

Compuestos orgánicos volátiles: determinación por captación en tubos multilecho y análisis DT-CG-EM

Volatile organic compounds: Determination using multi sorbent bed tubes and TD-GC-MS analysis
Composés organiques volatiles: Détermination par capture en multilit tubes et d'analyse DT-CG-SM

Redactores:

Eva Gallego Piñol
Doctora en Ciencias Ambientales

Xavier Roca Mussons
Doctor en Ingeniería Industrial

LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT.
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC). BARCELONATECH.

M^a Gràcia Rosell Farràs
Ingeniero Técnico Químico

Xavier Guardino Solà
Doctor en Ciencias Químicas

CENTRO NACIONAL DE
CONDICIONES DE TRABAJO

Esta Nota Técnica expone una metodología para la determinación de compuestos orgánicos volátiles (COV) en aire a partir de su adsorción activa en tubos multilecho y su posterior análisis por desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y detección por espectrometría de masas.

Las NTP son guías de buenas prácticas. Sus indicaciones no son obligatorias salvo que estén recogidas en una disposición normativa vigente. A efectos de valorar la pertinencia de las recomendaciones contenidas en una NTP concreta es conveniente tener en cuenta su fecha de edición.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes en el aire son los causantes de una serie de problemas tradicionalmente asociados a una mala calidad de aire interior (CAI): malos olores, irritaciones secundarias y sensibilizaciones. Por ello es importante conocer su composición cualitativa y cuantitativa, que es muy variable: distintos niveles de concentración, volatilidad, polaridad y reactividad. En consecuencia, la metodología para su determinación, tanto por lo que se refiere a la toma de muestras como al procedimiento instrumental, tiene que ser muy versátil.

En esta NTP se presenta una metodología que permite determinar un amplio grupo de COV en aire mediante adsorción activa en tubos multilecho (Carbotrap, Carbo-pack X y Carboxen 569) y análisis utilizando la técnica de desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y detección por espectrometría de masas (DT-CG-EM). Esta metodología se ha validado para los COV que se presentan en la tabla 1, determinando dos iones de cuantificación por compuesto, lo que permite trabajar en un margen de concentraciones extremadamente amplio del mismo COV sin haber de modificar el procedimiento analítico.

El sistema de captación multilecho, comparado con uno de los adsorbentes más utilizados, el Tenax TA, presenta mejores resultados de valores de ruptura (*breakthrough*), especialmente para el análisis de COV con puntos de ebullición menores de 100°C, como por ejemplo acetona, isopropanol, hexano, etc. (tabla 2, Véase apartado Reproducibilidad). En cambio, para algunas familias químicas, como las especies reducidas de azufre (excluyendo el disulfuro de carbono), es más adecuado el uso de Tenax TA.

La desorción térmica implica una escasa manipulación de la muestra y la técnica analítica de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) es la más adecuada para la separación y detección de COV, ya que permite una buena separación cromatográfica, la identificación/verificación de los compuestos detectados

por su espectro de masas, y la cuantificación de éstos a concentraciones muy bajas.

Esta metodología analítica también puede utilizarse con tubos de difusión pasivos tipo Radiello® (código 145) destinados al análisis de COV, siempre que se disponga de su *uptake rate* o *sampling rate*.

2. CAMPO DE APLICACIÓN. POSIBLES LIMITACIONES

La metodología descrita es idónea para la determinación COV en los márgenes habituales de concentración que se encuentran en los estudios de CAI (véase NTP 972) y de inmisión medioambiental, donde la emisión de contaminantes es débil o de carácter secundario, mientras que cuando se usa en el campo de la higiene industrial, es habitual que derive en una saturación del tubo multilecho. En ese caso, la utilización de tubos de carbón activo (cáscara de coco, con dos secciones de 100 mg y 50 mg) suele ser la más indicada para evitar saturaciones (véase el método MTA/MA-032/A98), aunque presenta limitaciones para la determinación de una serie de compuestos polares, como los alcoholes y los celosolves, por ejemplo.

El método se ha validado para los 57 compuestos de la tabla 1, siendo extensible a los restantes miembros de las familias a las que pertenecen (alcanos, hidrocarburos aromáticos, aldehídos, alcoholes, compuestos clorados, ésteres, éteres, cetonas, terpenos y compuestos nitrogenados) y con propiedades fisicoquímicas equivalentes, determinándose en cada caso los iones característicos adecuados para su cuantificación. Con el fin de evaluar la idoneidad de este método para compuestos de otras familias químicas, deben determinarse: la eficacia de desorción del COV (que debe ser prácticamente completa), los límites de detección y cuantificación, el margen de linealidad, la repetitividad y reproductibilidad, y los niveles de *breakthrough* (véase apartado Reproducibilidad).

