

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS CONVENCIONAL E ALTERNATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE SÓDIO, POTÁSSIO E FÓSFORO EM EXTRATOS DE SOLOS OBTIDOS COM SOLUÇÃO DE MEHLICH-1⁽¹⁾

Ricardo Soares⁽²⁾, Viviane Escaleira⁽³⁾, David Vilas Boas de Campos⁽⁴⁾,
Maria Inês Couto Monteiro⁽⁵⁾, Manuel Castro Carneiro⁽⁵⁾, Ricardo
Erthal Santelli^(2,7) & Alberto Carlos de Campos Bernardi^(6,7)

RESUMO

Foram comparadas as concentrações de Na, K e P em extratos de solos, obtidas por um método de extração convencional, no qual é utilizada uma razão solo:extrator (Mehlich-1) de 1:10, com aquelas encontradas utilizando uma razão solo:extrator (Mehlich-1) de 1:5. Também, foram comparados os resultados obtidos por técnicas de quantificação convencionais, nas quais Na e K são quantificados por fotometria de chama e P por espectrofotometria de absorção molecular, com aqueles encontrados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foram analisadas 15 amostras de solo brasileiro. No estudo de repetibilidade aplicado a todos os resultados, os maiores CVs foram encontrados para P e Na, principalmente quando as concentrações dos analitos foram menores ($\leq 9 \text{ mg dm}^{-3}$ para P e $\leq 10 \text{ mg dm}^{-3}$ para Na). Esse fato foi devido provavelmente à heterogeneidade dos extratos, que continham partículas coloidais. Filtração ou centrifugação em vez de decantação dos extratos provavelmente resultaria em menores CVs. No estudo de reprodutibilidade, realizado para três amostras, foram obtidos resultados não reprodutíveis somente para K em uma amostra. Todos os resultados obtidos por ICP OES foram semelhantes aos obtidos por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis. e fotometria de chama, indicando que a primeira técnica foi adequada para determinação de Na,

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 1 de dezembro de 2009 e aprovado em 27 de outubro de 2011.

⁽²⁾ Pesquisador, Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense – UFF. Outeiro de São João Batista s/nº, CEP 24020-150 Niterói (RJ). E-mails: ricardosoaresuff@yahoo.com.br; santelli@geoq.uff.br

⁽³⁾ Analista, Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: viviane@cnps.embrapa.br

⁽⁴⁾ Pesquisador, Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: davidcampos@cnps.embrapa.br

⁽⁵⁾ Pesquisador, Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Av. Pedro Calmon 900, Ilha da Cidade Universitária, CEP 21941-908 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: mmonteiro@cetem.gov.br, mcarneiro@cetem.gov.br

⁽⁶⁾ Pesquisador, Embrapa Pecuária Sudeste. Rod. Washington Luiz, km 234, CEP 13560-970 São Carlos (SP). E-mail: alberto@cnpse.embrapa.br

⁽⁷⁾ Bolsista do CNPq.

K e P nos extratos de solos tropicais obtidos com solução de Mehlich-1. Os resultados de Na, K e P obtidos com razão solo:extrator de 1:5 foram estatisticamente diferentes daqueles em que se utilizou razão solo:extrator de 1:10. A maioria dos resultados obtidos com razão solo:extrator de 1:5 foi menor que os obtidos com razão solo:extrator 1:10, sobretudo nas amostras com concentrações de analitos mais elevadas. Portanto, para estudos comparativos envolvendo macronutrientes, deve-se utilizar o método convencional com razão solo:extrator de 1:10.

Termos de indexação: análise de solo, ICP OES, Mehlich-1.

SUMMARY: COMPARISON OF CONVENTIONAL AND ALTERNATIVE DETERMINATION METHODS OF SOIL SODIUM, POTASSIUM AND PHOSPHORUS EXTRACTED WITH MEHLICH-1 SOLUTION

