

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS: DIFERENTES TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS

Luis Dante Martínez* y José Antonio Gasquez*. 2005. II° Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea; IV° Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25 al 28 de octubre de 2005.

*Area de Química Analítica. Facultad de Química Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, San Luis, Argentina. TE 02652 425385; FAX 54-2652-430224;

jgasquezaunsl.edu.ar ; Idmunsl.edu.ar

www.produccion-animal.com.ar

Volver a: [Aguas de bebida](#)

RESUMEN

Los organismos vivos están expuestos a especies tóxicas de arsénico provenientes de alimentos y aguas. La exposición a arsénico puede causar una variedad de problemas en la salud de las personas como por ejemplo: problemas respiratorios, cardiovasculares, gastrointestinales y efectos carcinogénicos, entre otros. Esto es de relevancia absoluta, a punto tal que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado como límite máximo para aguas de consumo humano una concentración de 10 µg/l. El arsénico puede encontrarse en ambientes naturales bajo diferentes estados de oxidación y, la movilidad y toxicidad dependen en gran medida de la forma en que se encuentra. Por ejemplo, en aguas subterráneas está predominantemente como As (III) y As (V), y solo hay cantidades menores de metil y dimetil arsénico. Lógicamente, también puede entrar en la cadena alimentaria humana a través de plantas y animales causando serios problemas en la salud. Sin embargo, peces, frutas y vegetales, contienen en principio mayormente arsénico orgánico (menos tóxico) y solo un 10 % de arsénico inorgánico (de mayor toxicidad), aunque otros alimentos como la leche, cereales y carne de cerdo presentan una situación invertida en cuanto a concentración de arsénico orgánico e inorgánico. Por lo anteriormente expuesto se entiende la importancia no sólo de la determinación del contenido total de arsénico, sino de la detección y determinación de las distintas formas bajo las cuales puede estar presente dicho elemento. En este sentido, se han utilizado diferentes técnicas analíticas dependiendo ya sea de la concentración de arsénico en las muestras de interés, o de los requerimientos en cuanto a especificar se refiere. Entre las técnicas más utilizadas para la determinación propiamente dicha se encuentran las espectrometrías atómicas (AAS, ETAAS, AFS, ICPOES, ICP-MS), que en el caso de necesidad de determinar las diferentes especies se suelen acoplar a diferentes métodos cromatográficos como por ejemplo HPLC. También es conveniente mencionar la utilización de técnicas electroquímicas y activación neutrónica para la determinación de este analito. En este trabajo se discuten las distintas técnicas analíticas utilizadas para la determinación y/o especiación de arsénico, teniendo en cuenta las muestras de interés y la capacidad de detección de las técnicas en cuestión.

Palabras claves: arsénico en aguas, técnicas analíticas, especiación, preconcentración

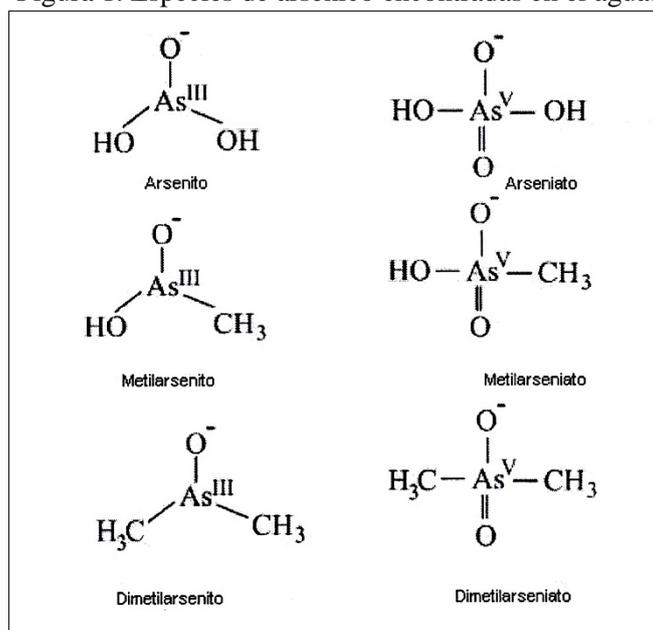
INTRODUCCIÓN

El arsénico, juntamente con el Pb, Hg, Cd, Cr y Sb son los elementos metálicos que tanto por sus efectos tóxicos como por la presencia de distintas especies en alguno de ellos, lo hace un grupo muy peculiar. Particularmente, es conocido el efecto tóxico del As y en especial su acción carcinógena y efectos importantes sobre la piel. La principal ingesta de As proviene de los alimentos y el agua (Mandal y Suzuki, 2002). El As se encuentra en los ambientes naturales en cuatro estados de oxidación As (V), As (III), As (0) y As (-III). Asimismo, las especies formadas según el estado de oxidación son varias y pueden ser de origen inorgánico u orgánico. Referente al agua en forma particular tienen importancia las especies de la Fig. 1.

