

# Neulasten rikkianalyysivertailu

Maija Jarva & Arja Tervahauta

*SUMMARY: A COMPARISON OF SULPHUR ANALYSES OF CONIFER NEEDLE SAMPLES*

Jarva, M. & Tervahauta, A. 1989. Neulasten rikkianalyysivertailu. Summary: A comparison of sulphur analyses of conifer needle samples. *Silva Fennica* 23(2): 117-124.

Tutkimuksessa selvitetiin eri menetelmillä suoritettavien neulasten rikkianalyysien luotettavuutta 24 laboratoriossa. Analyysijä oli tehty kuudella eri menetelmällä. Neulasten rikkipitoisuus voidaan suhteellisen nopeasti ja luotettavasti mitata kolmella menetelmällä: Leco-rikkianalyysaattorilla, röntgenfluoresenssilla ja vakuumi-ICP-emissiospektrometrillä.

---

The results of an intercalibration of sulphur analysis by 24 laboratories are evaluated. The analysis was made by one or more of six methods. The following three methods were found to be satisfactory as regards relative speed and reliability: Leco S analysis, X-ray fluorescence, and vacuum ICP emission spectroscopy.

Keywords: sulphur, needles, methods, method comparison.  
ODC 164.5 + 160.2 + 174.7

Authors' address: The Finnish Forest Research Institute, Central Laboratory, P.O. Box 18, SF-01301 Vantaa, Finland.

Accepted March 21, 1989

## 1. Johdanto

Suomen standardisoimisliiton Ilmakomitean alaisuuteen perustettiin keväällä 1987 bioindikaattoriryhmä laatimaan standardeja biologisen materiaalin hyväksikäytöstä ilman epäpuhtauksien vaikutusten seurannassa.

Työryhmän ensimmäisiä standardiehtouksia oli neulasten rikkianalyysi, näytteenotto ja näytteiden esikäsittely. Standardien tavoitteena on, että näytteiden keruusa ja käsittelyssä esiintyvää vaihtelua voitaisiin vähentää, jotta saataisiin vertailukelpoisia tuloksia. Työryhmä totesi standardia suunniteltaessa, etteivät tulokset ole

vertailukelpoisia, koska rikkianalyysimenetelmät olivat toisistaan poikkeavia ja tulokset vaihtelivat laajasti. Tässä vaiheessa Metsäntutkimuslaitoksessa alettiin valmistella Suomessa neulasten rikkianalyysijä suorittavien laboratorioden interkalibrointia. Tutkimus koettiin tärkeäksi Metsäntutkimuslaitoksen kannalta, koska vuonna 1987 aloitettiin kolme vuotta kestävä valtakunnallinen havupuiden rikki- ja ravinnetutkimus, jossa kolmena perättäisenä vuonna kerätään koko maasta 150 koealalta neulasnäytteitä rikkilaskeuman ja havupuiden ravinnetilan selvittämiseksi.

Tulosten vertailukelpoisuuden selvittäminen aikaisempiin Suomessa tehtyihin rikkianalyyseihin on Metsäntutkimuslaitoksen kannalta myös tärkeä asia.

## 2. Näytteet ja menetelmät

Näytteitä lähetettiin 30 laboratorioon, joista 24 laboratoriota suoritti analyysit. Vertailuun osallistuneet laboratoriot on lueteltu taulukossa 1.

Neulasnäytteistä kuusen neulas olivat Tuusulan Ruotsinkylän tutkimusalueelta noin 90-vuotiaasta kuusikosta (koeala 29). Näyttemateriaali oli kolmesta puusta koko latvuksesta kaikenikäisiä neulasia. Mänty-näyte oli taas ravinnemäärityksistä jäljelle jäänyttä tutkimusmateriaalia, joka oli kerätty Ilomantsin Ahvensalolta (koe 730).

Kuusi- ja mäntyneulasnäytteet kuivattiin 40–60 °C:ssa, jauhettiin myllyssä ja säilöttiin ilmatiiviisiin muovirasioihin. Kuivapaino määritettiin kuivaamalla ilmakehiä näytteitä 105 °C:ssa lämpökaapissa 4 tuntia. Ilmakehiä näytteet lähetettiin 30:een laboratorioon tiiveissä muovirasioissa.

