



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

MEJORA DE UN MÉTODO DE MUESTREO Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES: DOS CASOS DE ESTUDIO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

Mónica Solano Murillo

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez

(CCA)

COMITÉ TUTORAL

Dra. Irma Aurora Rosas Pérez

(CCA)

Dr. Omar Amador Muñoz

(CCA)

Dra. Claudia Ponce de León Hill

(FC)

Dra. María Gabriela Sánchez Reyna

(Posgrado de Ciencias de la Tierra)

MÉXICO, D.F. JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al **Posgrado en Ciencias de la Tierra** y al **Centro de Ciencias de la Atmósfera** de la **UNAM** por ser la casa de estudio en la que tuve el honor de realizar mi posgrado.

Al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación durante mis estudios de maestría.

Al **Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez**, por todo su apoyo, confianza y tiempo dedicado a la elaboración de este trabajo de investigación siendo un excelente tutor quien me enseñó a ser autosuficiente y emprendedora. Por todas las pláticas de los diferentes temas de la vida que ha compartido conmigo.

Al **Dr. Ricardo Torres Jardón**, por brindarme su apoyo incondicionalmente en mi desarrollo profesional durante estos años en los que he formado parte del grupo de FQA. Por su ayuda en la depuración y evaluación de los datos obtenidos en campaña. Y principalmente por toda la dedicación que tuvo en la mejoría de este trabajo. De todo corazón MUCHAS GRACIAS.

A la **Dra. Irma Rosas Perez**, por aceptar ser parte de mi Jurado de Evaluación y por su apoyo en el desarrollo de mi trayectoria profesional, por hacerme sentir parte de su equipo de trabajo. Además por su tiempo y disposición para revisar y hacer correcciones a este trabajo que fueron de gran ayuda para mejorar esta tesis.

Al **Dr. Omar Amador Muñoz**, por aceptar ser parte de mi Jurado de Evaluación y por todo su apoyo en resolver mis dudas analíticas, así como por su tiempo y disposición para revisar y hacer correcciones a este trabajo que fueron de gran ayuda para mejorar esta tesis.

Agradezco al **M. en C. Enrique A. Hernández López** por su apoyo en el análisis estadístico de resultados, por sus recomendaciones y por transmitirme sus conocimientos.

A la **Dra. Claudia Ponce de León**, por aceptar ser parte de mi Jurado de Evaluación, por su tiempo y disposición para revisar y hacer correcciones a este trabajo que fueron de gran ayuda para mejorar esta tesis.

A la **Dra. María Gabriela Sánchez Reyna**, por aceptar ser parte de mi Jurado de Evaluación, por su tiempo y disposición para revisar y hacer correcciones a este trabajo que fueron de gran ayuda para mejorar esta tesis.

Al **M. en C. José Manuel Hernández Solís**, por su apoyo y tiempo dedicado a la elaboración de este proyecto. Por su amistad y la gran cantidad de anécdotas contadas para hacer mucho más ameno el inicio, desarrollo y finalización de este proyecto.

Al **Ing. Alfredo Rodríguez M.** por su apoyo en la elaboración, modificación de tubos de muestreo, en las modificaciones al equipo de acondicionamiento de muestras y por todas las veces que me ayudo a mejorar, arreglar y hacer improvisaciones a mis equipos.

Al **Ing. Wilfrido Gutiérrez López y a su grupo de trabajo** por su apoyo en la modificación y arreglo de todos mis equipos utilizados en este proyecto y por cada una de sus sugerencias.

Muchas gracias **Ing. Wilfrido Gutiérrez López e Ing. Alfredo Rodríguez M**, gracias a ustedes mi lado de ingeniera sigue más viva que nunca, gracias por confiar en mí y apoyarme con sus valiosos conocimientos.

A todos mis compañeros y **amigos** del Centro de Ciencias de la Atmósfera por su valiosa amistad, por su apoyo, por su paciencia... los quiero.

Dedicatoria

A Mario

A mis padres

A mis hermanas

Los amo...

CONTENIDO

	Página
Resumen	
I. Introducción.....	1
II. Antecedentes.....	4
2.1- Importancia de los COVs.....	4
2.2- Importancia de los COVs en la química atmosférica.....	5
2.3- Métodos de colecta y medición de COVs.....	13
2.4- Método de análisis de COVs.....	14
2.5- Estudios de campo.....	15
2.5.1- Combustión de leña.....	15
2.5.2- Variación temporal de COVs y edad fotoquímica.....	23
III. Justificación.....	30
IV. Objetivo.....	31
V. Metodología.....	32
5.1- Muestreo.....	32
5.1.1- Cartuchos y sorbentes.....	32
5.1.1.1- Preparación de tubos sorbentes en el laboratorio.....	37
5.1.2- Selección de fuentes de emisión para muestreo de COVs.....	38
5.1.2.1- Estufas.....	38
5.1.2.2- Ladrilleras.....	39
5.1.2.3- Ambiente.....	40
5.2- Análisis instrumental.....	42
5.2.1- Termodesorción y análisis por CG-EM.....	42
VI. Resultados.....	46
6.1- Optimización del método de muestreo y análisis instrumental.....	46
6.2- Análisis cualitativo.....	48
6.3- Análisis cuantitativo.....	49
6.4- Combustión de leña.....	50
6.4.1- Estufas ecológicas.....	50
6.4.1.1- Consideraciones generales.....	50
6.4.1.2- COVs identificados.....	53
6.4.1.3- Composición de emisiones por grupo.....	60
6.4.1.4- Tasas para el diagnóstico de fuentes de emisión.....	61
6.4.2- Ladrilleras.....	62
6.4.2.1- Consideraciones generales.....	62
6.4.2.2- Especies de COVs identificadas.....	65
6.4.2.3- Composición de emisiones por grupo.....	71
6.4.2.4- Estimación de cocientes trazadores.....	73
6.5- Variación diaria y horaria COVs y edad fotoquímica.....	74
6.5.1- Generalidades.....	74

6.5.2-Especies de COVs identificadas.....	77
6.5.3-Edad fotoquímica.....	89
VII. Conclusiones.....	94
VIII.Recomendaciones.....	96
Bibliografía.....	97
ANEXOS	

RESUMEN

En el presente trabajo se implementaron las técnicas de muestreo y análisis (por cromatografía de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas) para determinar Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) utilizando cartuchos empacados con tenax TA y carbotrap como sorbentes.

Se realizó el análisis cualitativo del contenido de COVs en emisiones de estufas de leña en las instalaciones de GIRA (Grupo Interdisciplinario de tecnología Rural Apropiada) ubicada en Pátzcuaro Michoacán (México) utilizando cartuchos con sorbentes. Los muestreos se realizaron en los días 9 y 10 de Marzo de 2013 y las mediciones se realizaron en 4 estufas diferentes (Lude, Onil, Patsari y La Mera-Mera), durante la primera etapa de la prueba estándar de hervir agua, que consiste en llevar 5 litros de agua a temperatura ambiente hasta el hervor iniciando la operación con la estufa en frío.

Se realizó también el análisis cualitativo del contenido de COVs en emisiones de una ladrillera tradicional ubicada en León Guanajuato (México) utilizando nuevamente cartuchos con sorbentes. Estas mediciones se realizaron en los días 14 y 15 de Marzo de 2013. Los muestreos se llevaron a cabo durante todo el ciclo del cocimiento de los ladrillos. Los cartuchos se cambiaron cada 2 horas aproximadamente.

Por último se realizó una campaña demostrativa del monitoreo de COVs del aire ambiente en Ciudad Universitaria (México D.F.) utilizando cartuchos con sorbentes. Los muestreos se realizaron en el periodo entre el 7 y 13 de Junio de 2013, las mediciones se realizaron cada dos horas durante 20 minutos desde las 7:00 hasta las 19:00 h (hora local).

El haber realizado modificaciones en el método de muestreo y en el método analítico para la determinación de COVs de proyectos anteriormente realizados por el Grupo de Físicoquímica Atmosférica (Padilla, 2010), nos permitieron obtener los siguientes resultados:

En las mediciones de emisiones de estufas de leña y ladrilleras, se detectaron diversos problemas asociados tanto con las conexiones al manifold general de muestreo como con la diferencia entre los flujos entre este manifold y el correspondiente al flujo a través de los cartuchos de muestreo de COVs. Esta problemática fue inferida del análisis de gran parte de los cartuchos de muestreo en los que en los cromatogramas se apreciaban la misma secuencia de las especies pero con una magnitud mayor en la masa del cromatograma del cartucho de respaldo. Por lo que se decidió que la información obtenida en los cromatogramas sería equivalente a un análisis cualitativo de las especies para las cuales se tenía asegurada su

identificación, y que en una primera aproximación, la masa de estos cromatogramas podría ayudar a interpretar la presencia relativa de los COVs.

En los cromatogramas obtenidos para las mediciones de estufas se puede observar que los picos más altos corresponden a las especies: hexano, benceno y tolueno. El grupo de aromáticos dominó ampliamente en los muestreos asociados a las emisiones de las estufas Lude y La Mera-Mera (57% y 50%, respectivamente). La cantidad de alquenos fue mayor en las emisiones asociadas a la estufa Onil (20%) y menor en las Lude y La Mera-Mera (6% y 5%, respectivamente). Los alcanos C_5 a C_6 dominaron en las estufas Onil y Patsari (52% y 48%, respectivamente). En tanto que en alcanos C_7 - C_{12} , nuevamente las estufas Lude y La Mera-Mera fueron las más importantes (5% y 6%, respectivamente).

En los datos obtenidos de las mediciones de las emisiones de la ladrillera los picos más altos corresponden a las especies: hexano, pentano, benceno y tolueno (dependiendo del tiempo de cocción). Transcurridos 38% de avance de la cocción, el porcentaje de aromáticos fue disminuyendo paulatinamente de ~70% a 38%, presentándose un incremento en los alcanos y alquenos. Presentándose nuevamente un aumento de los aromáticos en el periodo que inicia a las 17:30 hrs en alrededor del 70%, (asociado a una de las recargas de leña), en tanto que las otras familias mantuvieron relativamente constantes. La dominancia de aromáticos prevaleció hasta cerca de las 02:00 hrs. Y en las últimas etapas del ciclo, después de las 05:00 hrs, los porcentajes entre aromáticos, alcanos y alquenos fueron constantes con aproximadamente 40% aromáticos y alcanos C_5 - C_6 , 14% alcanos C_7 - C_{12} y el remanente 6% alquenos.

Del estudio realizado del muestreo de COVs en la azotea del CCA durante el periodo 7 al 13 de junio de 2013 se identificaron 32 COVs a partir de C_5 y los principales aromáticos. Los aromáticos fueron dominantes, siendo los alcanos C_5 - C_6 los siguientes en el orden de magnitud. Las especies más elevadas fueron tolueno, hexano, benceno, isopentano, y 2-metil pentano. En cuanto a la cantidad de compuestos por día de la semana, el sábado y el domingo fueron los días con las concentraciones más bajas en comparación con los otros días, y el jueves y el viernes estos niveles fueron significativamente mayores que los fines de semana. El día sábado se presentó el máximo de concentración de ozono durante toda la semana de muestreo pero las concentraciones de COVs más bajas. Las parcelas de aire que pasaron por Ciudad Universitaria, cada vez mostraron un envejecimiento fotoquímico mayor, y el máximo se alcanzó a unas 8 horas aproximadamente después de generarse las principales contribuciones de COVs.

I. Introducción

El deterioro del aire ambiental es una de las consecuencias del crecimiento poblacional, la urbanización y la industrialización, y se ha asociado directamente con el cambio climático. Por otro lado, es necesario contar con ambientes limpios para asegurar una buena salud de la población y un crecimiento económico local óptimo, lo cual sólo se logra cuidando la calidad del aire. Asimismo, los grandes núcleos poblacionales tienen un papel crucial en la mitigación del cambio climático. Ese crecimiento tiene una alta demanda de energía y transporte que resulta en un uso cada vez mayor de combustibles.

Es ampliamente reconocido que la influencia de emisiones de contaminantes al aire afecta la calidad del aire no sólo a escala urbana, sino que repercute también a escalas regional y global. Estas emisiones cambian la composición de la atmósfera en varias formas. Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), de monóxido de carbono (CO) y de compuestos orgánicos volátiles (COVs) gobiernan la formación de “smog” fotoquímico que incluye al ozono (O₃), degradando la calidad del aire y amenazando la salud humana y la de los ecosistemas. El O₃ es tóxico y un poderoso gas de efecto invernadero en la tropósfera (WHO; 2000, Houghton et al., 2010). Las emisiones directas de partículas junto con los aerosoles formados por reacciones químicas de emisiones primarias de gases como NO_x, COVs y bióxido de azufre (SO₂), dan por resultado una gran cantidad de material particulado que afecta tanto a la calidad del aire local como la formación de nubes a cientos de kilómetros viento abajo. Adicionalmente, las ciudades son una fuente importante de gases antropogénicos de efecto invernadero como el bióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) y halocarburos.

