,27	0,226	0,222	0,242	0,237	0,238
2	0,264	0,259	0,238	0,239	0,257	0,252	0,232
3	0,252	0,255	0,239	0,232	0,249	0,242	0,258
4	0,239	0,243	0,244	0,228	0,254	0,251	0,243
5	0,257	0,247	0,238	0,249	0,268	0,254	0,25
6	0,263	0,249		0,26			
$m_{vid.}, g$	0,2543	0,2538	0,2370	0,2383	0,2540	0,2472	0,2442
SN	0,0084	0,0089	0,0059	0,0129	0,0086	0,0066	0,0091

Lai noskaidrotu pilienu masas ietekmi uz joda skaitli, olīveļļas gadījumā tika veikti 3 atkārtotie eksperimenti (ņemot 10 pilienus eļļas). Tabulā parādīti gan joda skaitļi, kas aprēķināti ņemot vērā konkrēto parauga masu, gan ņemot vērā 3 eksperimentos iegūto vidējo parauga masu (8.tabula).

8.tabula

Niecīgu parauga masas izmaiņu (līdz 5%) ietekme uz joda skaitļa vērtību

Parauga masa (10 pilieni), g	Joda skaitlis, g I₂/100 g	Joda skaitlis (rēķinot no pilienu vidējās masas), I₂/100 g
0,244	82	82
0,234	84	81
0,251	82	85

4.2. Analīzes ilguma optimizācija

Tā kā standarta metode ir laukietilpīga (paraugs jāiztur 1 h), tika pārbaudīts līdz kādam minimālajam laikam iespējams analīzi samazināt (9.tabula).

Analīzes ilguma ietekme uz joda skaitli

Laiks, min	60	30	15	5
Joda skaitlis (OE), g I₂/100 g	83	81	82	81
Joda skaitlis (RE), g I₂/100 g	-	-	-	106

Noskaidrots, ka reakcijas laiku būtu iespējams samazināt pat līdz 5 min.

4.3. Šķīdinātāju daudzuma minimizēšana

Viens no standarta metodes lielākajiem trūkumiem ir nepieciešamība veikt parauga šķīdināšanu hloroformā, tāpēc pārbaudījām, vai ir iespējams atteikties no šķīdinātāja lietošanas. Eļļas paraugu bez papildus šķīdinātāja izmantošanas pievienojot Vijsa reaģentam un izturot maisījumu 5 min, ieguvām sekojošus rezultātus (10.tabula):

10.tabula

Joda skaitļa vērtības veicot analīzi bez šķīdinātāja izmantošanas
(reakcijas laiks – 5 min)

Eļļa	Joda skaitlis, g I₂/100 g	Secinājums
OE	64	pazemināts
RE	93	pazemināts

Tā kā 5 min reakcijā tika iegūtas pazeminātas IV vērtības, šī metodes modifikācija tika pārbaudīta arī palielinot reakcijas laiku līdz 15 min. Iegūtie rezultāti sakrīt ar standarta metodes rezultātiem (11.tabula):

11.tabula

Joda skaitļa vērtības veicot analīzi bez šķīdinātāja izmantošanas
(reakcijas laiks – 15 min)

Eļļa	Joda skaitlis, g I₂/100 g	Secinājums
OE	81	sakrīt
RE	109	sakrīt

Diemžēl, iepriekš aprakstītie eksperimenti ietvēra reakcijas apturēšanu pievienojot ne tikai KI ūdens šķīdumu, bet arī 100 mL destilēta ūdens. Tāpēc tālāk pārbaudījām, vai ir iespējams atteikties no 100 mL destilētā ūdens pievienošanas (12.tabula)

12.tabula

Joda skaitļa vērtības veicot analīzi bez šķīdinātāja izmantošanas (reakcijas laiks – 15 min) un apturot reakciju tikai ar KI ūdens šķīdumu

Eļļa	Joda skaitlis, g I₂/100 g	Secinājums
OE	81	sakrīt
RE	106	sakrīt

4.4. Temperatūras ietekme uz analīžu rezultātiem

Lai noskaidrotu temperatūras ietekmi uz joda skaitļa noteikšanas rezultātiem, optimālos eksperimenta apstākļus (bez šķīdinātāja, reakcijas laiks 15 min, bez 100 mL ūdens reakcijas apturēšanai), olīveļļas paraugam joda skaitli noteicām arī paraugu izturot

dažādās temperatūrās. Konstatēts, ka temperatūrai nav būtiska loma (paraugu sagatavojot pirmās dažas minūtes tika realizētas istabas temperatūrā):