Kukin laboratorio valitsi oman käytössä olevan rikin määrittämismenetelmän. Rikkiä määritettiin kuudella eri tavalla.

### 1. Märkäpoltto ja turbidimetrinen menetelmä (1 kpl)

Turbidimetrisessä menetelmässä sulfaatti-ioni saostetaan happamasta liuoksesta bariumkloridilla, jolloin muodostuu bariumsulfaattikiteitä. BaSO<sub>4</sub>-suspensio-liuoksen absorbanssi mitataan fotometrillä aallonpituudella 420 nm ja sulfaattikon-sentraatio määritetään tunnettujen standardiliuoksien avulla (Standard... 1985).

### 2. Märkäpoltto ja ICP-emissiospektrometrimittaus (3 kpl)

Jauhettu näyte voidaan märkäpolttaa kolmella eri happoseoksella HNO<sub>3</sub>-

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää eri menetelmillä suoritettavien neulasten rikkianalyyseiden luotettavuutta eri laboratorioissa.

Taulukko 1. Neulasten rikkianalyyseiden interkalibrointiin osallistuneet laboratoriot

Table 1. Laboratories that participated in the intercalibration.

ACA Systems Oy
A. Ahlström Oy, HA-laboratorio
Geologian tutkimuskeskus, Espoon keskuslaboratorio
Helsingin kaupungin energialaitos, Kemian laboratorio
Imatran Voima Oy, Keskuslaboratorio
Kemira Oy, Oulun tutkimuslaitos
Kemira Oy, Siilinjärven tehtaat ja kaivos
Kuopion yliopisto, Ekologisen ympäristöhygienian laitos
Maatalouden tutkimuskeskus, Maantutkimusosasto
Metsäntutkimuslaitos, Keskuslaboratorio
Neste Oy, Tutkimuskeskus
Oulun yliopisto, Kasvitieteen laitos
Outokumpu Oy, Geoanalyttinen laboratorio
Outokumpu Oy, Kokkolan tehtaat
Outokumpu Oy, Metallurginen tutkimuslaitos
Oy Partek Ab
Rautaruukki Oy
Oy Teboil Ab
Vapo Oy, Tutkimusosasto
Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Kemian laboratorio
Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Kotimaisten polttoaineiden laboratorio
Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Poltto- ja voiteluainelaboratorio
Viljavuuspalvelu Oy

HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Huang ja Schulte 1985) ja HNO<sub>3</sub> (Bolton ym. 1973). Saadusta liuoksista rikki mitataan vakuumi-ICP-emissiospektrometrillä aallonpituudella 180,73 nm tunnettuja standardiliuoksia

apuna käyttäen (Thompson ja Walsh 1983).

### 3. Määrittäminen Leco-laitteella (14 kpl)

Jauhettu näyte poltetaan happivirrassa rikkidioksidiksi, jonka määrä mitataan infrapunadetektorilla. Laitteelle tarvitaan neulasnäytteille sopiva standardi (ASTM D4239 standardi 1985).

### 4. Röntgenfluoresenssimenetelmä (4 kpl)

Röntgenfluoresenssimenetelmässä jauhusta näytteestä valmistetaan puriste, jonka SK<sub>a</sub>I-emissioviivan nettointensiteetti mitataan käyttäen suhdemenetelmää ja luokoista standardia (Turunen ja Visapää 1972).

### 5. Ionikromatografinen menetelmä (1 kpl)

Jauhetut näytteet liuotetaan pommikalorimetrissä. Saaduista liuoksista sulfaatti määritetään anioninvaihtokolonnin avulla, jossa ionit erottuvat toisistaan ja niiden aiheuttamat johtokyvyn muutokset mitataan johtokykydetektorilla. Rikki lasketaan saadusta sulfaattipitoisuudesta (Saastamoinen ja Silvennoinen 1986).