Los COVs constituyen un grupo de gases con un número de especies muy grande cuyo interés en la gestión ambiental se debe tanto al potencial de toxicidad de algunos de los compuestos, como por su papel como precursores directos en la formación de O₃ e indirectos en la formación de CO₂. Mientras que el CO₂ ha sido reconocido como sólo gas de efecto invernadero, el O₃ es tanto un contaminante troposférico importante, como un gas de efecto invernadero.

Si bien se ha investigado hasta cierta profundidad el papel de los COVs en la formación de ozono, todavía existe incertidumbre en su participación en la estimación del cambio climático. Esta incertidumbre está asociada principalmente con las reacciones químicas que se llevan a cabo en la atmósfera con los NO_x y que resultan tanto en la formación de O₃ y en las reacciones de oxidación que sufren estos compuestos y que dan por resultado CO₂.

Por este motivo, es importante contar tanto con un conocimiento más completo de la especiación de los COVs presentes en el aire, como de su composición, de tal forma que la aplicación de modelos químicos para la propuesta de medidas de control cuenten con una menor incertidumbre.

En el caso particular de México, mientras que las mediciones de O₃ y NO_x han sido relativamente comunes, las mediciones de COVs han estado prácticamente limitadas al Centro de México (Molina et al., 2002). Por esta razón, es necesario el establecimiento de programas para el monitoreo y la evaluación sistemática de los COVs.

El Grupo Físicoquímica Atmosférica (FQA) es uno de los pocos grupos de investigación en México realizando el muestreo y análisis de COVs ambiental, además de ser pionero en la medición de emisiones de COVs de origen biogénico, y cuyo interés es ampliar la capacidad de medición de estas especies tanto en el aire como en cierto tipo de emisiones. El método de muestreo de COVs que comúnmente ha utilizado el grupo (FQA) consiste en hacer pasar aire a través de un sorbente sólido en el cual el compuesto es capturado. Los sorbentes sólidos son materiales que pueden sorber compuestos específicos que más tarde pueden extraerse o desorberse y ser analizado por cromatografía de gases con espectrometría de masas. No obstante, el número de especies que con certidumbre podrían identificarse era reducido.

El objetivo del presente trabajo fue mejorar los procedimientos de muestreo y análisis de COVs a los previamente utilizados en el grupo FQA que permitiesen tanto medir una mayor cantidad de especies en el aire como extender esta capacidad a la especiación de emisiones. Y así poder realizar una integración e interpretación de los resultados para la evaluación de las fuentes de emisión como de la calidad del aire.

En este trabajo se presentan los resultados de dos estudios caso en donde se aplican estas mejoras: (1) la determinación cualitativa de COVs en las emisiones de fuentes pequeñas, en este caso estufas de leña y ladrilleras, y (2) la determinación cuantitativa de COVs en el aire ambiente en un sitio urbano. Con este trabajo se demuestra que aún con limitaciones en la disponibilidad de dispositivos avanzados de muestreo e instrumentación analítica para COVs, es posible alcanzar resultados de calidad que incrementen la capacidad de investigación del grupo FQA.

II. Antecedentes

2.1- Importancia de los COVs

La evolución y desarrollo de las zonas urbana a nivel nacional han venido acompañadas por la proliferación de problemas ambientales debidos a la concentración de población, actividad industrial, vehicular, doméstica y de dotación de servicios. La contaminación del aire es el resultado de las emisiones generadas por esta actividad, y su magnitud esta en función tanto de la proporción de estas emisiones como de las condiciones geográficas asociadas a una buena ventilación natural de los contaminantes. Una definición de contaminante del aire sería aquel compuesto cuya concentración medida en un punto y tiempo específico es mayor a la que se esperaría en un ambiente natural "limpio" y que además presenta el potencial de ocasionar daño en la salud, la vegetación o los materiales.

Los compuestos orgánicos volátiles (comúnmente conocidos como COV's, de las siglas en castellano, o VOC's, en inglés), son compuestos químicos que contienen carbono, y que se presentan en estado gaseoso, o son muy volátiles, a temperatura ambiente. Los COVs son sustancias con una presión de vapor mayor a 10^{-1} Torr a 25 °C y 760 mm Hg, que son emitidos a la atmósfera por diversas fuentes naturales o antropogénicas. Bajo esta definición se puede encontrar más de un millar de compuestos, de los cuales el metano es el compuesto orgánico volátil más abundante en la atmósfera. Los COVs pueden tener efectos que se han dividido en dos categorías principales (Torres Jardín, 2014). La primera consiste en los *efectos directos*, debido a que varios de estos compuestos tienen características tóxicas, mutagénicas o cancerígenas. La segunda clasificación se refiere a los *efectos indirectos* ya que estos compuestos participan activamente en la formación de contaminantes secundarios, especialmente de los contaminantes fotoquímicos.

Al abarcar un amplio espectro de sustancias, sus efectos directos sobre la salud son variables y dependen esencialmente de la naturaleza del compuesto y del grado de exposición al mismo. Algunos no parece que causen ningún daño, pero otros, en concentraciones especialmente altas, afectan al sistema respiratorio o podrían provocar cáncer y afecciones teratogénicas y mutagénicas (hidrocarburos aromáticos policíclicos, benceno, etc). La exposición a largo plazo

puede ocasionar también daños en el hígado, los riñones y el sistema nervioso central, mientras que altas concentraciones a corto plazo pueden causar irritación en las mucosas, dolor de cabeza, náuseas, mareos y reacciones alérgicas (http://www.epa.gov/iaq/voc.html#Health_Effects).

Sobre la vegetación, algunos de ellos provocan una disminución en el crecimiento y desarrollo de la planta (etileno). Además, a pesar de tener una relativa baja reactividad, en presencia de luz y óxidos de nitrógeno reaccionan para formar oxidantes fotoquímicos, especialmente ozono, interviniendo en las reacciones que originan el "smog" fotoquímico.

No obstante que hay evidencia de que a los niveles típicos medidos sobre todo en ambientes urbanos estos compuestos pueden causar daño a la salud, los COVs no se consideran contaminantes criterio por la normatividad actual. Un contaminante criterio se define como aquel para el cual se ha establecido un límite máximo de concentración en el aire ambiente, con la finalidad de proteger la salud humana y asegurar el bienestar de la población (Torres Jardón, 2014). La Organización Mundial de la Salud (WHO, 200) ha realizado extensos estudios sobre la exposición de algunos de estos compuestos orgánicos en Europa, estableciendo datos concretos sobre el grado de exposición y los efectos registrados sobre la salud. Sin embargo, actualmente la normativa tan sólo establece valores límite para el benceno, con un promedio anual de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y exige la medición de determinados compuestos orgánicos volátiles como precursores del ozono. En esta tesis, se aborda a los COVs desde el punto de vista de sus efectos indirectos con énfasis hacia su importancia en el papel de los mismos en la química atmosférica.

2.2- Importancia de los COVs en la química atmosférica

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son ubicuos debido a que se emiten tanto por fuentes naturales como antropogénicas. Aunque los COVs de origen biogénico (por ejemplo el isopreno) constituyen la fuente dominante de emisiones a escala global (Guenther et al., 2006), las actividades antropogénicas son las responsables de la mayor parte de las emisiones de COVs dentro y en la periferia de las zonas urbanas (Apel et al., 2010). Por ejemplo, se ha encontrado que un porcentaje importante de los COVs relacionados con emisiones de vehículos utilizando gasolina está constituida de compuestos aromáticos como benceno,

tolueno, y aromáticos C8 y C9 (Rodgers et al., 2006). Una vez en la atmósfera, los COVs juegan un papel crítico en varios procesos fotoquímicos y de multi-fase (Atkinson, 2000; Fan y Zhang, 2004; Wang et al., 2010).

Los COVs (y el CO) pueden experimentar reacciones iniciadas por radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y nitrato (NO_3), e incluso el ozono para formar radicales alquilo ($\text{R}\cdot$) y peróxilo ($\text{RO}_2\cdot$), que reaccionan rápidamente con óxido de nitrógeno (NO) y forman dióxido de nitrógeno (NO_2), un paso esencial en la formación de ozono (O_3) troposférico. Asimismo, la simple degradación de COVs a estas formas de radicales orgánicos puede llevar a la formación de aerosoles orgánicos. La figura 1 muestra un esquema resumido de la complejidad de estas reacciones. Una breve discusión de los mecanismos involucrados se presenta a continuación.

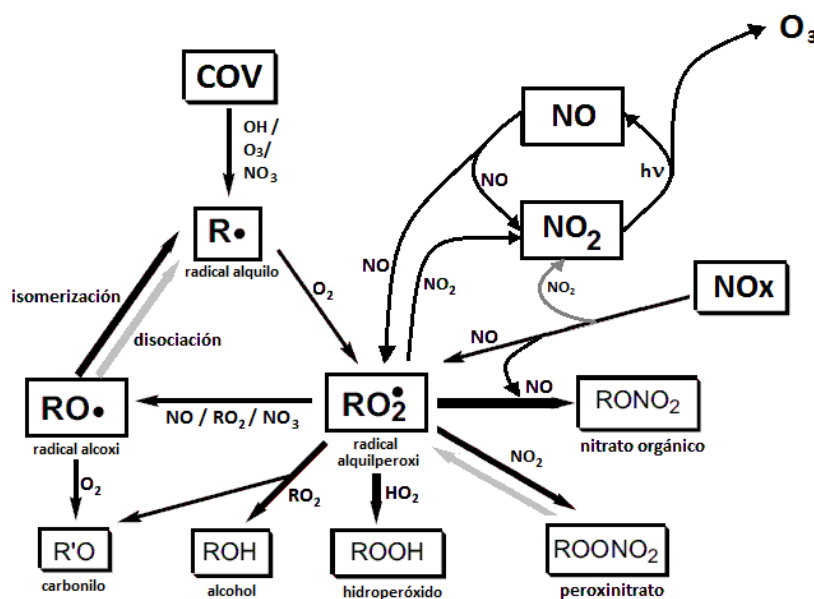
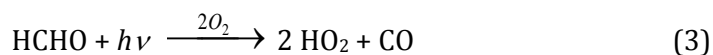


Figura 1. Esquema simplificado de la oxidación atmosférica de un VOC genérico y de las reacciones con NO_x , para formar radicales, carbonilos, alcoholes, nitratos orgánicos y ozono. Las flechas gruesas indican reacciones que pueden llevar a un decremento importante en la volatilidad de la especie resultante (adaptada de: Kroll y Seinfeld, 2008).

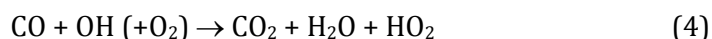
La formación del radical hidroxilo (OH) tiene varias rutas. Una de las reacciones de producción del radical OH es a partir del ozono. En esta, una fracción del O₃ se fotoliza para producir un átomo de oxígeno excitado el cual reacciona con una molécula de agua para producir dos radicales OH:



Otras fuentes de radicales incluyen la fotólisis de compuestos carbonílicos (por ejemplo la reacción 3) y algunas pequeñas contribuciones de la fotólisis del ácido nitroso (HONO), así como otros radicales precursores. El HONO es fácilmente fotolizado desde el amanecer hasta el atardecer.

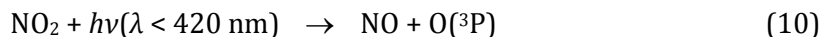


En la tropósfera urbana los radicales OH reaccionan con el CO y otros compuestos orgánicos para producir radicales peroxi (HO₂ o RO₂). Por facilidad de interpretación de la secuencia de reacciones de formación de los radicales se utiliza la simbología RH como equivalente a COVs.

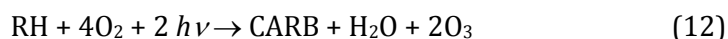


Donde M es cualquier cuerpo que puede actuar como removedor de energía.

