DECISIÓN DE LA COMISIÓN

de 26 de septiembre de 1990

por la que se establecen los métodos de referencia para la investigación de residuos de metales pesados y de arsénico

(90/515/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

Vista la Directiva 64/433/CEE del Consejo, de 26 de junio de 1964, relativa a problemas sanitarios en materia de intercambios de carne fresca (1), cuya última modificación la constituye la Directiva 89/662/CEE (2), y, en particular, la letra b) del apartado 1 de su artículo 4,

Visto el dictamen del Comité científico veterinario,

Considerando que, en virtud de lo dispuesto en la letra b) del apartado 1 del artículo 4 de la Directiva 64/433/CEE, conviene establecer métodos de referencia a fin de evaluar los resultados de los exámenes de residuos;

Considerando que el artículo 1 de la Decisión 89/610/CEE de la Comisión, de 14 de noviembre de 1989, por la que se establecen los métodos de referencia y la lista de los laboratorios nacionales de referencia para la detección de residuos (3), excluye los metales pesados y el arsénico de su ámbito de aplicación;

Considerando que el párrafo segundo del apartado 3 del artículo 8 de la Directiva 86/469/CEE del Consejo, de 16 de septiembre de 1986, relativa a la investigación de residuos en los animales y en las carnes frescas (4), dispone que, en caso de impugnación, todos los resultados positivos de los análisis de las muestras oficiales deberán confirmarse mediante los métodos de referencia establecidos en aplicación de la letra b) del apartado 1 del artículo 4 de la Directiva 64/433/CEE;

Considerando que para establecer los métodos de referencia han de definirse los procedimientos que deben utilizarse en los análisis de referencia y los criterios relativos a la aplicación de los análisis;

Considerando que las medidas previstas en la presente Decisión se ajustan al dictamen del Comité veterinario permanente,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DECISIÓN:

Artículo 1

Los procedimientos de análisis de referencia que deberán utilizarse para confirmar la presencia de residuos serán los siguientes:

1. Respecto al arsénico:
   - — espectrometría de absorción atómica (AAS) (horno de grafito o técnica de generación de hidruros),
   - — colorimetría (tras complejación).
2. Respecto al cadmio y al plomo:
   - — espectrometría de absorción atómica (AAS) (horno de grafito o llama),
   - — voltametría de redisolución anódica por polarografía con impulsión diferencial (DPASV).
3. Respecto al mercurio, espectrometría de absorción atómica en fase de vapor en frío (AAS).

Artículo 2

El procedimiento de análisis de referencia escogido deberá basarse preferentemente en la espectrometría de absorción atómica (AAS) y deberá tener un límite de detección igual o inferior al del método de análisis corriente.

Artículo 3

Los criterios relativos a la aplicación de los procedimientos de análisis de referencia quedan indicados en el Anexo.

Artículo 4

La presente Decisión se revisará antes del 1 de enero de 1996 con objeto de tener en cuenta la evolución de los conocimientos científicos y técnicos.

Artículo 5

Los destinatarios de la presente Decisión serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 26 de septiembre de 1990.

Por la Comisión

Ray MAC SHARRY

Miembro de la Comisión

(1) DO nº 121 de 29. 7. 1964, p. 2012/64.
(2) DO nº L 395 de 30. 12. 1989, p. 13.
(3) DO nº L 351 de 2. 12. 1989, p. 39.
(4) DO nº L 275 de 26. 9. 1986, p. 36.

ANEXO

1. DEFINICIONES Y CRITERIOS GENERALES

1.1. Parámetros

Los parámetros establecidos en el Anexo de la Directiva 85/591/CEE del Consejo (1), tal como se definen en el presente informe, deberán aplicarse a los métodos de análisis de referencia de residuos de metales pesados y arsénico.

1.2. Definiciones

1.2.1. Analizado : componente de una muestra problema cuya presencia deba medirse. El término « analizado » incluye los derivados que, en su caso, se formen a partir del analizado durante el análisis.

1.2.2. Material estándar : sustancia bien definida y de pureza analítica reconocida que se utilice para la preparación de soluciones y curvas de calibración.

1.2.3. Material de referencia certificado : muestra de una sustancia o producto simple manufacturado en los que haya sido posible determinar con la suficiente exactitud una o varias de sus propiedades, de modo que pueda utilizarse para calibrar un aparato o comprobar un método de medición. La certificación deberá basarse en procedimientos técnicamente válidos. Si no se dispusiese de material de referencia certificado, los parámetros podrán evaluarse mediante el análisis de muestras reforzadas. A efectos del presente documento, se utilizarán los materiales de referencia para comprobar la exactitud del análisis.

