

Determinación de arsénico, de sus compuestos en forma particulada y de vapores de trióxido de arsénico en aire - Método de generación de hidruros / Espectrofotometría de absorción atómica

MTA/MA-035/A96

Palabras clave: arsénico, aire, generación de hidruros, espectrofotometría de absorción atómica.

PRESENTACIÓN

El arsénico en sus formas trivalente y pentavalente tiene un amplio abanico de aplicaciones en la industria. Desde su utilización en aleaciones con plomo y cobre a las que confiere propiedades de resistencia al calor y dureza, a sus usos en las industrias de cerámicas, vidrio y de pigmentos de pinturas, pasando por todas aquellas aplicaciones que lo que persiguen, precisamente es aprovechar su alta toxicidad como: insecticida, fungicida, herbicida, raticida o preservante de la madera. En algunas actividades, como la fundición y el refinado, este contaminante puede presentarse en forma de vapor de arsénico en elevadas proporciones.

La exposición a este metal y sus compuestos, por inhalación o contacto dérmico, puede producir irritación de las mucosas del aparato respiratorio y sobre la piel. Los compuestos inorgánicos de arsénico, además, son reconocidos productores de cáncer de pulmón y de piel en humanos.

El método "*Determinación de arsénico y sus compuestos en forma particulada y de vapores de trióxido de arsénico en aire - Método de generación de hidruros / Espectrofotometría de absorción atómica*" es un **MÉTODO ACEPTADO** por el [Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo \(INSHT\)](#). Como **MÉTODO ACEPTADO** se entiende un método utilizado en el INSHT y que ha sido sometido a un protocolo de validación por organizaciones oficiales competentes en el área de la normalización de métodos analíticos, o bien ha sido adoptado como método recomendado por asociaciones profesionales dedicadas al estudio y evaluación de riesgos por agentes químicos, así como aquellos métodos recomendados por la UE o basados en métodos ampliamente conocidos y evaluados por especialistas en este tipo de análisis.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

3. REACCIONES

4. REACTIVOS

4.1. Agua destilada o desionizada

4.2. Ácido nítrico HNO₃ (trioxonitrato (V) de hidrógeno) concentrado

4.3. Ácido clorhídrico

4.4. Ácido sulfúrico H₂SO₄ (tetraoxosulfonato (VI) de hidrógeno) concentrado

4.5. Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) de aproximadamente 30% (m/m)

4.6. Carbonato de sodio

4.7. Ioduro de potasio

4.8. Borohidruro de sodio NaBH₄ (tetrahidruroborato (III) de sodio)

4.9. Disolución de 1 mol/l de carbonato de sodio en 5% (VN) de glicerina

4.10. Disolución de yoduro de potasio de 100 g/l

4.11. Disolución patrón de arsénico de 1000 µg/ml

4.12. Disoluciones de trabajo de arsénico

4.13. Disolución de borohidruro de sodio

4.14. Disolución de hidróxido de sodio de 5 g/l

4.15. Acetileno

4.16. Aire

4.17. Gas inerte de purga

5. APARATOS Y EQUIPOS

5.1. Equipo de muestreo

5.2. Aparatos de análisis o de laboratorio

6. TOMA DE MUESTRA

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Limpieza del material de vidrio y de polipropileno

7.2. Preparación de la muestra

7.3. Preparación de los patrones de calibración

7.4. Determinación

7.5. Curva de calibración.

8. CÁLCULOS

8.1. Determinación de la concentración de arsénico en la curva de calibración

8.2. Determinación de la cantidad de arsénico presente en la muestra

8.3. Determinación de la concentración de arsénico en aire

9. PRECISIÓN

10. CASOS ESPECIALES

11. BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A

ANEXO B

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de arsénico (Nº CAS 7440-38-2) en forma particulada y de vapores de trióxido de arsénico (Nº CAS 1327-53-3) en aire en los lugares de trabajo, utilizando una técnica de generación de hidruros apropiada (véase [anexo B](#)) y espectrofotometría de absorción atómica. El método descrito no es aplicable a la determinación de arsénico en forma de arseniuros que se descomponen en presencia de agua o ácido (véaselo [10.1.](#)).

El intervalo de concentración de arsénico en el que es aplicable el método está determinado por las características de la técnica

particular de generación de hidruros escogida y por el procedimiento de toma de muestras seleccionado por el usuario.

Algunos metales de transición pueden interferir la determinación de arsénico mediante la técnica analítica utilizada (véase 10.3.).

2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

2.1. Las muestras se recogen haciendo pasar un volumen medido de aire a través de un filtro de membrana de ésteres de celulosa y su soporte de celulosa impregnado de carbonato de sodio.

2.2. Filtro y soporte son digeridos con una mezcla de ácido nítrico, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en caliente, diluyendo el residuo con agua.

2.3. La disolución de medida se prepara diluyendo una alícuota de la anterior disolución (2.2.) con las cantidades apropiadas de ácido sulfúrico diluido, ácido clorhídrico concentrado y disolución de ioduro de potasio.

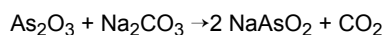
2.4. La reacción de los compuestos de arsénico presentes con el borohidruro de sodio en medio ácido libera arsenamina, que es conducida por un gas inerte hasta la célula de medida del espectrofotómetro.

2.5. Las medidas de absorción producidas por la presencia de arsénico en la célula se llevan a cabo a 197,2 nm y la cuantificación se efectúa por interpolación en una curva de calibración.