13.tabula

Reakcijas temperatūras ietekme uz olīveļļas joda skaitļa vērtību

Temperatūra	Joda skaitlis, g I ₂ /100 g
istabas temp.	81
ledusskapī (~ 4°C)	79
saldētavā (~ -20°C)	82

4.5. Metodes aprobācija izmantojot zāģeļļu paraugus

Izvērtējot metodes piemērotību, pārbaudīti vairāki reālie zāģu eļļu paraugi (14.tabula). Iegūtie rezultāti salīdzināti ar Latsert datiem. Pierādīts, ka modificētā metode ir piemērota, lai spriestu par joda skaitļa orientējošo vērtību – vai tā ir lielāka vai mazāka par 80.

14.tabula

Joda skaitļa vērtības, nosakot to izmantojot modificēto metodi*

Paraugs	Na ₂ S ₂ O ₃ tilpums, mL	Joda skaitlis, g I ₂ /100 g*	LATSERT dati**	Joda skaitlis pēc standarta metodes 2017.gada vasarā**
79377	0,8	93	106 (101-111)	111 (96-116)
78738	0,9	93	107 (102-112)	111 (96-116)
78651	0,9	89	109 (104-114)	113 (108-118)
78653	0,9	93	111 (106-116)	113 (108-118)
78747	<1.7	>91	103 (98-108)	107 (102-112)
78742	2,3	96	92 (87-97)	118 (113-123)
78746	4,5	100	80 (75-85)	85 (80-90)
79256	4,5	82	88 (83-93)	94 (89-99)
78748	4,9	81	85 (80-90)	94 (89-99)
79375	5,7	76	78 (73-83)	78 (73-83)
79374	5,8	72	58 (53-63)	78 (73-83)
78665	>7	<64	46 (41-51)	49 (44-54)
78829	9,3	56	56 (51-61)	59 (54-64)
78647	<10.7	>48	61 (56-66)	61 (56-66)
78735	10,8	60	63 (58-68)	64 (59-69)
79260	11,7	46	49 (44-54)	67 (62-72)
78676	12,2	37	46 (41-51)	45 (40-50)
78646	18,4	10	16 (11-21)	26 (21-31)
78731	18,8	7	11 (6-16)	23 (18-28)
78827	19.3	5	10 (5-15)	15 (10-20)

*Vijsa reaģentam (10 mL) pievieno 10 pilienus pārbaudāmās eļļas. Šķīdumu ~2 min intensīvi krata, tad ~12 min iztur tumsā. Pēc tam pievieno 10% KI šķīdumu ūdenī (8 mL). Lai noskaidrotu reakcijas norises pilnīgumu, pēc tam šķīdumam pievieno dažus pilienus 1% cietes šķīdumu un titrē ar 0.1 N Na₂S₂O₃ šķīdumu līdz šķīdums atkrāsojas. No iegūtajiem datiem aprēķina joda skaitli, kuru pēc tam var salīdzināt ar datiem, kas iegūti izmantojot standarta metodi.

**Iekavās norādīts intervāls ņemot vērā R = 5 g I₂/100 g







4.6. Ekspres analīzes apraksts

4.5.nodaļā aprakstītajā metodē vēl joprojām joda skaitļa noteikšanai ir izmantota titrēšana, kas nav piemērota lauka apstākļiem, taču var redzēt, ka analizējot 10 pilienus pārbaudāmās eļļas, lai reakcijas maisījumu pilnībā atkrāsotu, eļļai, kuras joda skaitlis ir vismaz 80 g I₂/100 g, **nepieciešams patērēt ne vairāk kā 5 mL Na₂S₂O₃ šķīduma**. Tā kā ekspres analīzes gadījumā būtiski ir noskaidrot nevis precīzu joda skaitļa vērtību (kam vienīgā pieņemamā metode ir ISO standartā LVS EN 14111:2005L aprakstītā procedūra), bet gan **konstatēt joda skaitļa atbilstību MK noteikumiem** (proti, vai tā vērtība ir vismaz 80 g I₂/100 g), nepieciešamo nātrija tiosulfāta šķīduma daudzumu var pievienot vienā porcijā un pēc tam izvērtēt, vai ir notikusi krāsas maiņas. Tādejādi noskaidrots, ka optimālie apstākļi, kas dod salīdzināmus rezultātus ar Latsert datiem un paredz izmantot minimālu daudzumu reaģentu, ir sekojoši:




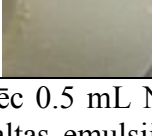
Vijsa reaģentam (1 mL), pievieno pārbaudāmo eļļas paraugu (1 pilienu), pēc tam reakcijas maisījumu intensīvi sakrata un pēc ~12 min pievieno 0.5 mL 0.1M Na₂S₂O₃ šķīdumu, kam iepriekš pievieno arī KI un cietes šķīdumu. Pēc krāsas izmaiņām spriež par joda skaitļa vērtību (15.tabula).