Nota :

Los materiales de referencia certificados adecuados para la comprobación de los métodos de detección de metales pesados y arsénico en los músculos, hígado y riñón pueden obtenerse en la Oficina de Referencia de la Comunidad, Comisión de las Comunidades Europeas, Bruselas.

1.2.4. Selectividad : capacidad de un método dado para diferenciar de otras sustancias el analizado que se quiere medir. Esta característica depende, sobre todo, del principio que se emplee para efectuar las medidas, pero puede variar en función del tipo de compuesto o matriz. Un método es específico cuando presenta la máxima capacidad de selección.

1.2.5. Exactitud : en este documento el término hace referencia a la exactitud de la media. La definición que se empleará se halla establecida en la norma ISO 3534-1977, punto 2.83 (exactitud de la media : diferencia entre el valor auténtico y el resultado medio que se obtendría aplicando el procedimiento experimental en múltiples ocasiones).

Las principales limitaciones de la exactitud de una determinación son el error aleatorio y el error sistemático, aunque, cuando el resultado se obtiene a partir de un gran número de determinaciones, los errores aleatorios tienden a compensarse y la exactitud de la media se aproxima al error sistemático.

Por lo tanto, deberá especificarse el número de determinaciones repetidas cuando se lleve a cabo la elaboración de los resultados del método.

La exactitud es igual a la diferencia entre el valor medio obtenido al analizar un material de referencia certificado y su valor certificado (diferencia expresada como porcentaje del valor certificado).

1.2.6. Precisión : nivel de variación de la repetibilidad (dentro de un laboratorio) y de la reproducibilidad (dentro de un laboratorio y entre diversos laboratorios).

Se empleará el término estadístico general de « precisión » tal y como lo define la norma ISO 3534-1977, punto 2.84 (« precisión » : diferencia entre los resultados obtenidos aplicando varias veces el procedimiento experimental en unas mismas condiciones establecidas).

Según el Anexo de la Directiva 85/591/CEE, el grado de precisión de los métodos de análisis cuya adopción tenga que decidirse según lo establecido por las disposiciones de dicha Directiva se obtendrán a partir de un ensayo conjunto efectuado, preferentemente, de conformidad con la norma ISO 5725-1986. A este fin, los conceptos de repetibilidad y reproducibilidad se hallan definidos en la norma ISO 5725-1986. Para efectuar dicho ensayo, se utilizarán muestras cuyo contenido de analizado oscile alrededor del nivel de tolerancia que deba establecerse.

(1) DO nº L 372 de 31. 12. 1985, p. 50.

Hasta el momento en que se haya determinado la reproducibilidad de los diversos métodos mediante un ensayo conjunto, para preseleccionar los posibles métodos de referencia, será necesario disponer de datos sobre la repetibilidad, recuperación y resultados de los materiales de referencia certificados. El concepto de repetibilidad utilizado para ello será el que se halla definido en la norma ISO 3534-1977, punto 2.85 a) [« repetibilidad » : diferencia entre resultados sucesivos obtenidos con el mismo método y material de prueba y en unas mismas condiciones (mismo técnico, mismo equipo, mismo laboratorio e intervalos breves de tiempo)].

La media de la repetibilidad que deberá emplearse será el coeficiente de variación que se halla definido en la norma ISO 3534-1977, punto 2.35 (coeficiente de variación : la relación entre la desviación estándar y el valor absoluto de la media aritmética).

1.2.7 Límite de detección : el mínimo resultado a partir del cual resulte posible deducir la presencia del analizado con una seguridad estadística razonable. El límite de detección deberá expresarse en términos de contenido, es decir, en µg/kg o mg/kg (analizado/producto) junto con la cantidad de muestra problema (en gramos) que generalmente se utilice en los análisis. El límite de detección equivale numéricamente al triple de la desviación estándar de las medias de las determinaciones en blanco ($n \geq 20$). Por determinación en blanco se entiende la totalidad del procedimiento analítico, con omisión de la muestra problema, o utilizando en su lugar una cantidad equivalente de agua destilada.

1.2.8. Sensibilidad : facultad de un método para percibir pequeñas diferencias en el contenido de analizado. En este documento se define la sensibilidad como la pendiente (respuesta/concentración) de la curva de calibración en el punto de interés.

