

Prispelo/Received: 1990, maj

GDK 160.26:425.1:164.5 - - 013

## KORELACIJA ANALIZNIH IZIDOV VSEBNOSTI ŽVEPLA, DOLOČENIH Z NAPRAVAMA SULMHOMAT 12-ADG IN LECO SC-132

Janko KALAN\*, A.FÜRST\*\*, Nada PEZDIRC\*\*\*

### *Izvleček*

Analizni postopek določanja žvepla v organskih snoveh z napravo SULMHOMAT 12-ADG je bil ustaljen s pripravo standardnega vzorca za umerjanje naprave, z določitvijo časa trajanja analiznega postopka in z izenačevanjem slepe vrednosti aparature v analiznem izidu preiskanega vzorca. Narejen je preskus natančnosti analiznih izidov, ki jih daje naprava SULMHOMAT 12-ADG, ugotovljena pa je tudi korelacija med analiznimi izidi vsebnosti žvepla, dobljenimi z napravama LECO SC-132 in SULMHOMAT 12-ADG.

*Ključne besede: kemične analiza, natančnost izidov, primerljivost izidov, vsebnost žvepla, organska snov.*

## CORRELATION OF THE ANALYSIS RESULTS AS TO THE CONTENT OF SULPHUR ESTABLISHED BY MEANS OF THE SULMHOMAT 12-ADG AND THE LECO SC-132 INSTRUMENTS

Janko KALAN\*, A.FÜRST\*\*, Nada PEZDIRC\*\*\*

### *Abstract*

The analysis process of the establishing of sulphur on organic matter by means of the SULMHOMAT 12-ADG was performed by the preparation of a standard sample for calibration, by the defining of the duration of the analysis process and by the approximating of the instrument's random value in the analysis result of the sample researched. The accuracy test of analysis results achieved by the SULMHOMAT 12-ADG instrument was carried out and the correlation between the analysis results as to the content of sulphur, achieved in the LECO SC-132 and the SULMHOMAT 12-ADG was established.

*Key words: chemical analysis, data accuracy, comparability of results, sulphur content, organic matter.*

---

\* dipl.inž.gozd., Inštitut za gozdno in lesno gospodarstvo, 61000 Ljubljana, Večna pot 2, YU

\*\* inž., Forstliche Bundesversuchsanstalt, 1131 Wien, Schönbrunn, Tirolergarten, A

\*\*\* mag., prof.kem., Šumarski inštitut, 41420 Jastrebarsko, Cvjetino naselje 41, YU

## 1 UVOD

Raziskovalci povezujejo veliko količino poškodovanega drevja tudi z onesnaženostjo zraka. Pri tem ima veliko vlogo žveplov dioksid. Zato je bioindikacija žvepla med stalnimi raziskovalnimi postopki, ki jih opravljamo, ko preučujemo propadanje gozdnega drevja. Ker je propadanje gozdov mednarodni problem, je pomembno, da so raziskave teh pojavov usklajene, izidi pa mednarodno primerljivi.

Vsebnost žvepla v rastlinskih tkivih lahko določamo z različnimi analiznimi postopki. Pri tem opažamo, da analizni izidi, dobljeni z različnimi postopki, niso zmeraj enaki, ampak se velikokrat bolj ali manj razlikujejo. Tako je ŠOLAR razmeroma kmalu opozoril, da se naši izidi bioindikacije žvepla razlikujejo od tistih, ki jih prikazujejo v sosednji Avstriji. Prikrojil je mejne vrednosti za razvrstitev vsebnosti žvepla v razrede (Šolar 1986). Da bi te mejne vrednosti čim bolj objektivno preoblikovali, smo naredili posebno raziskavo, s katero naj bi ugotovili korelacijo analiznih izidov vsebnosti žvepla v smrekovih iglicah, ki jih ugotavljamo na Inštitutu za gozdno in lesno gospodarstvo v Ljubljani z napravo SULMHOMAT 12-ADG, z enakimi izidi, določenimi z napravo LECO SC-132 na Forstliche Bundesversuchsanstalt na Dunaju. Pri raziskavi so sodelovali še sodelavci hrvaškega gozdarskega inštituta v Jastrebarskem, kjer določajo žveplo z napravo LECO SC-132, enako kot na Dunaju. Vsem, ki so sodelovali v raziskavi, prav lepa hvala.