15.tabula

Joda skaitļa (noteikts pēc ekspres analīzes metodes) salīdzinājums ar Latsert datiem

Paraugs	Šķīduma krāsa pēc visu reaģentu pievienošanas	Secinājums par joda skaitli, g I ₂ /100 g		LATSERT dati
		<80	≥80	
79375		√		78 (73-83)
79374		√		58 (53-63)
78665		√		46 (41-51)
78829		√		56 (51-61)
78647		√		61 (56-66)
78735		√		63 (58-68)

79260			√		49 (44-54)
78676			√		46 (41-51)
78646			√		16 (11-21)
78731			√		11 (6-16)
78827			√		10 (5-15)
79377				√	106 (101-111)
78738				√	107 (102-112)
78651				√	109 (104-114)
78653				√	111 (106-116)
78747				√	103 (98-108)
78742				√	92 (87-97)
78746				√	80 (75-85)

79256			√	88 (83-93)
78748			√	85 (80-90)
78658			√	111 (106-116)
78819			√	83 (78-88)

*Gadījumā, ja pēc 0.5 mL Na₂S₂O₃-KI šķīduma pievienošanas šķīdums neatkrāsojas (neiegūst pienbaltas emulsijas konsistenci), vēlams reakcijas maisījumam pievienot papildus 1-2 pilienus Na₂S₂O₃-KI šķīduma. Ja pēc to pievienošanas novēro maisījuma atkrāsošanos, testu nepieciešams atkārtot un/vai nepieciešamības gadījumā veikt pārbaudi pēc standarta metodes.

5. JODA SKAITĻA NOTEIKŠANA LAUKA APSTĀKĻOS - DETĀLS APRAKSTS UN INSTRUKCIJA METODES PIELIETOŠANAI PRAKSĒ

Vienas analīzes veikšanai nepieciešamais trauku un reaģentu komplekts

1. Aizskrūvējama polipropilēna mēģene ar Vijsa reaģentu (1 mL)¹
2. Polipropilēna (vai stikla) mēģene ar nātrija tiosulfāta šķīdumu (1 mL 0.1 M Na₂S₂O₃)²
3. Polipropilēna pudelīte ar KI (0.16 g)
4. 1% cietes šķīdums³
5. Plastmasas Pastēra pipete (3 mL) – 2 gab.
6. Šļirce (1 mL) ar iedaļām

Darba gaita

1. Polipropilēna mēģenē (1), kurā ir Vijsa reaģents, izmantojot Pastēra pipeti (5.1.) uzmanīgi iepilina **1 pilienu** pārbaudāmās eļļas parauga, mēģeni cieši aizskrūvē (mēģenes saturs ir kodīgs!) un maisījumu rūpīgi sakrata (~2 min). *Būtiski nepārsniegt pievienojamā eļļas parauga daudzumu, jo tad netiks iegūts pareizs rezultāts!*
2. Mēģeni ar reakcijas maisījumu (A) nekavējoties novieto tumsā, kur to iztur ~**12 min.** *Svarīgi ievērot reakcijas laiku! Ja tas būs īsāks, tad reakcija nenotiks līdz galam un tiks iegūts nepareizs rezultāts.*

¹ Reaģents ir komerciāli pieejams un bez papildu sagatavošanas izmantojams analīzei.

² Šķīdumu pagatavo no Na₂S₂O₃ fiksantāliem, fiksantālu šķīdinot nepieciešamajā daudzumā destilēta ūdens.

³ Cietes šķīdumu iegūst sekojoši: ~80 mL destilēta ūdens uzvāra, tam pievieno ~20 mL destilēta ūdens, kurā suspendēts 1 g šķīstošās cietes, šķīdumu uzvāra. Kopējais ūdens daudzums: ~100 mL.