1.2.9 Practibilidad : característica no estándar de un procedimiento analítico. Depende del alcance del método y está determinada por factores tales como el consumo de muestra y los costes. En lo que respecta a los métodos de referencia, la mayoría de los aspectos de practibilidad revisten escasa importancia si se los compara con los demás criterios que se definen en el presente documento. Por regla general, basta con que pueda disponerse en el comercio de los reactivos y equipo necesarios.

1.2.10 Aplicabilidad : relación de los productos a los que pueda aplicarse, directamente o con sólo pequeñas modificaciones, el método que se experimente para su posible selección.

1.2.11 *Otros criterios seleccionados a determinar metales pesados y arsénico.*

1.2.11. Cuantificación

1.2.11.1.1 Límite de cuantificación : el contenido mínimo de analizado que pueda medirse con una seguridad estadística razonable. Cuando en una concentración próxima al límite de detección la exactitud y la precisión son constantes, el límite de cuantificación es numéricamente igual a seis veces la desviación estándar de las medias de las determinaciones en blanco ($n > 20$) (véase el punto 1.2.7).

1.2.11.1.2 Exactitud : en caso de análisis repetidos de un material de referencia certificado, la diferencia entre la media y el valor certificado, expresada como porcentaje del valor certificado, no deberá superar un límite igual al ± 10 %.

1.2.11.1.3 Precisión, expresada como repetibilidad : en caso de análisis repetidos de una muestra, el coeficiente de variación (CV) (1.2.6) de la media no deberá sobrepasar los valores siguientes :

	CV
— media comprendida entre 10µg/kg y 100 µg/kg	0,20
— media comprendida entre 100 µg/kg y 100 µg/kg	0,15
— media superior a 1 000 µg/kg	0,10

1.2.11.1.4 Curvas de calibración :

Cuando el método dependa de una curva de calibración, deberá facilitarse la siguiente información :

— para una curva de calibración lineal, los intervalos en los que exista una relación lineal entre el contenido de analizado en las soluciones estándar y la magnitud de las señales producidas por el instrumento de medida (intervalo lineal de la curva de calibración) ;

— si la cuantificación está basada en una curva de calibración que no sea lineal, la fórmula matemática que describa la curva de calibración ;

— intervalos aceptables en los que pueda variar de un día a otro la magnitud de la señal producida por el instrumento de medida para una solución estándar en el intervalo de trabajo de la curva de calibración ;

— una copia de una curva de calibración representativa con todos los puntos e indicaciones de los intervalos en los que la curva pueda utilizarse (intervalo de trabajo).

1.2.11.2. Interferencias

Para todas las condiciones experimentales que puedan sufrir fluctuaciones en la práctica (por ejemplo, estabilidad de los reactivos, composición de la muestra, pH o temperatura), deberá indicarse cualquier variación que pueda afectar a los resultados analíticos. La descripción del método incluirá las formas de solucionar toda interferencia previsible. Si fuere posible, se describirá el modo de confirmar el contenido. Por otra parte, dado que es de importancia primordial investigar toda interferencia procedente de los componentes de la matriz, deberá indicarse el mayor número posible de muestras que no interfieran en la cuantificación del analizado (tras una descomposición y « purificación » apropiadas).

En la espectrometría de absorción atómica, especialmente con la técnica de horno de grafito, pueden obtenerse valores erróneos (demasiado elevados) a causa de una corrección de fondo inadecuada. Por tanto, los métodos de referencia deberán incluir información detallada sobre la eficacia del sistema de corrección de fondo empleado. Actualmente, la corrección de fondo basada en el principio de Zeeman está considerada como la más fiable, aunque la lámpara de deuterio y los correctores Smith-Hieftje también pueden resultar satisfactorios.

1.2.11.3. Relación entre los niveles máximos permitidos y los límites analíticos

El límite de cuantificación de los elementos para los que se haya establecido un nivel máximo permitido no deberá sobrepasar la cifra obtenida restando a dicho nivel el producto de multiplicar por tres la desviación estándar de repetibilidad que presente el método para una muestra al nivel máximo permitido.

En el manual de la CEE titulado *Handbook of experimental data for reference methods* (aún por publicar) se enumeran los niveles típicos de residuos de diversos materiales de prueba.

2. CRITERIOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS DE METALES PESADOS Y DE ARSÉNICO

2.1. Requisitos generales

Los laboratorios que efectúen análisis para la determinación cuantitativa del contenido de metales pesados y de arsénico deberán garantizar que los criterios de interpretación de los resultados obtenidos se apliquen de acuerdo con los requisitos de esta sección. Estos criterios están concebidos para la identificación y cuantificación del analizado y tienden a evitar que se produzcan resultados positivos falsos. Para obtener una conclusión positiva, los resultados analíticos deberán cumplir los criterios establecidos para el procedimiento de análisis concreto de que se trate.