Pueden existir también, pero bajo condiciones muy extremas las especies volátiles trimetil y dimetil arsina [(CH₃)₃As y (CH₃)₂AsH, respectivamente], las que son producidas por transformaciones aeróbicas/anaeróbicas. Estos derivados de la arsina son muy tóxicos.

La movilidad y toxicidad del As depende de su forma y estado de oxidación, razón por la cual no sólo es necesario la determinación total del mismo sino también su especiación, de modo tal que pueda conocerse la concentración de cada una de las especies presentes. En aguas subterráneas, el As se encuentra predominantemente como As (III) y As (V), con cantidades menores de metil y dimetil arsénico. En ambientes oxidantes el As se encuentra formando oxianiones como: H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ y AsO₄³⁻. En cambio bajo condiciones reductoras prevalecen especies como H₃AsO₃. Por otra parte, As⁰ y As³⁻ son raros en ambientes acuáticos (Mandal y Suzuki, 2002).

Figura 1. Especies de arsénico encontradas en el agua.



El orden de la toxicidad de las especies de As es: As^{III} > óxido de monometilarsina (MMAsO^{III}) > ácido dimetilarsínico con glutatona DMAs^{III} GS > dimetilarsónico (DMAs^V) > monometilarseniato (MMAs^V) > As^V. (Vega et al., 2001; Mandal y Suzuki, 2002). Estas especies pueden ser fácilmente transformadas por cambios en la actividad biológica, el potencial redox o el pH.

Los métodos de determinación de As han tenido cambios importantes desde el desarrollo del método clásico de Gutzeit y los posteriores, fotométricos con azul de molibdeno y espectrofotométrico con dietilditiocarbamato de plata hasta los instrumentales modernos. En el presente trabajo se muestra un resumen de las distintas técnicas empleadas poniendo especial énfasis en la determinación de arsénico por espectroscopías atómicas y empleando metodologías de preconcentración/especiación.

CONCENTRACIÓN EN AGUAS NATURALES

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y su abundancia en la corteza terrestre es de 1,8 mg kg⁻¹, con 1 mg kg⁻¹ para la corteza terrestre continental (Taylor y McLennan, 1985). Asimismo, se lo encuentra también en forma apreciable como producto de la actividad industrial y antropogénica (Mandal y Suzuki, 2002)

El arsénico se encuentra en aguas naturales en muy bajas concentraciones, pero también muy variable. Los valores, en µg/l encontrados en algunos tipos de aguas y en diferentes partes del mundo, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentración de arsénico en algunas aguas del mundo

Lugar	Tipo de agua	Concentración (µg/l)*
En el mundo	Subterránea	Normalmente < 10 (existen valores puntuales naturales > 50.000) **
Calcuta, India	c/influencia de Planta de pesticidas	50-23.800
Bangladesh	Agua de pozo	<10 - > 1000
China	Agua de pozo	0,03-1,41
En la tierra	Agua de mar	1-8
Cordoba (Argentina)	Agua subterránea	100-3800

* Mandal y Suzuki, 2002; **Fernández Turiel et al., 2005.

En el pasado, la concentración máxima permitida en aguas de consumo humano por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) era de 50 µg/l, mientras que a partir del 2001 organismos internacionales como la misma EPA y la Organización Mundial de la Salud (WHO) adoptaron un nuevo estándar referente a la máxima concentración permitida para As de 10 µg/l. Este valor tendrá vigencia a partir de enero del año 2006 en Estados Unidos (Melamed, 2005). En realidad estos máximos, al igual que el de algunos otros elementos tóxicos como el Pb, Hg y Cr, han estado un poco de acuerdo con el avance de las técnicas y metodologías para determinar dichos elementos, particularmente en lo que se

refiere a los límites de detección y de cuantificación. En la actualidad, los valores permitidos están más de acuerdo con la realidad de las técnicas analíticas modernas.