## 2 METODE PREUČEVANJA IN IZIDI

### 2.1 Priprava vzorcev za analizo

Suhe vzorce rastlinskih tkiv zmeljemo v prah, da bi tako dobili čim bolj homogen vzorec za kemično analizo. Čim bolj je vzorec zdrobljen, tem bolj homogen in natančnejši je izid analize. Tako pripravljen vzorec zatehtamo v žarilno ladjico in ga po njej čim bolj enakomerno porazdelimo. Če je potrebno, ga prekrijemo še s kremenčevim peskom, da bi vzorec v napravi izgoreval čim bolj enakomerno in brez buhanja.

### 2.2 Določanje vsebnosti žvepla z napravo SULMHOMAT 12-ADG

Naprava SULMHOMAT deluje po konduktometrijski metodi. Sestavljajo jo trije deli: naprava za podajanje vzorca, peč za zgorevanje, merilna naprava.

Naprava za avtomatično podajanje vzorcev zmeraj z enako hitrostjo pomika žarilno ladjico z vzorcem v razžarjeni del peči. Hitrost pomika se lahko spreminja v okviru desetih stopenj od 0,1 do 100 mm.s<sup>-1</sup>.

Drugi del aparature je zgorevalna peč. Vzorec v njej zgori pri temperaturi 1350°C. Ob dovajanju kisika žveplo zgori do žveplovega dioksida (SO<sub>2</sub>).

Plini iz peči prehajajo neprenehoma v merilni del aparature. Žveplov dioksid (SO<sub>2</sub>) v posodi z reakcijsko raztopino (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> razredčena v destilirani vodi) reagira z vodikovim peroksidom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in prehaja v žveplovo kislino (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). S tem se spreminja elektroprevodnost reakcijske raztopine. Elektrode zaznavajo spremenjeno elektroprevodnost raztopine v primerjavi s prevodnostjo čiste raztopine. Razlika napetosti se v napravi ojača in prenese na števec, tam lahko razberemo rezultat v odstotkih glede na zatehto 100 mg vzorca.

Aparaturo umerjamo s sulfanilno kislino.

### 2.3 Določanje vsebnosti žvepla z napravo LECO SC-132

Naprava LECO SC-132 deluje po principu infrardeče spektroskopije. Vsa aparatura je v enem kosu.

Keramično posodico, ki je odporna proti visoki vročini, z zatehtanim vzorcem vred potisnemo v zgorevalno peč, vanjo pa uvajamo kisik. Vzorec zgori pri temperaturi okoli 1600°C. Pri tem žveplo oksidira v žveplov dioksid. Žveplov dioksid absorbira energijo specifične valovne dolžine infrardečega spektra. Zelo občutljiv filter prepušča k detektorju samo energijo tiste valovne dolžine, ki jo absorbira žveplov dioksid. Infrardeča energija je zmanjšana za toliko, kolikor jo je absorbiral žveplov dioksid. Detektor tako izmeri koncentracijo žveplovega dioksida kot energijo. Na računalniku izpiše rezultate, izražene v odstotkih S. Za umerjanje naprave uporabljajo premogov prah z znano vsebnostjo žvepla, ki ga izdelovalec naprave priporoča kot standard za te namene.

### 2.4 Standardiziranje analiznega postopka za določanje vsebnosti žvepla z napravo SULMHOMAT 12-ADG

Čeprav naprava SULMHOMAT 12-ADG deluje avtomatsko, je pri analiznem postopku z njo več opravil, ki smo jih posebej preverili in opredelili, da bi lahko dosegli čimbolj natančne analizne izide. Med ta opravila spadata umerjanje naprave in določitev trajanja analiznega postopka.

Napravo umerjamo s sulfanilno kislino. Vsebnost žvepla v njej (18,5 %) pa je tako velika, da z običajno analitsko tehtnico ne moremo natančno zatehtati ustreznih majhnih količin kisline za umerjanje naprave. Zato sulfanilno kislino razredčimo, in sicer tako, da jo zmešamo s škrobom. Zmes 0,1082 g sulfanilne kisline in 19,8918 g škroba vsebuje 0,1 % S, to ustreza spodnjemu delu merilnega območja pričakovanih vsebnosti žvepla v preiskovanih vzorcih.