COV	Ref.	Número CAS	Peso molecular	Punto de ebullición	Tiempo de retención	Iones cuantificación		Límite de detección (ng muestra)		Eficacia de desorción
						m/z 1	m/z 2	m/z 1	m/z 2	
Etanol	1	64-17-5	46	79	7.4	45	46	0.003	0.01	95
Propanal ^a	2	123-38-6	58	49	7.5	58	58	14	14	100
Acetona	3	67-64-1	58	56	7.56	43	44	0.002	4	99.5
Disulfuro de carbono ^a	4	75-15-0	76	46	7.84	76	76	0.001	0.001	63.8
Acetato de metilo ^a	5	79-20-9	74	57	8.14	74	74	0.01	0.9	100
Isopropanol	6	67-63-0	60	82	8.16	45	59	0.02	2	98.8
Tert-butilmetiléter	7	1634-04-4	88	55	8.81	73	57	0.2	2	100
n-Hexano	8	110-54-3	86	69	9.11	57	86	0.004	0.1	100
Butanal	9	123-72-8	72	75	10.16	44	72	0.8	4	97.5
Acetato de etilo	10	141-78-6	88	77	10.48	61	88	0.02	0.5	100
Cloroformo	11	67-66-3	117	61	11.02	83	87	0.01	0.04	100
Metilacetona	12	78-93-3	72	80	11.12	72	57	0.002	0.01	99.6
Tetrahidrofurano	13	109-99-9	72	66	11.12	42	72	0.03	2	100
1,1,1-Tricloroetano	14	71-55-6	131	74	11.42	97	117	0.02	0.1	100
Ciclohexano	15	110-82-7	84	81	11.54	56	84	0.01	0.06	100
Tetracloruro de carbono	16	56-23-5	151	77	11.74	117	121	0.04	0.4	100
Isobutanol	17	78-83-1	74	108	11.9	43	74	1.6	12	<lod ^b
Benceno	18	71-43-2	78	80	12.12	78	51	0.001	0.003	98.7
1-Butanol	19	71-36-3	74	118	13.11	56	31	0.08	4	<lod ^b
Tricloroetileno	20	79-01-6	129	87	13.13	130	134	0.003	0.1	100
Metilciclohexano	21	108-87-2	98	101	13.77	55	98	0.005	0.01	100
Pentanal	22	110-62-3	86	103	13.78	44	86	0.8	4	<lod ^b
Metacrilato de metilo ^a	23	80-62-6	46	100	13.83	100	100	0.5	0.5	100
Metilisobutilcetona	24	108-10-1	100	117	15.53	43	100	0.02	0.1	100
Tolueno	25	108-88-3	92	111	15.97	92	65	0.005	0.01	99.8
1,1,2-Tricloroetano	26	79-00-5	132	114	16.83	166	168	0.03	1	<lod ^b
Tetracloroetileno	27	127-18-4	163	121	17.22	166	168	0.003	0.1	99.8
Acetato de butilo ^a	28	123-86-4	116	126	17.55	73	73	0.04	0.1	100
Hexanal	29	66-25-1	100	131	17.59	44	72	2	30	100
N,N-Dimetilformamida	30	68-12-2	73	153	18.56	73	58	14	280	100
N-Metilformamida	31	123-39-7	59	183	19.06	59	30	97	194	<lod ^b
Etilbenceno	32	100-41-4	106	137	19.45	106	65	0.01	0.02	99.9
n-Nonano	33	111-84-2	128	150	19.63	57	128	0.03	1	100
m-Xileno	34	108-38-3	106	139	19.73	106	77	0.004	0.02	100
p-Xileno	35	106-42-3	106	138	19.73	106	77	0.004	0.002	100
o-Xileno ^a	36	95-47-6	106	145	20.75	91	91	0.005	0.02	99.9
Estireno ^a	37	100-42-5	104	145	20.75	104	104	0.02	0.1	99.6
Heptanal	38	111-71-7	114	150	21.2	44	86	0.8	8	100
2-Butoxi-etanol	39	111-76-2	118	171	21.64	57	87	6	30	<lod ^b
α-Pineno	40	7785-70-8	136	157	21.65	93	136	0.01	0.1	100
Ciclohexanona	41	108-94-1	98	155	21.97	98	83	0.1	0.5	100
Propilbenceno	42	103-65-1	120	159	22.71	91	120	0.03	0.1	100
n-Decano	43	124-18-5	142	174	23.04	71	142	0.02	0.1	100
1,3,5-Trimetilbenceno	44	108-67-8	120	165	23.15	105	120	0.08	0.09	100
β-Pineno	45	127-91-3	136	167	23.4	93	136	0.3	3.5	100
1,2,4-Trimetilbenceno	46	95-63-6	120	168	24.16	105	120	0.03	0.03	100
Benzaldehído	47	100-52-7	106	178	24.25	77	106	0.03	1.1	100
Isocianato de ciclohexilo	48	3173-53-3	125	169	24.88	82	125	10	10	<lod ^b
Limoneno	49	5989-27-5	176	177	24.88	93	136	0.05	0.1	100
p-Diclorobenceno	50	106-46-7	147	174	25.24	140	75	0.03	0.5	100
n-Undecano	51	1120-21-4	156	195	26.22	57	156	0.03	0.3	100
Fenol	52	108-95-2	94	182	26.32	94	66	0.6	4.3	100
1-Octanol	53	111-87-5	130	194	26.88	41	84	7	14	<lod ^b
Naftaleno	54	91-20-3	128	218	31.4	128	102	0.02	1	100
Isotiocianato de ciclohexilo	55	1122-82-3	141	219	32.9	55	141	0.2	0.5	<lod ^b
2-Metilnaftaleno	56	91-57-6	142	242	35.34	142	115	0.1	1	100
1-Metilnaftaleno	57	90-12-0	142	245	35.9	142	115	0.1	1	100