La reacción neta es la suma de las reacciones de la oxidación de los RH (4) a (9) y la de fotólisis del NO₂ (10) y la formación de ozono (11).



resulta en la reacción neta:



donde CARB representa una especie con un grupo carbonilo, como por ejemplo un aldehído (R'CHO) o una cetona (R'CR''O). En esta serie de reacciones no hay un consumo neto de NO_x ya que se están reciclando, además de que se regenera el radical OH. Además, los compuestos carbonilos pueden de igual manera reaccionar con el radical OH o fotolizarse para producir radicales peroxi adicionales que reaccionan con el NO para producir NO₂ (Seinfeld, 1988; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Estos radicales HO₂ se vuelven fuente de OH frescos por medio de las conversiones NO-a-NO₂ de acuerdo a la reacción (9). Las reacciones de los radicales peroxi con NO reducen la concentración de este último y por lo tanto aumentan la del NO₂. Esto reduce la tasa de ocurrencia de la reacción (13), que es la que destruye el ozono:



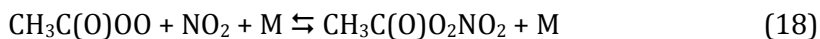
y por ende, se incrementa la tasa de (10) que eventualmente produce ozono en (11).

La formación de ozono es no lineal con respecto a las concentraciones de COVs y de NO_x porque de hecho están compitiendo por los radicales OH. Mientras que los COVs son

consumidos en la secuencia de formación de ozono y aerosoles orgánicos, los radicales HO_x y los NO_x actúan como catalizadores. La terminación de este conjunto de reacciones ocurre con la reacción del radical OH con el NO₂, para formar ácido nítrico o cuando el radical HO₂ se combina para formar el peróxido de hidrógeno H₂O₂. Las reacciones de terminación incluyen:



además de la formación reversible de PAN:



Por otro lado, la formación de compuestos de volatilidad baja (semivolátiles y posiblemente no-volátiles) que conforman los AOS (SOA en inglés) es gobernada por una serie de complejas reacciones de un gran número de especies, y cuyo entendimiento completo aún representa un reto para la investigación. Los principales procesos químicos involucrados en el cambio de la volatilidad de los COVs son: (1) la oxidación en fase gaseosa, (2) reacciones en fase partícula, y (3) reacciones químicas multi-generacionales consecutivas en cualquiera de estas fases (Kroll y Seinfeld, 2008).

La presión de vapor de una molécula está determinada en gran medida por su polaridad y su tamaño. Como resultado, salvo algunas excepciones, una determinante clave de la volatilidad de un producto de la oxidación es la importancia de las reacciones que adicionan grupos polares funcionales con respecto a aquellos que rompen el esqueleto de carbonos. La adición de cualquier grupo funcional conteniendo oxígeno tiene un mayor efecto en la presión de vapor que el incremento en el tamaño del esqueleto de carbón por un átomo de carbón, aunque este cambio es moderado para el caso de aldehidos y cetonas, los cuales son relativamente no polares. Decrementos más grandes en la volatilidad resultan de la adición de

radicales hidroxilo, hidroperoxilo, nitrato, y grupos de ácidos, cada uno de los cuales puede bajar la presión de vapor hasta en dos órdenes de magnitud. De esta forma las reacciones que pueden adicionar estos grupos funcionales polares en el esqueleto del carbono, con poca o ninguna fragmentación por la ruptura de los enlaces C-C, son los que con mayor probabilidad llevan a la formación de orgánicos de baja volatilidad y por lo tanto a AOS (Kroll y Seinfeld, 2008).

Las reacciones de oxidación son las que han sido estudiadas con mayor frecuencia (y probablemente son las más importantes en la atmósfera). Las reacciones clave son el ataque inicial de los oxidantes primarios (OH, NO₃ y O₃), y las reacciones de los radicales resultantes como los radicales alquilperoxi (RO₂), y alcoxi (RO). Esta oxidación puede producir especies con suficiente baja presión de vapor para que sean condensables, llevando a la formación de AOS. Otros productos derivados de los COVs originales como CO₂, CH₂O, etc., también se pueden formar (Kroll y Seinfeld, 2008).

Las reacciones en la fase particulada incluyen reacciones de oxidación, como de procesos no-oxidativos que llevan a la formación de especies de alto peso molecular. Asimismo, el carbón orgánico en la atmósfera está sujeto continuamente a reacciones en ambas fases gas y partícula a lo largo de su tiempo de vida (hasta que se elimina por depositación física o porque es oxidado a CO₂), lo cual implica continuos cambios en la volatilidad sobre escalas de tiempo de días (Kroll y Seinfeld, 2008).

Una descripción completa de los procesos de formación de AOS está fuera de la intención de esta tesis, por lo que a manera de ejemplo de la importancia de los COVs en la formación de estos aerosoles se presenta un resumen del proceso de oxidación con ozono.

Como antes se mencionó sobre los mecanismos de formación de ozono, la oxidación en fase gaseosa de los COVs es iniciada principalmente por la reacción con radicales hidroxilo (OH). En la oxidación de COVs para formar AOS interviene también los radicales NO₃ o incluso, un átomo de un halógeno. La oxidación inicia con la abstracción de un átomo de hidrógeno o adición a una doble ligadura C=C. En el caso de la abstracción, los productos orgánicos resultantes y sus volatilidades no son afectadas por la identidad del radical. Mientras que en las reacciones de adición, las presiones de vapor de los orgánicos son reducidas de acuerdo a al grupo funcional específico adicionado. Así, las volatilidades de los productos de la adición

de NO_3 a un alqueno son las mismas que para los de la reacción de la adición de OH al mismo alqueno (Kroll y Seinfeld, 2008).

La oxidación de alquenos por O_3 procede a través de un mecanismo diferente al de la oxidación iniciada por radicales. El mecanismo de la ozonólisis en la formación de AOS es ampliamente conocido (Atkinson y Arey, 2003; Docherry et al., 2005). Las reacciones clave se muestran en la Figura 2.

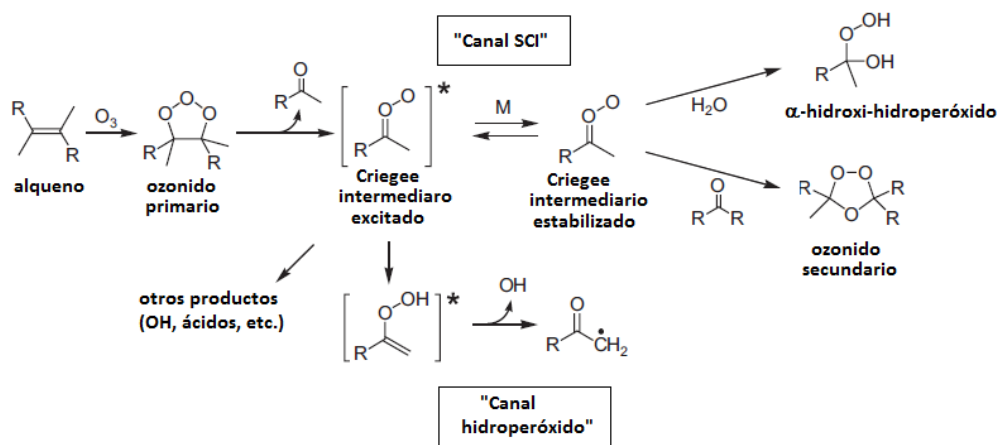


Figura 2. Mecanismo simplificado de la ozonólisis de alquenos. Los intermediarios Criegee (birradicales de Criegee), que son óxidos de carbonilos con dos centros que actúan como radicales libres de forma independiente aparecen condensados. Se pueden formar productos de "baja-volatilidad" ya sea por el "canal de hidroperóxido" o por el "canal SCI (por las siglas en inglés de: Criegee intermediario estabilizado). Sólo se muestran dos posibles reacciones del canal SCI; en algunos casos el α -hidroxi-hidroperóxido es inestable y se descompone. (Tomado de: Kroll y Seinfeld, 2008).

El alcano es abierto por el ozono para formar un carbonilo y un óxido de carbonilo excitado (Criegee intermediario). Este radical puede descomponerse vía el canal hidroperóxido para formar un OH y un radical alquilo que puede seguir reaccionando según se observa en la Figura 2. De otra manera, el radical es "apagado" energéticamente para formar un intermediario Criegee (SCI), el cual puede reaccionar con agua u orgánicos oxidados (por el canal SCI). Se han identificado productos de este canal en la fase aerosol. La importancia relativa de las dos rutas en la formación de AOS parece ser altamente dependiente de la

estructura molecular del alqueno raíz. Por ejemplo, bajo condiciones atmosféricas, el canal SCI es dominado frecuentemente por la reacción con vapor de agua formando un α -hidroxi-hidroxi-peróxido (Kroll y Seinfeld, 2008). Los productos oxidados de baja volatilidad, pueden condensar sobre las partículas disponibles en un esfuerzo por establecer el equilibrio entre la fase gaseosa y la fase particulada.

El consenso general en la literatura ha sido que la formación de AOS depende de unas cuantas clases de COVs, principalmente monoterpenos y aromáticos. Si embargo, hay evidencias de que la dificultad en la medición simultánea de varios de los mecanismos y especies involucradas ha llevado a esta suposición. Ejemplos de COVs biogénicos precursores de AOS incluyen a los monoterpenos, sesquiterpenos, e isopreno.

Además de ser el ozono un gas con importantes efectos en la salud, la vegetación y los materiales, es también un gas de efecto invernadero. En tanto que como ya se mencionó, aunque sólo algunos COVs se reconocen por su efecto en la salud, muchos de estos compuestos pueden participar como gases de efecto invernadero y son precursores de CO₂. Por sí mismos, los COVs tienen un potencial para absorber radiación infra-roja y de esta forma comportarse como gases de efecto invernadero. No obstante, aunque la contribución de absorción de cada especie es pequeña, el gran número de diferentes compuestos presentes en la atmósfera, hace de los COVs un grupo forzador del clima acumulativo potencial (Highwood et al., 1999). Frecuentemente se ha despreciado la contribución de los COVs debido a que su efecto directo sobre el clima es “pequeño” (Johnson y Derwent, 1996), sin embargo este efecto no ha sido evaluado todavía a detalle. Asimismo, los AOS formados a partir de los COVs pueden influir en forma significativa en el clima dispersando, reflejando, y/o absorbiendo la radiación solar que llega a la Tierra, e interactuando con los procesos de formación de nubes (IPCC, 2007).

Por otro lado, la quema de biomasa es una fuente importante de COVs oxigenados como ácidos orgánicos, carbonilos y grupos multifuncionales, nitrilos y aromáticos (Crutzen y Andreae, 1990; Holden et al., 2011). El humo de la quema de biomasa puede ser transportado grandes distancias afectando la química atmosférica, la formación de bruma, y el clima lejos del sitio de la emisión. El destino final de los COVs es la formación de CO₂ al ser producto final indirecto del mecanismo oxidación en la atmósfera, su remoción por adsorción en aerosoles, y

la depositación directa en superficies (depositación seca) o por arrastre de gotas de lluvia (depositación húmeda).

2.3- Métodos de colecta y medición de COVs

La colecta de los COVs en el aire se realiza frecuentemente empleando cartuchos empacados con algún sorbente selectivo. Este método consiste en recolectar muestras puntuales de aire cuya composición química se determina posteriormente en el laboratorio. Las muestras puntuales se obtienen filtrando aire, con un flujo conocido, a través de los cartuchos donde los hidrocarburos se sorben selectivamente de acuerdo con el tipo de sorbente empleado.

Las muestras de aire pueden también ser colectadas utilizando bolsas tedlar o canister. Los canisters son recipientes de acero inoxidable en los que se atrapan volúmenes conocidos de aire. Esta técnica permite hacer muestreos instantáneos o integrados de larga duración como 1 hora, 3 horas o 24 horas.

Las bolsas tedlar son fabricadas con film de polivinil fluoruro (PVF), el cual es resistente, durable, y químicamente inerte a un amplio rango de compuestos. Las bolsas pueden usarse para una gran cantidad de aplicaciones, las cuales incluyen: muestreo en chimeneas, muestreo en escapes de ductos, muestreo de gases de suelos, mezclas de gas de calibración y preparación de estándares, muestreo de aire interior, entre otras.

El análisis de las muestras colectadas con bolsas tedlar y canisters, generalmente son realizadas vía termo desorción en cromatografía de gases con espectrometría de masas.

Existen analizadores automáticos que miden concentraciones de COVs en tiempo real. Estos equipos se basan en cromatografía de gases para llevar a cabo la separación y medición de los compuestos con un detector de fotoionización (PID). La desventaja de estos equipos es que son costosos y que se debe contar con una fuente de energía eléctrica para su funcionamiento.

