

# APLICACION DE LA ESPECTROMETRIA DE EMISION ATOMICA DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (EEA-PAI) EN EL ANALISIS DE AZUFRE DISPONIBLE EN EL SUELO<sup>1</sup>

## The use of inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry (ICP-AES) for the analysis of soil available sulphur

Angélica Sadzawka R.<sup>2</sup> y Silvana Massaro M.<sup>2</sup>

### SUMMARY

Inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry (ICP-AES) parameters were optimized for the determination of sulphur extractions from the soil with  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  0.01 M. No spectral interferences were observed when using the 182.037 nm emission line. Recovery was not significantly different from 100% ( $P \geq 0.001$ ). The detection and quantification limits were 0.3 mg/L and 1.5 mg/L, respectively. Coefficient of variation was less than 2.5%.

**Key words:** soil, sulphur, spectrometry, inductively coupled plasma- atomic emission spectrometry (ICP-AES).

### INTRODUCCION

Actualmente se acepta que las plantas absorben el azufre del suelo en forma de sulfato y se considera que la principal fuente de sulfato disponible para las plantas es el sulfato adsorbido. Este se define como el sulfato presente en el suelo en una forma tal que es resistente a la lixiviación con agua, pero que es reemplazable por otros aniones que se adsorben fuertemente, como hidroxilo, fosfato, fluoruro y acetato (Lee y otros, 1981).

La estimación del sulfato adsorbido en el suelo requiere de la extracción y luego de la determinación del contenido de S-sulfato en el extracto. Para su extracción se han utilizado varios extractantes, de los cuales las soluciones de fosfato son las de más amplio uso y, entre éstas, la solución de fosfato dihidrógeno de calcio ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) es la que ha dado mejor resultado. Ello, debido a que el gran poder floculante del ion calcio reduce la dispersión de materiales orgánicos coloidales produciendo extractos más claros. Sin embargo, en suelos altos en materia orgánica, la solución de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  puede extraer cantidades apreciables de compuestos orgánicos de azufre, los cuales, dependiendo del método de determinación utilizado, pueden contribuir a sobrestimar la concentración de S-sulfato en el extracto.

Para la determinación del S-sulfato extraído del suelo, se han propuesto varios métodos analíticos, los cuales incluyen técnicas gravimétricas, turbidimétricas, titrimétricas, colorimétricas y cromatográficas. Entre éstas, la técnica más utilizada, por su simplicidad, es la determinación turbidimétrica del S-sulfato como  $\text{BaSO}_4$ . Pero, generalmente, los resultados obtenidos tienen un alto riesgo de error (Tabatabai, 1982), debido a que varios factores afectan esta determinación, como la presencia de materia orgánica coloidal y de iones interferentes, el tamaño de los cristales de  $\text{BaCl}_2$  y la concentración de S (Pirela, 1987).

Una nueva posibilidad para la determinación directa de azufre en extractos de suelos la ofrece la espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (EEA-PAI). Esta técnica consiste en medir la radiación que emiten los elementos excitados por una fuente de plasma de argón. Las principales ventajas que presenta la espectrometría de emisión de plasma se deben a que está relativamente libre de interferencias químicas, permite un amplio rango analítico y presenta bajos límites de detección.

La alta energía del plasma de argón permite la excitación de todos los átomos de S, sean de origen inorgánico u orgánico. Por lo tanto, para estimar solamente el S-sulfato en el extracto de suelo, deben separarse previamente los compuestos orgánicos de S mediante la adición de carbón activado.

<sup>1</sup>Recepción de originales: 12 de noviembre de 1991.

<sup>2</sup>Estación Experimental La Platina (INIA), Casilla 439, Correo 3, Santiago, Chile.

El objetivo de este trabajo es optimizar los parámetros, para la determinación de azufre en extractos de suelos por espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (EEA-PAI).

## MATERIALES Y METODOS

El espectrómetro de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo usado, fue un Perkin Elmer Plasma 40, el cual opera secuencialmente con un generador de frecuencia central nominal de 40 MHz y una potencia de 900 a 1200 watts; tiene un monocromador tipo Czerny-Turner con un rango espectral de 160 a 800 nm cubierto por dos redes holográficas que trabajan en primer orden, y es controlado por un computador personal.

Las soluciones estándares para calibrar el espectrómetro se prepararon con  $K_2SO_4$  en  $Ca(H_2PO_4)_2$  0,01 M en el rango de 0 a 20 mg/L de S. Con la solución estándar de 10 mg/L de S se determinaron las condiciones instrumentales óptimas de operación.