### 6. Gravimetrinen määrittäminen (1 kpl)

Happamassa liuoksessa oleva sulfaatti saostetaan bariumkloridilla. Saatu bariumsulfaattisakka suodatetaan ja määritetään kvantitatiivisesti (Vogel 1961).

## 3. Tulokset

Osa rikkimäärityksistä oli tehty suoraan ilmakuivasta näytteestä ja niille tulokset on laskettu kuiva-ainetta kohti (taulukko 2). Osa laboratorioista määrittä itse kuiva-aineen ja huomioi sen tuloksissa. Rikille saadut keskiarvot ja niiden 95 %:n luotettavuusrajat ovat männylle 0,115±0,011 % ja kuuselle 0,151±0,014 % (kuva 1). Kummankin näytteen kolme tulosta hylättiin harhajohtona. Menetelmittain saadut keskiarvot, hajonnat ja suhteelliset standardipoikkeamat on annettu taulukossa 3 niille menetel-

mille, joissa on useampia määrittäyksiä. Näiden tulosten perusteella kaikkien keskiarvoa lähinnä oleva ja luotettavin neulasten rikkipitoisuus saatiin märkäpoltetusta näytteestä ICP-emissiospektrometrillä. Röntgenfluoresenssimenetelmä antoi hiukan suuremmat tulokset. Leco-rikkianalysaattorilla saadut tulokset hajosivat eniten ja aiheuttivat koko aineistolle suhteellisesti standardipoikkeamaksi männylle 21 % ja kuuselle 20 %.

## 4. Tulosten ja menetelmien tarkastelu

Tutkimus osoitti, että analyysitulokset riippu hyvin paljon laitteen käyttäjästä ja hänen valitsemastaan laitteen kalibrointimenetelmästä. Tulokset osoittivat myös sen, ettei kaikilla ollut oikeaa laitteen kalibrointimenetelmää käytettävissään kasvinäytteiden rikin määrittämiselle, minkä

myös vastaajat yleensä ilmoittivat tulosten yhteydessä.

Leco- ja röntgenfluoresenssimääritykset ovat nopeimmat menetelmät. Ilmakuivattu neulasnäyte tarvitsee vain jauhaa, jolloin se on valmis analyysiä varten. Röntgenfluoresenssia varten näytejauheesta valmistetaan

Taulukko 2. Neulasten rikkipitoisuus prosentteina kuiva-aineesta (S% ka) ja prosentteina ilmakeivästä (S%).  
Table 2. The sulphur concentration of needles as percentage of dry matter (S% ka) and percentage of air dry matter (S%).

Lab	Mänty Pine S(%ka)	S(%)	Kuusi Spruce S(%ka)	S(%)	Menetelmä Method
1	0,09		0,14		1. Turbidimetrinen—Turbidimetry
2	0,110		0,154		2. ICP
3	0,110	0,104	0,154	0,146	"
4	0,104		0,147		"
5	0,127	0,12	0,179	0,17	3. Leco-IR
6	0,117	0,11	0,158	0,15	"
7	0,147	0,133	0,179	0,17	"
8	0,143		0,185		"
9	0,077		0,110		"
10	0,117	0,11	0,158	0,15	"
11	0,117	0,11	0,158	0,15	"
12	0,161	0,152	0,185	0,176	"
13	0,3*		0,3*		"
14	0,093	0,088	0,118	0,112	"
15	0,023*	0,022*	0,017*	0,016*	"
16	0,084	0,079	0,116	0,11	"
17	0,074	0,07	0,111	0,105	"
18	0,091	0,086	0,132	0,125	"
19	0,051*	0,048*	0,093	0,088	4. Röntgenfluoresenssi - X-ray Fluorescence
20	0,130	0,122	0,182	0,173	"
21	0,127	0,12	0,190	0,18	"
22	0,125	0,118	0,270*	0,256*	"
23	0,116		0,134		5. Ionikromatografia - Ion Chromatography
24	0,15		0,19		6. Gravimetrinen - Gravimetry
$\bar{x}$	0,115 (21 kpl)		0,151 (21 kpl)		
s	$\pm 0,024$		$\pm 0,030$		
CV	21,1 %		19,8 %		