La forma química principal en la que aparece el As es el As^{V} , bajo la forma de arseniato, siendo la relación con el As^{III} muy variable, aunque casi siempre mayor que 1. Las formas orgánicas se encuentran en general en pequeñas concentraciones, y de ellas las formas metiladas, a semejanza de lo que ocurre con el Hg, son las principales.

Las concentraciones de As en aguas dulces son muy variables, de 1 a 10 $\mu\text{g/l}$ y de 100 a más de 50.000 $\mu\text{g/l}$ en áreas con importantes influencias de mineralización y actividad minera.

MÉTODOS DE DETERMINACIÓN

Método de Gutzeit

El método de Gutzeit fue desarrollado hace más de 100 años y se puede decir que es el método clásico para la determinación de arsénico. En este método y algunas variantes se transforma el arsénico presente en el agua en arsina (AsH_3) con la ayuda de un agente reductor. Como la producción del gas arsina es bastante selectiva, se produce de esta manera una separación importante del arsénico de gran parte de la matriz. El gas es expuesto posteriormente a un papel embebido con bromuro de mercurio lo que produce un compuesto intensamente coloreado (negro). La concentración se calcula con el empleo de una calibración empleando estándares de concentración conocida. Las interferencias son producidas por elementos que también forman hidruros, como por ejemplo azufre, selenio y telurio (Melamed, 2005). Es un método muy sencillo y puede realizarse en el lugar de extracción de la muestra. Las especies organoarsenicales metiladas pueden transformarse por acción del borohidruro de sodio en CH_3AsH_2 y $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, de las que no se sabe con exactitud si reaccionan posteriormente con el bromuro de mercurio.

En algún momento se generó un problema con un "test de campo" que determinaba arsénico por el método de Gutzeit, en Bangladesh y West Bengal (India) y se encontró que los valores tenían una alta dispersión y carecían de exactitud.

La crisis de Bangladesh promovió un cambio importante en los test de campo como en los de laboratorio, que se encaminaron por aquel entonces hacia los métodos colorimétricos primero y espectrofotométricos después, los que alcanzaban o superaban la sensibilidad de método de Gutzeit y a su vez mejoraban la seguridad, exactitud y reproducibilidad.

Método del dietilditiocarbamato de plata

El arsénico inorgánico se reduce a arsina, utilizando zinc en solución ácida como reductor. La arsina es absorbida por una solución de dietilditiocarbamato de plata en piridina. La sal de plata reacciona con la arsina y se produce un complejo rojo con absorción máxima a 535 nm, que se puede emplear para la determinación espectrofotométrica de arsénico. Este método es aplicable a la determinación de arsénico en muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual (Wong, 2000).

Método del azul de molibdeno

Una variante del método anterior es la absorción de la arsina formada sobre una solución de hipobromito de sodio, donde se produce la oxidación del arsénico a su estado pentavalente.

Es un método espectrofotométrico basado en la formación del complejo arsenicomolibdico de color azul, entre el arseniato y el molibdato de amonio en presencia de sulfato de hidracina (reductor). Interfieren fosfatos y silicatos que forman complejos similares con el reactivo y deben ser separados. Es el método espectrofotométrico oficial de la AOAC (Asociación Oficial de Químicos Analíticos) para la determinación de arsénico en plantas, alimentos y aguas (Gomes Neto et al., 1999). Es un método con mayor sensibilidad y exactitud que el método del ditiocarbamato.

TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS ATÓMICAS

Generación de Hidruros (HG) asociada con Espectrometrías de Absorción Atómica (AAS) y Fluorescencia Atómica (AFS)

La generación de hidruros, es la técnica con derivatización más utilizada para la detección, especialmente con especies inorgánicas. Inicialmente fue desarrollada para AAS y el agente reductor más empleado para la producción de arsina es el borohidruro de sodio en medio ácido. Es decir, el borohidruro en medio ácido es empleado como agente reductor para el As (V) y como generador del hidruro con el As (III). El proceso de generación de hidruro puede ser empleado también para la determinación diferencial de As (III) y As (V) ya que el As (III) reacciona con el borohidruro a un pH más alto que As (V).

El sistema de HG se puede emplear para metodologías en línea, lo cual tiene importantes implicancias en la eliminación de interferencias e incremento de la sensibilidad.