^a Compuestos con un solo ión característico.

^b lod: Limit of detection: Límite de detección.

Tabla 1. COV seleccionados para la validación del método, con sus respectivos número CAS, peso molecular (g/mol), punto de ebullición (°C), tiempo de retención en el cromatograma (min), iones de cuantificación m/z 1 (bajas concentraciones) y m/z 2 (altas concentraciones), límites de detección (para m/z 1 y m/z 2) y eficacia de desorción (%).

Compuesto	10 litros		20 litros		40 litros		60 litros		90 litros	
	Multi	Tenax	Multi	Tenax	Multi	Tenax	Multi	Tenax	Multi	Tenax
Etanol	34-36	47-54	19-45	39-54	25-27	53-55	48-53	37-51	53-56	36-46
Acetona	0.6-1.3	48-54	1-3	38-55	3-6	48-54	7-16	42-42	12-26	27-42
Isopropanol	1-2	54-58	4-5	50-56	3-10	56-69	8-31	46-49	14-63	43-56
Disulfuro de carbono	3.3-3.7	44-50	4-5	40-43	6-9	42-51	4-12	48-51	10-14	43-56
Diclorometano	6-10	53-57	7-8	54-58	9-22	51-62	28-31	50-53	32-61	44-58
n-Hexano	0.3-0.4	51-56	0.5-1	49-59	0.8-1.4	58-59	0.2-0.4	56-67	0.1-0.4	60
Cloroformo	0.3-1	56-59	0.3-0.5	42-57	0.8-1	53-81	0.3-6	47-51	1.4-13	50-58
Tetracloruro de carbono	0	46-51	0	53-55	0-0.1	60-62	0	52-56	0-0.1	57
Ácido acético	0-0.8	22	1	30	0.3-0.7	44	0-0.5	42	0.4-1.6	47
Benceno	0-0.6	47-49	0-1	45-60	0-0.8	52-56	0-1	57-63	0-0.1	48-63
n-Heptano	0-0.3	26	0-0.1	31-45	0-0.1	52-53	0-0.04	47-51	0-0.1	69-77
1-Butanol	0.7-2	45-46	0.8-3	34-52	0.6-1.0	44-58	0.2-0.8	42-62	0.5	44-62
Tricloroetileno	0	51-55	0	50-58	0	57-68	0	42-70	0	58-71
Metilisobutilcetona	0	9-15	0	16-22	0-0.4	33-35	0-0.5	29-46	0-0.2	45-64
Tolueno	0.5-0.6	15-19	0.2-0.7	25-42	0.2-0.3	50	0.1-0.3	42-50	0.1-0.2	59-61
Tetracloroetileno	0	7-16	0-0.2	34-47	0.1-0.3	23-44	0-1	37-53	0-0.1	60-62
Acetato de butilo	0-0.3	0-2	0-0.4	1-4	0	6-8	0-0.2	7-19	0-0.1	21-40
N,N-Dimetilformamida	0	4-8	0	10-22	0	31-34	0	33-49	0-0.6	35-64
Etilbenceno	0.1-0.9	2	0.2-0.8	3-5	0.1	9-13	0.02-0.1	11-17	0.04-0.1	24-37
m+p-Xileno	0.2-0.5	2	0.2-0.5	3-5	0.1	7-13	0.03-0.1	11-22	0.1	26-42
o-Xileno	0.1-0.6	2	0.1-0.7	3-4	0.1	7-11	0.02-0.1	10-15	0.1	19-38
2-Butoxietanol	0	0-2	0	3.5-3.7	0-0.5	9-13	0-0.2	8-31	0-0.2	16-24
α-Pineno	0	48	0	57-58	0-0.1	55-72	0-0.1	48-70	0.01-0.2	60-64
Benzaldehído	0.6-0.7	3-8	0.5-0.6	3-5	0.2-1	4-6	0.3-0.9	7-10	0.1-0.8	9-11
Limoneno	0	0-0.6	0-0.1	0-1	0-0.1	2-8	0-2	5-6	0.02-0.1	12
p-Diclorobenceno	0	0	0	0	0-1	0-1	0	0-1	0-0.9	1-2
Fenol	0-0.6	9-11	0.6-2	5-10	0.2-1.4	5-11	0-2.6	8-10	2	13-14