3. Kamēr norit reakcija, gatavo nākamo šķīdumu (**B**). Mēģenē (**2**), kurā atrodas 0.1 M Na₂S₂O₃ šķīdums, no pudelītes (**3**) ieber kristālisko KI un to izšķīdina. *Šķīdumu NEDRĪKST pagatavot iepriekš, jo tas oksidējas ar gaisa skābekli un tiks iegūts nepareizs rezultāts!*
4. Izmantojot šļirci (**6**) **0.5 mL** pagatavotā šķīduma (**B**) pievieno reakcijas maisījumam (**A**), kas satur *Wijs* reaģentu un pārbaudāmo eļļu.
5. Iegūtajam reaģentu maisījumam izmantojot Pastēra pipeti (**5.2.**) pievieno dažus (2-5) pilienus cietes šķīduma (**4**).
6. Ja šķīdums pilnībā atkrāsojas, parauga joda skaitlis ir vismaz 80 g I₂/100 g. Ja paraugs paliek zilā līdz melnā (tumši brūnā) krāsā, parauga joda skaitlis ir zem 80 g I₂/100 g.*

*Gadījumā, ja pēc 0.5 mL Na₂S₂O₃-KI šķīduma (**B**) pievienošanas reakcijas maisījumam (**A**) tas neatkrāsojas (neiegūst pienbaltas emulsijas konsistenci), vēlams vēl papildus pievienot 1-2 pilienus šķīduma (**B**). Ja pēc tā pievienošanas novēro atkrāsošanos, testu nepieciešams atkārtot un/vai nepieciešamības gadījumā veikt pārbaudi pēc standarta metodes.

Darba drošības prasības

Nepieciešamie individuālie aizsarglīdzekļi:

1. Aizsargcimdi (saskaņā ar Vijsa reaģenta drošības datu lapu, piemēroti ir butilgumijas cimdi)
2. Aizsargbrilles

Darba aizsardzības prasības:

1. Pirms darba uzsākšanas iepazīties ar visu izmantojamo ķīmikāliju drošības datu lapām.
2. Veicot eksperimentu, lietot nepieciešamos individuālos aizsarglīdzekļus (aizsargcimdus un aizsargbrilles).
3. Darbojoties ar ķīmikālijām, aizliegts ēst, dzert, smēķēt.
4. Eksperimentu veikt saskaņā ar doto metodes aprakstu.
5. Pēc eksperimenta beigām novilkt aizsargcimdus un aizsargbrilles.
6. Pirms ēšanas, dzeršanas utml. nepieciešams nomazgāt rokas.
7. Ja noticis negadījums (piemēram, apšļakstīšanās ar reaģentiem), skarto vietu skalot ar lielu daudzumu ūdens. Nepieciešamības gadījumā meklēt medicīnisko palīdzību.

Eksperimenta piederumu utilizācija:

1. Mēģene, kurā veikta analīze (pēc analīzes satur etiķskābi, pārbaudāmo ķēžu eļļu, nātrija sāļus, ūdeni) ar visu saturu jānodod sertificētam atkritumu iznīcinātājam. Šādus pakalpojumus sniedz, piemēram, A/S BAO <http://www.bao.lv/>.
2. Citi trauki, pipetes un šļirce nesatur bīstamos atkritumus un lielāko daļu no tiem ir iespējams viegli izmazgāt, izžāvēt un izmantot atkārtoti.

6. METODES EKONOMISKAIS UN TEHNOLOĢISKAIS IZVĒRTĒJUMS

Kā redzams no lauka metodes vienas analīzes izcenojuma (16.tabula), papildus vienreizējām izmaksām, kas nepieciešamas, lai nodrošinātu darba komplektu katram darbiniekam (17.tabula) un ISO standarta metodes reaģentu izmaksām (18.tabula), izstrādātā metode salīdzinot ar analīžu veikšanu Latsert laboratorijās ir par aptuveni 50% ekonomiski izdevīgāka, pie nosacījuma, ka A/S "Latvijas valsts meži" ir savs darbinieks ķīmiķis, kurš regulāri sagādā reaģentus un traukus, sagatavo analīzēm nepieciešamos šķīdumus, KI iesvarus un destilētu ūdeni, sakomplektē analīzēm nepieciešamos darba komplektus, veic trauku mazgāšanu, atkritumu savākšanu un nodošanu pārstrādei. Jāņem vērā arī tas, ka analīžu veicējiem būs jānodrošina atbilstoši individuālie aizsarglīdzekļi: aizsargcimdi (saskaņā ar Vijsa reaģenta drošības datu lapu, piemēroti ir butilgumijas cimdi) un aizsargbrilles.