\* hylätyt arvot/rejected values

puriste, jota käytetään mittaauksessa. Yksi määrittäminen vie aikaa noin 3 minuuttia puristeen valmistus mukaan luettuna. Kummassakin menetelmässä laite kalibroidaan ulkoisen standardin avulla. Molemmat laitteet vaativat erittäin huolellisesti tehdyn kalibroinnin. Röntgenfluoresenssissa täytyy tehdä uusi kalibrointi, jos näytteiden absorboivien elementtien konsentraatiot muuttuvat huomattavasti (Turunen ja Visapää 1972, Bolton ym. 1973). Sekä kuusen neulasnäyte on ollut meillä sarjakontrollinäytteenä HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-merkkipoltossa ja sille on saatu keskiarvotulos 0,150±0,0036 % (n=15) ja vaihtelukertoimeksi 2,37 %. Tämän perusteella on todennäköistä, että kuusen neulasstandardointia ovat häirinneet muut elementit (Bolton

Röntgenfluoresenssituloksista hylättiin yksi tulos kummastakin näytteestä harhaarvona, joten loppuverailuun jäi vain kolme tulosta. Röntgenfluoresenssituloksissa kuusinäytteiden tulokset poikkeavat enemmän keskiarvotuloksista kuin männyn. Sama kuusen neulasnäyte on ollut meillä sarjakontrollinäytteenä HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-merkkipoltossa ja sille on saatu keskiarvotulos 0,150±0,0036 % (n=15) ja vaihtelukertoimeksi 2,37 %. Tämän perusteella on todennäköistä, että kuusen neulasstandardointia ovat häirinneet muut elementit (Bolton

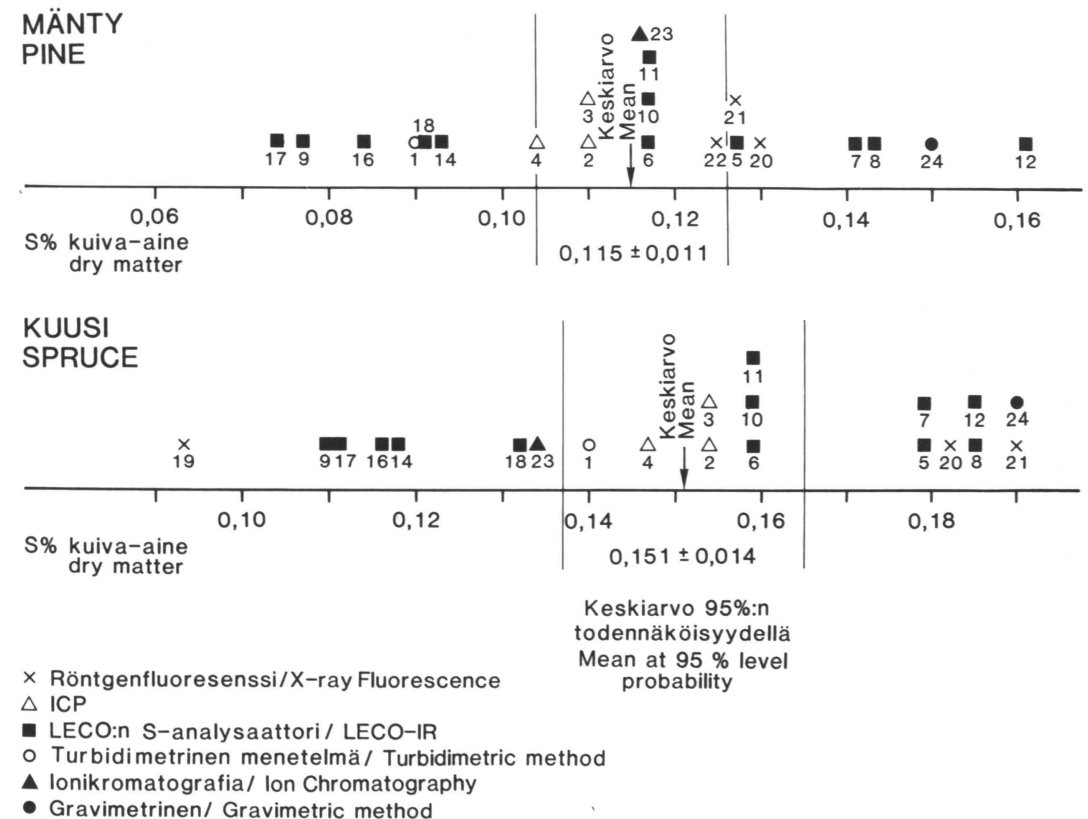
ym. 1973), jotka ovat kahdessa tapauksessa aiheuttaneet liian suuren tuloksen. Kun röntgenfluoresenssimenetelmää on verrattu kemiallisiin menetelmiin, niin sillä on saatu yleensä suurimmat rikki-pitoisuudet (Bartels ja Pham 1982, Bolton ym. 1973).