Las colección de COVs mediante cartuchos empacados dan un alto grado de detalle de la especiación de los COVs a concentraciones tan bajas como ~ 0.1 ppt_v (partes por trillón por volumen). Sin embargo, hay varias desventajas para este método. Por ejemplo, el uso de sorbentes requiere de un tiempo de muestreo de varios minutos para capturar suficientes COVs. Como consecuencia, bajo condiciones de cambios rápido de concentración en la

atmósfera, estas mediciones por cromatografía de gases (CG) no son capaces de seguir esos cambios con un tiempo de respuesta apropiado. Este puede ser el caso de muestreos cercanos a fuentes de emisión o cuando el muestreo se hace en un vehículo o unidad en movimiento. Esta desventaja puede ser parcialmente resuelta con muestreos con canisters que pueden ser llenados en varios segundos. No obstante, la preparación, el muestreo y el análisis de canisters consume mucho tiempo y es costosa. Esto limita la cantidad de datos que pueden ser colectados en un periodo dado de tiempo, además de que no todos los compuestos pueden ser contenidos en los canisters.

El método TO-17 de la US EPA (Ver Anexo III) ha sido el procedimiento guía para la determinación de COVs. Este método involucra el forzar el paso de un volumen de aire a través de un cartucho empacado de sorbente para recolectar los COVs seguido de una desorción térmica y su posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Este método tiene la capacidad de determinar COVs en aire ambiente entre 0.5 a 25 ppbv. Este método recomienda como sorbente para las muestras, el uso de un polímero poroso (tenax TA) y carbotrap para COVs no polares altamente volátiles, aunque reconoce que pueden usarse diferentes materiales siempre y cuando cumplan con las recomendaciones de los métodos de muestreo TO-1 y TO-2 también de la US EPA (Ver Anexo III). Estos sorbentes se pueden utilizar empacados en forma simple o bien en multisorbentes. Los cartuchos con más de un sorbente se empacan en serie para fortalecer la sorción, incrementar la retención cuantitativa y facilitar la desorción de los COVs por su volatilidad. Los compuestos de alto peso molecular generalmente se retienen en el sorbente de primer contacto ubicado al frente de los cartuchos, debido a su menor capacidad de retención, mientras que los más volátiles se retienen en los sorbentes con mayor capacidad de retención. Esto incrementa la eficiencia del proceso de desorción térmica.

2.4- Métodos de análisis de COVs

La identificación y cuantificación de COVs se ha llevado a cabo generalmente por cromatografía de gases que es una técnica altamente efectiva, que permite la separación de compuestos orgánicos volátiles. Se fundamenta en la retención de los diferentes componentes de la mezcla dependiendo de su afinidad por la fase estacionaria, la cual entra en contacto con la sustancia gracias a la fase móvil.

2.5- Estudios de campo

Como previamente se mencionó, se demuestra las ventajas del mejoramiento de las técnicas y métodos de análisis del grupo FQA con la determinación de la composición cualitativa y magnitud proporcional de las especies más abundantes asociadas a los procesos de combustión de leña, y con la utilización de mediciones de la especiación de COVs muestreadas a diferentes periodos del día y de la semana para inferir aspectos de la química atmosférica asociados con la edad fotoquímica de parcelas de aire.

2.5.1- Combustión de leña

El proyecto: “Evaluación Integrada de Forzadores Climáticos de Vida Corta, Mediante la Promoción de Energía Limpia y Eficiencia Energética (Integrated Responses to Short Lived Climate Forcers (SLCFs) Promoting Clean Energy and Energy Efficiency”) tiene como objetivo principal obtener perfiles de emisión de pequeñas fuentes de combustión que utilizan biomasa y otros combustibles no convencionales. Para lograr esto, se llevarían a cabo mediciones de las emisiones de fuentes de combustión pequeñas pero de gran importancia en su contribución a los contaminantes SLCFs. Las pequeñas fuentes de combustión incluidas en el muestreo son: estufas domésticas tradicionales y “ecológicas” y hornos artesanales de ladrillos, y de hornos ladrilleros mejorados.

El muestreo se realizó mediante el acoplamiento de un sistema de muestreo y dilución de gases y partículas de las chimeneas o escapes de las emisiones con varios equipos de monitoreo continuo y muestreo integrado del Grupo FQA (Figura 3).

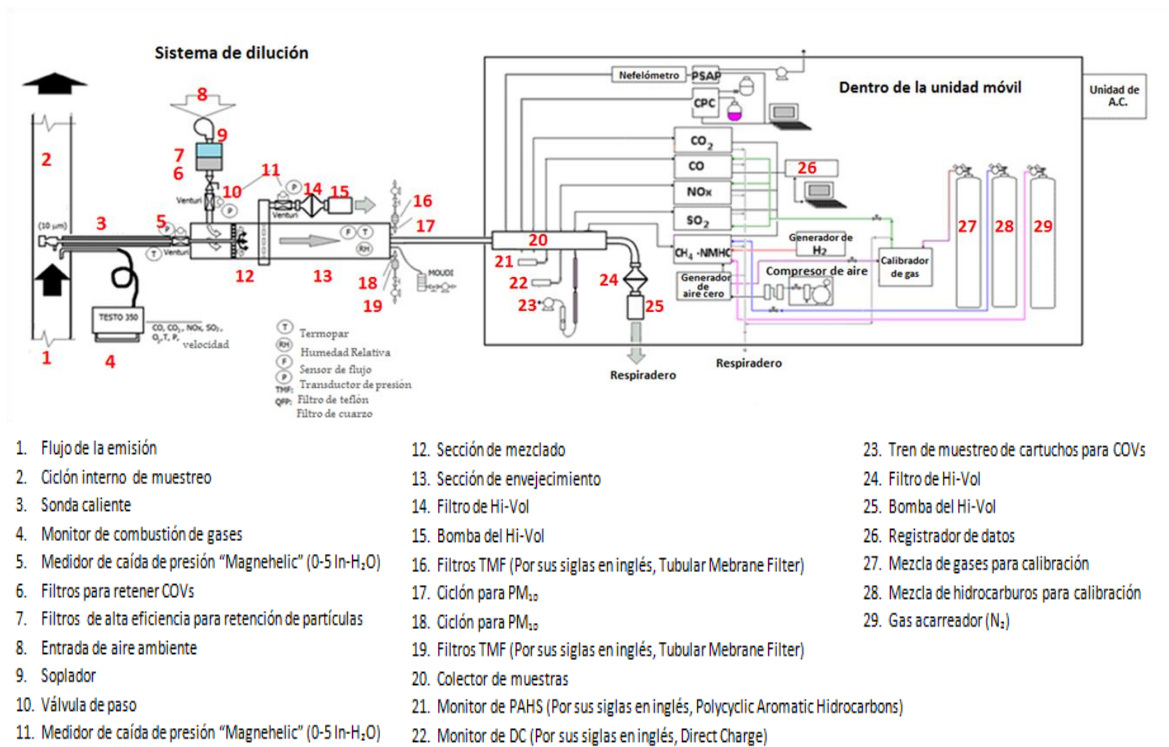


Figura 3. Sistema de muestreo de emisiones, cámara de dilución y monitoreo continuo e integrado para la medición de gases y partículas de la quema de leña.

El objeto de la cámara de dilución es por una parte disminuir la concentración de las especies gaseosas mediante la introducción de aire limpio de dilución para así utilizar equipos de monitoreo y muestreo de aire ambiental y proveer un enfriamiento y envejecimiento súbito controlado a la formación de partículas inmediatamente de su emisión para su posterior análisis.

Las especies gaseosas químicas a determinar de manera continua en las emisiones son: bióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, bióxido de azufre, hidrocarburos totales, e hidrocarburos totales sin metano. Las propiedades de partículas que se medirán de manera continua son: concentración en número, perfil de tamaño, coeficiente de dispersión de luz, coeficiente de absorción de luz, contenido de carbono negro, y el contenido total de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y su

superficie activa. Por otro lado, las muestras integradas de partículas incluyen PM_{10} para su análisis de HAPs, partículas totales para su clasificación en ocho fracciones entre 0.18 y 18 μm (muestreo MOUDI), y la especiación de COVs en fase gaseosa.

El objetivo del muestreo y análisis de los COVs en las emisiones de la combustión de leña es caracterizar estas emisiones para que, en combinación con la determinación de trazadores de las partículas emitidas permitan evaluar la contribución de la quema de leña a las concentraciones en el aire, y también cuantificar las tasas de emisión de los compuestos principales o las clases de orgánicos principales que permitan mejorar la certidumbre de los inventarios de emisión de emisiones de SLCFs.

Para esto, se llevó a cabo una primer evaluación del sistema de muestreo de emisiones, de la cámara de dilución y del muestreo y análisis de las especies antes mencionadas en una campaña de medición de emisiones de estufas ecológicas de leña en las instalaciones de GIRA (Grupo Interdisciplinario de Tecnología Rural Apropiada) en Pátzcuaro Michoacán, México en abril del año 2013. En este sitio, se evaluaron cuatro diseños de estufas: de nombre comercial: “Lude”, “Onil”, “Patsari” y “La mera-mera” utilizando leña de la región cercana a esta población. Las emisiones se muestrearon siguiendo un ciclo de combustión denominado “Prueba de Hervido de Agua” (WBT, por sus siglas en inglés) que básicamente es una simulación simplificada de una actividad típica de países en vías en desarrollo que aún ocupan estufas de leña. El objetivo de esta prueba es ayudar a los diseñadores de estufas mejoradas o ecológicas a medir la eficiencia de la combustión para calentar el agua en una olla y la cantidad de emisiones nocivas producidas durante la cocción. El tiempo de duración de la prueba es variable y depende del tipo de leña, estufa, modo de introducción y soplado de aire en la cámara de combustión de las estufas de entre otros factores, siendo por lo general de unos 15 a 25 minutos.

Los cartuchos para el muestreo de COVs descrito en la sección 5.1.1 se colocaron directamente al manifold de muestreo ubicado dentro de la unidad móvil. Los cartuchos de muestreo fueron colocados como se muestran en la Figura 4.

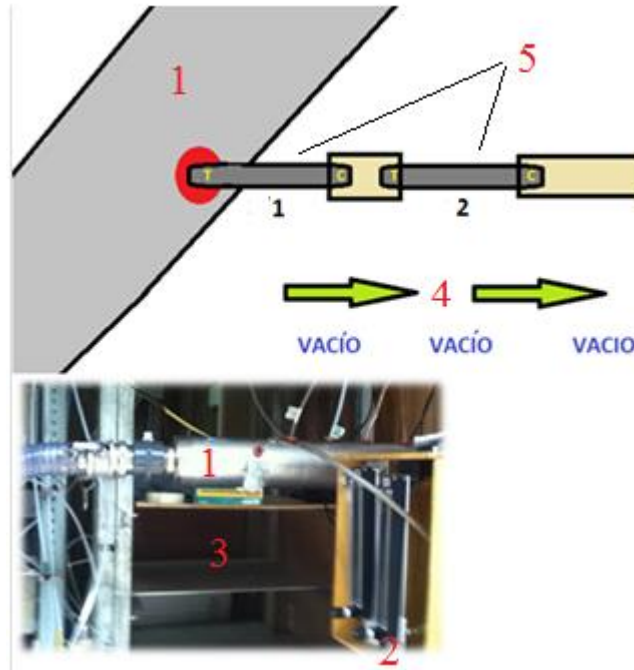


Figura 4. Esquema de la secuencia de colocación de los cartuchos de muestreo en serie al manifold de muestreo. 1- Cámara de dilución, 2- Rack de muestreo, 3- Interior de la unidad móvil, 4- Sentido del flujo de vacío y 5- Cartuchos de muestreo.

El proceso de combustión de biomasa y su relación con las emisiones resultantes de compuestos gaseosos ha sido descrito en detalle en diversas publicaciones (McDonald et al., 2000; Shauer et al., 2001; Koppmann et al 2005).

