

## MIP OES, UNA ESPECTROMETRÍA ATÓMICA EMERGENTE PARA LA DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL EN SUELO

Micaela Pérez<sup>1</sup>; Daiana Brunello<sup>2</sup>; Florencia Cora Jofre<sup>2,3</sup>; Marianela Savio<sup>2,3</sup>; Nanci Kloster<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP, CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Estación Experimental Agropecuaria "Ing. Agr. Guillermo Covas", Anguil, La Pampa, Argentina.

### RESUMEN

El análisis elemental a partir de espectrometrías atómicas es una de las herramientas ampliamente utilizadas para evaluar la disponibilidad de nutrientes en el suelo. El objetivo de este trabajo fue la evaluación de la espectrometría de emisión óptica con plasma inducido por microondas (MIP OES) como técnica de determinación multielemental emergente, para el análisis de calcio, magnesio, potasio, sodio, cobre, zinc, hierro y manganeso en suelos. Se cuantificaron los primeros 4 elementos en 9 muestras y los demás en 16 muestras empleando MIP OES y absorción/emisión atómica con llama (FAAS/FAES). Los resultados indican que la sensibilidad analítica de MIP OES es menor que FAAS/FAES, hasta un orden de magnitud, y en líneas generales presenta límites de detección y cuantificación mayores, aunque en el mismo orden de magnitud. MIP OES mostró ventajas operativas tales como análisis secuencial, mayor rango lineal y menor costo operativo, debido al uso de nitrógeno generado a partir del aire, posicionándola favorablemente frente a otras espectrometrías atómicas para el análisis de suelos.

**Palabras clave:** emisión atómica, absorción atómica, cationes básicos intercambiables, micronutrientes

## MIP OES, AN EMERGENT ATOMIC SPECTROMETRY FOR MULTIELEMENTAL DETERMINATION IN SOIL

### ABSTRACT

Elemental analysis using atomic spectrometry is one of the most widely used tools for assessing soil nutrients availability. The objective of this study is to assess Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES), an emerging multielement measurement method, for the analysis of calcium, magnesium, potassium, sodium, copper, zinc, iron, and manganese in soils. Calcium, magnesium, potassium, and sodium contents were quantified in nine samples and copper, zinc, iron, and manganese contents were determined in 16 samples using MIP OES and Flame Atomic Absorption or Emission (FAAS/FAES). The results indicate that the analytical sensitivity of MIP OES is lower than that of FAAS/FAES, up to one order of magnitude, with higher limits of detection and limits of quantification, although in the same order of magnitude. MIP OES demonstrated operational advantages over FAAS/FAES, such as simultaneous analyses of elements, a wider linear range, and lower cost due to the use of nitrogen generated from air, which positions it favorably as compared to other atomic spectrometry methods for soil analysis.

**Keywords:** atomic emission, atomic absorption, exchangeable base cations, micronutrients

\* Autor de contacto:  
kloster.nanci@inta.gob.ar

Recibido:  
06-05-24

Recibido con revisiones:  
23-08-24

Aceptado:  
26-08-24

## INTRODUCCIÓN

El suelo es la base principal para el suministro de nutrientes a las plantas cuyo crecimiento se ve influido principalmente por la disponibilidad de nutrientes. La evaluación de la disponibilidad de nutrientes en el suelo involucra generalmente dos etapas: extracción y cuantificación. La extracción se realiza empleando diferentes soluciones que extraen los nutrientes del suelo y los disponen en una fase líquida que posibilita su cuantificación. La cuantificación de los elementos presentes en los extractos de suelo se realiza usualmente por medio de técnicas de espectrometría atómica que emplean la absorción o emisión de radiación electromagnética de átomos libres en estado gaseoso (Welz y Sperling, 2007).