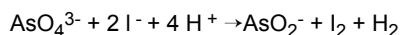
3. REACCIONES

3.1. La mayoría de los compuestos de arsénico comúnmente encontrados en los lugares de trabajo son convertidos en iones solubles de arseniato (AsO_4^{3-}) mediante el procedimiento de digestión descrito en 7.2.

3.2. Cuando la presencia de vapor de trióxido de arsénico sea significativa se recogerá este vapor por reacción con el carbonato de sodio que impregna el soporte de celulosa (5.1.2.).



3.3. Previamente a la generación del hidruro, los iones arseniato AsO_4^{3-} son reducidos a iones arsenito AsO_2^- mediante la reacción con ioduro de potasio para mejorar el rendimiento de la posterior reacción de conversión en arsenamina, dado que el arsénico en estado pentavalente da una menor señal que en estado trivalente debido a sus diferentes cinéticas de conversión en arsenamina.



3.4. La generación del hidruro ocurre como resultado de la reacción entre el arsénico trivalente y el hidrógeno naciente producido por la acción del medio ácido sobre el borohidruro de sodio.

3.5. Los átomos de arsénico libre se producen debido a la acción del calor sobre la arsenamina que se encuentra en la célula de medida.

4. REACTIVOS

4.1. Agua destilada o desionizada

De grado 2 de pureza como mínimo, según ISO 3696 (11.11.). Su conductividad eléctrica será inferior a 0,1 mS/m, o la resistividad eléctrica será superior a 0,01 Mohm x m (a 25 °C).

4.2. Ácido nítrico HNO_3 (trioxonitrato (V) de hidrógeno) concentrado

Densidad aproximada 1,42 g/ml, de 69 % a 71 % (m/m).

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA COMBURENTE Y CORROSIVA. Frases (R) 35. Frases (S) 2-23-26-27. *Real Decreto 363/1995 (11. 10.).*

4.3. Ácido clorhídrico

Concentrado, mínimo 32% (m/m), densidad aproximada 1,16 g/ml.

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA CORROSIVA. Frases (R) 34-37. Frases (S) 2-26. [Real Decreto 363/1995 \(11. 10.\)](#).

4.4. Ácido sulfúrico H₂SO₄ (tetraoxosulfonato (VI) de hidrógeno) concentrado

Densidad aproximada 1,84 g/ml, mínimo 98 % (m/m).

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA. Frases (R): 4546-24/25-48/23/24/25. Frases (S) 53-44. [Real Decreto 363/1995 \(11. 10.1\)](#).

4.5. Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) de aproximadamente 30% (m/m)

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA CORROSIVA Y COMBURENTE. Frases (R) 8-34. Frases (S) 3-28-36/39. [Real Decreto 363/1995 \(11. 10.\)](#).

4.6. Carbonato de sodio

4.7. Ioduro de potasio

4.8. Borohidruro de sodio NaBH₄ (tetrahidruroborato (III) de sodio)

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA TÓXICA, INFLAMABLE Y CORROSIVA: Frases (R): 14-15-25-34 Frases (S):7/8-26-43-44. [Real Decreto 363/1995 \(11. 10.\)](#).

4.9. Disolución de 1 mol/l de carbonato de sodio en 5% (V/V) de glicerina

Se pesan 10,6 g de carbonato de sodio en un vaso de precipitado de 250 ml. Se añaden 5 ml de glicerina y 50 ml de agua agitando para disolverlo todo. Se transfiere cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 100 ml y se completa hasta este volumen con agua (4.1.).

4.10. Disolución de ioduro de potasio de 100 g/l

Se pesan 10,0 g de ioduro de potasio (4.7.) en un vaso de precipitado de 250 ml. Se añaden 50 ml de agua y se agita para disolverlo. Se transfiere cuantitativamente la disolución a un matraz de 100 ml y se diluye hasta completar el volumen con agua (4.1.).

4.11. Disolución patrón de arsénico de 1000 µg/ml

4.11.1. Puede utilizarse una disolución patrón comercial de una concentración de 1000 µg/ml Habrá que tener en cuenta la fecha de caducidad indicada por el fabricante. Si no lo indicase, se desechará después de un año de su adquisición.

4.11.2. Alternativamente puede prepararse la disolución patrón a partir de un compuesto adecuado, tal como se indica: se pesan exactamente 1,320 g ±0,001 g de trióxido de arsénico (As₂O₃) en un vaso de precipitado de 50 ml y se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (4.3.). Se cubre con un vidrio de reloj y se calienta a aproximadamente 150 °C en una placa calefactora situada en campana de extracción, hasta completar la disolución. Se transfiere cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 1 litro y se completa hasta este volumen con una disolución de ácido clorhídrico al 50% (V/V). Esta disolución almacenada en un frasco de polipropileno es estable durante un año.

4.12. Disoluciones de trabajo de arsénico

4.12.1. Disoluciones de arsénico de 10 µg/ml. Se deposita con una pipeta un 1,00 ml de la disolución patrón de arsénico de 1 000 µg/ml (4.11.) en un matraz aforado de 100 ml y se diluye hasta dicho volumen con ácido clorhídrico al 50% (V/V). Esta disolución almacenada en frasco de polipropileno, es estable durante un mes.

4.12.2. Disolución de arsénico de 1 mg/ml. Se pipetea 10,0 ml de la disolución de 10 µg/ml (4.12.1.) en un matraz aforado de 100 ml y se diluye hasta dicho volumen con ácido clorhídrico de 50% (V/V). Esta disolución, almacenada en frasco de polipropileno, es estable durante un mes.