The Na, K and P concentrations in soil extracts obtained by a conventional extraction method, at a soil:extractant (Mehlich-1) ratio of 1:10, were compared with those found at a soil:extractant (Mehlich-1) ratio of 1:5. Also, the data obtained by conventional quantification techniques, in which Na and K are quantified by flame photometry and P by UV-Vis molecular absorption spectrophotometry, were compared with those found by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Fifteen Brazilian soil samples were analyzed. In the repeatability study applied to all results, the coefficient of variation (CV) was highest for P and Na, mainly when the analyte concentrations were lower ($\leq 9 \text{ mg dm}^{-3}$ for P and $\leq 10 \text{ mg dm}^{-3}$ for Na). This fact was probably due to the heterogeneity of the extracts, which contained colloidal particles. Filtration or centrifugation instead of decantation of the extracts would probably result in lower CV. In the reproducibility study for three samples, non-reproducible results were only obtained for K in a single sample. All ICP OES results were similar to those found by UV-Vis molecular absorption spectrophotometry and flame photometry, indicating that the first technique was adequate for Na, K and P determination in the tropical soil extracts obtained with Mehlich-1 solution. The results for Na, K and P at a soil:extractant ratio of 1:5 were statistically different from those obtained at a ratio of 1:10. Most results obtained at a soil:extractant ratio of 1:5 were lower than at 1:10, mainly in samples with higher analyte concentrations. Therefore, for comparative studies involving macronutrients, the conventional method should be used at a soil:extractant (Mehlich-1) ratio of 1:10.

Index terms: soil analysis, ICP OES, Mehlich-1.

INTRODUÇÃO

A maioria dos laboratórios brasileiros que avaliam a fertilidade de solos utiliza a solução de Mehlich-1 (M-1) (H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) para extração e determinação da disponibilidade de Na, K e P para as plantas (Silva et al., 1998; Silva & Raij, 1999; Valladares et al., 2001; Bernardi et al., 2002; Boeira et al., 2004; Milagres et al., 2007; Bortolon & Gianello, 2008; Bortolon et al., 2009). O valor do pH (entre 2 e 3) dessa solução solubiliza os compostos que contêm os macro e micronutrientes, e o Cl^- restringe a readsorção dos fosfatos recém-extraídos. Para os micronutrientes, a relação sugerida de solo:extrator é de 1:5, enquanto para os macronutrientes, como Na, K e P, é de 1:10 (Silva et al., 1998). Entretanto, muitos laboratórios utilizam a razão solo:extrator M-1 de

1:5, restante das extrações dos micronutrientes para determinação dos macronutrientes. Na literatura não foi encontrado nenhum estudo para validação desse procedimento.

De modo geral, nos laboratórios de análise de solo, Na e K são determinados por fotometria de chama, ao passo que o P é determinado por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis (EAM) (Silva et al., 1998; Bernardi et al., 2002; Boeira et al., 2004; Bortolon et al., 2009).

A técnica de EAM, utilizada na determinação de P, consiste na medida de absorvância da cor do complexo fosfomolibdico (Silva et al., 1998). As técnicas espectrométricas de emissão óptica, utilizadas para determinação de Na e K, consistem na medida da radiação emitida por átomos ou íons produzidos por tratamento térmico da solução-

amostra previamente nebulizada. Na fotometria de chama, a fonte de excitação é a chama. Na determinação de Na e K é utilizada chama de ar/acetileno, que pode atingir temperaturas da ordem de 2.450 K (Lajunen, 1992).

A determinação de elementos por ICP OES é um método alternativo que apresenta muitas vantagens: determinação simultânea, detecção em ampla faixa de concentração, alta precisão, exatidão, sensibilidade e rapidez (Raij et al., 2001; Nolte, 2003; Fischer & Miller, 2004; Pittman et al., 2005; Milagres et al., 2007; Bortolon & Gianello, 2008; Bortolon & Gianello, 2010, Soares et al. 2010). No ICP OES, a fonte de excitação é o plasma, que pode atingir temperaturas muito maiores (10.000 K) (Lajunen, 1991) que a fotometria de chama; consequentemente, a eficiência na excitação de átomos e íons por ICP OES é muito maior (Bortolon & Gianello, 2010).