Lauka metode ir izmantojama meža apstākļos dažādos gadalaikos, ir cilvēkam un videi droša (pie nosacījuma, ka tiek ievēroti darba drošības un vides aizsardzības noteikumi), analīzes darba komplekts var tikt ievietots nelielā, ērti pārnēsājamā tvertnē, reakcijas maisījums ir nododams A/S BAO, vairums analīžu trauku un piederumu var tikt lietoti atkārtoti (pie nosacījuma, ka tiek izmazgāti un izžāvēti).

16.tabula

Lauka metodes vienas analīzes izcenojums

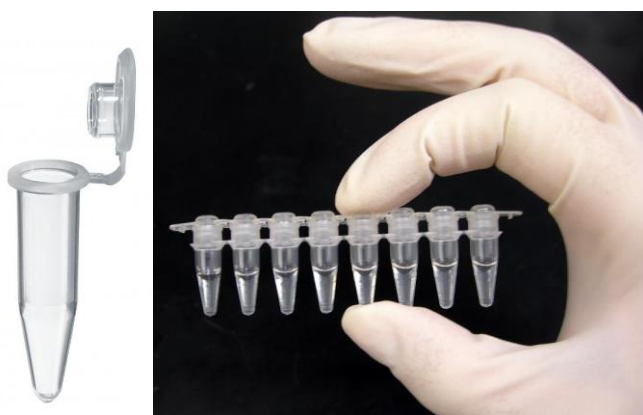
Reaģenti/piederumi	Cena par vienību, EUR	Analīzei nepieciešamais daudzums	Izmaksas 1 analīzei, EUR
Polipropilēna mēģenes ar skrūvējamiem korķīšiem. Piemēram, www.carlroth.com kods: AN76.1 (tilpums 15 mL). Pārdod iesaiņojumā pa 150 gb. Alternatīvas polipropilēna mēģenēm: maza tilpuma ependorfi (skat. 1.attēlu) ar statīviem (skat. 2.attēlu)	31.70 (par iepakojumu)	2 gb.	0.43
Plastmasas Pastēra pipetes Piemēram: www.carlroth.com kods: EA62.1 (tilpums ~3 mL). Pārdod iesaiņojumā pa 500 gb.	17.65 (par iepakojumu)	2 gb.	0.07
Trauciņš KI. Var izmantot, piemēram, mikrocentrifūgu mēģenes: www.carlroth.com kods: CK06.1 (tilpums 2 mL). Pārdod iesaiņojumā pa 500 gb.	29.60 (par iepakojumu)	1 gb.	0.06
Šļirce (1 mL) ar iedaļām + adatas. Piemēram: www.carlroth.com kods: T987.1 (iesaiņojumā 100 gb.) un X127.1 (iesaiņojumā 100 gb.)	19.15 (par iepakojumu) + 5.70 (par iepakojumu)	1 gb.	0.25
Vijsa reaģents CAS Nr. 7790-99-0	61.30 (par 1 L)	1 mL	0.07

Piemēram: http://www.acros.com kods: 270570010			
Kālija jodīds CAS Nr. 7681-11-0 Piemēram: http://www.acros.com kods: 373650025	386.20 (par 2.5 kg)	0.16 g	0.03
Nātrija tiosulfāta CAS fiksanāls 1 L 0.1 M Na ₂ S ₂ O ₃ šķīduma pagatavošanai Piemēram: http://www.sigmaaldrich.com kods: 000000001099500001	23.30	1 mL	0.03
Šķīstošā ciete Piemēram: http://www.sigmaaldrich.com kods: 000000001012521000	196.00 (par 1 kg)	līdz 1 mL	0.01
Destilēts ūdens			
Kopā:	0.95^{*,**,***}		
Kopā + PVN:	1.15		

*Norādītās izmaksas ir orientējošas un var mainīties atkarībā no izvēlēta piegādātāja. Daļu no piedāvājumiem traukiem un piederumiem ir iespējams aizstāt ar citiem ekvivalentiem. Izmaksas neietver izmaksas par darbiniekiem, destilētu ūdeni.

**Izmaksas attiecībā uz traukiem ir iespējams samazināt, daļu no traukiem izmāzģājot un izmantojot atkārtoti, piemēram, mēģeni, kur uzglabāt nātrija tiosulfāta šķīdumu, pudelīti KI uzglabāšanai, šļirci nātrija tiosulfāta šķīduma pievienošanai.

*** Salīdzinot ar Pasūtītājam nodoto etalonu reaģentu un trauku paraugu komplektu, trauku komplekts var tikt variēts pēc nepieciešamības.