No obstante lo expresado existen algunas interferencias en la formación de hidruros debido a la presencia de metales de transición (Nakahara, 1983; Welz y Schubert-Jacobs, 1986). Para prevenir estas interferencias se han empleado diferentes metodologías como por ejemplo adición de enmascarantes, extracción líquido-líquido, intercambio iónico, etc. (Nakahara, 1983; Campbell, 1992).

Adicionalmente se utilizó L-cisteína en un sistema de inyección en flujo (FI) el cual tiene la particularidad de producir una disminución en la interferencia de hierro (Welz y Sucmanova, 1993a y 1993b). Adicionalmente los sistemas de FI permiten disminuir interferencias a través de la llamada discriminación cinética, que se debe a que la reacción de interferencia es más lenta que la formación de los respectivos hidruros. La HG puede ser empleada para hacer derivatización pre y poscolumna. La derivatización precolumna forma la arsina que es "atrapada" criogénicamente, secuencialmente desorbida y llevada al detector, logrando de esta manera un importante grado de preconcentración. En la detección poscolumna se separan las diferentes especies de arsénico utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), y posteriormente se acopla a un sistema de HG-espectrometría atómica.

La generación de hidruros combinada con espectrometría de absorción atómica y fluorescencia atómica, ambas acopladas a diferentes técnicas de separación como extracción líquido-líquido, resinas de intercambio, medios sorbentes, HPLC, atrapado en frío, etc. ha generado metodologías de un alto nivel de sensibilidad para producir la tan importante especiación del arsénico (Hung et al., 2004).

Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS)

La Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (o con Horno de Grafito (GFAAS)) es uno de los métodos espectrométricos que se pueden acoplar a la Generación de Hidruros. ETAAS está basada en la absorción de átomos libres producidos desde la muestra que está depositada en un pequeño tubo de grafito (celda de grafito), el cual es calentado a elevadas temperaturas para producir la atomización. Para incrementar la sensibilidad, a veces es necesario acoplar un sistema de preconcentración (Hung et al., 2004).

Hata et al. (1999), propone un método empleando una membrana que hace las veces de filtro de retención para especies hidrofóbicas, incluidas las del arsénico, en muestras de agua. El material retenido sobre la columna es disuelto y eluido con ácido sulfúrico o un solvente orgánico adecuado y es llevado al horno de grafito. Este método de preconcentración tiene límite de detección comparable a FI-HG-AAS.

Esta técnica (ETAAS) es una de las más aceptadas para la determinación de trazas de arsénico en sistemas acuosos. De hecho el método 200.9 de la EPA para la determinación de As se basa en esta metodología con el empleo de plataforma de temperatura estabilizada y modificadora de matriz en base a Mg y Pd.

Otra metodología muy popular que utiliza ETAAS es la formación de complejos del As (III) con pirroli-dinditiocarbamato de amonio (APDC), el cual puede ser retenido en una resina de intercambio aniónico. Este método se emplea para la determinación de As (III), mientras que el arsénico total (III, V) se lo determina de forma similar, pero previamente reduciendo el As (V) al estado III con tiosulfato de sodio (Anezaki et al., 1999).

Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma inductivamente Acoplado (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS).

La técnica de ICP utiliza el plasma para atomizar, ionizar y excitar todas las formas del arsénico que son enviadas hacia el plasma para su detección/determinación.

El acoplamiento de cromatografía líquida, generación de hidruros e ICP-OES, permite la determinación de arsenito, arseniato, y especies organoarsenicales (Rubio et al., 1993; Smichowski et al., 2000).

ICP-MS es una técnica utilizada dentro de los protocolos analíticos para la determinación de arsénico, siendo su gran ventaja los bajos límites de detección alcanzados sin necesidad de preconcentración.

Un sistema que acopla HPLC e ICP-MS proporciona un método muy apropiado para especies no-volátiles de elementos dentro de los cuales se incluye el arsénico. Recientemente Coelho y col, (en impresión) han utilizado ICP-MS acoplado a HPLC para la determinación y especiación de arsénico en aguas. Las especies de arsénico incluyendo As (III), As (V), ácido dimetilarsínico (DMA) y ácido monometilarsínico (MMA), fueron separadas y determinadas secuencialmente en el orden de los ng mL^{-1} . Los posibles problemas del empleo de esta técnica radican en la formación de especies moleculares argón-cloruro en el plasma, cuya masa atómica es la misma que la de ^{75}As . La vaporización electrotérmica (ETV) soluciona este problema ya que la muestra se introduce directamente en el plasma en forma de un vapor atómico. En la Tabla 2 se indican algunos métodos de determinación de arsénico con sus respectivos límites de detección.