Guthrie ja Lowe (1984) ovat määrittäneet lehdistä rikkiä Fisher S -analysaattorilla (malli 475) ja kemiallisilla menetelmillä. Fisher-laitteella näyte poltetaan happivirrassa kuten Leco-laitteellakin vanadiini-pentoksidiä peitettyä 1350 °C:ssa rikkidioksidiksi, joka absorboidaan liukseen ja titrataan automaattisesti. Leco-laitteessa syntyvä rikkidioksidi analysoidaan infra-punakennon avulla suoraan palamiskausuista. Fisher-laite antoi suurimmat rikki-pitoisuudet. Gladney ym. (1985) ovat to-

Taulukko 3. Eri menetelmillä saadut neulasten rikki-pitoisuuksien keskiarvot (% ka), hajonnat ja suhteelliset standardipoikkeamat.

Table 3. Mean ( $\pm s$ ) sulphur concentrations in needles (% ka) and their coefficients of variation (CV%) for different methods.

Menetelmä Method	Mänty Pine	Kuusi Spruce
ICP	$\bar{x}=0,108\pm 0,0035$ CV=3,21%, n=3	$\bar{x}=0,152\pm 0,0040$ CV=2,66%, n=3
Leco	$\bar{x}=0,122\pm 0,0288$ CV=25,7%, n=12	$\bar{x}=0,149\pm 0,0301$ CV=20,2%, n=12
XRF	$\bar{x}=0,127\pm 0,0025$ CV=1,98%, n=3	$\bar{x}=0,155\pm 0,0531$ CV=34,7%, n=3



Kuva 1. Testinäytteestä määritetyt rikki-pitoisuudet prosentteina kuiva-aineesta (S% ka). Kuvaan on merkitty laboratorion numero ko. pisteen viereen ja eri menetelmillä on omat merkkinsä.

Fig. 1. The concentration of sulphur as percentage of dry matter (S% ka). The laboratory numbers are given for the benefit of the participating laboratories.

denneet Leco-laitteella hyvät rikkidioksidi-vasteet rikin eri yhdisteille, kuten sulfaateille, sulfiiteille, tiosulfaateille, peroksidisulfaateille, epäorgaanisille anioneille ja orgaanisille rikkiyhdisteille. Joten rikkiyhdisteiden hapetus korkeassa lämpötilassa muuttaa rikin eri muodot rikkidioksidiksi, joka voidaan mitata infrapunakennolla.

Leco SC-132 tai SC-32 laitteita käytetään paljon teollisuudessa ja voimaloissa rikin määrittämiseen. Valmistajan ilmoittama mittaosalue on 0,001-5,0 % rikkiä. Tässä tutkimuksessa 14 laboratoriota suoritti analyysit näillä laitteilla ja kahden laboratorion tulokset hylättiin harha-arvoina. Leco-analysaattoreilla saadut tulokset hajoavat eniten ja osoittavat, että menetelmän tarkka standardisointi on tarpeen ja palamistapahtuman hallitseminen on tärkeää. Laitteella ei ole helppo mitata outoa tutkimusmateriaalia. Määritysolosuhteet pitäisi sopia yksityiskohtaisesti, jotta tulosten hajonta olisi pieni.