Tudi kadar deluje naprava brez preiskovanega vzorca, kaže na števcu nek odklon (zamik bazne linije), ima neko slepo vrednost. Slepo vrednost aparature odstranimo tako, da določimo za vse preiskane vzorce enak čas poteka analize. Z opazovanjem poteka večjega števila analiz vzorcev z različno vsebnostjo žvepla, od najmanjše do največje vsebnosti žvepla, ki jo naprava lahko zazna (0-0,3 % S v 100 mg vzorca), smo ugotovili, da se sproščanje žveplovega dioksida in njegovo zaznavanje na števcu konča najkasneje po štirih minutah in pol. Zato opravljamo v našem laboratoriju vse analize vsebnosti žvepla v vzorcih tako, da traja analiza natanko pet minut od trenutka, ko smo sprožili napravo za podajanje vzorca. Hitrost pomika je pri tem naravnana na  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 2.5 Preverjanje natančnosti analiznih izidov vsebnosti žvepla, določenih z napravo SULMHOMAT 12-ADG

Natančnost analiznih izidov vsebnosti žvepla smo preverili iz dveh različnih zornih kotov. Preverjali smo:

- natančnost določitve enega vzorca in
- linearnost merilnega območja aparature.

Natančnost določitve enega vzorca smo preverjali tako, da smo na enem vzorcu desetkrat ponovili analizo vsebnosti žvepla. V ta namen smo vzeli vzorec premogovega prahu, ki vsebuje 0,52 % S in ga izdelovalec naprave LECO priporoča kot standard za umerjanje aparature. Ker je vsebnost žvepla tega vzorca previsoka za našo aparaturo, katere merilno območje je 0,001-0,300 % S v zatehti 100 mg, smo za naše potrebe zmanjšali zatehto na 50 mg, pri tej pričakujemo rezultate na aparaturi okoli 0,26 %. Analizni izidi te preiskave so v preglednici 1. V preglednici navedene statistične kazalnike smo izračunali s programom DESCRIPTIVES (Mikulič 1986).

Preglednica 1: Analizni izidi vzorca premogovega prahu z vsebnostjo 0,52 % S pri zatehti 50 mg

| Meritev | Vsebnost % S | Meritev    | Vsebnost % S |
|---------|--------------|------------|--------------|
| 1       | 0.266        | 9          | 0.266        |
| 2       | 0.267        | 10         | 0.268        |
| 3       | 0.267        | aritm.sr.  | 0.268        |
| 4       | 0.268        | maksimum   | 0.270        |
| 5       | 0.268        | minimum    | 0.266        |
| 6       | 0.270        | vari.razm. | 0.004        |
| 7       | 0.267        | stand.odk. | 0.001        |
| 8       | 0.270        |            |              |

Lineranost merilnega območja naprave smo preverjali z že opisano zmesjo sulfanilne kisline s škrobom, ki jo uporabljamo za umerjanje naprave.

| Zatehtali smo: | kar ustreza rezultatu na aparaturi: |
|----------------|-------------------------------------|
| 50 mg zmesi    | 0.05 % S                            |
| 100 mg         | 0.10 % S                            |
| 150 mg         | 0.15 % S                            |
| 200 mg         | 0.20 % S                            |
| 250 mg         | 0.25 % S                            |
| 300 mg         | 0.30 % S                            |

Za vsako navedeno točko merilnega območja smo zatehtali po tri vzorce in jih analizirali. Analizni izidi so prikazani v preglednici 2.

Preglednica 2: Analizni izidi standardnega vzorca merjenega v različnih točkah merilnega območja (podatki so prikazani v % S)

| Točke merilnega območja | 1.meritev | 2.meritev | 3.meritev | Poprečno |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 0.05 % S                | 0.052     | 0.051     | 0.051     | 0.0513   |
| 0.10 % S                | 0.100     | 0.099     | 0.100     | 0.0997   |
| 0.15 % S                | 0.149     | 0.151     | 0.151     | 0.1503   |
| 0.20 % S                | 0.203     | 0.202     | 0.204     | 0.2030   |
| 0.25 % S                | 0.254     | 0.256     | 0.256     | 0.2553   |
| 0.30 % S                | 0.310     | 0.311     | 0.309     | 0.3100   |