Tabla 2. Intervalo de breakthrough (% de COV encontrado en el segundo tubo respecto al total de COV encontrado en dos tubos en serie) para tubos multilecho y Tenax TA para diferentes volúmenes de muestra (Véase apartado Reproducibilidad)

3. TUBOS MULTILECHO

Los tubos multilecho son tubos de vidrio de borosilicato inerte (tipo Pyrex®) específicos para desorción térmica (6,35 mm diámetro externo y 89 mm de longitud para desorbedores térmicos Perkin Elmer® y Markes®: referencia 29538-U de Supelco®, C-GT010UF de Markes®, o bien de las dimensiones indicadas para el sistema de desorción usado y de características equivalentes). Estos tubos se rellenan con Carbotrap® (malla de 20/40, fuerza de adsorción baja), 70 mg; Carboxen 569® (malla de 20/45, fuerza de adsorción alta), 90 mg, separados por porciones de lana de vidrio sin silanizar de 4 mm, que se colocan también a ambos extremos de los adsorbentes. Ver la figura 1. Los tres adsorbentes están ordenados de baja a alta fuerza de adsorción, según la

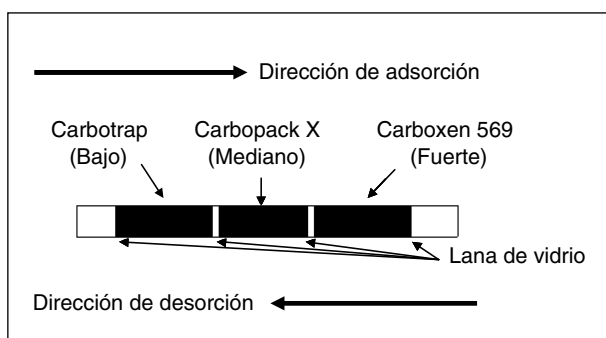


Figura 1. Esquema de un tubo multilecho

dirección de entrada del aire al tubo; son hidrofóbicos y no se ven alterados por humedades ambientales altas. La combinación de estos tres tipos de adsorbentes es la que permite la captación de un amplio número de COV, así como poder determinar en una sola muestra diferentes clases de éstos compuestos, por ejemplo, de muy distinta polaridad.

Acondicionamiento de los tubos de adsorción

Una vez preparados los tubos, se acondicionan, calentándose durante 20 minutos bajo un flujo constante de helio de aproximadamente 70 ml/min a diferentes temperaturas: 250°C, 300°C, 330°C, 350°C y 400°C. La dirección del flujo de helio es la contraria a la usada para la captación para evitar adsorciones irreversibles de compuestos altamente volátiles en adsorbentes con fuerzas de adsorción altas (figura 1). Una vez acondicionados, los tubos se cierran inmediatamente con tapones Swagelock® con férulas de teflón, DiffLok caps® u otros adecuados para el tipo de tubo usado, sellándose, además, con cinta de teflón, y se conservan a 4°C en un frigorífico en el que se pueda garantizar la ausencia absoluta de COV. El tiempo máximo de almacenamiento es de 1 semana (véase apartado Transporte y almacenamiento), transcurrida la cual, deben reacondicionarse, al igual que después de su utilización, a 400°C durante 20 minutos con un flujo de helio de 70 ml/min. Debe mantenerse un registro de los ciclos térmicos a los que se ha sometido cada tubo. Se recomienda no reutilizarlos más de 100 veces.