4.13. Disolución de borohidruro de sodio

(Entre 2 g y 20 g de borohidruro de sodio por litro en disolución 0,1 mol/l de hidróxido de sodio). Se prepara una disolución de borohidruro de sodio de la concentración recomendada por el fabricante del equipo de generación de hidruros. Se pesan entre 2 y 20 g de borohidruro de sodio y 4 g de hidróxido de sodio en un vaso de precipitado de 1 litro. Se añaden 200 ml de agua y se agita para disolverlo. Se transfiere cuantitativamente esta disolución a un matraz aforado de 1 litro filtrando para evitar el paso de restos no disueltos. Completar hasta 1 litro con agua destilada (4.1.).

NOTA: Es aconsejable filtrar esta disolución para evitar que las partículas residuales obturen el sistema de conducción y bombeo de las disoluciones.

4.14. Disolución de hidróxido de sodio de 5 g/l

Se pesan 5,0 g de hidróxido de sodio en un vaso de precipitado de 1 litro y se añaden 250 ml de agua. Se trasfiere cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 1 litro y se completa hasta este volumen con agua (4.1.).

4.15. Acetileno

Botella comercial de acetileno disuelto en acetona y del grado de pureza requerido en absorción atómica para su uso como combustible.

PRECAUCIÓN: Puede inflamarse espontáneamente por descomposición térmica.

4.16. Aire

Comprimido y filtrado para evitar la presencia de agua o aceites, para ser usado como oxidante.

NOTA: Si la célula de medida usa un sistema de calentamiento electrotérmico no son necesarios ni acetileno ni aire.

4.17. Gas inerte de purga

Pueden ser utilizados nitrógeno o argón dependiendo de las recomendaciones del fabricante del equipo.



5. APARATOS Y EQUIPOS

5.1. Equipo de muestreo

5.1.1. Filtros de membrana de ésteres de celulosa, de 25 mm o 37 mm de diámetro, con una eficacia de retención no inferior al 99% para partículas de diámetro aerodinámico medio de 0,3 μm (ISO/TR 7708)(10.18.). Los filtros más adecuados son los de membrana de ésteres de celulosa de 0,8 m de tamaño de poro.

NOTA: También pueden usarse otros filtros que sean solubles utilizando el procedimiento de digestión descrito y que ofrezcan una eficacia de retención no inferior al 99%.

5.1.2. Soporte de celulosa de diámetro apropiado para su uso con los filtros y muestreador recomendados. Serán impregnados con la disolución de carbonato de sodio indicado en 4.9. Para un soporte de 37 mm de diámetro será suficiente añadir unos 400 μl de la disolución indicada y esperar a que seque completamente.

5.1.3. Muestreador, diseñado para captar la fracción inhalable definida en UNE-EN 481, que cumpla con lo establecido en UNE-EN 13205 y CEN/TR 15230, y que sea compatible con el filtro y el sistema de muestreo utilizado (véase apartado 5.3 y anexo B de MTA/MA - 014/A11).

5.1.4. Tubo flexible, de plástico o goma para conectar a la bomba de muestreo y al muestreador, de longitud y diámetro adecuados a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones.

5.1.5. Bombas de muestreo adecuadas para el uso con el procedimiento de muestreo establecido, con posibilidad de regulación del caudal y capacidad para mantenerlo constante dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ del valor nominal, durante todo el tiempo de muestreo.

5.1.6. Medidor de caudal de burbuja de jabón para calibración de la bomba (5.1.5.), capaz de medir el caudal con una precisión del $\pm 5\%$ (nivel de confianza del 95%).

5.1.7. Barómetro

5.1.8. Termómetro

5.1.9. Cronómetro



5.2. Aparatos de análisis o de laboratorio

5.2.1. Material de vidrio de borosilicato 3.3. de acuerdo con ISO 3585 (11.13.).

5.2.1.1. Vasos de precipitado o matraces erlenmeyer con capacidad aproximada de 100 ml.

5.2.1.2. Vidrios de reloj

5.2.1.3. Pipetas de un enrase, de acuerdo con ISO 648 (11.15.).

5.2.1.4. Probetas de 100 ml de capacidad

5.2.1.5. Matracas aforados, en el intervalo de 10 ml a 1 l de acuerdo con ISO 1042 (11.16.).

5.2.2. Botellas de polipropileno, de capacidad entre 100 ml y 1 l.

5.2.3. Aparatos volumétricos que operan a émbolo, de acuerdo con ISO 8655 (11.12.). Pipeteadores como alternativa a las pipetas de un enrase, para la preparación de disoluciones de calibración y dilución de muestras de concentración superior al intervalo de medida y dosificadores para ácidos.

5.2.4. Placa calefactora, controlada termostáticamente, capaz de mantener una temperatura de al menos 200 °C.

5.2.5. Balanza analítica, capaz de discriminar ± 1 mg como mínimo.

5.2.6. Sistema de generación de hidruros. Su función es conseguir la reducción del arsénico presente en la muestra hasta llegar a formar el hidruro de arsénico (arsenamina) mediante el ataque con el hidrógeno nascente que se desprende del contacto del borohidruro de sodio con un medio ácido. La arsenamina formada es arrastrada por una corriente de gas inerte hasta la célula de cuarzo que se encuentra previamente calentada por un sistema electrotérmico o por una llama. La temperatura de la célula descompone la arsenamina, liberándose el arsénico elemental.