Nos últimos anos, a técnica de ICP OES tem sido implementada em algumas instituições de pesquisa e laboratórios privados, para determinação de analitos em diferentes extratos de solos e plantas (Raij et al., 2001; Bernardi et al., 2002; Millagres et al., 2007; Soares et al., 2010). Entretanto, foram relatados resultados maiores de concentração de P quando ICP OES substituiu as técnicas convencionais. Fisher & Miller (2004) obtiveram concentrações maiores de P em extratos de solo obtidos com M-1, quando foram determinados por ICP OES e comparados com os obtidos por EAM e cromatografia de íons. Esses autores concluíram que esse fato ocorreu porque a técnica de ICP OES utiliza uma fonte de excitação com temperatura muito alta (10.000 K) e, assim, determina todas as formas de P, quais sejam: orgânica, dissolvida, adsorvida e oclusa nas partículas coloidais dos minerais argilosos presentes nos extratos, ao passo que as técnicas convencionais determinam número menor de formas de P. Enquanto a técnica de cromatografia de íons somente mede os íons livres em solução, a técnica de EAM determina ortofosfato dissolvido e outras espécies de P extraídas pelo reagente de antimônio-molibdato em meio fortemente ácido (pH 1-2). As espécies de P extraídas pelo reagente de antimônio-molibdato são as encontradas nas partículas coloidais das argilas. Pittman et al. (2005) também obtiveram concentrações maiores de P em extratos de solo obtidos com solução de Mehlich-3 (M-3), determinadas por ICP OES, quando comparados com aqueles obtidos por EAM. Esses autores não observaram nenhuma correlação entre as diferenças relativas nas concentrações obtidas utilizando ICP OES e EAM e algumas características dos solos (pH, concentrações de Al, Ca e Fe em extratos obtidos com M-3 e teor de argila e carbono orgânico). Por sua vez, Bortolon & Gianello (2010) compararam os resultados dos macronutrientes P, K, Ca e Mg e micronutrientes

Cu e Zn determinados por ICP OES e EAM em extratos de solo obtidos com M-1 e não observaram diferenças significativas entre as concentrações de K e P obtidas por ICP OES e aquelas obtidas por fotometria de chama para K e por EAM para P. Entretanto, esses autores recomendaram a utilização de um fator de conversão para determinação do índice de disponibilidade de K no solo.

Em face do exposto, o presente trabalho teve como objetivo comparar as concentrações de Na, K e P em extratos de solos brasileiros obtidas por método convencional com aquelas encontradas utilizando uma razão solo:extrator M-1 de 1:5 e a técnica de ICP OES para quantificação desses macronutrientes. No método convencional, foi utilizada uma razão solo:extrator M-1 de 1:10 e determinação de Na e K por fotometria de chama e de P por EAM.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas 15 amostras de solo utilizadas no “Programa de Análise da Qualidade de Laboratórios de Fertilidade” (PAQLF). Nesse programa, as amostras foram analisadas em triplicata por 82 laboratórios participantes. Foram utilizados os métodos descritos no manual da Embrapa (Silva et al., 1998). No quadro 1 são apresentados os resultados fornecidos pelo PAQLF: valores médios, intervalos de confiança e desvios-padrão dos resultados de K e P e algumas características dos solos: granulometria, pH e capacidade de troca catiônica (CTC).

Neste trabalho, o procedimento de extração de Na, K e P foi realizado em triplicata e idêntico ao descrito por Silva et al. (1998), que utiliza razão solo:extrator de 1:10: agitação de 10 cm³ da amostra com 100 mL de M-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) por 5 min, seguido de decantação por uma noite. Também foi adotado esse procedimento quando utilizou-se razão solo:extrator de 1:5 (50 mL de M-1). Após essa etapa, cerca de 25 mL do sobrenadante foram transferidos para um recipiente de polietileno, para determinação de Na, K e P.

A determinação de P foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: uma alíquota de 5 mL do extrato foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL. Foram adicionados 10 mL de solução ácida diluída de molibdato de amônio e 30 mg de ácido ascórbico. A mistura foi homogeneizada por 1 a 2 min em agitador horizontal circular. A solução foi mantida em repouso por uma hora, para desenvolvimento da cor. A concentração de P foi determinada em um EAM marca FEMTO modelo 600S, utilizando comprimento de onda de 660 nm, e uma cubeta de quartzo de 10 mm.