2.2. Interpretación de los resultados : definición de resultado positivo y resultado negativo

2.2.1. Resultado positivo : cuando, con arreglo al procedimiento analítico, el contenido de analizado medido en la muestra es igual o superior al nivel máximo permitido más n veces la desviación estándar correspondiente al coeficiente máximo de variación permitido para el método (que se indica en el punto 1.2.11.1.3), la muestra tiene un contenido superior al nivel máximo permitido. Se dice, entonces, que el resultado del análisis es « positivo ».

2.2.2. Resultado negativo : cuando, con arreglo al procedimiento analítico, el contenido de analizado medido en la muestra es inferior al nivel máximo permitido más n veces la desviación estándar correspondiente al coeficiente máximo de variación permitido para el método (que se indica en el punto 1.2.11.1.3), se considera que la muestra tiene un contenido inferior al nivel máximo permitido. Se dice, entonces, que el resultado es « negativo ».

Nota 1 : Los resultados negativos no prueban que el contenido real de analizado sea inferior al nivel máximo permitido.

Nota 2 : El valor de n deberá definirse en función del riesgo aceptable para las autoridades de que se produzcan resultados falsos, negativos o positivos.

2.3. Consideraciones generales sobre el procedimiento analítico global

2.3.1. *Preparación de la muestra*

La muestra deberá obtenerse y manejarse de manera que su composición no varíe, por ejemplo por desecación, evaporación, deterioro o contaminación.

2.3.2. *Interferencias*

Deberá presentarse la información especificada en el punto 1.2.1.11.2 (interferencias).

2.3.3. *Criterios generales para el procedimiento analítico global*

2.3.3.1. Deberán indicase la selectividad del método (1.2.4) y los valores numéricos de límite de detección (1.2.7) y del de cuantificación (1.2.11.1.1) del procedimiento que se emplee para el analizado y la matriz investigados.

Nota : Esta información podrá obtenerse a partir de datos experimentales y consideraciones teóricas.

2.3.3.2. El resultado positivo o negativo del análisis sólo será válido dentro de las restricciones de selectividad y del límite de cuantificación del procedimiento que se emplee para el analizado y la matriz investigados.

2.3.3.3. Control analítico de calidad

Simultáneamente a cada serie de muestras problema analizadas deberán someterse a todo el procedimiento muestras de referencia que contengan cantidades de analizado conocidas. En caso de carecer de los materiales de referencia certificados o de las muestras de referencia apropiados, el método deberá validarse mediante pruebas positivas realizadas paralelamente a cada serie de muestras de prueba analizadas. (Véanse también los puntos 1.2.11.1.2 y 1.2.11.1.3 en cuanto a los requisitos de exactitud y precisión).

2.4. Criterios de la descomposición de muestras

Según qué sistema de medición se utilice, será necesaria una digestión más o menos completa de la materia orgánica de la muestra. Podrán utilizarse la descomposición por calcinación, la digestión líquida en un sistema abierto y la digestión en un recipiente.

Deberá prestarse especial atención a la limpieza de los instrumentos de vidrio y demás equipos utilizados cuando haya que determinar los elementos en cantidades traza. Cada método habrá de indicar el procedimiento de limpieza adecuado.

Dado que los procedimientos de descomposición implican a menudo manipulaciones potencialmente peligrosas, cada método deberá incluir un apartado dedicado a la seguridad.

2.4.1. *Reactivos*

Los ácidos minerales, el peróxido de hidrógeno y los coadyuvantes de la calcinación (por ejemplo el nitrato de magnesio) deberán ser de una gran pureza, generalmente mayor que la de grado analítico. En el mercado se encuentran productos químicos particularmente apropiados para la determinación de trazas de metales pesados. Todo nuevo lote de reactivos deberá probarse mediante una prueba en blanco para comprobar su contenido real del elemento que se quiera medir y los resultados de estas pruebas deberán compararse con los de un lote anterior.

2.4.2. *Control de pérdidas del analizado*

Deberá comprobarse si se producen pérdidas de analizado a causa de la presencia o formación de compuestos volátiles o precipitados insolubles. Para ello, lo más conveniente será analizar un material de referencia certificado cuya matriz se ajuste lo más posible a la muestra que debe analizarse y, subsidiariamente, efectuar pruebas positivas con el propio material de prueba. Cuando no se cuente con el material de referencia certificado apropiado, deberán llevarse a cabo pruebas positivas a distintos niveles.