Existen diferentes diseños comerciales con variantes en cuanto al reactor donde se lleva a cabo la reducción de la muestra y en cuanto al sistema de introducción de la misma en el atomizador (véase el [anexo B](#)).

PRECAUCIÓN: La arsenamina, gas generado en la reacción del borohidruro de sodio en medio ácido con las disoluciones que contienen arsénico, es un gas muy tóxico pero que, sin embargo, se produce en muy pequeñas cantidades. Para evitar cualquier posibilidad de exposición a arsenamina es conveniente la extracción localizada próxima al depósito de líquidos de desecho provenientes de la reacción, a fin de evitar que el gas emanado pueda pasar al aire ambiente general del laboratorio.

5.2.7. Espectrofotómetro de absorción atómica. Provisto de lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodos para arsénico, y con posibilidad de adaptación al sistema específico utilizado para la generación de hidruros.



6. TOMA DE MUESTRA

6.1. El equipo de muestreo elegido cumplirá en todos sus elementos los requisitos recogidos en 5.1.

6.2. Se calibra la bomba de muestreo (5.1.5.) con un sistema representativo de la toma de muestra real, al caudal recomendado por el muestreador seleccionado utilizando un dispositivo para la medición precisa del caudal (5.1.6.). Se anotan la temperatura y la presión ambientales durante la calibración de la bomba de muestreo (véase [anexo A](#)).

6.3. Se montan el soporte de celulosa impregnado y el filtro en un muestreador adecuado (5.1.3.). El filtro se manipulará únicamente con pinzas de puntas planas. El muestreador se cerrará con tapones apropiados hasta ser instalado para comenzar el muestreo.

6.4. Antes de comenzar el muestreo se retiran los tapones del muestreador y se conecta éste a una bomba de muestreo, mediante el tubo flexible (5.1.4.) asegurándose de que no existen fugas.

6.5. Para muestreos personales se coloca el muestreador en la zona de respiración del trabajador, por ejemplo, sujeto en la solapa. La bomba de muestreo se sujeta en el cinturón o en cualquier otro lugar de la ropa del trabajador, procurando evitar estrangulamientos del tubo flexible. En el caso de muestras en emplazamientos fijos, se debe elegir la localización adecuada del muestreo.

NOTA: La zona de respiración ha sido definida por CEN (11.6.) como el espacio alrededor de la cara del trabajador, en el cual tiene lugar la respiración. Una más precisa información, enunciada para fines técnicos, es la siguiente: un hemisferio (generalmente aceptado de 30 cm de radio) que se extiende frente a la cara humana, centrado sobre el punto medio de la línea que une los oídos. La base de este hemisferio es un plano a través de esta línea, la parte superior de la cabeza y la laringe.

6.6. Se pone en marcha la bomba para comenzar la captación de las muestras y se anotan la temperatura y la presión ambientales al comienzo del muestreo (véase [anexo A](#)).

6.7. El caudal se mantendrá durante la toma de muestra dentro del $\pm 5\%$ del valor nominal. Las muestras no serán válidas si el caudal no se ha mantenido dentro de los límites fijados.

6.8. El filtro no debe sobrecargarse para evitar su saturación. El volumen de aire muestreado para medir una determinada concentración será el suficiente para asegurar que la cantidad de metal recogida en el filtro esté dentro del intervalo de trabajo. Para seleccionar el tiempo mínimo de muestreo habrá que tener en cuenta el caudal elegido, alguna información adicional sobre la concentración del metal en la atmósfera que va a ser muestreada y el límite de detección de la técnica instrumental elegida (véase [anexo B](#)).

6.9. Al finalizar la toma de muestra, se anotan el caudal, el tiempo de muestreo, y la temperatura y presión ambientales (véase [anexo A](#)). Se retira el portafiltras del sistema de muestreo y se vuelven a poner los tapones para cerrarlo.

6.10. Se registran la referencia de la muestra y todos los datos del muestreo.

6.11. Por cada lote de muestras tomadas en las mismas condiciones se adjuntarán 1 ó 2 filtros que serán etiquetados como blancos. Estos filtros habrán sido sometidos exactamente a la misma manipulación que las muestras, excepto que a través de ellos no se habrá hecho pasar aire. Se recomienda al menos un filtro blanco por cada 10 filtros de muestra.

6.12. El envío de las muestras debe efectuarse en recipientes adecuados, para prevenir posibles daños o pérdidas de muestra durante el transporte.

7. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1. Limpieza del material de vidrio y de polipropileno

7.1.1. Todo el material de vidrio utilizado en el análisis, después de su lavado con un detergente, debe mantenerse sumergido varios minutos en ácido nítrico al 50% (V/V) y ser después cuidadosamente enjuagado con agua (4.1.).

7.1.2. Las botellas de polipropileno se limpiarán sumergiéndolas en ácido nítrico diluido al 10% (V/V) durante varias horas y posteriormente enjuagándolas con agua (4.1.).

7.2. Preparación de la muestra

7.2.1. Se abren los muestreadores que contienen muestras y blancos y se transfieren los filtros y los soportes de celulosa a un vaso de precipitado o matraz erlenmeyer.

7.2.2. Se añaden a cada vaso o matraz erlenmeyer 5 ml de ácido nítrico concentrado (4.2.) y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.4.), se cubren los vasos con sendos vidrios de reloj y se calientan a, aproximadamente, 175 °C en placa calefactora (5.2.4.) en el interior de una campana extractora de humos. El calentamiento continuará hasta que el volumen de disolución se reduzca a, aproximadamente, 1 ml.