4. TOMA DE MUESTRAS

Para la toma de muestras se requiere una bomba de muestreo portátil capaz de mantener un funcionamiento continuo y un caudal constante dentro de un intervalo $\pm 5\%$ durante todo el periodo de muestreo. Para conectar la bomba y el tubo multilecho se utiliza un tubo de goma o plástico de longitud y diámetro adecuado, a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones. Si es posible hay que intentar evitar toda conexión anterior a la entrada del tubo multilecho a fin de prevenir posibles adsorciones de contaminantes en la misma que conlleven a errores en las determinaciones. Si fuera necesario, conectar un tubo de material inerte, como por ejemplo de PTFE (teflón). La calibración de la bomba, preferiblemente usando un medidor de caudal portátil, debe llevarse a cabo con el mismo tubo con el que se va a realizar el muestreo, e inmediatamente antes del mismo, empleando el mínimo tiempo posible. En ese momento deben tomarse los blancos necesarios (véase apartado Generación de blancos).

Los caudales adecuados para la evaluación de la calidad del aire se encuentran entre 70 y 120 ml/min, dependiendo de la concentración esperada de la muestra y el tiempo de muestreo necesario. Caudales bajos, alrededor de 70-80 ml/min, son aconsejables para la toma de muestras de 24 horas, mientras que caudales alrededor de 100-120 ml/min son aconsejables para la toma de muestras durante períodos más cortos, como por ejemplo durante una jornada laboral de 8 horas o bien en estudios de episodios de molestia o detección de malos olores.

5. TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO

Una vez tomada la muestra, los tubos multilecho deben ser cerrados inmediatamente como se ha indicado anteriormente, transportándolos refrigerados y lo más rápidamente posible al laboratorio, donde deben conservarse a 4°C en un frigorífico en el que se pueda garantizar la ausencia absoluta de COV. Su análisis por DT-CG-EM no debe demorarse más de una semana.

La estabilidad de las muestras en las condiciones descritas (mínimo, una semana) se puede determinar tomando dos muestras simultáneas de un mismo punto de un

aire interior. Una se analiza inmediatamente y la otra al cabo de una semana. Las concentraciones determinadas para los dos tubos para cada analito deben presentar una correlación alta, como la del ejemplo de la figura 2.

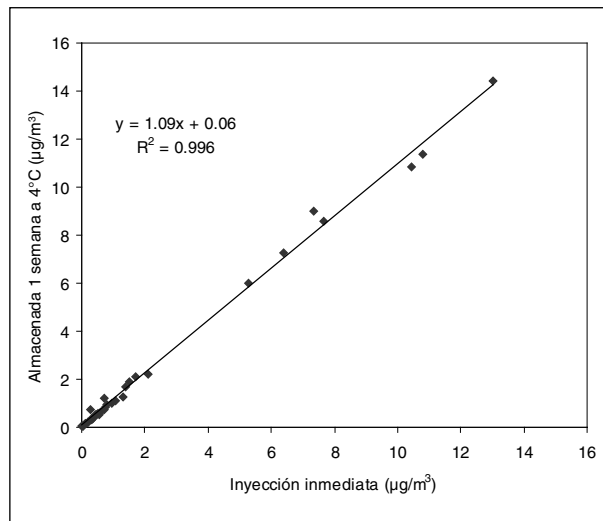


Figura 2. Gráfico mostrando los resultados obtenidos para dos muestras ambientales reales, una inyectada inmediatamente y la otra después de una semana en frigorífico limpio a 4°C.

6. METODOLOGÍA ANALÍTICA

La desorción de los compuestos retenidos en los tubos multilecho se realiza por temperatura (desorción térmica). Ver la figura 3. Los límites de detección (determinados como tres veces la relación señal/ruido) se encuentran en los márgenes mostrados en la tabla 1.

Los ajustes instrumentales y las condiciones de operación del sistema se muestran en la tabla 3. La separación cromatográfica conseguida para la mayoría de los COV evaluados es satisfactoria (figura 4). Los casos de coelución se resuelven mediante la selección de iones específicos para cada uno de los compuestos coeluyentes, siempre y cuando los espectros de masas no sean coincidentes, como ocurre con el *m*-xileno y *p*-xileno. En estos casos solo se puede obtener la cuantificación conjunta.