Muissa menetelmissä neulasnäytteet on saatettava liuosmuotoon, joka sinänsä on työläs toimenpide ja voi kestää 1-2 päivää. Märkä- tai kuivapoltolla (Guthrie ja Lowe 1984, Bolton ym. 1973) halutaan yleensä muuttaa kasvimateriaalin kaikki rikin orgaaniset yhdisteet yksinkertaiseen epäorgaaniseen muotoon tavallisesti sulfaatiksi. Poltto on vaikea suorittaa niin, että kaikki rikki saadaan sulfaattina. Ongelman muodostavat haihtuvat rikkiyhdisteet, jotka häviävät poltossa voimakkaiden hapettimien läsnäollessa tai kuumuuden vaikutuksesta. Märkäpoltoissa käytettiin kolmea eri happoseosta HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (lab. 4), HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (lab. 3) ja HNO<sub>3</sub> (lab. 2). Typpihappo-perkloorihappomärkäpoltto antaa toistettavia tuloksia, mutta ne ovat pienempiä kuin typpihappo-vetyperoksidi-poltolla saatavat ilmeisesti kaasumaisten rikkiyhdisteiden häviöstä johtuen (Guthrie ym. 1984, Huang ja Schulte 1985, Randall ja Spencer 1980). Saman olemme todenneet sitruunapuun lehtistandardilla NBS 1572, jolle saatiin seuraavat tulokset:

HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> - poltto	$\bar{x}=0,406\pm 0,011\%$ (n=6) CV=2,71%
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - poltto	$\bar{x}=0,461\pm 0,009\%$ (n=7) CV=1,95%
NBS - varmistettu pitoisuus	0,407±0,009%

Laboratorio 4 teki HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-poltot ja sai hiukan pienemmät tulokset kuin laboratorio 2 HNO<sub>3</sub>-poltoilla ja laboratorio 3 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-poltoilla. Toisaalta pelkkä typpihappo kasvimateriaalin märkäpoltossa saattaa olla liian heikko hapettamaan kaikki rikin orgaaniset yhdisteet sulfaateiksi (Bolton ym. 1973). Tätä ei ollut havaittavissa tässä tutkimuksessa. Tabatabai ja Chae (1982) ovat todenneet alkaalisen hapetusmenetelmän NaOBr:llä typpihappo-perkloorihappo-märkäpolttoa paremmaksi kasvimateriaalien kokonaisrikin määrittämisessä.

Tässä tutkimuksessa yksi laboratorio sai turbidimetrisellä menetelmällä tulokset, jotka olivat hieman keskiarvoja pienempiä. Rikin mittausta turbidimetrisesti spektrometrillä vaatii myös kokemusta ja on mahdollista lähes kaikissa laboratorioissa. Kolmen laboratorion plasmaemissiospektrometrillä saamat tulokset sisältyivät kaikki 95 %:n luotettavuusrajan sisäpuolelle. ICP-mittaus on helppo ja nopea sekä hyvin toistettavissa.

Ionikromatografisella menetelmällä saadut tulokset olivat myös lähellä keskiarvoa, tosin toinen hiukan alle 95 %:n luotettavuusrajan. Menetelmä on hidas ja työläs, koska näyte on hajoitettava pommikalorimetrissä. Tavallinen märkäpoltto ei sovellu.

Gravimetrinen menetelmä on myös työläs ja aikaavievä. Menetelmä vaatii vaa'an, jonka lukematarkkuus on 0,1 mg. Menetelmällä saadaan 15-20 % suurempia tuloksia kuin röntgenfluoresenssilla (Huttunen 1982). Menetelmää ei voi suositella standardimenetelmäksi neulasten pienten rikkipitoisuuksien takia.