Ker smo želeli dognati, ali analizni izidi korelirajo s pričakovanimi vrednostmi, smo s programom REGRESSION (Mikulič 1986) še izračunali ali je multipla regresija za odvisno spremenljivko pričakovana vrednost (y), ta je v preglednici 2 enaka vrednostim posamezne točke merilnega območja. Podatki računa so:

Preglednica 3: Odvisnost pričakovanih vrednosti od analiziranih izidov

| Statistike     | 1. korak | 2. korak |
|----------------|----------|----------|
| R              | 0.99981  | 0.99999  |
| R <sup>2</sup> | 0.99961  | 0.99998  |
| stand.napaka   | 0.00205  | 0.00055  |
| a              | 0.00309  | -0.00293 |
| b              | 0.96488  | 1.05289  |
| c              |          | -0.24403 |

Iz analiziranih vrednosti (x) si lahko izračunamo pričakovane vrednosti (y) po naslednjem obrazcu:  $y = -0,003 + 1,053x - 0,244x^2$

## 2.6 Korelacija analiznih izidov vsebnosti žvepla, določenih z napravama SULMHOMAT 12-ADG in LECO SC-132

Analizne podatke za preučevanje korelacije smo dobili tako, da smo devet vzorcev (vzorci 1-9) z različno vsebnostjo žvepla analizirali na Inštitutu za gozdno in lesno gospodarstvo z napravo SULMHOMAT 12-ADG in poslali na Dunaj, na Forstliche Bundesversuchsanstalt, tam pa so jih analizirali še z napravo LECO SC-132. Nato so nam še z Dunaja poslali svojih 11 že analiziranih vzorcev (vzorci A-K), da smo jim določili vsebnost žvepla še z našo napravo. Kasneje smo vseh 20 vzorcev poslali še na Šumarski institut v Jastrebarskem: tam so jih analizirali z enako napravo LECO SC-132, kot jo imajo na Dunaju. Za račun korelacije smo vzeli povprečne podatke o treh analizah na napravi SULMHOMAT 12 ADG in povprečne izide dveh meritev z napravo LECO SC-132, ki so jih opravili na Dunaju in v Jastrebarskem. Podatki o srednjih vrednostih analiznih izidov na obeh napravah so v naslednji preglednici.

Preglednica 4: Poprečne vrednosti analiznih izidov vsebnosti žvepla v smrekovih iglicah, določenih z aparaturama LECO SC-132 in SULMHOMAT 12-ADG

| Vzorec | LECO % S | SULMHOMAT % S |
|--------|----------|---------------|
| 1      | 0.214    | 0.216         |
| 2      | 0.275    | 0.265         |
| 3      | 0.460    | 0.430         |
| 4      | 0.340    | 0.325         |
| 5      | 0.410    | 0.383         |
| 6      | 0.098    | 0.116         |
| 7      | 0.147    | 0.153         |
| 8      | 0.061    | 0.083         |
| 9      | 0.068    | 0.086         |
| A      | 0.077    | 0.098         |
| B      | 0.087    | 0.111         |
| C      | 0.091    | 0.107         |
| D      | 0.100    | 0.118         |
| E      | 0.121    | 0.138         |
| F      | 0.139    | 0.153         |
| G      | 0.137    | 0.137         |
| H      | 0.143    | 0.141         |
| I      | 0.167    | 0.173         |
| J      | 0.186    | 0.199         |
| K      | 0.168    | 0.155         |

Za izračun korelacije, ki smo ga izvedli s programom REGRESSION (Mikulič 1988), smo dobili tele statistične kazalnike:

|                |          |
|----------------|----------|
| R              | 0.99775  |
| R <sup>2</sup> | 0.99550  |
| stand.napaka   | 0.00780  |
| c <sub>a</sub> | -0.03139 |
| c <sub>b</sub> | 1.14769  |