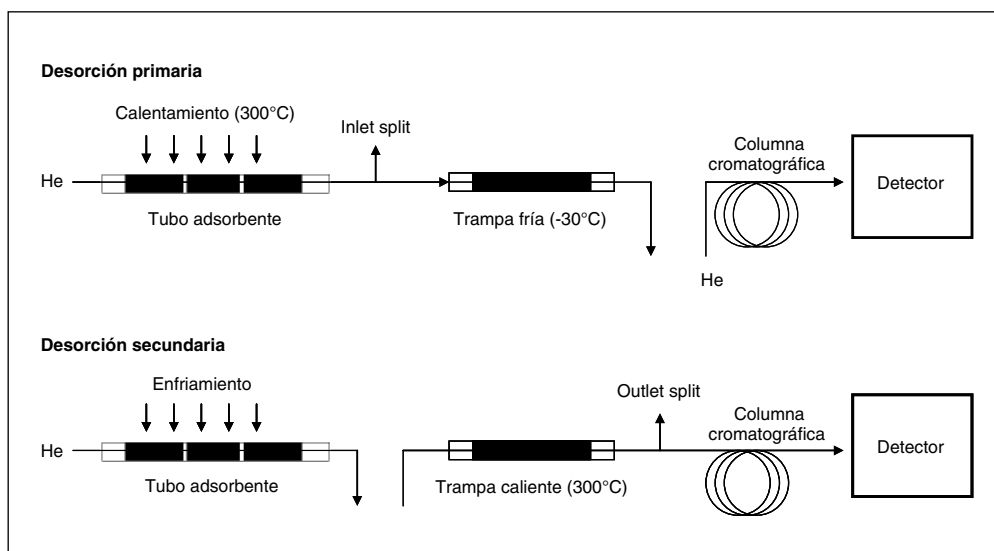


Figura 3. Esquema de un sistema de desorción térmica.

Desorción térmica		Cromatografía de gases	
Desorción primaria:	300 °C	Columna capilar:	DB-624 (60 m x 0,25 mm x 1,4 µg)
Tiempo de desorción:	10 min	Programa de temperatura:	40 °C (1 min), 6 °C/min hasta 230 °C (5 min)
Línea de transferencia:	200 °C	Gas portador:	He (19.1 psi, 1 ml/min)
Trampa:	Tenax TA + Carbotrap	División de flujo:	No
Temperatura adsorción en trampa:	- 30 °C	Espectrometría de masas	
Desorción secundaria:	300 °C	Modo de ionización:	Impacto electrónico (EI)
Flujo de desorción:	51 ml/min	Temperatura interfase:	250 °C
Inlet split:	4 ml/min	Temperatura fuente:	200 °C
Outlet split:	7 ml/min	Energía de ionización:	70 eV
Split ratio:	12%	Intervalo barrido de masas:	20-300 uma (modo scan)

Tabla 3. Ajustes instrumentales y condiciones de operación del método de desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas.