Os elementos Na e K encontrados no extrato foram determinados em um fotômetro de chama da

Quadro 1. Análise granulométrica, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), intervalo de confiança (IC), média das concentrações e desvios-padrão (s) para K e P obtidos pelo Programa de Análise da Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF)

Solo	Argila	Silte	Areia	pH H ₂ O	CTC	P			K				
						IC	Média	σ	IC	Média	σ		
	g kg ⁻¹				cmol _c dm ⁻³	mg dm ⁻³							
1	100	76	824	4,5	4,73	7,0	13,0	9,8	1,6	14,3	32,0	23,1	4,4
2	360	120	520	5,2	7,26	1,0	4,0	2,4	0,8	39,5	68,4	54,0	7,2
3	480	316	204	5,6	21,82	60,0	137,0	98,3	19,3	57,6	107,9	82,7	12,5
4	340	106	554	6,5	9,39	8,0	17,0	12,4	2,1	139,0	291,9	215,5	38,2
5	180	132	688	4,6	7,72	1,0	3,0	2,1	0,6	14,1	29,4	21,8	3,8
6	344	140	516	4,5	9,52	2,0	5,0	3,4	0,9	58,5	113,1	85,4	0,3
7	318	179	503	6,1	14,89	4,0	9,0	6,9	1,6	202,8	460,2	331,1	1,7
8	527	223	250	4,7	12,31	6,0	10,5	8,0	1,5	177,5	362,7	270,7	1,2
9	151	93	754	6,0	6,88	4,0	8,0	6,1	1,0	46,8	93,6	69,8	0,3
10	65	38	897	5,8	2,58	4,0	7,0	5,3	1,2	15,6	31,2	22,2	0,1
11	247	118	635	5,0	7,15	21,0	39,0	30,2	4,4	136,5	234,0	184,9	0,6
12	227	190	583	5,6	11,60	3,0	6,0	4,3	0,9	39,1	74,0	55,4	0,2
13	241	118	641	5,1	7,61	3,0	7,0	5,1	0,9	39,0	70,2	53,8	0,2
14	188	89	723	5,2	4,97	1,0	3,0	1,9	0,7	47,1	117,0	85,1	16,0
15	740	97	163	3,7	14,14	6,0	13,0	9,3	1,7	0	117,3	56,2	105,0

Métodos Embrapa (Silva et al., 1998).

marca DIGIMED, modelo DM-61, utilizando chama ar-acetileno e fenda de 0,2 nm.

Os elementos Na, K e P foram determinados em um ICP OES da marca Perkin-Elmer, modelo OPTIMA 3000, e software ICP-Winlab. As condições de trabalho do equipamento foram: 1.500 W de potência, 15 L min⁻¹ de vazão de gás de plasma, 0,5 L min⁻¹ de vazão de gás auxiliar, 0,80 L min⁻¹ para nebulização, vazão de purga do gás normal, resolução normal, em triplicata, tempo automático de medida do sinal (1 a 10 segundos) e 2 mL min⁻¹ de vazão da amostra. Os comprimentos de onda e as alturas de janelas otimizadas, utilizados para cada um dos elementos em estudo, foram: 589,592 nm e 9,0 mm para Na, 766,491 nm e 9,0 mm para K e 214,491 nm e 9,0 mm para P, respectivamente.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas equações $LD = 3 s/b$ e $LQ = 10 s/b$, em que (s) é o desvio-padrão de 10 determinações do branco e (b) é a inclinação da curva de calibração (Ribeiro et al., 2008).

Foram selecionadas três amostras de solo (3, 9 e 11) que apresentaram grande amplitude nos resultados do PAQLF para avaliação da reprodutibilidade, que se refere à medida da aproximação dos resultados médios obtidos com a mesma técnica e a mesma amostra, após 10 séries de análise – cada série foi analisada em um intervalo de 24 h. A precisão, que diz respeito à repetibilidade, foi avaliada em todas as amostras. A reprodutibilidade e repetibilidade foram medidas pelos cálculos dos desvios-padrão relativos, multiplicados por 100 % e chamados de coeficiente de variação (CV) (Millagres et al., 2007; Ribeiro et al., 2008). Os métodos foram comparados utilizando-se um esquema fatorial 4 x 15, disposto em blocos casualizados completos

com três replicatas. Os fatores corresponderam às duas técnicas de determinação para cada elemento e às duas razões solo:extrator. Também, foi aplicado o teste de identidade proposto por Leite & Oliveira (2002), para cada elemento determinado pelos quatro métodos: para Na e K, ICP OES e fotometria de chama, utilizando razões solo:extrator de 1:10 e 1:5; e para P, ICP OES e EAM, utilizando razões solo:extrator de 1:10 e 1:5. Os métodos de determinação serão estatisticamente iguais se, simultaneamente, após o ajuste da regressão linear, $Y = b_0 + b_1X + e$, b_0 for igual a zero e b_1 for igual a 1, estando o valor de r próximo a 1 (Leite & Oliveira, 2002; Milagres et al., 2007; Soares et al., 2010).