1.attēls. Maza tilpuma ependorfi



2.attēls. Ependorfu statīvs

17.tabula

Papildus vienreizējās izmaksas, lai nodrošinātu darba komplektu katram darbiniekam

Piederums	Izmaksas, EUR (bez PVN)
Mēģeņu statīvs – kastīte Reprezentatīvs piemērs: www.carlroth.com kods PC60.1 (skat. 3.attēlu)	65.05
Pudelīte cietes šķīduma uzglabāšanai (125 mL) Piemēram, www.carlroth.com kods PT91.1	13.45 (par 12 gb.)

Alternatīvas Na ₂ S ₂ O ₃ -KI šķīduma pievienošanai (šļirču vietā): Automātiskie pipetori (https://www.carlroth.com/) TA25.1 (tilpums 100-1000 µL) Pipešu uzgaļi: HL70.1, 50-1000 µL, iepakojumā 2×500 gb.	198.90 - vienreizējs ieguldījums; 23.15 - izmaksas vienai analīzei: 0.05 EUR
Aukstā laikā noderīgs būtu termoss ar siltu ūdeni, lai nepieciešamības gadījumā paraugus varētu pasildīt, tad nepieciešamas arī papildu tukšas mēģenes, kur ieliet nelielu parauga daudzumu.	



3.attēls. Mēģeņu statīvi PC60.1

18.tabula

Reaģentu izmaksas veicot analīzi 1 paraugam **1 reizi** pēc ISO standarta metodes

Reaģenti/piederumi	Cena par vienību, EUR	Analīzei nepieciešamais daudzums	Izmaksas 1 analīzei, EUR
Vijsa reaģents CAS Nr. 7790-99-0	61.30 (par 1 L)	25 mL	1.53
Kālija jodīds CAS Nr. 7681-11-0	386.20 (par 2.5 kg)	2 g	0.31
Nātrija tiosulfāta CAS fiksanāls 1 L 0.1 M Na ₂ S ₂ O ₃ šķīduma pagatavošanai	23.30	20-40 mL	0.46-0.93
Šķīstošā ciete	196.00 (par 1 kg)	līdz 1 mL	0.01
Hloroforms	7.40 EUR (par 1 L)	10 mL	0.08
Ledus etiķskābe	5.90 EUR (par 1 L)	10 mL	0.06
Destilēts ūdens			
Kopā:			2.45-2.91*
Kopā + PVN:			2.97-3.53

*Kalkulācija neietver personāla un infrastruktūras uzturēšanas atskaitījumus

7. DARBA KOMPLEKTA PAGATAVOŠANAS TEHNOLOĢISKAIS APRAKSTS (SPECIFIKĀCIJA)

Reaģentu un trauku komplekts (etalons), kā arī šķīdumu pagatavošanas apraksts ir nodots Pasūtītājam, taču atkarībā no vajadzībām un prasībām, kā arī analīzes veicošo darbinieku prasmēm tas var tikt optimizēts (skat. 5. un 6.nodaļu). Analīžu darba komplekta tehnoloģiskais apraksts, lietošanas instrukcija, darba un vides drošības jautājumi atspoguļoti arī *Power Point* prezentācijā, kas nodota Pasūtītāja rīcībā.

SECINĀJUMI

1. Izstrādātā joda skaitļa noteikšanas metode paredzēta lauka apstākļiem un ļauj noteikt, vai konkrētais eļļas paraugs atbilst LR MK Noteikumu Nr. 1117 (14.12.2010.) prasībām, t.i., vai tā joda skaitlis ir vismaz 80 g I₂/100 g. Metode ir vienkārša, viegli izpildāma, ātra un relatīvi lēta (salīdzinot ar standarta metodi), ievērojot darba un vides aizsardzības prasības, tā ir cilvēkiem un videi droša. Šī metode nav paredzēta precīza joda skaitļa noteikšanai – tam jālieto standarta titrēšanas metode.
2. Noteikt vai paraugs tiešām ir kvalitatīva bioeļļa, var tikai nosakot tā biodegradējamību, taču joda skaitļa orientējoša noteikšana lauka apstākļos (konstatējot, vai tas ir vismaz 80 g I₂/100 g) ievērojami samazinās bioeļļu kvalitātes pārbaūžu izmaksas, jo ļaus izslēgt no sertificētās laboratorijās pārbaudāmo eļļu klāsta aptuveni 60% paraugu, par kuru atbilstību bioeļļas kvalitātes prasībām var spriest pēc IV vērtības jau lauka apstākļos.