### 3 RAZPRAVA IN SKLEPI

Velik obseg poškodovanega drevja in z njim povezano propadanje gozdov je mednarodni problem, ki ga spremlja in preučuje vsaka država oz. dežela sama, po svojih možnostih. Prizadevamo pa si, da bi bile ugotovitve teh raziskav mednarodno čimbolj primerljive. Med temi raziskavami so tudi laboratorijske analize vsebnosti žvepla v rastlinskih tkivih, s katerimi ugotavljamo obremenjenost gozdov z žveplom, ki je v obliki žveplovega dioksida eden najbolj razširjenih in učinkovitih povzročiteljev poškodb na gozdnem drevju. Metodo bioindikacije žvepla smo prevzeli od Avstrijcev. SOLAR je kmalu opazil, da se naši izidi ne ujemajo dobro z avstrijskimi in da pri nas verjetno dobivamo nekoliko drugačne analizne izide o vsebnosti žvepla v iglicah kot v Avstriji. Te razlike bi lahko nastale zaradi različnih analiznih postopkov, ki jih uporabljamo. Pri nas analiziramo vzorce z aparaturo SULMHOMAT 12-ADG, ki je narejena v Zvezni republiki Nemčiji, v Avstriji pa analizirajo vzorce z aparaturo LECO SC 132, ki so jo razvili v Združenih državah Amerike.

Aparaturi LECO SC-132 in SULMHOMAT 12-ADG sta namenjeni hitremu in natančnemu določanju vsebnosti žvepla v vzorcih organskih snovi. Vsaka aparatura deluje po nekoliko drugačnem analiznem postopku. Zato je mogoče, da se analizni izidi istih vzorcev, določeni z eno aparaturo, nekoliko razlikujejo od izidov, analiziranih z drugo napravo.

Ko smo na Inštitutu za gozdno in lesno gospodarstvo že dalj časa delali z aparaturo SULMHOMAT 12-ADG, smo spoznali nekatere kritične faze analiznega postopka. Posebno pozorni smo bili na:

- umerjanje aparature s standardom
- zamik bazne linije aparature oz. njeno slepo vrednost in
- trajanje analiznega postopka.

Izdellovalec priporoča, da aparaturo umerjamo s sulfanilno kislino. Aparatura je prilagojena nizkim vsebnostim žvepla 0,001-0,300 % S v zatehti 100 mg vzorca, to ustreza 1-300 mikrogramom žvepla. Ker sulfanilna kislina vsebuje 18 % žvepla, ni mogoče dovolj natančno zatehtati tako majhne količine kisline, da bi z njo lahko umerili aparaturo. Zato smo pripravili za umerjanje aparature standard v obliki zmesi sulfanilne kisline in škroba v takšnem razmerju, da zmes vsebuje 0,1 % S.

Pri rednem analiznem delu smo opazili, da se na aparaturi prikazuje neki izid tudi takrat, ko v njej ni vzorca za preiskavo. Izid se večja vsako minuto za približno 0,003 % S. Ta zamik bazne linije naprave nastaja zato, ker suhi plini iz zgorevalne peči izparevajo del reakcijske raztopine, ko prehajajo skozi to raztopino. Zaradi izhlapevanja vode se večja koncentracija raztopine in s tem tudi njena elektroprevodnost. Izid, ki se zato prikazuje na aparaturi, je njena slepa vrednost, in to moramo upoštevati pri končnem izidu. Upoštevamo jo tako, da takrat, ko pride pri analizi vzorca standarda na vrsto faza razbiranja analiznega izida, naravnamo na aparaturi vrednost za žveplo, ki jo ima standard (0,1 % S).

Pri delu z aparaturo smo opazili, da se sproščanje žveplovega dioksida iz vzorca in zaznavanje žvepla na napravi konča najkasneje po štirih minutah in pol. Zato smo prilagodili delo z aparaturo tako, da analiza preiskovanega vrorca traja natanko pet minut od trenutka, ko smo sprožili napravo za podajanje vzorca v peč za zgorevanje. Hitrost pomika vzorca je naravnana na  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pri stalno enakem pomiku vzorca v peč in pri vedno enakem času trajanja analize imajo vsi preiskani vzorci enake tiste možnosti za analizo, ki jih sami uravnavamo pri delu z napravo. Tudi umerjanje aparature s standardnim vzorcem končamo po petih minutah.

Zanimala nas je natančnost analiznih izidov, ki jih daje naprava SULMHOMAT 12-ADG. Preverjali smo natančnost izida vsebnosti žvepla v enem vzorcu in linearnost merilnega območja aparature.