Tabla 2. Técnicas para la determinación de arsénico con sus respectivos límites de detección.

Método	Límite de detección
Gutzeit mejorado*	0,5 µg/l
Dietilditiocarbamato de plata	5 µg/l
Azul de molibdeno*	1 – 15 µg/l
Generación de hidruros-AAS**	0,1 µg/l
Generación de hidruros-ICP-OES**	0,1 µg/l
ETAAS**	0,5 µg/l
ICP-MS**	0,03 µg/l
Fluorescencia de rayos X (preconcentración sobre sustrato sólido)*	50 µg/l
Voltametría Anódica*	0,05 – 0,5 µg/l
Electroforesis Capilar (detección UV indirecta)*	1 µg/l

* (Melamed, 2005); ** (Hung et al., 2004)

Electroforesis Capilar (CE)

La Electroforesis Capilar es una técnica que puede permitir la separación de especies iónicas desde una matriz ambiental (Melamed, 2005; Schlegel et al., 1996). Si se la combina con un método de detección se transforma en una poderosa herramienta analítica que permite no sólo la determinación de un analito sino también su especiación. Esta técnica combinada con ICP-MS se transforma en una forma poderosa de obtener especiación de arsénico a niveles de vestigios en el laboratorio.

La Electroforesis Capilar ha sido usada para la determinación de arsénico midiendo en forma directa o indirecta la absorbancia de las especies de arsénico, incluidos los organoarsenicales, lográndose en algunos casos límites de detección en el orden de los µg/l.

OTRAS TÉCNICAS

La necesidad de respuestas analíticas rápidas y confiables, particularmente cuando se trata de determinar elementos tóxicos en muestras ambientales como el agua, es cada vez más frecuente. En este aspecto, las denominadas metodologías rápidas, que proveen una respuesta binaria con posibilidad de toma de decisión, se basan en la determinación de un analito sobre o bajo un nivel de concentración umbral preestablecido. Los métodos colorimétricos, se adaptaban bien a estos requerimientos. Sin embargo, el advenimiento de las técnicas instrumentales ha producido un cambio importante en la dirección de estas medidas rápidas. De extrema utilidad son las que permiten un "screening" de muestras para posteriormente aplicar métodos convencionales que son más selectivos, sensitivos, precisos y con muy baja incertidumbre. Muchos de estos instrumentos para producir respuestas binarias pueden ser portátiles y encontramos los que se basan en el empleo de la Fluorescencia de Rayos X, Sistemas Electroquímicos, Sistemas Ópticos (Espectrómetros UV-Vis), Resonancia Magnética Nuclear, Cromatografía Gaseosa, Espectrometría de Masas (Melamed, 2005; Valcárcel y Cárdenas, 2005).

Fluorescencia de rayos X

La Fluorescencia de rayos X es una técnica muy efectiva para la detección/determinación de arsénico en el terreno, siendo particularmente útil cuando se trata de muestras sólidas (suelos y sedimentos). La EPA posee una metodología de prueba para arsénico en arenas cuarcíferas y libre de interferencias, con un límite de detección de 40 mg/kg (Melamed, 2005). Los equipos portables para arsénico en muestras sólidas tienen límites de detección de 60 mg/kg (Potts et al., 2002), mientras que en la determinación de arsénico en muestras de aguas subterráneas de la Provincia de Córdoba (Argentina) con previa preconcentración sobre sustrato sólido (cinta de celofán), se alcanzan límites de detección de 50 µg/kg (Sabareto y Sánchez, 2001). El futuro de esta técnica y con referencia a la determinación de arsénico en aguas y en el nivel de vestigios, pasa fundamentalmente por el desarrollo de metodologías de preconcentración adaptables tanto a los equipos de laboratorio como para aquellos que permiten la determinación "in situ".

Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se adaptan muy bien para la determinación de arsénico en muestras líquidas, cual es el caso particular del agua en todos sus tipos. Dentro de estas técnicas cabe mencionar las Técnicas Polarográficas, Voltametrías Catódicas y Anódicas (Melamed, 2005; Hung et al., 2004)

La EPA posee una metodología aprobada que emplea Voltametría Anódica para la determinación de arsénico en agua, con un intervalo de concentración entre 0,1 y 300 µg/l.