Para testar as hipóteses $H_0: b' = [0 \ 1]$, $H_0: e = 0$, bem como avaliar o coeficiente de correlação linear r, foi realizado um teste que combina o teste F, o teste de erro médio, que indica se diferenças ocorreram ao acaso, e o coeficiente de correlação linear. Com base nessas informações, elaborou-se uma regra decisória para testar a hipótese de identidade entre quaisquer pares de técnicas de determinação e, ou, razões solo:extrator.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Os LD e LQ para Na e K determinados por ICP OES foram aproximadamente seis vezes menores do que os obtidos por fotometria de chama, ao passo que os LD e LQ para P determinados por ICP OES foram aproximadamente três vezes menores quando comparados aos obtidos por EAM (Quadro 2). Esses resultados estão em concordância com a capacidade

Quadro 2. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para Na, K e P determinados por ICP OES e técnicas convencionais (fotometria de chama para Na e K e EAM para P)

Técnica	mg dm ⁻³		
	Na	K	P
		LD	
Convencional	0,5	0,6	0,2
ICP OES	0,08	0,09	0,07
		LQ	
Convencional	1,7	2,0	0,7
ICP OES	0,3	0,3	0,2

do ICP OES em determinar baixas concentrações de diferentes analitos de interesse (Raij et al., 2001; Nolte, 2003; Soares et al., 2010).

Precisão e reprodutibilidade

Para que os resultados sejam considerados precisos e reprodutíveis, os CVs dentro de uma série de determinações (precisão) podem variar até 10 %, enquanto os CVs entre as diferentes séries (reprodutibilidade) devem estar abaixo de 20 % (Klesta & Bartz, 1996; Millagres et al., 2007).

No quadro 3 são apresentados os valores médios de concentração de Na, K e P e os respectivos CVs (em %) obtidos no estudo de repetibilidade. Observa-se que as maiores concentrações (17 a 227 mg dm⁻³) foram obtidas para K e que os CVs, para a maioria (97 %) dos resultados, foram menores que 7 %, indicando que os resultados foram precisos. Exceção ocorreu para os resultados de K obtidos utilizando

razão solo:extrator de 1:5 e fotometria de chama para as amostras 7 e 11, cujos CVs foram de 20 e 28 %, respectivamente, e para a amostra 13, utilizando razão solo:extrator de 1:10 e ICP OES (CV = 11 %). As concentrações de P variaram de 0,9 a 112 mg dm⁻³. Em concentrações de P maiores que 9 mg dm⁻³, os resultados foram precisos (CVs ≤ 9 %), ao passo que para concentrações de P iguais ou menores que 9 mg dm⁻³, em cerca de 27 % dos resultados, foram obtidas menores precisões (CVs entre 11 e 78 %). Os CVs para P foram provavelmente aumentados devido à ocorrência de diferentes formas do analito nas partículas coloidais das argilas, independentemente da técnica analítica utilizada. As concentrações de Na variaram de 3 a 54 mg dm⁻³. Para concentrações de Na maiores que 10 mg dm⁻³, os resultados foram precisos (CVs ≤ 10 %), enquanto para concentrações de Na iguais ou menores que 10 mg dm⁻³ a precisão foi menor (CVs entre 11 e 44 %) em cerca de 27 % dos resultados. Os maiores CVs encontrados para P e Na, sobretudo quando em concentrações menores dos analitos, foram provavelmente devido à heterogeneidade dos extratos, que continham partículas coloidais. Portanto, as grandes variações nos resultados foram causadas pelo procedimento de extração. Uma filtração ou centrifugação do extrato provavelmente resultaria em menores CVs.

No quadro 4 encontram-se os resultados do estudo de reprodutibilidade realizado para as amostras 3, 9 e 11. Observa-se que somente os resultados obtidos para K determinados na amostra 11 por fotometria de chama e utilizando razão solo:extrator de 1:5 apresentaram baixa reprodutibilidade (CV = 26 %). Também verifica-se que os resultados para K obtidos para a amostra 11, utilizando o mesmo método, mostraram baixa repetibilidade (CV = 28 %) (Quadro 3).