V prvem primeru smo analizirali premogov prah z 0,52 % S, ki ga v navodilih za uporabo naprave LECO SC-132 priporočajo kot standard za umerjanje aparature. Vsebnost žvepla v tem standardu je previsoka za normalno delo z aparaturo SULMHOMAT 12-ADG, ki ima merilno območje 0,001-0,300 % S v zatehti 100 mg. Zato smo vzeli za analizo polovično zatehto (50 mg), pri kateri bi bil pravilen izid na aparaturi 0,26 % S. Pri desetih ponovitvah analize smo dobili analizne izide (glej preglednico 1), pri katerih se najvišja vrednost (0,270 % S) razlikuje le za 0,004 % S od najnižjega analiznega izida (0,266 % S). Povprečna vsebnost žvepla v preiskanem vzorcu je 0,268 % S s standardnim odklonom 0,001 od srednje vrednosti. Srednja zaokrožena vrednost 0,27 % S se na zadnjem mestu razlikuje samo za eno enoto (0,01) od pravilnega izida 0,26 % S, iz tega lahko sklepamo, da deluje naprava SULMHOMAT 12-ADG na našem inštitutu zelo dobro.



Linearnost merilnega območja naprave SULMHOMAT 12-ADG smo preverjali z določanjem vsebnosti žvepla v že omenjeni zmesi sulfanilne kisline in škroba, ki jo uporabljamo za umerjanje aparature. Z različnimi zatehtami smo dobili analizne izide iz različnih točk merilnega območja aparature, ti pa so se razlikovali za po 0,05 % S. Za vsako točko smo analizirali po tri vzorce. Ker umerjamo aparaturo s standardom, ki ustreza 0,100 % S v 100 mg vzorca, se tudi analizni izidi za to točko merilnega območja najbolj približujejo pravilnemu rezultatu 0,100 % S. Iz podatkov v preglednici 2 lahko ugotovimo, da se analizne vrednosti v merilnem območju 0,05-0,20 % S le neznatno razlikujejo od pravih izidov, v točkah 0,25 % S in 0,30 % S je ta razlika nekoliko večja, vendar še vedno zelo majhna.

Z izračunom multiple regresije za odvisno spremenljivko pričakovana vrednost (y), ki je enaka pravih izidom v posameznih točkah merilnega območja aparature SULMHOMAT 12-ADG, smo ugotovili skoraj pravo funkcijsko odvisnost od analiznih izidov, saj nam je z metodo STEPWISE uspelo pojasniti skoraj 100 % ( $R^2 = 0,99998$ ) variabilnosti. Iz analiznih vrednosti (x) si lahko izračunamo pričakovane vrednosti (y) po obrazcu:  $y = -0,003 + 1,053x - 0,244x^2$

Ko smo tako spopolnili analizni postopek pri delu z aparaturom in se prepričali o stopnji natančnosti analiznih izidov, ki jih dobivamo z aparaturom SULMHOMAT 12-ADG, smo začeli preučevati korelacijo analiznih izidov, določenih z aparaturom SULMHOMAT 12-ADG in rezultatov, ki jih dobivajo z aparaturom LECO SC-132. Z zveznim gozdarskim inštitutom na Dunaju (Forstliche Bundesversuchsanstalt) smo si izmenjali nekaj vzorcev smrekovih iglic in jih analizirali na obeh napravah. Nato smo vse vzorce poslali še na Šumarski inštitut v Jastrebarskem, kjer so jih analizirali z enako napravo LECO, kot jo imajo na Dunaju. Srednjim vrednostim analiznih izidov, merjenih na dveh različnih aparataturah, smo preiskusili korelacijo. Ugotovili smo, da je odvisnost analiznih izidov, določenih z napravo LECO SC-132 neodvisna z analiznimi izidi, dobljenimi z napravo SULMHOMAT 12-ADG. Pojasnjenih je 99,55 % variabilnosti. Analizne izide, določene z aparaturom SULMHOMAT 12-ADG (x), lahko primerjamo z izidi, ki bi jih dobili z napravo LECO SC-132 (y), s temle matematičnim obrazcem:  $y = -0,031 + 1,148x$

Naših analiznih izidov ne bomo vsakokrat preračunavali po zgornjem obrazcu na vrednosti, ki bi jih dobili z napravo LECO, ampak jih bomo razvrščali v vsebnostne razrede žvepla po tablici mejnih vrednosti, ki so preračunane po zgornjem obrazcu. Zaradi popolnega pregleda navajamo tri preglednice mejnih vrednosti, in sicer mejne vrednosti, ki jih uporabljajo v Avstriji, mejne vrednosti, kot jih je l.1986 modificiral ŠOLAR, in mejne vrednosti, preračunane po zgornjem obrazcu za aparaturom SULMHOMAT 12-ADG.