La combustión de biomasa es una combinación de diferentes procesos físicos y químicos y se divide en varias fases de combustión: secado y calentamiento del combustible, pirólisis, formación de flama y combustión sin flama (brasas), en los que la composición de la madera es un factor determinante en la definición de las emisiones. Mientras que los productos de la combustión completa son CO_2 y H_2O , la combustión incompleta conlleva a la emisión de CO y una gran variedad de compuestos orgánicos. En las emisiones de la quema de biomasa se tienen compuestos orgánicos volátiles generados durante el calentamiento, el craqueo del combustible orgánico y de la síntesis de otros orgánicos en la flama. Se ha mencionado que usando el equivalente de calor de la madera, la emisión de COVs es significativamente mayor en la leña que en la combustión de gas natural, combustóleo o carbón. Además, el contenido de humedad es mayor en la madera que en otros combustibles (40-60 % en leña “fresca”) lo

que hace menos eficiente este proceso de combustión. Así, debido a la estructura compleja de la leña y la complicada estructura química de los componentes dentro de la flama no es posible hacer un pronóstico de los componentes gaseosos durante la combustión (Koppmann et al 2005).

La madera contiene un alto contenido de volátiles (80-90 %) por lo que es un combustible que genera una flama. Cerca del 99 % de la materia seca de la madera es carbón, hidrógeno y oxígeno. El contenido de nitrógeno es por lo general menor al 0.5 % y el azufre es menor a 0.05 %, así como el contenido de cenizas menor a 3 %. Asimismo, el contenido de minerales es menor al 0.5 % siendo los componentes principales el calcio, potasio, magnesio y manganeso, azufre, cloro, fósforo, hierro, aluminio y zinc (Koppmann et al 2005).

Las fases de secado y calentamiento del combustible, pirólisis, encendido y combustión consumen calor, mientras que la combustión con flama y la de brasas generan calor. Las primeras fases consisten del calentamiento de las partículas del combustible hasta la temperatura de secado para evaporar el agua. Cuando el contenido de humedad ha disminuido lo suficiente, la temperatura del combustible se eleva e inicia la vaporización de los COVs. Durante la fase a baja temperatura (típicamente <100 °C), los polisacáridos y grupos funcionales de hemicelulosis y lignina se descomponen. Cuando el contenido de humedad ha bajado lo suficiente, la temperatura del combustible se incrementa y empieza la vaporización de los hidrocarburos volátiles. La duración de este proceso aumenta en forma proporcional con el contenido de la humedad en la leña. La pirólisis conlleva muchas reacciones químicas complejas que van en paralelo y secuenciales. En esta etapa, las emisiones dominantes son de metanol, aldehídos ligeros y los ácidos acético y fórmico, aunque en ciertos materiales también hay emisión de aromáticos (Koppmann et al., 2005).

Una vez que la madera está lo suficientemente seca, procede la fase de ignición (~300 °C si hay flama ya presente y ~600 °C en caso de combustión espontánea). A temperatura superior a 220 °C la estructura polimérica de la madera se descompone y se emiten gran cantidad de compuestos gaseosos. El material de la madera se craquea en cientos de diferentes productos gaseosos y sólidos (principalmente de carbón). La composición de los orgánicos en las emisiones depende precisamente de la temperatura y de la velocidad en la que ésta se incrementa. Entre los 250 y 500 °C se emiten metano, aldehídos, metanol, furanos y compuestos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno y fenol.

Durante la combustión con flama los hidrocarburos se volatilizan pasando a través de una capa de carbón resultante de la descomposición térmica de la biomasa, se mezclan con aire y rápidamente se oxidan en la flama. Durante esta fase los principales componentes del combustible son: a) celulosa y hemicelulosa (50-65 %), (b) lignina (16-35 %), extractivos, constituidos por especies orgánicas que no son parte de la estructura celular de la biomasa y que son disueltos o gasificados (2-15 %), y materiales traza (Koppmann et al., 2005).

Los compuestos emitidos, principalmente compuestos oxigenados, se queman más o menos en su totalidad en presencia de oxígeno dando COVs estables. En la fase de flama los gases se oxidan aún más por reacciones de radicales en cadena y se forman compuestos orgánicos de alto peso molecular como aromáticos. Estos últimos se forman a partir de la adición y formación de anillos. La cantidad de los aromáticos formados depende del material combustible y de la temperatura de la flama. La proporción entre aromáticos primarios y secundarios no es fácil de predecir. La emisión de compuestos oxigenados depende de la temperatura de la pirólisis. La máxima emisión ocurre alrededor de los 350 °C. Más del 50 % de los aldehídos emitidos son formaldehído y acetaldehído. La humedad del material aumenta la cantidad de aldehídos emitidos (Koppmann et al., 2005).

La fase de “brasas” se caracteriza por una combustión sin flama (oxidación en fase sólida) del carbón. La brasa consiste de aproximadamente 90 % carbón, 5 % oxígeno y 3 % hidrógeno. En esta fase la velocidad de formación de los COVs es baja. El compuesto predominante es el CO. Así, dado que la velocidad de emisión de todos los productos tienden a correlacionar, el CO se toma frecuentemente como un sustituto de los hidrocarburos y de partículas de carbón.

McDonald et al., (2000) realizaron el muestreo y análisis de emisiones de COVs de la quema de madera en chimeneas y estufas, utilizando leña de pino y roble de la región cercana a Denver, Colorado. La Figura 5 presenta el tipo y la contribución hallada de cada especie.

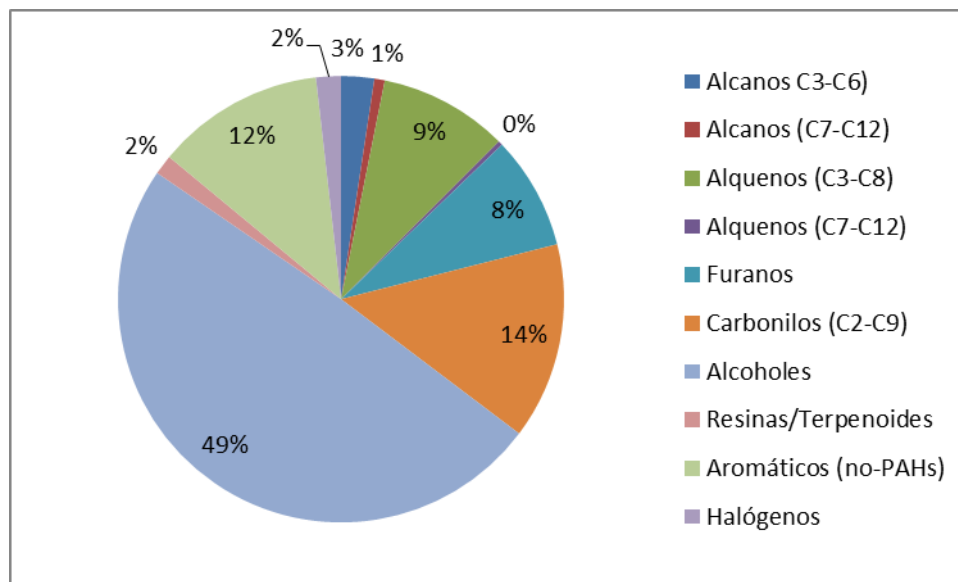


Figura 5. Porcentaje aproximado de la presencia de diferentes grupos de COVs en emisiones de la combustión de madera de especies de pino y roble (Adaptada de McDonald et al., 2000).

En los alifáticos y olefinas dominan las especies de C_1 a C_6 . Las emisiones de la quema de madera contienen una proporción de eteno y alcadienos. Los hidrocarburos C_2 constituyen aproximadamente el 20 % del total de los COVs (C_2 - C_{12}) medidos, con el eteno (~ 12 %) excediendo al etano y acetileno con aproximadamente 4 y 5 %, respectivamente. El acetileno es marcador típico de las emisiones vehiculares y está presente en las emisiones de la quema de madera. Los alquenos son en general dos veces más abundantes que los alcanos. Los dienos, especialmente 1,3-butadieno y 1,3-ciclopentadieno, son enriquecidos en las emisiones de la combustión de leña y probablemente provienen de la descomposición de terpenoides (McDonald et al., 2000).

Los furanos también son un componente importante en las emisiones y se forman de la descomposición de la celulosa constituyendo del 5 al 10 % del total de los COVs C_2 - C_{12} . Estructuras como la xilosa y arabinosa favorecen la producción de furanos. Los carbonilos constituyen también entre el 10 y el 18 % de las emisiones de COVs C_2 - C_{12} e incluyen cetonas, alcanales y alquenales. Las cetonas C_4 (butanona + 3-butenona) y 3-metil-3-butenona

están presentes en grandes cantidades. Los carbonilos de bajo peso molecular como el glioxal, acetona, formaldehído, acetaldehído y acroleína son las especies con mayor concentración emitidas, y provienen principalmente de la combustión de la celulosa.

Los alcoholes también son parte de las emisiones de la quema de leña. El metanol puede alcanzar hasta un 40% de los COVs. El metanol puede originarse del rompimiento de grupos metoxi de la lignina y en forma secundaria de ciertas unidades de las hemicelulosas. Algunos fenoles importantes en las emisiones son los guayacoles y los siringoles. Estos productos resultantes de la pirolisis de la lignina son emitidos en diferentes proporciones y pueden llegar a constituir poco más del 20 % del total de las partículas finas. El fenol y metil fenoles también se derivan de la descomposición térmica de la lignina de la madera. Otros componentes encontrados incluyen a algunos compuestos halogenados como cloruro de metileno, clorometano y metilcloroformo. Los terpenoides también son constituyentes de las emisiones. Compuestos como pinenos, careno, limoneno y otros isómeros de sesquiterpenos están presentes en las emisiones. Estos provienen básicamente de las resinas propias de la madera. Por otra parte, algunos autores (Liu *et al.*, (2008); Wang *et al.*, (2009); Li *et al.*, (2011); Qiao *et al.*, (2012) y Wang *et al.*, 2013) encuentran en la combustión de la leña una fuente notable de COVs aromáticos como benceno, tolueno y los xilenos, siendo el primero de ellos el de mayor concentración. Las altas temperaturas y condiciones más prolongadas de la fase de calentamiento con brasas favorecen la emisión y formación de especies aromáticas.

Para los propósitos de esta tesis, se realiza la comparación entre la composición de los diferentes grupos y especies dominantes de COVs reportadas en la literatura para estudios de emisión similares con la composición encontrada durante la campaña realizada en Pátzcuaro. Asimismo, se realiza una primera aproximación con el uso de cocientes de especies trazadoras como identificadores preliminares de emisiones de leña. El uso de cocientes de pares específicos de COVs se ha utilizado como trazador de identificación del tipo de emisión dominante. Por ejemplo, el rango del cociente tolueno a benceno (T/B) entre 1.5 - 2.0 se ha propuesto como característico de emisiones vehiculares (Schauer *et al.*, 2001). Wang *et al.*, (2013) presentan una comparación de los cocientes T/B y Etilbenceno/m,p-Xilenos (E/X) de emisiones típicas de varios procesos de combustión en China, incluyendo la quema de biomasa, como ejemplo de la posible aplicación de estos cocientes para identificar fuentes de emisión. La Figura 6 muestra esta comparación.

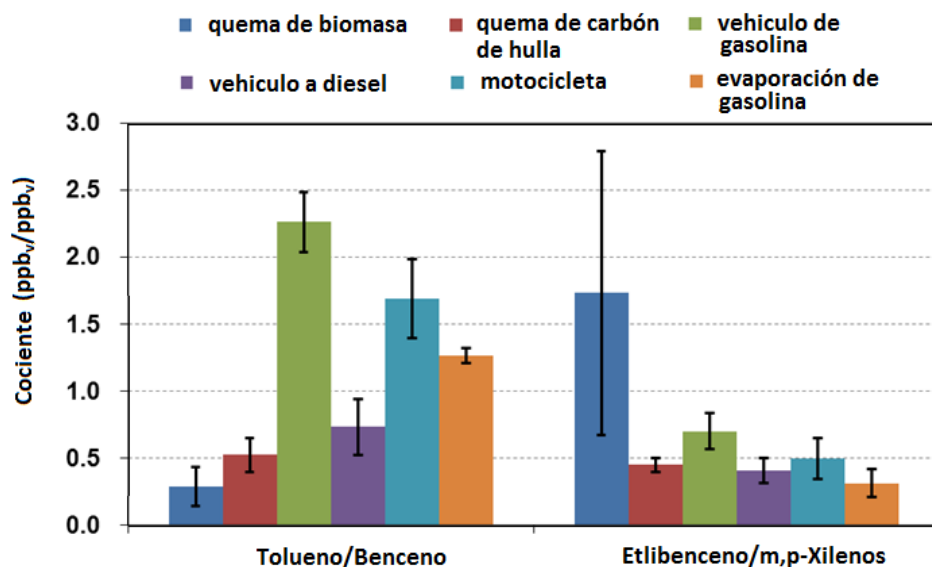


Figura 6. Comparación de cocientes T/B y E/X de diferentes emisiones (Fuentes: Liu *et al.*,(2008); Wang *et al.*, (2009); Li *et al.*, (2011); Qiao *et al.*, (2012) y Wang *et al.*, 2013).