Quadro 3. Resultados de Na, K e P, em mg dm⁻³, com os respectivos coeficientes de variação (CV), em % entre parênteses, obtidos por ICP OES e técnicas convencionais (fotometria de chama para Na e K e EAM para P) (n = 3)

Solo	Na				K				P			
	Técnica convencional		ICP OES		Técnica convencional		ICP OES		Técnica convencional		ICP OES	
	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5
1	5,4(0,0)	6(43)	6(2)	6(33)	17(4)	18,0(0,0)	19(4)	18(6)	11(4)	14(12)	11,4(0,9)	14(10)
2	10(13)	9(7)	10(5)	9(7)	39,0(2)	32(3)	40(3)	33(5)	2(48)	2(13)	2(65)	2(27)
3	39(3)	32(4)	39(6)	30,6(0,7)	70(3)	60(4)	74(4)	59(1)	112(1)	98(2)	112(8)	98(1)
4	18,8(0,0)	26(2)	22(5)	26(5)	168(1)	166(5)	175(3)	166(4)	14(3)	15(5)	14(2)	15(5)
5	9,9(0,0)	11(8)	11(10)	10(3)	19(2)	20(5)	20(10)	19(4)	2(78)	3(7)	2(13)	3(2)
6	7(19)	6(18)	7(6)	7(7)	53(2)	46(8)	53(5)	46(5)	3(27)	2(14)	3(17)	2,2(5)
7	33(4)	29(2)	34(3)	29(5)	227(1)	190(20)	226(1)	190(5)	7(8)	9(9)	7(12)	9(0,7)
8	39(2)	36(6)	39(6)	36(3)	197(3)	179(2)	197(2)	166(2)	9(6)	6(23)	8(5)	6(3)
9	7(35)	6(9)	7(11)	7(5)	58(2)	52(4)	56(2)	52(1)	7(4)	5(6)	7(3)	5(15)
10	5(24)	3(18)	4(21)	4(9)	19(7)	21(5)	18(5)	19(3)	6(9)	7(10)	6(9)	7(4)
11	54(2)	45(4)	54(5)	45,4(0,7)	174(3)	166(28)	183(6)	166(3)	26,4(0,8)	26(4)	26(1)	25(0,4)
12	18,8(0,0)	20(3)	20(4)	21(2)	37(4)	33(7)	38(6)	31(3)	5(18)	5(2)	5(15)	5(1)
13	5,4(0,0)	6(10)	6(33)	6(3)	40(1)	32(3)	39(11)	33(2)	6(5)	4(5)	6(6)	4(1)
14	3(44)	3,8(0,0)	4(21)	4(8)	75(1)	60(3)	69(2)	59(2)	2(9)	0,9(22)	2(4)	0,9(11)
15	5(26)	5(14)	5(10)	5(2)	46(3)	39(5)	43(3)	39(2)	9(15)	7(4)	9(5)	7(6)

Comparação dos métodos

Todos os resultados foram considerados no tratamento estatístico. Foi aplicado o teste de identidade proposto por Leite & Oliveira (2002) para comparação dos métodos para determina o de Na, K e P (Quadro 5). Observou-se que não houve erros sistemáticos ou tendenciosos. Também, foram encontradas boas correla es entre os resultados obtidos pelos métodos convencionais e por ICP OES. As boas correla es para P e K concordam com os resultados de Bortolon & Gianello (2010) para esses

elementos e diferem dos encontrados para P por Fischer & Miller (2004). Esses autores observaram diferenças significativas entre os resultados de P obtidos por ICP-OES e aqueles obtidos por técnicas convencionais.