**Preglednica 5a: Mejne vrednosti za klasifikacijo vsebnosti žvepla v enoletnih in dveletnih smrekovih iglicah (STEFAN 1986)**

| Razred vsebnosti žvepla | Vsebnost žvepla (S) v % |                 |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|
|                         | enoletne iglice         | dveletne iglice |
| 1                       | do 0,080                | do 0,100        |
| 2                       | 0,081-0,110             | 0,101-0,140     |
| 3                       | 0,111-0,150             | 0,141-0,190     |
| 4                       | nad 0,151               | nad 0,191       |

**Preglednica 5b: Modificirane mejne vrednosti za klasifikacijo vsebnosti žvepla v enoletnih in dveletnih smrekovih iglicah (ŠOLAR, 1986)**

| Razred vsebnosti žvepla | Vsebnost žvepla (S) v % |                 |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|
|                         | enoletne iglice         | dveletne iglice |
| 1                       | do 0,090                | do 0,110        |
| 2                       | 0,091-0,110             | 0,111-0,140     |
| 3                       | 0,111-0,130             | 0,141-0,170     |
| 4                       | nad 0,131               | nad 0,171       |

**Preglednica 5c: Modificirane mejne vrednosti za klasifikacijo vsebnosti žvepla v enoletnih in dveletnih smrekovih iglicah, določenih z napravo SULMHOMAT 12-ADG**

| Razred vsebnosti žvepla | Vsebnost žvepla (S) v % |                 |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|
|                         | enoletne iglice         | dveletne iglice |
| 1                       | do 0,097                | do 0,114        |
| 2                       | 0,098-0,123             | 0,115-0,149     |
| 3                       | 0,124-0,158             | 0,150-0,192     |
| 4                       | nad 0,159               | nad 0,193       |

#### 4 ZUSAMMENFASSUNG

##### KORRELATION DER ANALYSENRESULTATE DES SCHWEFELGEHATS DETERMINIERT DURCH DIE SULMHOMAT 12-ADG UND LECO SC-132 APPARATUREN

Die Waldschäden, die durch Schwefel verursacht werden, werden indirekt mit dem Schwefelgehalt in Pflanzengewebe (Nadeln, Blätter) festgestellt. Der Schwefelgehalt kann mit verschiedenen chemischen Prozessen und Analysenanlagen bestimmt werden. Die Resultate der Analysen von denselben Mustern können wegen verschiedener Prozesse unterschiedlich sein. Weil in Slowenien die Methodologie der Schwefelbioindikation, die im Nachbarstaat Österreich verwendet wird, übernommen wurde, wird es bestrebt, dass die slowenischen Analysenresultate des Schwefelgehalts soweit wie möglich mit den österreichischen Resultaten vergleichbar würden. 1986 hat ŠOLAR darauf aufmerksam gemacht, dass die Resultaten, die mit der Schwefelbestimmungsanlage SULMHOMAT 12-ADG bestimmt werden, unterschiedlich von österreichischen Resultaten sind, die mit der LECO SC-132 Anlage festgestellt werden. Es wurde bestrebt, dass die Analysenresultate der beiden Anlagen soweit wie möglich objektiv geschätzt würden. Deswegen hat man mit einer besonderen Untersuchung aufgefangen. In der ersten Phase der Untersuchung wurde das Analysenprozess der Schwefelbestimmung in Pflanzengewebe mit der SULMHOMAT 12-ADG Anlage standardisiert und die Genauigkeit der Analysenresultate wurden geprüft. In der zweiten Phase wurden die Analysenresultate des Schwefelgehalts in 20 Proben korreliert, die in Slowenien mit der SULMHOMAT 12-ADG Anlage analysiert wurden. Sie wurden jedoch auch mit der LECO SC-132 Anlage in der Forstlichen Bundesversuchsanstalt in Wien und im Forstwissenschaftlichen Institut in Jastrebarsko in Kroatien analysiert.