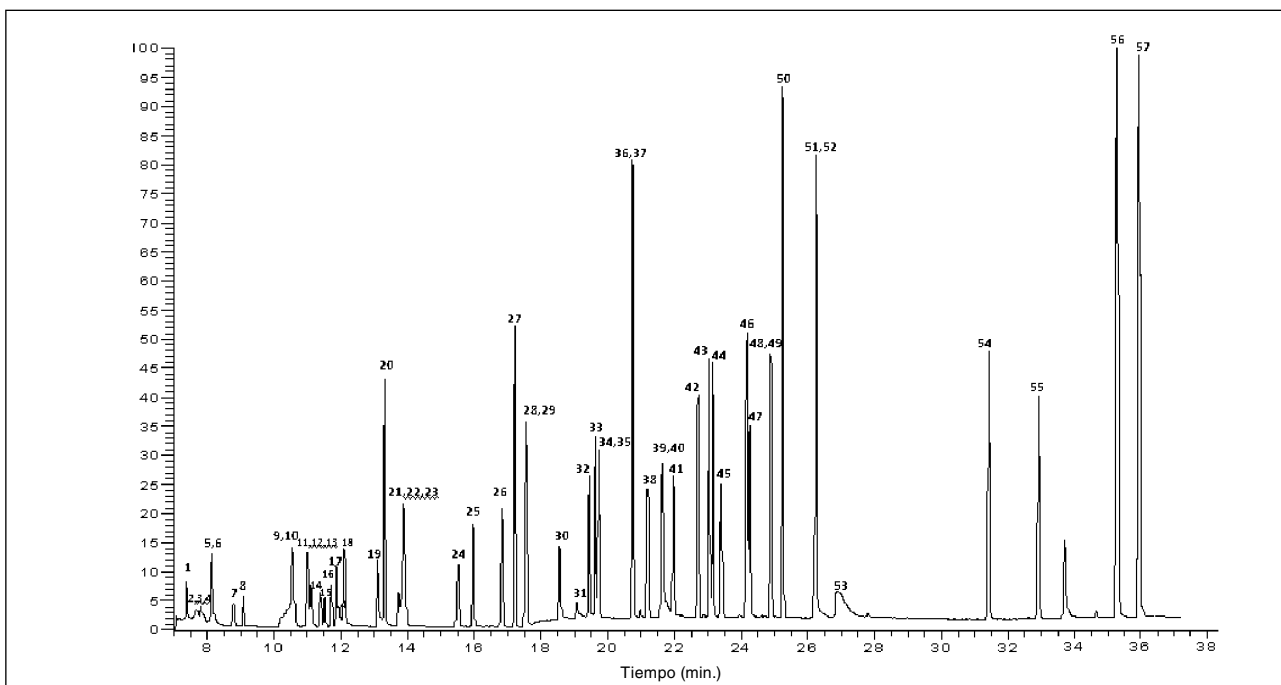


Figura 4. Cromatograma obtenido para los COV seleccionados para la validación del método analítico.

Evaluación cualitativa y cuantitativa de los COV

La identificación cualitativa de los COV se lleva a cabo a partir de la coincidencia del tiempo de retención obtenido para ese COV con un patrón externo (véase apartado Preparación de patrones) y se verifica con su espectro de masas. Por otro lado, la identificación de compuestos de los que no se tiene patrón se lleva a cabo mediante la coincidencia de espectros entre los compuestos observados en el cromatograma obtenido y las bibliotecas espectrales comerciales, por ejemplo la biblioteca NIST05® (NIST/EPA/NIH, National Institute of Standards and Technology/Environmental Protection Agency/National Institutes of Health, versión 2.0 d, Abril 2005).

Debido a la variabilidad de las concentraciones de COV en el aire, el método aplica dos procedimientos de procesamiento cuantitativo del cromatograma, uno para medición de concentraciones bajas, mediante un ión característico bastante o muy abundante (m/z 1) y otro para concentraciones altas, con un ión característico poco abundante (m/z 2) (tabla 1).

Preparación de patrones

La cuantificación de los COV de interés se realiza con el método del patrón externo, mediante la preparación de tubos patrón. Inicialmente se preparan los patrones de COV de forma líquida y posteriormente son introducidos en tubos de adsorción. Se parte de una solución stock de 5000 ng/µl preparada de forma gravimétrica en un matraz aforado de 10 ml. Se elaboran dos soluciones por separado según sean COV líquidos o sólidos a temperatura ambiente. Para la preparación de la solución stock con COV líquidos, se colocan 2 ml de metanol en el matraz aforado y seguidamente se añaden unos 50 µl de cada COV líquido, empezando por el menos volátil y finalizando por el más volátil, con una jeringa de precisión, por ejemplo una *Microliter Syringe® Hamilton* de 100 µl, determinándose la cantidad exacta por pesada de la jeringa antes e inmediatamente después de su vaciado en el matraz. A continuación se enrasa hasta 10 ml con metanol. La solución stock de COV sólidos se prepara a partir de la pesada de 50 mg de cada COV en un zueco,

introduciéndolo en el matraz aforado de 10 ml y enrasándolo con metanol. Posteriormente, las siguientes diluciones patrón (de 0.001 a 2000 ng/μl) se preparan de forma volumétrica en matraces aforados. Entre la preparación de los patrones y su utilización debe transcurrir el mínimo tiempo posible.

Introducción de patrones en los tubos de adsorción

Para la preparación de los tubos patrón, el tubo de adsorción se acopla a un puerto de inyección, calentado a una temperatura de 30°C, a través del cual se hace pasar una corriente de helio de 100 ml/min; este sistema puede llevarse a cabo en el laboratorio usando un inyector de un cromatógrafo de gases. Seguidamente, se inyecta un volumen conocido de patrón a través del *septum* del inyector con una jeringa de precisión, por ejemplo una *Microliter Syringe Hamilton* de 5 μl. Tras 1 minuto de espera, se retira la jeringa y se mantiene el tubo conectado al inyector durante 4 minutos más. Éste sistema permite la introducción en el tubo de adsorción de mezclas o compuestos individuales con un alto rendimiento de eliminación del disolvente. Los patrones deben inyectarse de menor a mayor concentración para evitar posibles contaminaciones de los patrones más diluidos.