7.2.3. Se deja enfriar el residuo y se añaden 2 ml de peróxido de hidrógeno a cada vaso. Se tapan los vasos con el vidrio de reloj y se calientan de nuevo en la placa calefactora. Tras la etapa inicial y más vigorosa del ataque químico se destapan parcialmente los vasos para permitir la fácil evacuación de humos y gases. Se continuará calentando hasta la aparición de densos humos de trióxido de azufre (SO₃). Si es necesario, para que esto se produzca, se elevará la temperatura de la placa hasta 200 °C. Si la disolución se colorea debido a la mineralización de la materia orgánica residual, se añade peróxido de hidrógeno gota a gota hasta obtener una disolución clara y transparente y posteriormente se vuelve a evaporar hasta la aparición de densos humos blancos.

NOTA: La temperatura de la placa calefactora no es crítica. Se aconseja una temperatura de 175 °C porque es suficiente para la total evaporación del ácido nítrico y del peróxido de hidrógeno sin pérdida de muestra por arrastre, pero a su vez permite la total oxidación de la materia orgánica y la eliminación de los humos de trióxido de azufre formados.

7.2.4. Se deja enfriar la muestra, se enjuaga el vidrio de reloj con una pequeña cantidad de agua y se recoge sobre el residuo. Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 10 ml y se completa este volumen con agua (4.1.).

7.2.5. Preparación de las disoluciones de medida. A un matraz de 25 ml que contiene 12,5 ml de ácido clorhídrico concentrado (4.3.), 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.4.) y 2,5 ml de la disolución de yoduro de potasio (4.6.) se transfiere una alícuota de 5 ml de la disolución indicada en 7.2.4. (véase [anexo B](#)) y se completa con agua (4.1.) el contenido hasta 25 ml.

Se espera 1 hora antes de realizar el análisis para que tenga lugar la reducción del arsénico pentavalente.

7.3. Preparación de los patrones de calibración

7.3.1. Se preparan al menos cuatro patrones y un blanco que cubran el intervalo de trabajo.

7.3.2. Para la preparación de los patrones de calibración se añade a cada uno de los matraces aforados de 100 ml, en los cuales van a ser preparadas las disoluciones, lo siguiente: 50 ml de ácido clorhídrico concentrado (4.3.), 2 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.4.), 10 ml de disolución de yoduro de potasio (4.10.) y la cantidad apropiada de disolución de arsénico de 1 µg/ml (4.12.2.) para conseguir la concentración adecuada al intervalo de trabajo. El volumen de 100 ml se completa con agua (véase [anexo B](#)).

Los patrones así preparados están listos para efectuar la calibración. Deben ser preparados diariamente.

7.4. Determinación

7.4.1. Se prepara el sistema de generación de hidruros para su operación de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Deberán, así mismo, ser optimizados: la concentración de los reactivos a utilizar, los caudales de líquido y del gas de purga, etc., para obtener el máximo rendimiento de la configuración de cada sistema.

7.4.2. Se instala la célula de cuarzo en el camino óptico del espectrofotómetro utilizando en cada caso el sistema de ensamblaje proporcionado. El calentamiento de la célula puede ser electrotérmico o por llama. En este último caso el carácter de la llama deberá ser oxidante.

7.4.3. Se dispone el espectrofotómetro de absorción atómica en condiciones de medir y se elige la longitud de onda de medida. En el caso del arsénico es recomendable utilizar la línea de 197,2 nm.

NOTA: El arsénico posee otra línea de absorción a 193,7 nm que es dos veces más sensible, pero, a menos que se necesite una gran sensibilidad para realizar el análisis, la línea de 197,2 es la recomendada debido a que su intervalo lineal de respuesta es mucho más amplio.

7.4.4. Realización de la medida

7.4.4.1. La introducción de la muestra en el reactor donde se verifica la reducción, así como el transporte de la arsenamina hasta la célula varía con el sistema utilizado, por lo que habrá que seguir las indicaciones del fabricante.

7.4.4.2. Cada ocho o diez determinaciones de muestras, es recomendable introducir un patrón situado sobre la zona media del intervalo de medida. Si la lectura del citado patrón indica que se ha producido un cambio en la sensibilidad de la señal superior a 5%, deberá corregirse o repetirse la operación de calibración. Si se miden altas concentraciones de arsénico, el análisis deberá repetirse tomando una alícuota menor de disolución preparada según 7.2.4. (véase 7.2.5.).

7.5. Curva de calibración

Se prepara un gráfico de calibración representando las lecturas de señal obtenidas en absorbancia, altura o área de pico frente a sus correspondientes concentraciones en μg de arsénico por ml de disolución. La señal registrada es proporcional a la concentración en el intervalo lineal de la gráfica de calibración. Es aconsejable trabajar en dicho margen de concentración.

8. CÁLCULOS

8.1. Determinación de la concentración de arsénico en la curva de calibración

La concentración de metal presente en la muestra, expresada en microgramos por mililitro de disolución, se determina por interpolación de la lectura obtenida, en la correspondiente curva de calibración (7.5.).

8.2. Determinación de la cantidad de arsénico presente en la muestra

$$M = V \times (C_1 - C_2)$$

donde:

M es la cantidad de arsénico, en microgramos, presente en la muestra.

V es el volumen, en mililitros, hasta el cual han sido diluidos la muestra y el blanco (ej. 10 ml).

C_1 es la concentración de arsénico en microgramos por mililitro de disolución de muestra.

C_2 es la concentración de arsénico en microgramos por mililitro de disolución del blanco de muestra.