Beim Standardisierung des Analysenprozesses hat man besonderen Wert auf die Justierung der Anlage mit dem Standard, auf die Abweichung der Basislinie des Instruments oder seinen Blindwert und auf die Zeit der Prozessdauers gelegt.

Die Anlage wird mit der Sulfanilsäure, die 18 % von Schwefel enthält, justiert. Um die Justierung um so genau und leicht wie möglich zu machen hat man für das Standardprobe eine solche Mischung der Sulfanilsäure und Stärke vorbereitet, die 0,1 % von S enthält.

Die Abweichung der Basislinie der Anlage wird damals festgestellt, wenn es der Anlage keine Untersuchungsprobe gibt, aber das Resultat in der Anlage vergrößert sich um etwa 0,003 % von S jede Minute. Diese Abweichung der Basislinie wird als Blindwert des Instruments angesehen. Es wird bei der Justierung der Anlage mit dem Standard ausgeglichen.

Das Analysenprozess wird genau jede fünf Minuten durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit des Probeenschubs in den Verbrennungsofen auf  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  eingestellt wird.

Die Genauigkeit der Analysenresultate, die in der SULMHOMAT 12-ADG Anlage erhalten werden, wurden mit der Genauigkeit des Resultat des Schwefelgehalts in einer Probe und durch den Test der Linearität des Messgebiets der Anlage geprüft. Im erstenn Fall hat man Kohlenstaub mit dem bekannten Schwefelgehalt, der für die Eichung des LECO SC-132 Instruments verwendet wird, analysiert. Nach zehn Wiederholungen war der höchste Wert 0,270 % von S, der niedrigste 0,266 % S, das durchschnittliche Resultat 0,266 % S bei einem richtigen Resultat von 0,26 % S, was einen sehr hohen Grad Genauigkeit der Anlagetätigkeit beweist. Die linearität des Messbereiches der Anlage wurde mit der Mischung der Sulfanilsäure und Stärke geprüft, die für die Eichung des Instruments verwendet wird. Mit verschiedenen Werten der Standardprobe wurden die folgenden Messbereichspunkte geprüft: 0,05 % S, 0,10 % S, 0,15 % S, 0,20 % S, 0,25 % S und 0,30 % S. Im Messbereich 0,05-0,20 % S waren die Abweichungen von der richtigen Resultaten sehr gering, in den Punkten 0,25 % S und 0,30 % S war die Abweichung etwas grösser (0,255 % S und 0,310 % S) was aber noch immer verhältnismässig wenig ist.

Den Mittelwerten der analysierten Resultate des Schwefelgehalts in 20 Proben, die in der SULMHOMAT 12-ADG Anlage und in den LECO SC 132 Instrumenten analysiert wurden, hat man die Korrelation geprüft. Die Abhängigkeit in der LECO SC-132 Anlage (y) korreliert mit den Analysenresultaten in der SULMHOMAT 12-ADG Anlage (x) und zwar nach der Formel:  $y = - 0,031 + 1,148x$ .

Die Grenzwerte für die Klassifikation des Schwefelgehalts in einjährigen und zweijährigen Fichtennadeln, die mittels dieser Formel errechnet werden, sind in der Tabelle 5c auf Seite 10 enthalten.

## 5 REFERENCE

\* Gasanalysen-Messanlage. Typ: "SULMHOMAT 12-ADG". Gebrauchsanleitungen. WÖSTHOFF GmbH, Messtechnik, Bochum 1986

KREUTZSCHMAR, R.: Kulturtechnisch-bodenkundliches Praktikum, Ausgewählte Laboratoriumsmethoden, Eine Anleitung selbständigen Arbeiten an Böden, 4. Auflage. Institut für Wasserwirtschaft und Meliorationswesen der Christian-Albrechts Universität Kiel, Kiel 1984

MIKULIČ, V.: SPSS. Navodilo za uporabo na osebnih računalnikih. Inštitut za gozdno in lesno gospodarstvo, Ljubljana 1988

STEFAN, K.: Bioindikatornetz Kärnten 1985. Ergebnisse der Schwefelanalysen. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien 1986 (tipkopis)

ŠOLAR, M.: Umiranje gozdov in raba lesa. Posvetovanje v Mariboru 25. oktobra 1986. Zveza društev inženirjev in tehnikov gozdarstva in lesarstva Slovenije. Ljubljana 1986

Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Wien 1982, 89. Stück