La espectrometría de absorción y/o emisión atómica con llama (FAAS/FAES) y la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES) son probablemente hoy en día, las técnicas más robustas para análisis de rutina (Welz y Sperling, 2007). Mientras que FAAS/ FAES permite analizar un elemento a la vez, la determinación en ICP OES es multielemental y de mayor costo, debido al uso de argón en el plasma. Durante la última década emergió la espectrometría de emisión óptica con plasma inducido por microondas (MIP OES) (Fontoura et al., 2022), con la particularidad de su costo operativo significativamente menor a ICP OES, debido al uso de nitrógeno para mantener el plasma, provisto mediante un generador a partir de aire, en lugar de argón (Balaram, 2020). Tampoco utiliza gases tóxicos como el acetileno necesario en FAAS/FAES. Además, MIP OES se destaca por su capacidad de análisis multielemental y su amplio rango dinámico lineal, lo cual representa una ventaja operativa frente a otras técnicas espectrométricas, evitando diluciones excesivas de las muestras para la lectura. Entre las desventajas que presenta MIP OES puede señalarse el efecto de la matriz de la muestra, que puede provocar la disminución de la temperatura del plasma (Krogstad y Zivanovic, 2022), la acumulación de sólidos que llevan a la avería/daño de la antorcha (Balaram, 2020) y/o generar interferencias espectrales debido al solapamiento de líneas de emisión correspondientes al analito y a otras especies en la muestra (Serrano et al., 2022).

La espectrometría MIP OES es prometedora para el análisis de rutina en diversos tipos de muestras, tal como lo demuestran las numerosas aplicaciones de la técnica en los años más recientes. Se aplicó al análisis elemental en productos petroquímicos (Abellán-Martin et al., 2023), aguas, orina, sueros (Baranyai et al., 2020), alimentos para consumo animal (Core Jofré et al., 2021), fertilizantes y suelos (Cora Jofré et al., 2020; Krogstad y Zivanovic, 2022; Serrano et al., 2022). En Argentina, Cora Jofré et al. (2020) utilizaron MIP OES para el análisis de calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na) en suelo, y obtuvieron un desempeño del método analítico tan eficiente como FAAS/FAES, determinado a partir de la correlación entre los resultados obtenidos por cada método ( $R^2$  0,90; 0,99; 0,99 y 0,95 para Ca, Mg, K y Na, respectivamente) y otros parámetros de validación. A partir de sus resultados recomendaron su uso como método analítico principal para la determinación de estos elementos, debido a sus numerosas ventajas operativas. Otros autores (Serrano et al., 2022) utilizaron recientemente MIP OES para el análisis de biodisponibilidad de elementos, entre ellos cobre (Cu), zinc (Zn), manganeso (Mn) y hierro (Fe) y corroboraron por primera vez la aceptación de esta técnica analítica para el análisis de elementos en suelos y sedimentos. Para esto emplearon estrategias de calibración con estándar interno sobre matrices de extracción simuladas y calcularon la exactitud (recuperación 80-120 %) y la precisión (0,2-3%). Aunque hicieron especial énfasis en el posible efecto matriz de las diferentes soluciones de extracción y la necesidad de uso de estándares internos al aplicar la metodología.

El objetivo de este trabajo fue la evaluación de la espectrometría MIP OES para la cuantificación de los elementos Ca, Mg, K, Na, Cu, Zn, Fe y Mn en suelos de la región semiárida pampeana argentina.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestras de suelo

Se utilizaron 16 muestras de suelo superficial (0-20 cm) de diferentes lotes en la región semiárida pampeana. Las muestras se secaron al aire y se tamizaron a 2 mm previo a su análisis. Se caracterizaron por su contenido de arcilla y limo (Bouyoucos, 1962), materia orgánica (IRAM-SAGyP 29571-2), fósforo (IRAM-SAGyP 29570-1) y pH en suspensión 1:2,5 (IRAM-SAGyP 29574).

### Reactivos y soluciones

Reactivos de calidad p.a fueron utilizados para preparar todas las soluciones: acetato de amonio (1 mol L<sup>-1</sup>), cloruro de lantano (10 % v/v), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) (0,005 mol L<sup>-1</sup>), trietanolamina (TEA) (0,1 mol L<sup>-1</sup>) y cloruro de calcio (0,01 mol L<sup>-1</sup>). Soluciones estándar certificadas Certipure (Merck) y Plasma Cal (Science) 1000 mg L<sup>-1</sup> se utilizaron para preparar las soluciones de calibración del instrumental.

Tanto las diluciones de muestras como las soluciones de calibración fueron preparadas en las respectivas soluciones de extracción para reducir los efectos de matriz: acetato de amonio 1 mol L<sup>-1</sup> pH 7 para Ca, Mg, K y Na, o DTPA-TEA pH 7,3, para Cu, Zn, Fe y Mn. Además, a las muestras en que se cuantifican Ca, Mg, K y Na, se adicionó cloruro de lantano 10 % v/v como reactivo liberador para Ca y Mg y como supresor de ionización para Na y K.