8.3. Determinación de la concentración de arsénico en aire

La concentración de arsénico en aire, en miligramos por metro cúbico, se calcula según la siguiente expresión:

$$C = \frac{M}{V}$$

donde:

C es la concentración de arsénico en aire expresada en miligramos de metal por metro cúbico de aire muestreado.

M es la cantidad de arsénico en microgramos, presente en la muestra.

V es el volumen, expresado en litros, de aire muestreado.

Cuando las condiciones de presión y temperatura durante el muestreo varíen significativamente respecto a las de calibración, el volumen de aire muestreado se corregirá de acuerdo con lo indicado en el [anexo A](#).

9. PRECISIÓN

9.1. El método analítico no presenta ningún sesgo significativo.

9.2. Utilizando la técnica de generación de hidruros en flujo continuo (véase [anexo B](#)) la recuperación media calculada sobre filtros adicionados en el intervalo de 5 µg a 100 µg de arsénico resultó ser de 100,7% para una alícuota de 0,1 ml (véase [anexo B](#)) y en el intervalo de 0,5 µg a 10 µg la recuperación media fue de 98,8% para una alícuota de 1 ml ([11.8.](#)).

El mismo experimento llevado a cabo con la técnica de análisis por inyección de flujo (véase [anexo B](#)) proporcionó unos valores de recuperación de 99,3% y 102,7%, respectivamente ([11.8.](#)).

Utilizando la técnica discreta de generación (véase [anexo B](#)) la recuperación media obtenida tras añadir arsénico a filtros en blanco en el intervalo de 20 ng - 60 ng fue del 97,9% para una alícuota de 1 ml ([11.19.](#)).

9.3. La precisión intralaboratorio (repetibilidad) calculada como coeficiente de variación de la etapa de análisis es del 1 %, para la técnica de flujo continuo y del 3% con FIA para medidas efectuadas en la línea de 197,2 nm con una concentración de arsénico situado en el intervalo 10 ng/ml a 40 ng/ml ([11.8.](#)).

Utilizando la técnica discreta, la precisión obtenida al analizar filtros (n = 7) añadidos con 40 ng de arsénico fue del 4,5%, siendo la recuperación a este nivel de concentración del 99,7%, para una alícuota de 1 ml ([11.19.](#)).

NOTA: La repetibilidad definida según ISO 6955 ([11.14.](#)) es el grado de aproximación entre resultados sucesivos obtenidos con el mismo método analítico sobre muestras idénticas, aplicando las mismas condiciones (mismo análisis, mismo equipo, mismos reactivos, mismo laboratorio).

9.4. La precisión interlaboratorios (reproducibilidad), calculada para la etapa de análisis mediante una prueba interlaboratorios, es del 3,2% para filtros añadidos con 5 µg de arsénico, usando una alícuota (véase [7.2.5.](#)) de 1 ml, y del 3,5% para filtros añadidos con 50 µg de arsénico, utilizando una alícuota de 0,1 ml. Las medidas han sido efectuadas en la línea de 197,2 nm del arsénico.

NOTA: La reproducibilidad de un método analítico definido según ISO 6955 ([11.14.](#)) es el grado de aproximación entre resultados obtenidos usando el mismo método sobre muestras idénticas pero en condiciones diferentes (diferentes analistas, diferente equipo, diferentes laboratorios, en momentos diferentes).

9.5. La incertidumbre total del método se encuentra dentro de las especificaciones establecidas por CEN (Comité Europeo de Normalización) para medidas que han de ser comparadas con valores límite. Para ello se asume que el coeficiente de variación del método que proviene de la variabilidad intermuestras debido a la bomba de muestreo es despreciable y que el coeficiente de variación que proviene de la variabilidad del caudal de toma de muestra es el 5% ([11.8.](#)).

NOTA: La incertidumbre total de un procedimiento de medida es definido por CEN ([11.9.](#)) como la cantidad que representa, como un todo, la incertidumbre de un resultado obtenido con dicho procedimiento de medida. Se expresa de forma relativa como una combinación del sesgo y la precisión, de acuerdo con la fórmula:

$$\frac{X - X_{\text{ref}} + 2s}{X_{\text{ref}}}$$

donde:

X es el valor medio de un número n de medidas repetidas.

X_{ref} es el valor verdadero o valor de referencia aceptado para la concentración.

s es la desviación típica de las medidas.

9.6. La eficiencia de la toma de muestra para un método similar, medida con un aerosol de arsénico es de 1,00 y con vapor de trióxido de arsénico es de 0,98. Un comportamiento semejante ha sido comprobado en pruebas de campo para el muestreo de este método analítico (11.8.).

9.7. Límite de detección e intervalo de trabajo

9.7.1. El límite de detección para la determinación de arsénico dependerá de la línea de absorción escogida y del sistema de generación de hidruros empleado. Con la técnica discreta, el límite de detección del método calculado siguiendo el criterio de la IUPAC (11.20.) como tres veces la desviación típica de una serie de lecturas correspondientes a diferentes muestras en blanco (n=10) resultó ser de 0,04 ng/ml equivalentes a 5 ng por filtro (11.19.).

9.7.2. Los límites de detección y cuantificación instrumentales definidos como tres veces y diez veces la desviación típica de una serie de lecturas (20) efectuadas sobre una disolución de 0,25 ng/ml fueron de 0,3 ng/ml y 1 ng/ml, respectivamente, midiendo en la línea de 197,2 nm (11.8.).