KOPSAVILKUMS

Balstoties uz dzīvnieku un augu tauku un eļļu joda skaitļa noteikšanas standarta metodi ISO 3961:2013 "*Animal and vegetable fats and oils - Determination of iodine value*" un modificējot to, ir izstrādāta lauka apstākļiem paredzēta joda skaitļa noteikšanas metode, kas ļauj noteikt, vai konkrētais zāģu ķēžu eļļas paraugs atbilst LR MK Noteikumu Nr. 1117 (14.12.2010.) prasībām, t.i., vai tā joda skaitlis ir vismaz 80 g I₂/100 g. Metode izstrādāta sākotnēji veicot eksperimentus ar olīveļļu (kuras joda skaitlis atbilst MK Noteikumos definētajai minimālajai IV vērtībai) un rapšu eļļu (zāģu ķēžu eļļās visbiežāk izmantojamo bāzes eļļu); tālākai metodes aprobācijai izmantotas AS "Latvijas valsts meži" piegādātās zāģu ķēžu eļļas. Pētījumu rezultātā ir minimizēts lietojamo reaģentu, šķīdinātāju un pārbaudāmā parauga daudzums, izslēgta bīstamo halogenēto organisko šķīdinātāju lietošana, minimizēts reakcijas norises ilgums, pārbaudīta temperatūras ietekme uz analīzes rezultātiem. Metode ir vienkārša, viegli izpildāma, ātra un relatīvi lēta (salīdzinot ar standarta metodi), ievērojot darba un vides aizsardzības prasības, tā ir cilvēkiem un videi droša.

SUMMARY

Based on the standard method ISO 3961: 2013 "Animal and vegetable fats and oils - Determination of iodine value" the modified field method has been developed, which allows to detect whether the particular chain saw oil sample meets the requirements of the Regulation of the Cabinet of Ministers of the Republic of Latvia Nr. 1117 (14.12.2010), i.e. whether its iodine number is at least 80 g I₂ / 100 g. The method was

developed by initially conducting experiments with olive oil (the iodine number of which corresponds to the minimum value of IV as defined in Cabinet Regulation) and rapeseed oil (the most commonly used base oil in chain saw oils); further approbation of the method was carried out using chain saw oils supplied by JSC "Latvijas valsts meži". The research minimizes the amounts of reagents, solvents and test sample, eliminates the use of hazardous halogenated organic solvents, minimizes the duration of the reaction, and verifies the effect of temperature on the results of the analysis. The method is simple, easy to execute, fast and relatively inexpensive (compared to the standard method); while respecting safety and environmental protection requirements, it is safe for people and the environment.

LITERATŪRA

1. *European Union Ecolabel application pack for lubricants. Version 1.1. - September, 2014;*
http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/User_Manual_Lubricants.pdf
2. *Revision of European Ecolabel Criteria for Lubricants. Preliminary report. December, 2016;*
<http://susproc.jrc.ec.europa.eu/Lubricants/docs/Preliminary%20report%20EU%20Ecolabel%20Lubricants.pdf>
3. *Revision of EU Ecolabel Criteria for Lubricants. EUEB March 2017;*
<https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/eueb/Library/EUEB%20-%20March%202017/Lubricants.pdf>
4. LVS EN ISO 14111:2005 "Tauku un eļļu atvasinājumi – Taukskābju metilesteri (FAME) – Joda skaitļa noteikšana".
5. J.A.Aricetti, A.J.S. Maciel, O.C. Lopes, M. Tubino. A simple green method for biodiesel iodine number determination. *J. ASTM Int.*, **2010**, 7, 1–8.
6. M.Tubino, J.A.Aricetti. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. *Fuel*, **2013**, 103, 1158–1163.
7. F.Mozayeni, G.Szajer, M.Walters. Determination of iodine value without chlorinated solvents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, 73, 519–522.
8. M.Hilp. Determination of iodine values using 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (DBH) without the employment of chlorinated hydrocarbons: analytical methods of pharmacopoeias with DBH in respect to environmental and economical concern. Part 17. *Pharmazie*, **2002**, 57(8), 538-542.
9. M.Simurdiak, O.Olukoga, K.Hedberg. Obtaining the iodine value of various oils via bromination with pyridinium tribromide. *J. Chem. Ed.*, **2016**, 93(2), 322-325.
10. P.Bondioli, L.D.Bella, A.Gallonzelli. The evaluation of iodine value in biodiesel samples. A comparison between volumetric and gas chromatographic techniques. *Riv. Ital. Sostanze Gr.*, **2011**, 88, 77–81.
11. R.M.Balabin, R.Z.Safieva. Near-infrared (NIR) spectroscopy for biodiesel analysis: fractional composition, iodine value, and cold filter plugging point from one vibrational spectrum. *Energy Fuel*, **2011**, 25, 2373–2382.
12. A.S.Sarpal, S.R.Silva, P.R.M.Silva, T.V.Monteiro, J.Itacolomy, V.S.Cunha, R.J.Daroda. Direct method for the determination of the iodine value of biodiesel by quantitative nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy. *Energy Fuel*, **2015**, 29, 7956–7968.