#### Extracción de los elementos del suelo

La extracción de Ca, Mg, K y Na se realizó en 9 muestras de suelo, a partir de 2,00 g de muestra, adicionando 10 mL de solución de acetato de amonio 1 mol L<sup>-1</sup> pH 7 (Sumner y Miller, 1996). La mezcla se agitó en posición horizontal a 180 golpes min<sup>-1</sup> durante 5 min. Luego se centrifugó la suspensión y el sobrenadante se filtró con papel de filtro S&S N°859, colectando el filtrado en un matraz de 50 mL. El procedimiento (agitado, centrifugado y filtrado) se repitió tres veces y luego se llevó a volumen de 50 mL con solución de acetato de amonio. La extracción de Zn, Cu, Fe y Mn se realizó utilizando la solución de extracción DTPA-TEA pH 7,3, preparada a partir de DTPA (0,005 mol L<sup>-1</sup>), TEA (0,1 mol L<sup>-1</sup>) y cloruro de calcio (0,01 mol L<sup>-1</sup>) (Reed y Martens, 1996). La extracción se realizó en 16 muestras de suelo, a partir de 10,00 g de muestra y 20 mL de solución de extracción, se agitó en posición horizontal a 120 golpes min<sup>-1</sup> durante 2 h. Luego se centrifugó la suspensión y el sobrenadante se filtró con papel de filtro tipo banda azul (JP42) para la obtención de un extracto límpido. Los extractos de suelo se conservaron refrigerados en heladera hasta su análisis. La extracción de los elementos en las muestras de suelo se realizó por triplicado.

#### Instrumentos

La cuantificación de los elementos en los extractos de suelo se realizó utilizando dos espectrometrías: FAAS/FAES y MIP OES, para lo cual se utilizaron dos equipos diferentes. Un espectrómetro de absorción y/o emisión atómica PinAAcle 900H (Perkin Elmer, Shelton, USA), equipado con software Winlab, con uso de llama aire-acetileno. Los elementos Ca, Mg, Zn, Cu, Fe y Mn se analizaron en modo absorción, con multi-lámpara de cátodo hueco (longitud de onda: 422,7; 285,2; 213,9; 324,8; 248,3; 279,5 nm, respectivamente, y linealidad de calibración: 5; 0,25; 1; 2; 6; 2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) y los elementos K y Na en modo emisión (longitud de onda: 766,5 y 589,0 nm, respectivamente; linealidad de calibración: 0,5 mg L<sup>-1</sup>). También se utilizó un espectrómetro de emisión atómica con plasma inducido por microondas modelo MP 4250 (Agilent, Santa Clara, USA) acoplado a un generador de nitrógeno, permitiendo realizar la determinación de los 8 analitos de manera secuencial (longitud de onda: 422,7; 285,2; 766,5; 589,6; 481,0; 324,7; 317,9; 403,0 nm para Ca, Mg, K, Na, Zn, Cu, Fe y Mn, respectivamente, y linealidad de calibración: 10 mg L<sup>-1</sup> para Ca, Mg, K y Na; 1; 2; 150 y 20 mg L<sup>-1</sup> para Zn, Cu, Fe y Mn). En todos los casos se realizaron curvas de calibración con al menos 6 niveles de concentración para cada elemento, cada una fue preparada en tres réplicas independientes.

#### Parámetros de validación y análisis estadístico

Una vez optimizado el funcionamiento de los equipos se evaluaron los siguientes parámetros a fin de estudiar la aptitud de MIP OES para la determinación de los elementos en muestras de suelo: veracidad, precisión, rango de trabajo, límites de detección y cuantificación y sensibilidad analítica (Olivieri, 2014). La veracidad de un método analítico expresa la cercanía entre el valor medido y el valor de referencia. Se estimó la veracidad de MIP OES, a través de la comparación de los resultados frente a FAAS/FAES, una técnica instrumental de referencia y ampliamente utilizada, a partir del error relativo (ER) [Ecuación 1] y del coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) entre los métodos (aceptable R<sup>2</sup>>0,90).

$$ER (\%) = \frac{\text{valor medio} - \text{valor de referencia}}{\text{valor de referencia}} * 100 \quad [\text{Ecuación 1}]$$