Se seleccionaron muestras de tres suelos, cuyas principales características se encuentran en el Cuadro 1. Para la extracción del S- $SO_4$  se pesaron 5 g de suelo seco al aire y tamizado a 2 mm, se agregaron 0,1 g de carbón activado y 25 mL de una solución de  $Ca(H_2PO_4)_2$  0,01 M. Las suspensiones se agitaron durante 30 minutos a 25 °C y se filtraron. Como no existe un método confiable de determinación de S para este tipo de extractos, con el cual comparar los resultados, se agregaron a los extractos cantidades conocidas de S- $SO_4$ , para estudiar su recuperación.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En el rango UV, el S presenta dos líneas de emisión susceptibles de usarse, una a 180,731 nm y otra a 182,037 nm. Sin embargo, debido a la interferencia espectral del Ca en la primera línea, se eligió la longitud de onda de 182,037 nm. Las condiciones operacionales óptimas encontradas fueron: nebulizador para alto contenido de sólidos, flujo de argón 12 L/min, flujo de argón auxiliar 0,6 L/min, velocidad de toma de solución 1 mL/min, flujo de nitrógeno de purga 10-15 L/min, corrección de fondo de  $\pm 0,026$  nm, fotomultiplicador 900 volts, tiempo de integración 300 ms, tiempo de espera de lectura 20 s.

El límite de detección, calculado como el doble de la desviación estándar de 10 lecturas sucesivas del blanco (solución de  $Ca(H_2PO_4)_2$  0,01 M), fue de

0,3 mg/L de S. El límite de cuantificación, equivalente a cinco veces el límite de detección, fue de 1,5 mg/L de S.

La recuperación del S-sulfato agregado, según el análisis de variancia de los valores dados en el Cuadro 2, fue de 101,2, 103,0 y 102,1%, para los suelos A, B y C, respectivamente. El coeficiente de determinación de la regresión lineal fue de 0,999, para los tres suelos, y la prueba de F señaló que

**CUADRO 1. Algunas características de los suelos elegidos**

**TABLE 1. Some characteristics of the selected soils**

Característica	Suelo A	Suelo B	Suelo C
Serie	Vilcún	Metrenco	Chicureo
Clasificación	Andisol	Ultisol	Vertisol
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	5,60	5,30	7,30
Carbono orgánico, %	9,85	7,85	2,03
Retención de P, %	99,00	72,00	28,00
Ca intercambiable, cmol+/kg	4,03	6,92	31,83
Mg intercambiable, cmol+/kg	0,47	2,36	7,18
K intercambiable, cmol+/kg	0,43	2,77	2,79
Na intercambiable, cmol+/kg	0,28	0,23	0,49
Al intercambiable, cmol+/kg	0,11	0,28	0,00
Acidez intercambiable, cmol+/kg	0,32	0,46	0,00
CIC efectiva, cmol+/kg	5,53	12,74	42,29

**CUADRO 2. Recuperación del S- $SO_4$  agregado a los extractos de suelos**

**TABLE 2. Recovery of S- $SO_4$  added to soil extracts**

S agregado µg/ml	S determinado en los extractos por EEA-PAI		
	Suelo A	Suelo B	Suelo C
	µg/mL ± DE <sup>1</sup>		
0,0	1,8 ± 0,1	3,1 ± 0,2	5,2 ± 0,1
1,0	2,8 ± 0,1	4,4 ± 0,1	6,1 ± 0,2
2,0	3,8 ± 0,1	5,1 ± 0,2	7,1 ± 0,2
4,0	5,6 ± 0,1	7,3 ± 0,3	9,2 ± 0,5
10,0	11,9 ± 0,6	13,5 ± 0,3	15,3 ± 0,9

<sup>1</sup>Desviación estándar.

la desviación de la linealidad no fue significativa ( $P \geq 0,001$ ). Estos resultados indican que la determinación de S por EEA-PAI, con las condiciones instrumentales seleccionadas y en extractos de suelos similares a los usados en este estudio, estaría libre de interferencias importantes.

### CONCLUSION

La espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (EEA-PAI) es una técnica

conveniente y rápida para la determinación de S extraído del suelo con una solución de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  0,01 M. La recuperación no fue significativamente diferente de 100% ( $P \geq 0,001$ ). El límite de detección fue de 0,3 mg/L y el de cuantificación de 1,5 mg/L. El coeficiente de variación fue menor de 2,5%.

### RESUMEN

Se seleccionaron las condiciones instrumentales óptimas para la determinación, por espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (EEA-PAI), de azufre extraído del suelo con una solución de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  0,01 M. No se observaron interferencias espectrales cuando se usó la línea de emisión de 182,037 nm. La recuperación no fue significativamente diferente de 100%

( $P \geq 0,001$ ). El límite de detección fue de 0,3 mg/L y el de cuantificación de 1,5 mg/L. El coeficiente de variación fue menor de 2,5%.

**Palabras claves:** suelos, azufre, espectrometría, espectrometría de emisión atómica-plasma por acoplamiento inductivo (ICP-AES).

### LITERATURA CITADA

LEE, R., BLAKEMORE, L.C., GIBSON, E.J. and DALY, B.K. 1981. Effect of extraction time and charcoal treatment on the adsorbed sulphate values of several New Zealand topsoils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 12(12): 1.195-1.206.

PIRELA, H.J. 1987. Chemical nature and plant availability of sulfur in soils. Iowa State University, Ames, Iowa. 211 p. (Ph.D. Thesis).

TABATABAI, M.A. 1982. Sulfur. In: Page, A.L. (ed.). *Methods of soil analysis. Part 2.* 2d. Edition. Agronomy 9. Am. Soc. of Agron., Madison, Wisconsin, p: 501-538.