2.4.3. *Técnicas de calcinación (no aplicables para las determinaciones de mercurio)*

Es importante llevar un control estricto de la temperatura durante la calcinación a fin de evitar pérdidas de analizado por volatilización. Para obtener condiciones de calcinación repetibles es esencial disponer de un horno de muflas provisto de un termostato programable.

En la primera fase de la calcinación (hasta alcanzar los 350 °C aproximadamente) la temperatura debe aumentar lentamente (a un ritmo de unos 50 °C por hora) para impedir la combustión de la materia orgánica de la muestra, que aumentaría mucho la temperatura (hasta 800 °C-900 °C) en determinados puntos, perdiéndose de este modo analizados.

Si no se utilizan coadyuvantes de la calcinación, la temperatura máxima de combustión no deberá superar los 450 °C-500°C.

Si, por el contrario, se añaden a la muestra coadyuvantes como, por ejemplo, el ácido sulfúrico, el nitrato de magnesio y el óxido de magnesio, podrán alcanzarse temperaturas más elevadas sin pérdidas de elementos importantes. No obstante, el uso de coadyuvantes puede ocasionar problemas de disolución de la ceniza.

Si fuere necesario, deberá repetirse la combustión durante un breve espacio de tiempo, tras añadir ácido nitrico a la ceniza, hasta que ya no se vea carbón residual (partículas negras) en la ceniza.

Para minimizar el riesgo de contaminación, la camisa del horno no deberá contener altos niveles de los elementos que deban determinarse.

2.4.4. *Digestión por presión atmosférica*

Dado que en los métodos de digestión por presión atmosférica se utilizan cantidades relativamente grandes de reactivos, los niveles de contaminación deberán reducirse lo más posible (véase el punto 2.4.1). Durante la digestión habrán de mantenerse las condiciones de oxidación a fin de evitar que se carbonice la muestra. Si ello ocurriere, deberán añadirse inmediatamente unos pocos miligramos de ácido oxidante (ácido nítrico, ácido perclórico). Resulta muy difícil seguir digiriendo una muestra muy carbonizada y, además, la carbonización puede provocar una pérdida de analizados (arsénico, mercurio) por volatilización. Si la digestión final, tras la dilución, se analiza directamente mediante espectrometría de absorción atómica de llama o de horno de grafito, la presencia de residuos de moléculas orgánicas de reducido peso molecular podría no interferir en la medición. En tal caso, puede que sea suficiente la digestión con mezclas de ácido sulfúrico y nítrico. En los productos de la digestión que deban analizarse mediante VAAID o de los que deba extraerse el analizado mediante agentes orgánicos de complejación, no deberá haber materia orgánica residual. En estos casos, resulta apropiada la digestión final con ácido perclórico y/o peróxido de hidrógeno.

2.4.5. *Digestión por presión*

Con estas técnicas únicamente pueden utilizarse recipientes y hornos a presión apropiados. Los aparatos de microondas, en particular, deben haber sido concebidos específicamente para su uso en laboratorio. Estas indicaciones deberán recogerse claramente en las instrucciones de los métodos de referencia que recomienden o permitan el uso de dichas técnicas.

La principal limitación de la técnica de digestión por presión reside en la reducida cantidad de muestra problema que puede digerirse en los tipos de recipiente a presión más corrientes del mercado.

Por regla general, los productos obtenidos con la digestión pueden analizarse, tras dilución, directamente mediante espectrometría de absorción atómica de llama o de horno de grafito. Cuando el producto de la digestión tenga que analizarse mediante VAAID o extraerse mediante agentes orgánicos de complejación, será necesaria una digestión suplementaria con ácido perclórico y/o peróxido de hidrógeno.

2.5. **Criterios para la espectrometría de absorción atómica (EAA)**

Por regla general, el equipo complementario del espectrómetro deberá elegirse siguiendo las recomendaciones del fabricante. El buen funcionamiento de todo el equipo habrá de comprobarse antes y después de cada serie de mediciones de la muestra, analizando soluciones estándar y elaborando una gráfica de calibración con los resultados. Cuando sea posible, deberán comprobarse los resultados repitiendo las mediciones en una línea de absorción alternativa. Cuando la cuantificación se efectúe mediante la técnica de adición estándar, deberá procurarse no sobrepasar el intervalo lineal de la curva de calibración.