Quando foi aplicado o teste de identidade para cada método para comparação dos resultados de Na, K e P obtidos utilizando-se as razões solo:extrator de 1:10 e 1:5, observou-se que, independentemente da técnica de quantifica o, houve diferenças significativas entre os resultados. A maioria dos resultados obtidos com razão solo:extrator de 1:5

Quadro 4. Média e reprodutibilidade dos métodos para determina o de Na, K e P por ICP OES e técnicas convencionais (fotometria de chama para Na e K e EAM para P) (n=3)

Razão de solo:extrator	Na				K				P			
	Técnica convencional		ICP OES		Técnica convencional		ICP OES		Técnica convencional		ICP OES	
	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5
Solo 3												
Média (mg dm ⁻³)	41	32	40	31	76	60	78	60	104	98	112	89
Reprodutibilidade (%)	11	16	12	15	14	16	13	15	7	12	9	13
Solo 9												
Média (mg dm ⁻³)	6	6	6	7	65	51	64	51	6	4	6	6
Reprodutibilidade (%)	15	14	14	15	13	15	11	16	11	15	14	17
Solo 11												
Média (mg dm ⁻³)	54	45	53	46	175	138	180	166	29	23	29	26
Reprodutibilidade (%)	14	15	14	11	9	26	14	16	11	13	12	14

Reprodutibilidade: coeficientes de varia o em percentagem (%) dos resultados entre as séries analíticas.

Quadro 5. Resultados da aplica o do teste de identidade para compara o dos resultados obtidos por ICP OES e técnicas convencionais (fotometria de chama para Na e K e EAM para P) e razões de solo:extrator de 1:5 e 1:10

Elemento	n ⁽¹⁾	B ₀ ⁽²⁾	B ₁ ⁽³⁾	r ⁽⁴⁾	\bar{e} ⁽⁵⁾	F (H ₀) ⁽⁶⁾	t \bar{e} ⁽⁷⁾	r ≥ (1 \bar{e})	Conclusão
ICP OES x Técnica convencional (Razão 1:10)									
Na	45	-0,326 ^{ns}	0,996 ^{ns}	0,998	-0,036	1,254 ^{ns}	1,303 ^{ns}	sim	ICP OES = Téc. conv.
K	45	0,845 ^{ns}	0,983 ^{ns}	0,999	-0,004	1,237 ^{ns}	0,363 ^{ns}	sim	ICP OES = Téc. Conv.
P	45	0,135 ^{ns}	0,996 ^{ns}	0,999	-0,011	1,219 ^{ns}	0,949 ^{ns}	sim	ICP OES = Téc. Conv.
ICP OES x Técnica convencional (Razão 1:5)									
Na	45	-0,184 ^{ns}	1,006 ^{ns}	0,999	-0,019	0,537 ^{ns}	1,662 ^{ns}	sim	ICP OES = T�c. Conv.
K	45	0,130 ^{ns}	1,015 ^{ns}	0,998	0,020	1,705 ^{ns}	2,127 ^{ns}	sim	ICP OES = T�c. Conv.
P	45	-0,139 ^{ns}	0,996 ^{ns}	0,999	-0,021	0,460 ^{ns}	0,626 ^{ns}	sim	ICP OES = T�c. Conv.
Raz�o 1:5 x Raz�o 1:10 (ICP OES)									
Na	45	-1,279*	1,155*	0,983	0,044	15,184*	1,868 ^{ns}	sim	Raz�o 1:5 ≠ Raz�o 1:10
K	45	0,338*	1,133*	0,996	0,111	30,710*	6,211*	sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
P	45	-0,784*	1,137*	0,995	0,084	19,824*	1,274 ^{ns}	sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Razão 1:5 x Razão 1:10 (Técnica convencional)									
Na	45	0,248*	0,941 ^{ns}	0,992	-0,011	9,676*	0,262 ^{ns}	sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
K	45	1,186*	1,095*	0,995	0,087	13,523*	3,525*	sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
P	45	-0,465*	1,136*	0,996	0,100	15,391*	1,389 ^{ns}	sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10

(¹) Número de observa es. (²) Intercepto da regressão. (³) Coeficiente da regressão linear. (⁴) Coeficiente de correla o linear simples. (⁵) Erro médio. (⁶) Teste F. (⁷) Teste t para o erro médio. ^{ns} e ^{**}: não significativo e significativo a 5 %, respectivamente.

foi menor que os obtidos com razão solo:extrator de 1:10, especialmente nas amostras com concentrações de analitos mais elevadas. Essa diferença nos resultados pode conduzir a interpretações erradas de fertilidade do solo, acarretando maior gasto com fertilizantes para sua correção.

CONCLUSÕES

1. No estudo de precisão (repetibilidade) foram observados maiores CVs, principalmente para P e Na, encontrados em menores concentrações que K. Esse fato deveu-se provavelmente à heterogeneidade dos extratos, que continham partículas coloidais. Uma filtração ou centrifugação do extrato provavelmente resultaria em menores CVs.