El cociente T/B más alto corresponde a los escapes de vehículos a gasolina, seguido de evaporaciones de gasolina y vehículos a diesel. El más bajo es para la quema de biomasa siendo cercano a la combustión de carbón por lo que podría no ser un indicador apropiado para su identificación. En cambio el cociente E/X es muy similar para todas las fuentes exceptuando la quema de biomasa, por lo que podría ser un indicador potencial de estas emisiones.

Con las condiciones establecidas en esta tesis también se podrán evaluar la relación entre diferentes hidrocarburos emitidos para proponer tasas de diagnóstico de fuentes de emisión por combustión de biomasa.

2.5.2- Variación temporal de COVs y edad fotoquímica

Diversas investigaciones sobre el intercambio de contaminantes entre cuencas atmosféricas vecinas al así llamado “Valle de México” realizadas por el grupo FQA, han mostrado la importancia que estos mecanismos tienen en la definición de la calidad del aire del centro de

México. Las cuencas que participan en este intercambio son: la correspondiente a la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y la Ciudad de Pachuca en el “Valle de México”; la Cuenca de la Zona Metropolitana de Cuernavaca en el “Valle de Cuernavaca”; la cuenca de la Zona Metropolitana del “Valle de Toluca” y la de la Zona Metropolitana en el “Valle de Puebla”. Estos valles se conectan entre si a través de varios pasos de montaña que también sirven de vía de escurrimiento para el transporte de las masas de aire contaminado entre ellos. A través de estos flujos, se presenta un intercambio de compuestos orgánicos volátiles tanto urbanos como biogénicos que modifican el potencial de formación de ozono y otros productos fotoquímicos.

Se hace evidente pues que la calidad del aire no puede verse sólo a escala urbana, que debe verse a escala regional tomando en cuenta estas relaciones. Por un lado, la correcta toma de decisiones para la reducción de la contaminación atmosférica en la ZMCM y eventualmente también en las zonas metropolitanas de los valles vecinos, y por otro lado, el uso sostenible de los recursos forestales en el centro de México hacen necesario el estudio integral de la relación ciudad-bosque en la región.

La caracterización detallada de especies químicas, su cobertura y temporalidad, así como la asignación de sus posibles fuentes de emisión para la Ciudad de México ha sido previamente documentada (Ruíz et al., 1996; Múgica et al., 2003; Arriaga-Colín et al., 2004; Velasco et al., 2007; SMA-GDF et al., 2008; Sosa et al., 2009; Wöhrnschimmel et al., 2010). En general la composición de los COVs ha mostrado que los alcanos son los más abundantes (54-60 %), seguidos por aromáticos (15-26 %) y alquenos (5-18 %). De estos grupos, los aromáticos y los alcanos son especialmente importantes para la formación de ozono debido a su alta reactividad, a pesar de sus bajas concentraciones en el aire de la ZMCM.

La sensibilidad química COVs vs. NO_x es un parámetro importante en la formación de ozono para la ZMCM (Molina et al., 2002), siendo objeto de diversos estudios (Lei et al., 2007, 2008; Tie et al., 2007; Torres-Jardón, et al., 2009; Song et al., 2010). La modelación combinados con las mediciones en campo, han demostrado que la formación de ozono en la ZMCM es sensible a la presencia de los COVs (Lei et al, 2007; Torres-Jardón et al., 2009), siendo en la zona urbana mas sensible a los COVs y en los alrededores a los NO_x. El análisis del efecto día de la semana-día inhábil (Torres-Jardón, 2004; Stephens et al., 2007, Dehesa, 2010) proporcionan una evidencia directa de la sensibilidad de los COVs a la formación de ozono en la ZMCM.

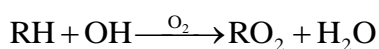
Estos resultados indican que el control de ozono en esta zona urbana debe estar dirigido a la reducción de COVs. El papel de las fugas de gas LP en la reactividad y formación de ozono de esta área urbana también ha sido estudiado a partir de la medición de COVs. Blake y Rowland (1995) señalan que la gran abundancia de propano y butano encontrada en muestras de COVs de la ZMCM, podría estar directamente relacionada con la formación de altos niveles de ozono, aún a pesar de que estas especies tienen un potencial reactivo relativamente bajo.

Por otro lado, el uso de mediciones de COVs para investigar aspectos como la evolución de la transformación química de estos compuestos de su forma primaria a secundaria conforme transcurre el día y conforme las masas de aire se desplazan a lo largo y fuera de la ZMCM ha sido tratado en pocas ocasiones (Apel et al., 2010; Dehesa, 2010). Este es un tema muy importante porque la exportación de contaminantes a regiones viento abajo de grandes ciudades puede tener un impacto sensible, tanto en la química atmosférica local como en el establecimiento de adecuadas medidas de mitigación. En 2006, Apel et al., (2010) utilizaron una combinación de mediciones de COVs tanto en superficie, como en aviones instrumentados para estudiar la evolución temporal de los COVs emitidos siguiendo el patrón de transporte de masas de aire que salían de la zona urbana. Estos mismos autores se apoyan en la aplicación de un modelo de química avanzada para establecer sus conclusiones. Dehesa (2010) por su parte, utiliza reportes de mediciones de COVs en la Ciudad de México realizados previamente por Velasco (2007) y realiza una extrapolación de los mismos en combinación con mediciones de hidrocarburos totales no metano y NOx en varios puntos de la Ciudad de México de 2010 para inferir mediante procedimientos básicos de interpolación ponderada, el cambio en la relación COVs/NOx a lo largo de la trayectoria típica de viaje de las parcelas de aire.

Apel y colaboradores (2010) señalan que cada día hay un cambio casi total del aire en la ZMCM lo que facilita el entendimiento de la evolución de los COVs. En la mañana, cuando la capa de inversión es baja, se emite gran cantidad de contaminantes por el tráfico, la industria, el calentamiento de alimentos, etc. En cuanto esta capa se rompe y conforme va creciendo la capa de mezclado, las emisiones “frescas” mezclan, diluyen y eventualmente se transportan primero a lo largo de la ciudad y posteriormente fuera de ella. En la mañana, la reactividad total de los COVs es dominada por la fracción de hidrocarburos sin metano, tanto dentro de la ciudad de México como fuera (60 km al noreste). Esta reactividad (en función al radical OH) dentro de la Ciudad está dada en gran medida por alcanos y aromáticos, con una contribución

del 30 % de los alquenos y 20 % de los aromáticos (Apel et al., 2010). Estas especies tienen un tiempo de vida relativamente corto bajo las condiciones ambientales dentro de la cuenca.

El uso de las mediciones de COVs en un sitio receptor de parcelas de aire ha sido utilizado en el pasado para identificar la recirculación de masas de aire y/o la edad fotoquímica de las parcelas de aire. Nelson y Quigley (1983) propusieron el cociente *(m,p)*-xileno/etilbenceno (X/E) como una herramienta para investigar la edad fotoquímica de una pluma de contaminantes urbanos. Estos autores notaron que este cociente se mantenía relativamente constante en muchas fuentes de emisión tales como escapes de automóviles, disolventes de petróleo y evaporación de combustibles. Ellos encuentran que en Sydney, este cociente tiene una media de 3.5 ± 0.5 . No obstante, fuera de la influencia urbana o de influencia de emisiones primarias directas, la magnitud del cociente X/E es pequeña, y abarca un rango de 1.3 a 4.5. Esto indica que el xileno y el etilbenceno se emiten por las mismas fuentes, pero decaen a diferentes velocidades por su reacción de oxidación con el OH en la atmósfera. Sin embargo, Mond et al., (2001) notaron que la diferencia en la oxidación da un mejor resultado cuando se utiliza el cociente *m*-xileno y etilbenceno, proponiendo éste último como herramienta para identificar la edad de parcelas de aire cuando es posible separar los xilenos. Lo anterior indica que las especies de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con mayor potencial reactivo son consumidas más rápido que las menos reactivas, por lo que hay variaciones sistemáticas en el cociente de las concentraciones entre las que se consumen rápido y las que no. La velocidad de oxidación o pérdida de los COVs o “reactividad a OH” de los COVs, se refiere a la reacción que da inicio a la secuencia de oxidación que produce los radicales peroxi. Por ejemplo para alcanos:



Donde RH representa a un COV con un hidrógeno que puede ser abstraído para producir agua y un radical alquil-peroxi. El tiempo de vida del alcano se obtiene considerando que esta reacción es de segundo orden como:

$$\tau_{\text{OH}}^{\text{RH}} = \frac{1}{k_{\text{OH-RH}}[\text{OH}]}$$

La Tabla 1 muestra las diferentes constantes de velocidad de reacción y tiempo de vida de varios compuestos.

Tabla 1. Comparación de constantes de velocidad de reacción y tiempos de vida de varios compuestos aromáticos.

Compuesto	$k_{OH}(10^{-12}\text{cm}^3\text{moléculas}^{-1}\text{s}^{-1})^a$	Tiempo de vida en la atmosfera ^b
m-Xileno	23.6	11.8h
p-Xileno	14.3	19.4h
o-Xileno	13.7	20.3h
Etano	8.52	1.3 días
Etilbenceno	7.1	1.6 días
Tolueno	6.05	1.9 días
n-Pentano	4	2.9 días
Benceno	1.21	9.4 días
Etino	0.90	130 días

^a Constantes de velocidad de reacción para el radical OH a 298K (Atkinson, 1994 y Semadeni et al., 1995)

^b Asumiendo $[OH]=10^6 \text{ radcm}^{-3}$

Debido a que la remoción de los compuestos aromáticos en la atmósfera por su reacción con OH domina sobre la reacción con O₃ entre 500 a 1000 veces, se ha propuesto que la reacción con estos radicales es muy probablemente el único proceso de remoción atmosférico para compuestos aromáticos. Por esta razón, se han utilizado compuestos como tolueno,

etilbenceno, *o*-xileno y benceno en diversas relaciones para estimar la edad fotoquímica (Kleinman et al., 2003).

Además de la disminución debida a su reactividad, las concentraciones de todas las especies tienden a disminuir con el tiempo y la distancia a partir de la zona de emisión como resultado de su dilución en el aire mas limpio fuera del área urbana y de otros efectos de remoción por su depósito en superficies.

Tomando parte de las consideraciones previamente mencionadas, Roberts y colaboradores (1984), propusieron un procedimiento para estimar la edad fotoquímica basados en las siguientes suposiciones: (a) los compuestos aromáticos comparten las mismas fuentes de emisión con una composición relativamente constante; (b) ellos son removidos solamente por su reacción con radicales OH; y (3) la concentración de fondo de los mismos compuestos aromáticos es despreciable. Como resultado los cocientes de sus concentraciones decrecerán con el tiempo de residencia en la atmósfera (esto es, el tiempo de transporte desde la zona de emisión hasta el sitio de muestreo) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{C_A}{C_B} \right]_{t_2} = \left[\frac{C_A}{C_B} \right]_{t_1} \times \exp[-(k_A - k_B) \overline{[OH]} \Delta t] \quad \text{Ecuación 1}$$

donde: C_A y C_B son las concentraciones de dos diferentes COVs, A y B; $\left[\frac{C_A}{C_B} \right]_{t_2}$ y $\left[\frac{C_A}{C_B} \right]_{t_1}$ son las relaciones de las concentraciones a los tiempos t_1 y t_2 ; k_A y k_B son las constantes de velocidad de reacción de segundo orden de la reacción de OH con A y B, respectivamente, (cm^3 moléculas s^{-1}); $\overline{[OH]}$ es la concentración promedio de los radicales OH, (cm^3 moléculas s^{-1}), y Δt ($t_2 - t_1$) es el tiempo de transporte desde la fuente de emisión urbana (s). La aproximación para el valor de $\left[\frac{C_A}{C_B} \right]$ al tiempo t_1 , es que esta relación corresponde a la observada en las emisiones típicas en la zona urbana.

Re-arreglandola ecuación 1 y suponiendo una concentración promedio de radicales OH, se puede obtener una expresión para estimar el tiempo de viaje de una parcela de aire. Tomando como ejemplo al tolueno y al benceno:

$$\Delta t = \frac{1}{[\overline{\text{OH}}](k_{\text{tolueno}} - k_{\text{benceno}})} \times \left[\ln \left(\frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]} \right)_{t=0} - \ln \left(\frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]} \right)_{t=1} \right]$$

Normalmente el cociente $\frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]}$ en el tiempo “ $t=0$ ” se toma del muestreo de COVs en túneles o de los inventarios de emisiones.