2.5.1. *EAA con llama*

El estándar de calibración deberá prepararse en una matriz de solución que se ajuste lo más posible a la de las soluciones de medición de la muestra (por ejemplo en términos de acidez) para conseguir una respuesta instrumental comparable.

Cuando se utilice un procedimiento de separación (como la extracción) para separar el analizado de los interferentes o para concentrarlo, deberá comprobarse la eficacia de todas las fases en cada nuevo tipo de matriz de la muestra.

Aunque la absorción de fondo suele representar un problema menor en la EAA de llama que en la EAA de horno de grafito, deberá comprobarse siempre si es o no necesaria una corrección de fondo.

2.5.2. *EAA de horno de grafito*

La modificación de la matriz combinada con la utilización del sistema de atomización de plataforma de L'vov puede hacer posible la cuantificación mediante una curva de calibración basada en la medición de las soluciones estándar acuosas. A fin de evitar valores en blanco elevados, los reactivos utilizados para modificar la matriz deberán ser de la mayor pureza posible.

La mayoría de los errores cometidos en la EAA de horno de grafito se deben a la ausencia de una corrección de fondo eficaz y fiable. Por lo tanto, este aspecto de la medición deberá comprobarse detenidamente. Cuando sea conveniente, los resultados deben comprobarse diluyendo la solución de medición dos o tres veces y volviendo a medirla.

2.5.3. *Espectrometría de absorción atómica de vapor frío para el mercurio*

Debido a las pérdidas por volatilización, no se puede utilizar la calcinación como técnica de descomposición para las determinaciones de mercurio. Las sustancias orgánicas volátiles de la solución de medición pueden producir resultados positivos falsos. Para evitarlo, deberán analizarse dos partes alícuotas de cada solución de muestra, con y sin un tubo lleno de lana de vidrio impregnada de cloruro de paladio y conectado con la corriente de gas entre la solución y la célula de absorción del detector. Cuando dicho tubo esté conectado, no deberá aparecer ningún pico. Cuando la medición se base en la absorción de mercurio elemental impregando en lana de oro, seguida de desorción térmica, no será necesaria la comprobación con cloruro de paladio.

2.5.4. *Espectrometría de absorción atómica de generación de hidruro para el arsénico (As)*

Los compuestos orgánicos que contienen arsénico pueden ser muy estables y requieren un procedimiento de descomposición oxidante muy completo para garantizar la obtención de resultados correctos para el As total. La digestión líquida deberá incluir una fase de digestión final con ácido perclórico, perclórico de hidrógeno u otro reactivo muy oxidante como el permanganato de potasio. La digestión en recipiente habrá de ir seguida de esa misma fase. Para las determinaciones de arsénico también resulta apropiada la calcinación con una mezcla de nitrato de magnesio y óxido de magnesio como coadyuvantes de calcinación.

No debe olvidarse que en esta técnica la altura y el área de los picos de absorción pueden verse muy influidas por los componentes de la matriz de la solución de medición y que, por tanto, suele ser necesaria una cuantificación mediante la técnica de adición estándar. La producción y velocidad de formación de AsH_3 en una solución de ácido clorhídrico con $NaBH_4$ depende del estado de oxidación del As. Generalmente, el AS^{III} reacciona más rápido que el As^{V}. Durante la digestión puede que se forme As^{V}. Por ello, los procedimientos de preparación de la muestra deben estar concebidos para que todo el As presente adopte la forma de As^{III} o As^{V} y la medición habrá de calibrarse con soluciones de As^{III} o As^{V}, según el caso.

2.6. **Criterios para la vatimetría de arranque anódico de impulso diferencial (VAAID)**

Es fundamental llevar a cabo la destrucción total de la materia orgánica de las muestras antes de proceder a una determinación por VAAID. Para ello, resulta apropiada la calcinación. En los voltamogramas deberán separarse completamente los picos del cadmio de los del plomo y no habrán de aparecer señales anchas debidas a la presencia de materiales orgánicos. Dado que en la VAAID los picos pueden verse influidos por los compenentes inorgánicos de la matriz, la cuantificación deberá realizarse mediante la técnica de adición estándar. Además, el método irá acompañado de un ejemplar de un voltamograma típico de una solución de prueba.

2.7. **Criterios para los métodos colorimétricos (para el arsénico)**

Como en el caso de la técnica de generación de hidruro, es fundamental efectuar la destrucción completa de todos los materiales orgánicos, incluidos los compuestos organoarsénicos (véase el punto 2.5.4).