Es un equipamiento que se presta muy bien para determinaciones "in situ" por lo que es de mucha utilidad en el "screening" por muestreo.

CONCLUSIÓN

La determinación de arsénico en muestras de aguas tiene dos facetas que consideramos de importancia. Una de ellas es la concentración total del mismo y la otra la especiación. Las técnicas empleadas utilizan diferentes sistemas pero las que se basan en la transformación del arsénico en un gas para su posterior detección mediante el uso de sistemas ópticos, parecen ser las de mayor prestación. De particular importancia es la Espectrometría de Masas con ICP, ya que permite la determinación de pequeñas concentraciones de arsénico, y si se acopla con la cromatografía también permite la determinación de diferentes especies de este analito. Esto último, con el empleo de técnicas que permiten la obtención de respuestas binarias rápidas y altamente confiables, parece ser el futuro cercano en la Química Analítica del arsénico.

REFERENCIAS

- Anezaki K., Nakatsuka I. y Ohzeki, K., 1999. Determination of arsenic (III) y total arsenic (III,V) in water samples by resin suspension graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, 15, 829-834.
- Campbell A.D., (1992), A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy, *Pure & Appl. Chem.*, 64, 227-244.
- Coelho N.M.M., Coelho L.M., de Lima E.S., Pastor A., de la Guardia M. Determination of arsenic compounds in beverages by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* (En impresión).
- Fernández Turiel J. L., García-Valles M., Gimeno-Torrente D., Saavedra-Alonso J., Martínez Manent S., 2005. The hot spring and geyser sinters of El Tatio, northern Chile. *Sedimentary Geology*, 180, 125-147.
- Gomes Neto J.A., Montes R., Cardoso A.A., 1999. Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration, *Talanta*. 50. 959-966.
- Hata N., Yamada H. Kasahara I., Taguchi S., 1999. Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water, *Analyst*, 124,23.
- Hung D.Q., Nekrassova O., Compton R.G., 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 64, 269-277.
- Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002. Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- Melamed D., 2005. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements, *Analítica Chimica Acta*, 532, 1-13
- Nakahara T. 1983. Applications of hydride generation techniques in atomic absorption, atomic fluorescence and plasma atomic emission spectroscopy, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 6, 163-223.
- Potts P.J., Ramsey H., Carlisle J., 2002. Portable X-ray fluorescence in the characterisation of arsenic contamination associated with industrial buildings at a heritage arsenic works site near Redruth, Cornwall, UK, *J. Environ. Monit.*, 4(6), 1017.
- Rubio R., Padró A., Alberti J., Rauret J., 1993. Determination of arsenic speciation by liquid chromatography-hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with on line UV-photooxidation, *Anal. Chimica Acta*, 283, 160-166.
- Sabareto V.M., Sanchez H.J., 2001. Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence, *Appl. Rad. Isotopes* 54, 737.
- Schlegel D., Mattusch J., Wennrich R., 1996. Speciation analysis of arsenic and selenium compounds by capillary electrophoresis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 535-539.
- Smichowski P., Marrero J., Ledesma A., Polla G., Batistoni, D., 2000. Speciation of As(III) and As (V) in aqueous solutions using baker's yeast and hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1493-1497.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1985. *The continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, London.
- Valcárcel, M., Cárdenas, S., (2005), Vanguard-rearguard analytical strategies. *Trends in Analytical Chemistry*, 24,1, 67-74
- Vega L., Styblo M., Patterson R., Cullen W., Wang C. Germolec D., .2001. Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 172, 225-232.
- Welz B., Schubert-Jacobs M., 1986. Mechanisms of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 4. Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations *J. Anal. At. Spectrom.* 1(1), 23.
- Welz B., Sucmanova M., 1993a. L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry—Part 1. Optimization of the analytical parameters, *Analyst* 118,1417-1424.
- Welz B., Sucmanova M., 1993b. L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry—Part 2. Interference studies and the analysis of copper and steel, *Analyst* 118,1425-1431.
- Wong M., 2000. Procedimiento normalizado de operación para la determinación de arsénico por el método dietilditiocarbamato de plata. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. División de Salud y Ambiente. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. Informe LA04003.1.