13. A.E.Burgess, J.C.Davidson. Kinetics of the rapid reaction between iodine and ascorbic acid in aqueous solution using UV-visible absorbance and titration by an iodine clock. *J. Chem. Ed.*, **2014**, *91*(2), 300-304.
14. Dong, Hai-sheng; Zang, Peng; Li, Yun-peng; Chen, Bin. Fast quantitative determination of iodine value in vegetable oil by using laser Raman spectroscopy and PLS. *Guangdianzi, Jiguang*, **2013**, *24*(7), 1370-1374.
15. O.Samek, P.Zemanek, S.Bernatova, Z.Pilat, H.H.Telle. Following lipids in the food chain: determination of the iodine value using Raman micro-spectroscopy. *Spectroscopy Europe*, **2012**, *24*(3), 22-25.
16. A.Gopinath, S.Puhan, G.Nagarajan. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. *Renew. Energy*, **2009**, *34*, 1806–1811.
17. A.C.Pereira, F.R.P.Rocha. Liquid-liquid microextraction in a multicommuted flow system for direct spectrophotometric determination of iodine value in biodiesel. *Anal. Chim. Acta*, **2014**, *829*, 28–32.
18. Chen, Li; Gong, Qin; Wang, Fangbin; Sun, Guifang; Zhang, Jihong; Liao, Yanzhi; Zhang, Jianhui; Xiao, Min; Chen, Xiong; Dai, Xuan; *et al.* A kind of edible oil and fat in rapid detection method of iodine value. CN 106442508 A 20170222. *Faming Zhuanli. Shenqing*, **2017**.
19. S.Soaes, M.J.A.Lima, F.R.P.Rocha. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone. *Microchem. J.*, **2017**, *133*, 195–199.
20. G.A.Helfer, V.S.Magnus, F.C.Böck, A.Teichmann, M.F.Ferrão, A.B.da Costa. PhotoMetrix: an application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2017**, *28*, 328–335.
21. <http://thesoapdish.com/oil-properties-chart.htm>
22. S.J.Randles, J.Eastwood. An overview of high performance biodegradable ester lubricants from sustainable and non-sustainable feedstock's (Croda, 2007); https://www.google.lv/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwix97uP0ZfTAhXICpoKHeeJC_IQFgguMAM&url=http%3A%2F%2Fwww.crodalubricants.com%2Fdownload.aspx%3Fs%3D133%26m%3Ddoc%26id%3D261&usg=AFQjCNFKTuFjZIfsQ-jvt4vBQR2WvZRMBA&sig2=L1uXMwzdSIUCP6kOwxuV7w&cad=rja
23. <http://24oils.lv/>
24. http://24oils.lv/media/DDL_BIO.pdf
25. <http://www.vidzemesoils.lv/lv/produkti/nvs-ellas/motorzagu-kezu-ella/biologiska-kezu-ella-bio>
26. <http://www.ginalas.lv/stihl/lv/tehnologija/iepazistieties-ar-musu-produktiem/ella-smervielas-un-piederumi/ellas-un-tirisanas-lidzekli/stihl-bioplus-kezu-8wuf/stihl-bioplus-kezu-9vbx.html>
27. <http://www.addinol.lv/20534/>
28. <http://www.los.lv/lv/motorzagu-kezu-ellas>
29. http://shop.autoduals.lv/index.php?route=product/product&path=101_106&product_id=1266
30. <http://www.biona-oils.com/products/bar-and-chain-oil-j>
31. <https://simatec.com/assets/Documents/SL19736-01en.pdf>
32. <http://www.gulfoil.ie/lubricants/Product%20Data%20Sheets/Gulf-Chain-Saw-Bio.pdf>

33. <https://www.stihlusa.com/products/oils--lubricants-and-fuels/oils-and-lubricants/biooil/>
34. http://www.lubrita.com/uploads/Products/product_490/TDS_Lubrita_Chain_Saw_Bio_Oil_68_En.pdf
35. <https://www.lvs.lv/lv/products/48884>