10. CASOS ESPECIALES

10.1. Algunos arseniuros metálicos (como los arseniuros de los metales alcalinos, aluminio, calcio y cinc) se descomponen en presencia de agua o en disolución ácida para liberar arsenamina antes de o durante el proceso de digestión ácida (7.2.2.). Con este método no se obtendrán, por tanto, buenos resultados si las muestras contuvieran dichos compuestos.

10.2. Si hubiese dudas sobre la efectividad del procedimiento de digestión descrito respecto de algunos compuestos de arsénico que pueden hallarse presentes en la muestra, dicha efectividad deberá comprobarse con algún material cuyo contenido en arsénico sea conocido y a su vez sea representativo del material que va a analizarse. Si la recuperación del experimento fuera inferior al 95% deberá emplearse un procedimiento de digestión alternativo y más vigoroso que el descrito en este método. El uso de un factor corrector para compensar un procedimiento de digestión no efectivo puede conducir a resultados erróneos.

10.3. Un cierto grupo de metales de transición, especialmente aquellos de los Grupos VIII y IB, causan una disminución en la señal producida por el arsénico en el análisis. Esta interferencia está asociada a la reducción de los iones metálicos a metal libre. El precipitado metálico finamente disperso descompone el hidruro formado en una reacción secundaria. Si se encuentran presentes altos niveles de elementos interferentes será necesario intercalar frecuentemente patrones entre las muestras para comprobar si se produce una disminución en la señal. Esta interferencia puede minimizarse usando altas concentraciones de ácido clorhídrico y bajas concentraciones de borohidruro de sodio. Las interferencias más fuertes las producen los metales níquel, cobre y cobalto. Sin embargo, a las concentraciones de reactivos usadas en este método, la disminución de la señal causada por la presencia de estos metales a concentraciones del orden de 10 µg/ml es inferior a 10%, para una disolución que contenga 10 ng/ml de arsénico.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. WORLD HEALTH ORGANIZATION OR INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC **Monographs on the evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans**. Volume 23 Some Metals and Metallic Compounds, IARC, Lyons, France (1980).
2. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. NIOSH **Manual of Analytical Methods, 3rd Edition: Method 7901-Arsenic trioxide (as As)**, US Department of Health and Human Services (NIOSH) Publication 84-100 (1984).
3. ISO/DIS 11041. **Workplace air - Determination of particulate arsenic and arsenic compounds and arsenic trioxide vapour - Method by hydride generation and atomic absorption spectrometry**.
4. Costello R.J. Eller PM, and Delon Hull R. **Measurement of multiple inorganic arsenic species**, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44(1), 21-28 (1983).
5. Demange M, Vien I, Hecht G, Hery M. **Mise su point d'une method de prelevement de trioxyde de d'arsenic (Development of a method for sampling arsenic trioxide)**, Cahiers de Notes Documentaires n4 146 1^{er} trimestre. Institut National de Recherche et de Securite, Vandoeuvre, France (1992).
6. COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALIZATION (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION). **Workplace atmospheres - Pumps for personal sampling of chemical agents-Requirements and test methods**. prEN 1232, CEN, Brussels (1994).
7. COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALIZATION (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION). **Workplace atmospheres-Terminology**. prEN 1540, CEN, Brussels (1994).
8. Foster, R.D, and Howe, A.M. **A revised procedure for the determination of arsenic and inorganic compounds of arsenic in air (excluding arsine) using hydride generation and atomic absorption spectrometry**. IR/L/S/93/05, HSE, Sheffield, United Kingdom (1993).
9. COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALIZATION (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION) **Workplace atmospheres-General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents**. EN 482, CEN, Brussels, Belgium (1994).

10. [Real Decreto 363/1995](#) ⁽¹⁾ de 10 de Marzo (B.O.E. 5.6.95) "Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas". Modificado el Anexo I por la Orden de 13.9.95 (B.O.E. 19.9.95).
11. ISO 3696, [Agua para uso en laboratorio-especificaciones](#).
12. ISO 8655, [Partes 1 a 4. Aparatos volumétricos de pistón y/o émbolo \(POVA\)](#).
13. ISO 3585, [Instalaciones de vidrio, tuberías y ajustes. Propiedades del vidrio borosilicatado 3.3](#).
14. ISO 6955, [Métodos analíticos espectroscópicos. Emisión de llama, absorción atómica y fluorescencia atómica-Vocabulario](#).
15. ISO 648, [Material de vidrio de laboratorio, pipetas de un engrase](#).
16. ISO 1042, [Material de vidrio de laboratorio, matraces aforados](#).
17. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (I.U.P.A.C). [Compendium of analytical nomenclature](#). Pergamon Press. 1978.
18. ISO/TR 7708: 1983, [Air quality-particles size fraction subclauses for health-related sampling](#).
19. Porcel, J., Sanz, J.L., [Determinación de arsénico](#), Trabajo experimental para la elaboración de la Norma ISO 11041 Arsénico en aire. INSHT 1992.
20. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE OF THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY OF LONDON. [Recommendations for the definition. Estimation and use of the detection limit](#). Analyst, 112, 199-204 (1987).



ANEXO A: Cálculo del volumen corregido V_{corr}

Las variaciones de presión y temperatura que pueden producirse entre la calibración y la toma de muestra pueden suponer variaciones en el volumen muestreado superiores al $\pm 5\%$. En este caso deben hacerse correcciones para paliar las desviaciones introducidas.