La precisión se evaluó a partir de la desviación estándar relativa (% DER) de las muestras analizadas por triplicado. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) se estimaron a partir del nivel de señal promedio y las desviaciones estándar para mediciones repetidas de una muestra blanco. Se definieron como 3,3 y 10 veces la desviación estándar del blanco, respectivamente (Olivieri, 2014). La sensibilidad analítica de cada instrumento se calculó a partir de la relación entre la sensibilidad de la calibración (pendiente de la curva de calibración) y el ruido instrumental, lo cual permite comparar dos técnicas instrumentales basadas en respuestas de diferente naturaleza (absorción o emisión para FAAS/FAES e intensidad de emisión para MIP OES) (Danzer y Currie, 1998). Los análisis estadísticos se realizaron empleando el software Microsoft Office Excel 2007 e INFOSTAT (Di Rienzo et al., 2020). Las calibraciones se realizaron ajustando las líneas con el criterio de mínimos cuadrados. Diferencias significativas entre técnicas instrumentales se analizaron por comparación de medias aplicando una prueba t (α = 0,05).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras utilizadas corresponden a suelos de textura franca a arenosa (arcilla + limo 10-56 %), con valores de fósforo extractable (4,5-59,3 mg kg<sup>-1</sup>), materia orgánica (0,8-3,5 %) y pH (5,4-7,0) característicos de suelos de la región semiárida pampeana.

El ER arrojó valores de 18, 13, 10 % para Ca, Mg y K; y de 24, 11, 10 y 2 % para Zn, Cu, Fe y Mn, respectivamente, lo cual muestra que el ER de MIP OES depende del elemento en estudio. Los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) también varían de acuerdo con el elemento analizado. Para Ca, Mg y K los valores de  $R^2 > 0,98$  obtenidos se aproximan a la recta ideal ( $y=x$ ), indicando que existe una relación lineal entre MIP OES y FAAS/FAES para el análisis de dichos elementos. Los resultados se corresponden con los hallados previamente por Cora Jofré et al. (2020) sobre muestras de suelo con valores asignados de Ca, Mg y K. Para el Mn el  $R^2=0,89$  se aproxima a la recta ideal ( $y=x$ ). También en este caso MIP OES y FAAS se relacionan de forma lineal. Para el Zn los resultados arrojaron un coeficiente de determinación aceptable ( $R^2=0,94$ ) aunque los puntos se observan más bien paralelos a la recta ideal ( $y=x$ ), indicando que los resultados obtenidos por FAAS son sensiblemente superiores a los obtenidos por MIP OES. En el caso de Cu y Fe los resultados muestran una relación lineal entre las dos técnicas instrumentales ( $R^2=0,75$  y  $R^2=0,72$ , respectivamente), aunque la dispersión observada presupone que son necesarios más estudios para corroborar la ecuación de correlación lineal entre las técnicas y/o evaluar los factores que producen dicha dispersión en los resultados de análisis de Cu y Fe extractables con DTPA-TEA en suelos.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para los parámetros sensibilidad analítica, precisión, LOD, LOQ y rango. La sensibilidad analítica es un parámetro relevante para comparar técnicas instrumentales que arrojan diferente señal, tal como MIP OES y FAAS/FAES, dentro de un mismo rango de concentraciones. La sensibilidad analítica empleando FAAS/FAES es mayor que MIP OES para todos los elementos estudiados, siendo hasta un orden de magnitud superior para los elementos Na, Mg, Cu, Fe y Mn. Los resultados coinciden con los obtenidos por Cora Jofré et al. (2020) para Ca, Mg, K y Na. La precisión de ambos instrumentos arrojó resultados dentro del criterio de aceptación ( $DER < 20\%$ ). MIP OES tiene un mayor rango dinámico lineal que FAAS/FAES para los elementos Ca, Mg, Na, K, Fe y Mn, lo cual es ventajoso dado que reduce la necesidad de realizar diluciones previas a la lectura de los extractos de suelo (Balaram, 2020). En todos los casos FAAS/FAES arrojó LODs y LOQs inferiores a los obtenidos por MIP OES. Serrano et al. (2022) hallaron LOD para Cu y Zn en el mismo orden de magnitud que los obtenidos por MIP OES en este estudio, aunque mayores LODs fueron obtenidos aquí para Fe y Mn. Krogstad y Zivanovic (2022) hallaron valores de LOQ para los elementos K y Zn por MIP OES similares a los que se muestran en este estudio. Aunque los valores de LOQ para los elementos Mg, Ca, Fe, Mn y Zn logrados por MIP OES por estos mismos autores fueron aproximadamente de un orden de magnitud inferior a los obtenidos en este estudio. En un trabajo previo Cora Jofré et al. (2020) alcanzaron resultados de LOQs más bajos que los obtenidos en este estudio para Ca, Mg, K y Na con MIP OES. La evaluación del LOQ es particularmente importante para la determinación de Zn extractable con DTPA-TEA en suelos, cuya concentración crítica se define alrededor de 1,00 mg kg<sup>-1</sup> (Barbieri et al., 2017). Por lo cual, al momento de seleccionar un instrumento de cuantificación es necesario verificar que el LOQ esté por debajo de las concentraciones críticas a cuantificar. Podría cuestionarse si MIP OES es suficientemente sensible, especialmente para el análisis de Zn, dado que los resultados en las muestras de suelo analizadas están muy próximos al LOQ, y son aún menores en la mayoría de las muestras (Tabla 2). Estos valores bajos en las muestras de suelo se encuentran en el rango de deficiencia del elemento y en tal caso debería informarse un resultado como  $< LOQ$  cuando el dato es analizado mediante MIP OES. Si bien en la literatura algunos trabajos indican que en general los valores LOQ en MIP OES son mejores que en FAAS (Niedzielski et al., 2015; Ozbek y Akman, 2016), esto no se corresponde con los resultados obtenidos en este trabajo, por lo que son necesarios más estudios para verificar el alcance de estas diferencias entre técnicas instrumentales para cada elemento en muestras de suelo.