Cuando la ecuación 1 considera al acetileno como un trazador nato de emisiones de combustión y C_A al COV bajo estudio, se tiene:

$$\left[\frac{\text{COV}}{C_2H_2} \right] = ER_{\text{COV}} \times \exp \left[- (k_{\text{COV}} - k_{C_2H_2}) [\overline{\text{OH}}] \Delta t \right]$$

Donde ER_{COV} es la relación de emisión de COV

Así, al graficar Δt vs $\left[\frac{\text{COV}}{C_2H_2} \right]$ permite obtener la concentración promedio de OH (de la pendiente) y la razón del cociente de emisiones (el intercepto). En ocasiones se utiliza incluso el cociente del COV/CO con resultados aceptables (Apel et al., 2010).

III. Justificación

La determinación de factores de emisión de diferentes contaminantes en la combustión de pequeñas fuentes sin control, como estufas domésticas rurales o ladrilleras artesanales que utilizan leña, es un tema prioritario para dar certidumbre a los pronósticos de cambio climático. No obstante, la literatura científica sobre factores de emisión de COVs de este tipo de fuentes es limitada. De esta forma, la determinación del mayor número de especies de COVs en estas emisiones puede contribuir a este vacío de conocimiento. Si bien el uso de cartuchos empacados con sorbentes tiene como una de sus limitantes el que el muestreo integra las variaciones de concentraciones que puedan resultar por cambios en las condiciones de la combustión, esta integración también se aplica al obtener el correspondiente factor de emisión. De esta manera, encontrar un procedimiento eficiente para el muestreo de COVs en la propia fuente y una optimización en la capacidad de detección de las principales especies de COVs en estas emisiones redundará en una mejor certidumbre en la determinación de los factores de emisión correspondientes.

Este mismo incremento en la eficiencia de muestreo y en la capacidad de detección de especies de COVs en aire extramuros puede fortalecer el alcance de estudios enfocados al rol de los COVs en la química atmosférica. La detección de más de 30 especies de COVs por muestreo ofrece un número mayor de opciones para entender los procesos involucrados.

Este estudio representa la primera aproximación de aplicación del muestreo de COVs en sorbentes empacados de emisiones directas de la combustión de leña en México y demuestra por primera vez la ventaja del incremento en la detección de un mayor número de especies con este mismo tipo de muestreo en la determinación de la edad fotoquímica de parcelas de aire y su aplicación en la ocurrencia de eventos de ozono en un sitio receptor de la Ciudad de México.

Por otro lado la implementación en la técnica analítica de un solo punto criogénico (crioenfoque en el PTV) permite tener una mayor definición en el análisis por lo que se obtienen picos más estrechos, más finos y más altos, lo cual es esencial en la cromatografía.

IV. Objetivo

Optimizar el muestreo y el método analítico para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire ambiente y en las emisiones de la combustión de la quema de biomasa.

V. Metodología

5.1- Muestreo

5.1.1- Cartuchos y sorbentes

Los cartuchos utilizados en este proyecto consistieron de un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable (Figura 7) de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro por 13.5 centímetros de longitud. Se marcaron las divisiones sobre el tubo de acero inoxidable que se muestran en la Figura 8 (líneas rojas) para poder así empacar su interior con fibra de vidrio y material sorbente, carbotrap de 20/40 mallas marca Supelco (carbón activado, aproximadamente 0.3g) para compuestos ligeros y tenax TA de 60/80 mallas marca Supelco (polímero de resina de 2,6-diphenylene-oxido, aproximadamente 0.2g) para volátiles de mayor peso molecular.

Para incrementar la eficiencia del proceso de desorción térmica, el tenax TA se colocó al frente de los cartuchos considerando su menor capacidad de retención, mientras que el carbotrap se colocó al final de los cartuchos ya que presenta mayor capacidad de retención.

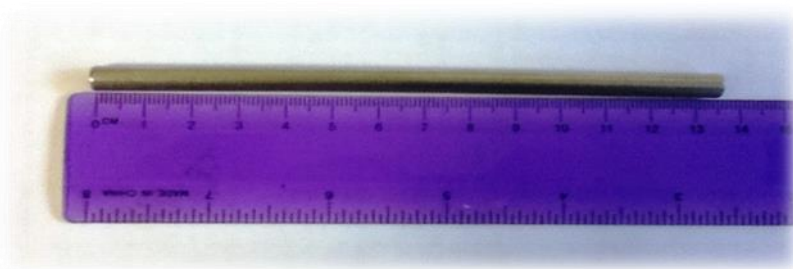


Figura 7. -Tubo de acero inoxidable de 13.5 cm de largo.

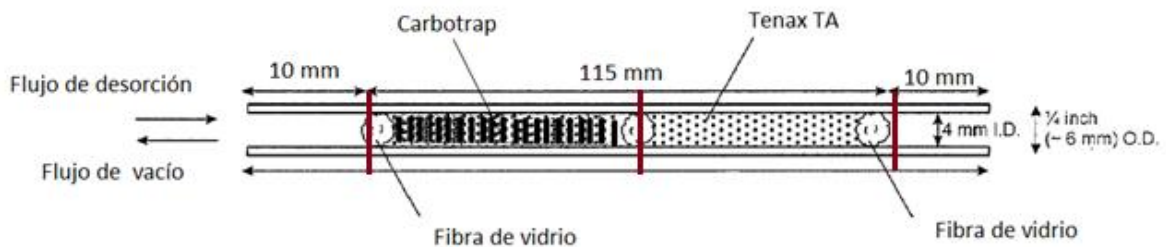


Figura 8- Estructura interna de los cartuchos adsorbentes para determinar Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).

Los cartuchos fueron colocados en un rack de muestreo (Figura 9) con rotámetros para controlar y se medir el flujo del aire ambiente muestreado, conectados a una bomba de vacío (marca SKC modelo PCXR8), con capacidad para un caudal de flujo entre 1000 y 5000 mL min⁻¹.

Se realizó el muestreo por un tiempo que dependía del tipo de interés en la determinación de los COVs. El tiempo de muestreo que se estableció varió en un intervalo de 20 a 120 minutos. Los cartuchos fueron llevados al laboratorio para determinar la concentración de los contaminantes colectados mediante análisis cromatográfico.



Figura 9. Rack de muestreo utilizado en las campañas de monitoreo.

El método de muestreo y el análisis de los COVs en este trabajo busco cumplir el método TO-17 de la EPA (Environmental Protection Agency, 1999) a fin de que los resultados fueran comparables y consistentes con otros estudios reportados en la literatura. El método TO-17 es un compendio que determina compuestos orgánicos volátiles en el aire ambiente utilizando tubos rellenos de sorbentes. En dicho método se describen los sorbentes, la desorción térmica y la cromatografía de gases para el monitoreo de COVs en el aire ambiente para un intervalo de 0.5 a 25 partes por billón (ppb_v). Desde que este método fue desarrollado, ha surgido una nueva generación de sistemas de desorción y de sorbentes sólidos más accesibles económicamente. Estos sorbentes pueden ser utilizados de forma individual o combinados en cartuchos.

En Noviembre de 1995 se llevó a cabo una reunión de la EPA para determinar el uso de cartuchos rellenos de sorbentes sólidos para el análisis de aire ambiente. El planteamiento original ha sido modificado y mejorado (EPA, 1999).

El procedimiento consiste en pasar un volumen de aire a través del cartucho empacado con sorbente para retener COVs y su posterior termodesorción y análisis por cromatografía de gases espectrometría de masas.

La colecta de COVs con cartuchos ha sido ampliamente utilizada debido a que:

- El tamaño de los cartuchos, son ligeros, de fácil manipulación y transporte.
- Infraestructura menos costosa para su análisis.
- Variedad de sorbentes haciendo selectiva la colecta de COVs.
- La extracción de COVs se puede llevar a cabo por termo desorción o empleando disolventes.

Estas ventajas hacen que los cartuchos se empleen en estudios para observar el tipo, la concentración, y su distribución espacio-temporal en determinado sitio o región de gases tóxicos. La Tabla 2 muestra una serie de recomendaciones de la US EPA sobre las directrices para la selección apropiada de sorbentes.

Tabla 2. Directrices para la selección de adsorbentes (EPA, 1999).

Sorbente	T Max. (°C)	Hidrofóbico	Acondicionamiento		Desorción		Empaque recomendado para la trampa de enfoque
			T(°C)	Q (mL min-1)	T(°C)	Q (mL min-1)	
Carbotrap C® Carbopack® Anasorb®GCB2	>400	Si	350	100	325	30	Tenax TA®Carbopack C®
Tenax® TA	350	Si	330	100	300	30	Tenax®
Tenax GR	350	Si	330	100	300	30	Tenax®
Carbotrap® CarbopackB® Anasorb®GCB1	>450	Si	350	100	325	30	Tenax o Carbopack B®
Chromosorb® 102	250	Si	250	100	225	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o Chrom 102
Chromosorb® 106	250	Si	250	100	250	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o Chrom 106
Porapak Q	250	Si	250	100	225	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o Carbopack Q
Porapak N	180	Si	180	100	180	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o Carbopack N
Spherocarb	>400	No	400	100	390	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o Spherocarb
CMS como CSIII® Carboxen 1000® Anasorb® CMS	400	No	350	100	325	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o solo CMS
Zeolite Sieve Molecular 13X	350	No	330	100	300	30	Trampa de doble cama CB plus CMS o solo CMS
Tenax/CB: comb	350	Si	330	100	300	30	Tenax
Car B/CMS comb	400	No	350	100	325	30	Trampa de doble cama CB plus CMS
Carb 300	400	No	350	100	325	30	Trampa de doble cama CB plus CMS

Internacionalmente se han utilizado los cartuchos rellenos de sorbente para llevar a cabo proyectos de investigación para la determinación de COVs emitidos por la quema de biomasa y en ambientes forestales (Cao Xu-Liang y Hewitt C. Nicholas, 1993; He, 2000; Núñez y Pio, 2001; Ciccioli et al., 2001; Winters et al., 2009; Evtuyugina et al., 2012). La Tabla 3 muestra un resumen de algunos trabajos utilizando este tipo de cartuchos.

Tabla 3. Algunos estudios para determinar COVs

Autores	Objetivo	Material del tubo	Adsorbente	Método de análisis
Cao Xu-Liang and Hewitt C. Nicholas, 1993	Evaluación del Tenax-GR para muestreo de COVs a bajas concentraciones.	Acero inoxidable	Tenax- GR, Tenax-TA, Carbotrap, Chromosorb	CG-FID
He Congrong, 2000	Determinación de emisiones de monoterpenos e isoprenos en 15 especies de Eucaliptos en Australia.	Vidrio	Tenax- GR 60/80 y Carbosieve	CG-FID
Núñez T. V. and Pio C- A, 2001	Determinación de COVs en un bosque de Eucaliptos.	Vidrio	Tenax -TA	CG-FID
Ciccioli Paolo et al., 2001	Determinación de COVs emitidos por la quema de madera y agujas de árboles de coníferas (Pinus pinea L.) en chimeneas.	Vidrio	LARA (adsorbente de carbono 20/40 equivalente al Carbopack C y B)	CG-MS
Winters Anthony J et al., 2009	Determinación de isoprenos emitidos por Eucaliptos en el sur de Australia.	Vidrio	Carbotrap C, Carbotrap y Carbopack X	CG-FID y MS
Evtuyugina Margarita et al., 2012	Determinación de COVs emitidos por el humo de incendios forestales en el centro de Portugal.	Acero inoxidable	Carbopack B 60/80 y Carbopack C 60/80	CG-FID

5.1.1.1- Preparación de tubos sorbentes en el laboratorio

La preparación de los tubos de muestro se inició con el lavado de los tubos y los seguros de acero inoxidable con agua y jabón, posteriormente se limpiaron con metanol en un baño ultrasónico marca Fisher Scientific durante 20 minutos y se colocaron dentro de un horno para secarlos. La fibra de vidrio también fue sometida a un baño ultrasónico en metanol y colocada en el dentro del horno para secarla a 120°C.

El relleno de los tubos se realizó con la ayuda de un embudo, ganchos especiales y pinzas para quitar o poner la fibra de vidrio y los ganchos de acero inoxidable; en el momento en que se rellenaron los tubos se utilizó un agitador tipo vórtex para hacer vibrar los sorbentes dentro del tubo para que estos se acomodaran uniformemente. La Figura 11 presenta el material normalmente utilizado para el relleno de los cartuchos.