2. Todos os resultados obtidos por ICP OES foram estatisticamente semelhantes aos adquiridos por EAM e fotometria de chama, indicando que essa técnica foi adequada para determinação de Na, K e P nos extratos de solos tropicais obtidos com Mehlich-1.

3. Os resultados de Na, K e P obtidos com razão solo:extrator de 1:5 foram estatisticamente diferentes daqueles encontrados utilizando razão solo:extrator de 1:10. A maior parte dos resultados obtidos com razão solo:extrator de 1:5 foi menor que aqueles obtidos com razão solo:extrator de 1:10, sobretudo nas amostras com concentrações de analitos mais elevadas. Portanto, nas condições testadas, não se recomenda o uso da razão solo:extrator de 1:5 para as extrações dos macronutrientes Na, K e P com solução M-1 de amostras de solo.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor. Ao CNPq e ao International Potash Institute – IPI, pelo auxílio financeiro na execução deste trabalho. Ao Dr. Hélio Garcia Leite, por gentilmente ter cedido uma planilha de confecção do teste de identidade.

LITERATURA CITADA

- BERNARDI, A.C.C.; SILVA, C.A.; PÉREZ, D.V. & MENE-GUELLI, N.A. Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt Embrapa methods in Brazil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:2661-2672, 2002.
- BOEIRA, R.C.; RAIJ, B.van; SILVA, A.S. & MAXIMILIANO, V.C.B. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:29-936, 2004.
- BORTOLON, L. & GIANELLO, C. Interpretação de resultados analíticos de fósforo pelos extratores Mehlich 1 e Mehlich 3 em solos do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2751-2756, 2008.
- BORTOLON, L.; GIANELLO, C. & SCHLINDWEIN, J.A. Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para o milho pelos métodos Mehlich 1 e Mehlich 3. *Sci. Agri*, 10:305-312, 2009.
- BORTOLON, L. & GIANELLO, C. Simultaneous multielement extraction with the Mehlich-1 solution for Southern Brazilian soils determined by ICP-OES and the effects on the nutrients recommendations to crops. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:125-132, 2010.
- FISCHER, J.B. & MILLER, J. Ion chromatography as an alternative to standard methods for analysis of macro-nutrients in Mehlich 1 extracts of unfertilized forest soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 35:2191-2208, 2004.
- KLESTA, E.J. & BARTZ, J.K. Quality assurance and control. In: BARTELS, J.M. & BIGHAM, J.M., eds. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Madison, Soil Science Society of America, 1996. 248 p.
- LAJUNEN, L.H.J. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. *Royal Soc. Chem.*, 1991. 241p.
- LEITE, H.G. & OLIVEIRA, F.H.T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 37:1105-1118, 2002.
- MILAGRES, J.J.M.; ALAVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:237-245, 2007.
- NOLTE, J. ICP: Emission spectrometry, a practical guide. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 267p.
- PITTMAN, J.J.; ZHANG, H. & SCHRODER, J.L. Differences of phosphorus in Mehlich 3 extracts determined by colorimetric and spectroscopic methods. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 36:1641-1659, 2005.
- RAIJ, B.van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285p.
- RIBEIRO, F.A.L.; FERREIRA, M.M.C.; MORANO, S.C.; SILVA, L.R. & SCHNEIDER, R.P. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Quimica Nova*, 31:164-171, 2008.
- SILVA, F.C. & RAIJ, B.van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:267-288, 1999.
- SILVA, F.C.; EIRA, P.A.; BARRETO, W.O.; PÉREZ, D.V. & SILVA, C.A. Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo. Rio de Janeiro, Embrapa-CNPS, 1998. 56p. (Embrapa-CNPS. Documentos, 3)

- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; MONTEIRO, M.I.C.; PONTES, F.V.M.; SANTELLI, R.E. & BERNARDI, A.C.C. Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos. R. Bras. Ci. Solo, 34:1553-1559, 2010.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; SOUZA, J.M.P.; PÉREZ, D.V. & DOS ANJOS, L.H.C. Comparação entre os teores de nutrientes extraídos por três métodos em amostras de solos do Rio de Janeiro. R. Bras. Agroci., 7:137-141, 2001.