**Tabla 1:** Parámetros de validación para el análisis de los elementos en extractos de suelo empleando espectrometría de absorción o emisión atómica con llama (FAAS/FAES) y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (MIP OES).

**Table 1:** Validation parameters for the analysis of elements in soil extracts using Flame Atomic Absorption or Emission (FAAS/FAES) and Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES).

	Analito	Sensibilidad analítica	LOD	LOQ	DER máx. (%)	Rango LOQ-X
FAES	K	924	4x10 <sup>-4</sup>	6x10 <sup>-4</sup>	9,4	0,03
	Na	586	1x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	-	0,05
	Ca	620	8x10 <sup>-3</sup>	1,5x10 <sup>-3</sup>	11,1	0,6
	Mg	16986	5x10 <sup>-4</sup>	9x10 <sup>-4</sup>	10,9	0,05
FAAS	Zn	49,2	0,10	0,30	8,90	2
	Cu	110,0	0,04	0,13	15,7	4
	Fe	15,9	0,33	1,00	15,9	12
	Mn	26,0	0,19	0,58	14,5	4
MIPOES	K	571	1,4x10 <sup>-2</sup>	1,8x10 <sup>-2</sup>	11,7	0,64
	Na	27	5,9x10 <sup>-2</sup>	7,1x10 <sup>-2</sup>	-	1,09
	Ca	133	6,0x10 <sup>-2</sup>	7,0x10 <sup>-2</sup>	12,0	1,25
	Mg	933	6,9x10 <sup>-2</sup>	7,1x10 <sup>-2</sup>	13,0	2,08
	Zn	12,6	0,34	1,04	14,9	2
	Cu	13,9	0,31	0,94	17,5	4
	Fe	0,4	11,4	34,5	21,4	300
	Mn	3,7	1,13	3,44	6,90	40

\* Límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), rango, en unidades mg kg<sup>-1</sup> para Cu, Zn, Fe y Mn; unidades cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para K, Na, Ca y Mg.