## 5. Loppupäätelmä

Suurien näytemäärien rutiinianalytiikassa on pantava painoa myös määritysten nopeudelle ja hinnalle tarkkuuden ja toistettavuuden lisäksi. Neulasten rikkipitoisuus voidaan suhteellisen nopeasti ja luotettavasti mitata kolmella menetelmällä: Leco-analysaattorilla, röntgenfluoresenssilla ja vakuumi-ICP-emissiospektrometrillä. Leco ja röntgenfluoresenssimenetelmät vaativat standardoidut näytteet ja mittaolosuhteet. Määritys on nopea ja ilma-kuivattu näyte tarvitsee vain jauhaa. Plas-

maemissiomittausta varten riittää neulasille typpihappo tai typpihappo-vetyperoksidi-märkäpoltto, jotka ovat helpompia suorittaa kuin typpihappo-perkloorihappo-poltto. Rikin mittausta liuksesta itse laitteella vie aikaa vain pari minuuttia.

Jatkossa tarvittaisiin kotimaiset neulasstandardit, jotka Metsäntutkimuslaitos voisi kerätä ja niillä voitaisiin tehdä eri laboratorioden väliset toistuvat vertailut samantasoisien tulosten ylläpitämiseksi.

## Kirjallisuus

- ASTM Standard D4239-85. 1985. Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion methods.
- Bolton, J., Brown, G., Pruden, G. & Williams, C. 1973. A comparison of X-ray fluorescence spectrometry and chemical methods for determining sulphur in plant material. *J. Sci. Fd Agric.* 24:557-563.
- Bartels, U. & Pham, T. 1982. Spectrophotometric determination of sulphur in plants using Schöniger combustion and dimethylsulphonazo-III. *Fresenius Z Anal. Chem.* 310: 13-15.
- Huttunen, S., Laine, K. & Torvela, H. 1985. Seasonal sulphur contents of pine needles as indices of air pollution. *Ann. Bot. Fennici* 22:343-359.
- Huang, C-Y. L. & Schulte, E. E. 1985. Digestion of plant tissue for analysis by ICP emission spectroscopy. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16(9):943-958.
- Gladney, E. S., Raymond, R. & Bower, N. W. 1985. An analyser for the determination of sulphur in coals and peats. *International Laboratory* 10:86-90.
- Guthrie, T. F. & Lowe, L. E. 1984. A comparison of methods for total sulphur analysis of tree foliage. *Can. J. For. Res.* 14:470-473.
- Saastamoinen, T. & Silvennoinen, S. 1986. Kasvimateriaalin kokonaisrikkipitoisuuden määrittämenetelmien vertailua. *Aquilo Ser. Botanica* Tom. 25 Vol. II:156-160.
- Standard methods for the examination of water and wastewater. Sixteenth edition. 1985. American Public Health Association. Washington. 467 s.
- Tabatabai, M. A. & Chae, Y. M. 1982. Alkaline oxidation method for determination of total sulfur in plant materials. *Agronomy Journal* 74(2):404-406.
- Thompson, M. & Walsh, J. N. 1983. A handbook of inductively coupled plasma spectrometry. Blackie & Son Ltd. London. 227 s.
- Turunen, J. & Visapä, A. 1972. Sulphur in pine needles and birch leaves. Part I. Determination of the sulphur content by X-ray fluorescence. *Paperi ja Puu* 54(2):59-67.
- Vogel, A. I. 1961. A text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis. Third edition. Lowe and Brydone Ltd., London. 1216 s.

Total of 13 references

## Summary

### *A comparison of sulphur analyses of conifer needle samples*

The performance of several methods for determining the sulphur content of Scots pine and Norway spruce tree needles carried out by 24 reliable laboratories is presented.

One or more of the following methods were used by each of the participating laboratories: turbidimetry, ion chromatography, gravimetry, and ICP atomic emission spectroscopy — all from a wet digestion of the sample material, and by a Leco-S analyzer and X-ray fluorescence directly from the dry milled sample.

The results by ICP-AES were the most reliable and

closest to the mean concentration calculated from the results from all laboratories. X-ray fluorescence gave slightly higher values. The method at most variance was the Leco-S analysis, which gave a relative standard deviation of 21 % and 20 % for pine and spruce respectively.

Where large numbers of sample are to be routinely analysed and, when the speed, cost and repeatability of analysis are all considered, then needle S contents can be relatively quickly and reliably determined by any one of three methods: vacuum ICP-AES, X-ray fluorescence and Leco-S analysis.