El volumen de aire muestreado, expresado en litros, en las condiciones ambientales de la toma de muestra se determina mediante la siguiente expresión:

$$V_{corr} = Q \times t \sqrt{\frac{P_1 \times T_2}{P_2 \times T_1}}$$

donde

V_{corr} es el volumen corregido, en litros.

Q es el caudal de muestreo, en litros por minuto.

P_1 es la presión, en kilopascales, durante la calibración de la bomba de muestreo.

P_2 es la presión media, en kilopascales, durante la toma de muestra.

T_1 es la temperatura, en grados Kelvin, durante la calibración de la bomba.

T_2 es la temperatura media, en grados Kelvin, durante la toma de muestra.

t es el tiempo de muestreo en minutos.



ANEXO B

B.0. Introducción

La versatilidad de este método analítico permite su aplicación con diferentes técnicas instrumentales y en una amplia gama de condiciones en la toma de muestra y en el procedimiento analítico propiamente dicho. El presente anexo recoge algunas especificaciones para la aplicación del método.

B.1. Sistema de generación de hidruros

Se emplea para conseguir la reducción del arsénico presente en la muestra hasta llegar a formar el hidruro de arsénico (arsenamina) mediante el ataque con el hidrógeno nascente que se desprende del contacto del borohidruro de sodio con un medio ácido.

La arsenamina formada es arrastrada por una corriente de gas inerte hasta la célula de cuarzo que se encuentra previamente calentada por un sistema electrotérmico o por una llama. La temperatura de la célula descompone la arsenamina, liberándose el

arsénico elemental.

Los diseños comerciales más comunes incluyen variantes en cuanto al reactor donde se lleva a cabo la reducción de la muestra y al sistema de introducción de la misma en el atomizador.

B.1.1. Sistema discreto o estático. Se bombea borohidruro de sodio sobre la muestra que se encuentra en medio ácido en el frasco de reacción. El arsénico liberado finalmente produce un pico que puede ser registrado y medido.

Los elementos fundamentales del sistema son: frasco de depósito para borohidruro, frasco de reacción, dispositivo neumático de dosificación para el borohidruro, arrastre con gas inerte de la arsenamina y célula de medida.

La determinación analítica se efectúa pipeteando 10 ml de las disoluciones ya preparadas para la medida (muestras, blancos y patrones) según 7.2.5. y 7.3.2. en el recipiente de reacción. Se espera hasta la estabilización de la línea de base y se hace pasar al reactor, mediante bombeo, la disolución de borohidruro de sodio hasta que se produzca la aparición del máximo en la lectura de altura de pico.

B.1.2. Sistema de flujo continuo. Trabaja bombeando de forma continua una corriente de la disolución de muestra hasta una cámara de mezcla donde entra en contacto con el borohidruro de sodio. Tras su paso por un separador gas/líquido la arsenamina pasa a la célula de medida. Con este sistema se genera una señal continua de absorción proporcional a la concentración.

Los elementos básicos del sistema son: depósito para el borohidruro de sodio y el ácido, bombas peristálticas multicanal, válvula de inyección, cámara de mezcla, separador gas/líquido y célula de medida.

Para realizar la determinación del arsénico se inyecta cada patrón, blanco y muestra en la corriente de disolución ácida en blanco y se mide la señal de absorción atómica en altura o área de pico.

B.2. Especificaciones para la aplicación del método

B.2.1. La sensibilidad y el límite de detección del método dependerán de la técnica instrumental elegida (véase 9.7.), del espectrofotómetro y del procedimiento analítico aplicado.

B.2.2. Los requerimientos analíticos dependerán de los valores límite establecidos como criterios de valoración, de las condiciones de toma de muestra (caudal y tiempo) y de los procedimientos de preparación de las muestras.

B.2.3. La preparación de las muestras tal como se especifica en 7.2.4. y 7.2.5. permite trabajar en un amplio intervalo de concentración, variando el volumen de la alícuota tomada en 7.2.5. de la disolución preparada en 7.2.4. Este volumen puede variar desde 1 ml a 10 ml dependiendo de la concentración estimada para la concentración de las muestras.

B.3. Ejemplo práctico

Para un valor límite para el arsénico de 0,01 mg/m³ (ACGIH 1995 - 1996), una concentración equivalente a la décima parte de dicho valor se correspondería con un valor de 1 ng/l aire.

Si se asume un tiempo de muestreo de 2 horas a un caudal de 1,5 l/m, es decir, se muestrean 180 l de aire, la cantidad de arsénico recogida en el filtro sería de 180 ng.

Siguiendo el procedimiento de preparación de muestra (7.2.) y disoluciones de medida (7.2.5.) especificados en el método, los 180 ng inicialmente estarían en 10 ml de disolución. Tomando una alícuota de 5 ml y llevándolos finalmente a 25 ml la concentración en arsénico será de 3,6 mg/ml (90 ng/25 ml).

Bajo este supuesto la concentración de los patrones de calibración cuya preparación se describe en 7.3 podría tener valores similares a 1 ng/ml y 5 ng/ml que incluyen el valor de la concentración de la muestra.

Para cualquier observación o sugerencia en relación con este Método puede dirigirse al
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
Centro Nacional de Verificación de Maquinaria
Camino de la Dinamita, s/n Monte Basatxu-Cruces - 48903 BARACALDO (VIZCAYA)
Tfn. 944 990 211 - 944 990 543 Fax 944 990 678
Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

Revisión normativa

(1) [Real Decreto 363/1995](#) sufre periódicamente modificaciones por lo que es conveniente consultar los listados que en esta Web se trata de mantener actualizados



[Advertencia](#)

© INSHT