En la Tabla 2 se indican las concentraciones de los elementos determinadas en las muestras de suelo a partir de MIP OES y FAAS/FAES. Los resultados de la prueba de diferencias significativas entre los dos métodos indican que MIP OES arroja valores significativamente más altos que FAAS/FAES para los elementos K y Fe ( $p < 0,0001$  y  $p = 0,040$ , respectivamente). Mientras que arroja valores significativamente más bajos para Ca, Mg, Cu y Zn ( $p < 0,0001$ ;  $p < 0,002$ ;  $p = 0,007$  y  $p < 0,0001$ , respectivamente). Los valores obtenidos para Mn no muestran diferencias significativas ( $p > 0,05$ ). Si bien los resultados muestran diferencias significativas entre MIP OES y FAAS/FAES para todos los elementos, excepto para Mn, las diferencias reales al momento de la interpretación de dichos resultados en planteos de fertilización de suelos son aceptables para K, Cu, Fe y Mn (ER < 10 %) (Vazquez 2005), mientras que son necesarios más estudios para evaluar la aceptabilidad de MIP OES para Ca, Mg (10 % < ER < 20 %) y Zn (ER > 20 %). Las concentraciones de Ca, Mg y K en las muestras analizadas se corresponden con los valores de cationes básicos intercambiables hallados en suelos de la región semiárida pampeana (Fernández, 2018). Las concentraciones de Zn, Cu, Mn y Fe extractables con DTPA-TEA se hallan dentro del rango determinado en suelos áridos de todo el mundo (Moreno-Jimenez et al., 2019). Se observa que la concentración media de Zn está por debajo de la concentración crítica (alrededor de 1,0 mg kg<sup>-1</sup>), es decir el nivel de Zn por encima del cual el cultivo no responde a la fertilización (Barbieri et al., 2017). A diferencia de Cu y Fe que parecen no presentar limitantes para el desarrollo de los cultivos en general, de acuerdo con los valores hallados en los suelos, en comparación con los niveles críticos 0,2 mg kg<sup>-1</sup> y 4,0 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Lindsay y Norvell, 1978). Se observaron concentraciones de Mn elevadas en las muestras de suelo, aunque no se hallaron en bibliografía niveles críticos para este elemento.

**Tabla 2:** Concentración media de elementos medidos por espectrometría de absorción o emisión atómica con llama (FAAS/FAES) y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (MIP OES) en las muestras de suelo. El rango de concentraciones para cada elemento se indica en paréntesis. Letras diferentes indican diferencias al 95 % de nivel de confianza.

**Table 2:** Average concentration of macro and microelements measured by Flame Atomic Absorption or Emission (FAAS/FAES) and Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) in soil samples. The concentration range for each element is indicated in parentheses. Different letters indicate differences at the 95% confidence level.

Elemento *	FAAS/FAES	MIP OES
Ca	5,8 b	4,8 a
	(3,9-8,7)	(2,9-7,5)
Mg	1,9 b	1,7 a
	(1,2-2,7)	(0,9-2,6)
K	1,7 b	1,9 a
	(0,8-2,5)	(1,0-2,8)
Na	0,2	-
	(<0,1-0,5)	-
Zn	0,73 b	0,56 a
	(0,4-1,3)	(0,2-1,1)
Cu	0,74 b	0,66 a
	(0,5-1,1)	(0,5-0,9)
Fe	26,8 b	28,3 a
	(14,0-49,1)	(16,2-46,3)
Mn	16,7 a	16,9 a
	(10,9-27,0)	(7,7-26,3)

\* Concentración expresada en unidades  $\text{cmol}_e \text{ kg}^{-1}$  para Ca, Mg K y Na, y  $\text{mg kg}^{-1}$  para Zn, Cu, Fe y Mn.

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se concluye que MIP OES es una técnica instrumental aplicable al análisis elemental de K, Cu, Fe y Mn en suelos. La sensibilidad analítica de MIP OES es hasta un orden de magnitud menor, y en líneas generales arroja LODs y LOQs mayores que FAAS/FAES, aunque en el mismo orden de magnitud. Es importante continuar con estudios que determinen la aplicación de MIP OES para el análisis de la disponibilidad de Zn, Ca y Mg, para los cuales el ER es > 10 %. MIP OES mostró ventajas operativas frente a FAAS/FAES, siendo una de ellas el análisis secuencial que permite cuantificar los elementos en una única alícuota de extracto. Otra ventaja es el mayor rango lineal para la mayoría de los elementos (excepto Zn y Cu) lo cual reduce la necesidad de realizar diluciones de los extractos para cuantificar los elementos en suelos. Además, y no menos relevante es el bajo costo operativo de MIP OES, debido al uso de nitrógeno generado a partir del aire y el no uso de gases inflamables como el acetileno necesario en FAAS/FAES.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por proyectos del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad Nacional de La Pampa e Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