Cálculo de la cantidad de patrón presente en el tubo de adsorción

La cantidad de COV presente en el tubo de adsorción (x_i , ng) se calcula según la ecuación siguiente:

$$x_i = m_i \cdot f \cdot v$$

donde,

- m_i : concentración del COV (i) en la mezcla madre (ng/μl)
- f: factor de dilución del COV (i) en el patrón respecto a la solución madre (adimensional, relación de volúmenes)
- v: volumen de patrón inyectado en el tubo (μl)

Eficacia de desorción

La eficacia de desorción de los compuestos evaluados, calculada a partir de un re-análisis (a 350°C) de los tubos ya desorbidos, se encuentra alrededor del 100% para todos los compuestos excepto para el disulfuro de carbono, que presenta valores en torno al 60% (tabla 1).

Reproducibilidad

La reproducibilidad de muestras replicadas se encuentra muy por debajo del 25%, cumpliendo el criterio de aceptabilidad establecido por la Environmental Protection Agency (EPA) para análisis de COV usando CG/EM. Así mismo, los valores de *breakthrough*, calculados a partir

de la conexión de dos tubos en serie y determinados como el porcentaje de masa de COV observado en el segundo tubo respecto al total de masa observada en los dos tubos, se encuentran generalmente por debajo del 5% establecido por la EPA para el análisis de COV usando tubos adsorbentes (Véase la tabla 2). Se debe tener en cuenta, sin embargo, que para los compuestos más volátiles, como por ejemplo el etanol, la acetona y el isopropanol, los valores de *breakthrough* van en aumento al aumentar el volumen muestreado.

Generación de blancos

Deben emplearse blancos para evaluar posibles contaminaciones de los tubos de adsorción durante el período de muestreo, transporte y almacenamiento. Los blancos deben estar sujetos a las mismas manipulaciones que las muestras pero sin haberse pasado aire a su través y se usan para comprobar si las muestras se han contaminado a lo largo del proceso. Si se detectan en ellos bajas concentraciones de los compuestos de interés, las concentraciones finales de las muestras deben tenerlo en cuenta, restando los valores de los blancos en las muestras. Sin embargo, si los valores de los blancos son altos, las muestras deben descartarse.

Por otro lado, es indispensable la utilización de blancos de laboratorio y de proceso del sistema DT-CG-EM. Los blancos de laboratorio deben confirmar la inexistencia de contaminación de las muestras debido a las concentraciones ambientales de COV del laboratorio, y los blancos de proceso deben comprobar la ausencia de contaminación durante el proceso de desorción y análisis cromatográfico de la muestra, como se comenta a continuación.

Interferencias

Para evitar la generación de posibles artefactos (compuestos generados de forma artificial debido a reacciones químicas y no presentes realmente en el aire muestreado) la trampa del desorbedor térmico debe pasar por un proceso de *trap heating* (calentamiento de la trampa) a 330°C durante 20 minutos. Es aconsejable llevar a cabo este procedimiento antes de inyectar una secuencia de muestras. Después del *trap heating*, y antes del procesado de las muestras, deben inyectarse uno o varios tubos recientemente acondicionados para comprobar que la trampa no presenta ningún tipo de contaminación y que los tubos son acondicionados correctamente. De igual manera, es aconsejable inyectar las muestras y los patrones en el desorbedor térmico de menor a mayor concentración esperada, e intercalar blancos de laboratorio entre las muestras con mayor y menor concentración para evitar un posible efecto memoria de la trampa.

BIBLIOGRAFÍA

GALLEGO, E., ROCA, F.J., PERALES, J.F., GUARDINO, X.

Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs).

Talanta, 2010, 81, 916-924.

GALLEGO, E., ROCA, F.J., PERALES, J.F., GUARDINO, X.

Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carboxen 569) and a Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs.

Talanta, 2011, 85, 662-672.

GALLEGO, E., ROCA, F.J., PERALES, J.F., GUARDINO, X.

Evaluación simultánea de episodios de malos olores y calidad del aire en áreas urbanas mediante muestreo multisorbente y análisis TD-GC/MS.

Reporter (boletín de Supelco Analytical, Sigma-Aldrich), 2011, n° 48, p.3-5.

RIBES, A., CARRERA, G., GALLEGO, E., ROCA, F.J., BERENQUER, M.J., GUARDINO, X.

Development and validation of a method for air quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multisorbent adsorption and GC/MS thermal desorption system.

Journal of Chromatography A, 2007, 1140, p. 44-55.

US EPA

Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Second Edition. Compendium Method TO-17. Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.

Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, 1999.