## REFERENCIAS

- Abellán-Martín, S. J., Aguirre, M. A. y Canals, A. (2023). Applicability of microwave induced plasma optical emission spectrometry for wear metal determination in lubricant oil using a multinebulizer. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 38, 1379-1386. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116048>
- Balaram, V. (2020). Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review. *Microchemical Journal*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105483>
- Baranyai, E., Toth, C. N. y Fabian, I. (2020). Elemental Analysis of Human Blood Serum by Microwave Plasma—Investigation of the Matrix Effects Caused by Sodium Using Model Solutions. *Biological Trace Element Research*, 194, 13-23. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01743-1>

- Barbieri, P., Sainz Rosas, H. R., Wyngaard, N., Eyherabide, M., Reussi Calvo, N. I., Salvagiotti, F., Correndo, A. A., Barbagelata, P., Espósito Goya, G. P., Colazo, J. C. y Echeverría, H. E. (2017). Can Edaphic Variables Improve DTPA-based Zinc diagnosis in Corn?. *Soil Fertility and Plant Nutrition*, 81(3), 556-563. <https://doi.org/10.2136/sssaj2016.09.0316>
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method for making particle size analysis soils. *Agronomy Journal*, 54(5), 464-465.
- Cora Jofré, F., Pérez, M., Kloster, N. y Savio, M. (2020). Analytical methods assessment for exchangeable cations analysis in soil: MIP OES appraisalment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 51(16), 2205-2214. <https://doi.org/10.1080/00103624.2020.1822377>
- Cora Jofré, F., Larregui, D. N., Murcia, V. N., Pacheco, P. y Savio, M. (2021). Infrared assisted digestion used as a simple green sample preparation method for nutrient analysis of animal feed by microwave induced plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 231. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122376>
- Danzer, K. y Currie, L. A. (1998). Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration. *Pure Applied Chem.*, 70, 993-1014.
- Di Rienzo, J.A., Casanoves, F., Balzarini, M.G., Gonzalez, L., Tablada, M. y Robledo, C.W. (2020). InfoStat versión 2020. Centro de Transferencia InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>
- Fernandez, R. (2018). Valores de línea de base para evaluar la degradación en Molisoles. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/handle/123456789/4353>
- Fontoura, B. M., Cora Jofré, F., Williams, T., Savio, M., Donati, G. L. y Nóbrega, J. A. (2022). Is MIP-OES a suitable alternative to ICP-OES for trace element analysis?. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37, 966-984. <https://doi.org/10.1039/D1JA00375E>
- Krogstad, T. y Zivanovic, V. (2022). The Microwave Induced Plasma with Atomic Emission Spectrometry (MP-AES) as a Tool for Determination of Plant Available Nutrients in Ammonium lactate Extraction Solution. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 53(9), 1147-1157. <https://doi.org/10.1080/00103624.2022.2043345>
- Lindsay, W. L. y Norwell, W. A. (1978). Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421-428.
- Moreno-Jimenez, E., Plaza, C., Saiz, H., Manzano, R., Flagmeier, M. y Maestre, F. T. (2019). Aridity and reduced soil micronutrient availability in global drylands. *Nature sustainability*, 2, 371-377. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0262-x>
- Niedzielski, P., Kozaka, L., Wachelkaa, M., Jakubowski, K. y Wybieralska, J. (2015). The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples. *Talanta*, 132, 591-599. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.009>
- Olivieri, A. C. (2014). Analytical Figures of Merit: From Univariate to Multiway Calibration. *Chemical Reviews*, 114, 5358-5378. <https://doi.org/10.1021/cr400455s>
- Ozbek, N. y Akman, S. (2016). Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties. *Food Chem.*, 192, 295-298. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.011>
- Reed, S. T. y Martens, D. C. (1996). Copper and zinc. En D. L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis, part 3, chemical methods* (pp 703-722). Soil Science Society of America.
- Serrano, R., Anticó, E., Grindlay, G., Gras, L. y Fontas, C. (2022). Determination of elemental bioavailability in soils and sediments by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES): matrix effects and calibration strategies. *Talanta*, 240, 1231-66. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123166>
- Sumner, M. E. y Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. En D. L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis. Part 3-Chemical Methods (Vol. 5)* (pp 1201-1230). Soil Science Society of America.
- Vazquez, M. (2005). Controles internos y externos de calidad. En L. Marbán y S. Ratto (Eds.), *Tecnologías en análisis de suelo* (pp 37-48). AACS.
- Welz, B. y Sperling, M. (2007). Atomic absorption spectrometry. Wiley-VCH Verlag GmbH.