Figura 10. Material utilizado para realizar el relleno de los cartuchos.

Una vez empacados los tubos, se acondicionaron a una 300°C haciendo pasar un flujo de nitrógeno a 100mL min⁻¹ durante 3 horas (Figura 11).

Una vez acondicionados los tubos, se taparon utilizando férulas de teflón y tapas marca Swagelok (Figura 12) de ¼ de pulgada.

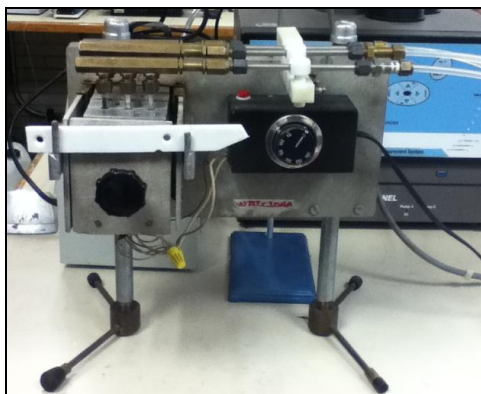


Figura 11. Equipo para acondicionar los cartuchos con gas inerte a una temperatura de 300°C.



Figura 12. Cartucho acondicionado y tapado con férulas de teflón y tapas marca Swagelok de ¼ de pulgada.

Los cartuchos acondicionados fueron utilizados antes de una semana después de su preparación, de otra forma, se volvieron a acondicionar durante 30 minutos (U.S. EPA Método TO-17, 1998).

5.1.2- Selección de fuentes de emisión para muestreo de COVs

5.1.2.1- Estufas

Las fuentes de emisión que se muestrearon fueron estufas de leña ubicadas en las instalaciones de GIRA (Grupo Interdisciplinario de tecnología Rural Apropiada) en Pátzcuaro Michoacán, México. Se muestrearon las emisiones de cuatro estufas (Figura 11).



Figura 13. Estufas de leña en estudio: Lude, Onil, Patsari y La mera-mera.

5.1.2.2- Ladrilleras

Otra fuente de emisión que se muestreo fue un horno tradicional (forma artesanal) para cocer ladrillos ubicada en León Guanajuato, México (Figura 14).



Figura 14. Horno tradicional para el cocimiento de ladrillos.

5.1.2.3- Ambiente

Con objeto de mostrar la funcionalidad del mejoramiento del método de muestreo y análisis de COVs con la inclusión del estándar de más de 30 especies, se realizó una campaña de muestreo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, de la UNAM al suroeste de la ZMCM (19.32 N, 99.17 O; 2278 m.s.n.m.) durante junio de 2013 a diferentes horas del día y en días hábiles y no-hábiles. El sitio está ubicado viento abajo de las mayores emisiones de la zona urbana en un área parcialmente arbolada y avenidas con importante tráfico vehicular (Figura 15).

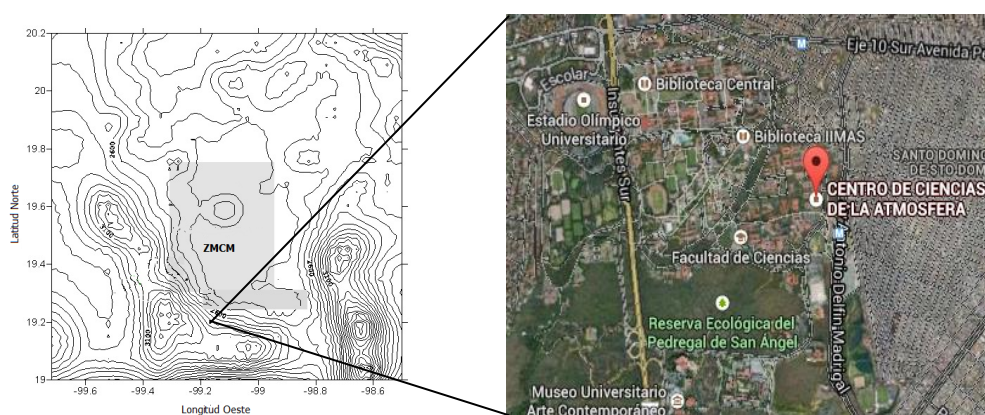


Figura 15. Localización del sitio de muestreo y su posición aproximada dentro de la ZMCM. La zona en gris muestra la extensión aproximada de la mancha urbana. El mapa muestra las curvas de nivel de la cuenca del “Valle de México”.

El tren de muestreo se colocó dentro de una cubierta a fin de protegerlo contra condiciones meteorológicas que podrían afectar tanto al equipo como al muestreo (Figura 16). Los cartuchos utilizados fueron del mismo tipo y material a los previamente explicados, así como el procedimiento analítico.

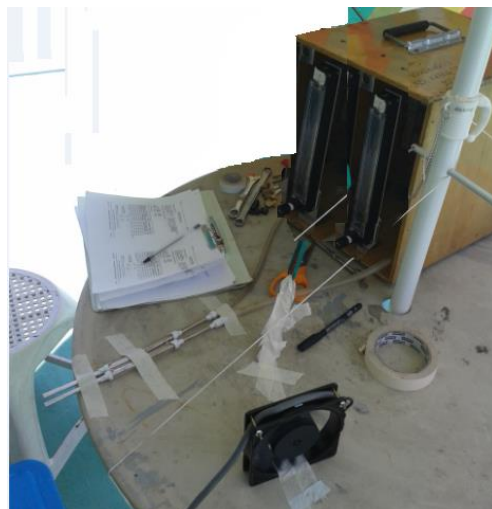


Figura 16. Rack de muestreo utilizado en las campañas de monitoreo ambiental.

Para documentar los datos generados de esta parte del proyecto, se realizó: 1) una actualización de la tendencia de los niveles de COVs medidos en la zona sur de la ZMCM realizando la comparación de perfiles y evaluando la composición porcentual por etapa del día y por día de la semana; 2) una revisión de correlación múltiple entre las diferentes especies en la búsqueda de posibles asociaciones, y, 3) un estudio de la edad fotoquímica de las parcelas de aire. Para este último punto, se utilizarán tanto la relación propuesta por Nelson y Quigley (1983) como la ecuación propuesta por Roberts et al., (1984) en la cual se utilizan: la relación de concentraciones tolueno/benceno en dos posiciones, al tiempo $t = 0$, que constituiría el caso de las emisiones en la zona urbana viento arriba, y al tiempo $t = t_{\text{muestreo}}$; la concentración promedio del radical hidroxilo (OH) medida o estimado en la zona de estudio por estudios previos; y la diferencia de las constantes de las velocidades de reacción entre tolueno y benceno con OH.

Dado que se espera que la edad fotoquímica pueda no ser mayor a un día, se propone la utilización de la relación o-xileno/tolueno, que permite obtener edades fotoquímicas dentro de las primeras 24 horas de transporte (De Gouw et. al., 2005). Así mismo, se evaluará la posibilidad de utilizar otras relaciones como etilbenceno/acetileno como indicador de edad fotoquímica.

5.2- Análisis instrumental

5.2.1- Termodesorción y análisis por CG-EM

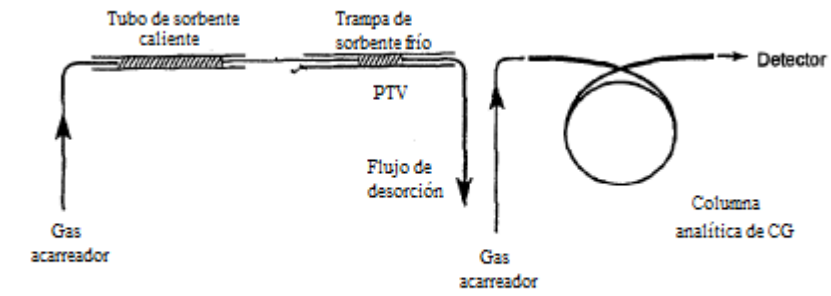
El análisis de los COVs se realizó por termodesorción en línea con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

Se ocupó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 7890AGC System acoplado a un espectro de masas Agilent 5975C (Figura 17). Se utilizó una columna cromatográfica 100% dimethylpolysiloxane, 60 m de largo, 0.25mm de diámetro externo y 0.1 μm de espesor. El sistema de termodesorción fue desarrollado por el grupo de FQA. Como trampa criogénica se utilizó el PTV del cromatógrafo empacado con tenax TA.

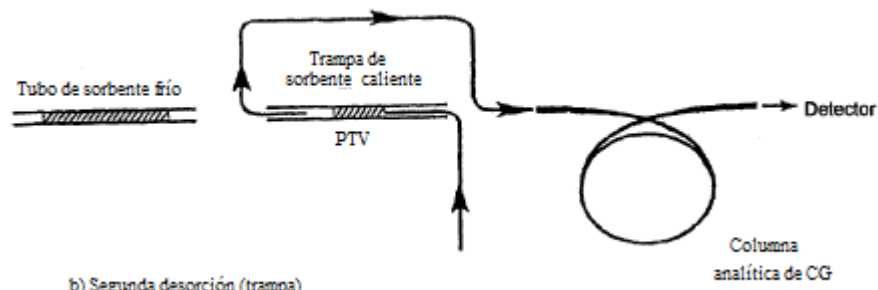


Figura 17. Cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 7890AGC System acoplado a un espectro de masas Agilent 5975C.

La primera termodesorción se realizó utilizando una chaqueta de calentamiento (300°C) sobre el cartucho muestreado. El gas acarreador (helio) del sistema cromatográfico guía los compuestos orgánicos volátiles al punto criogénico durante 6 minutos (-40°C). Posteriormente, el preconcentrador criogénico se calienta hasta 300°C durante 1 minuto ($720^{\circ}\text{C min}^{-1}$) (Figura 18 y 19). La temperatura inicial de cada corrida en el horno del cromatógrafo fue de -20°C por 1.7 minutos, una rampa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 240°C en donde se mantuvo en condiciones isotérmicas durante 10 minutos. El tiempo total de la corrida fue de 63.7 min.



a) Desorción primaria (tubo)



b) Segunda desorción (trampa)

Figura 18. Secuencia de la operación de termodesorción del tubo de la muestra al cromatógrafo de gases.

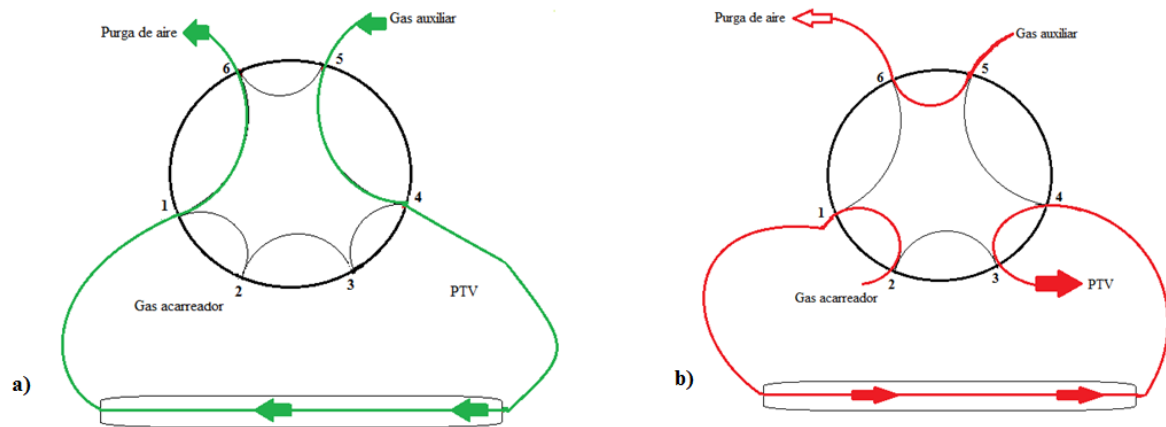


Figura 19. Configuración de la válvula de muestreo en: a) posición de inyección b) posición de no inyección.

La curva de calibración se realizó con una mezcla de estándares en fase gas (marca Spectra) con una concentración de 1ppm_v (parte por millón en volumen). Los compuestos en la mezcla se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Compuestos contenidos en la mezcla de estándar.

◆ Acetileno	◆ O-Etiltolueno	◆ Cis-2-Penteno
◆ Benceno	◆ m-Etiltolueno	◆ Trans-2-Penteno
◆ N-Butano	◆ p-Etiltolueno	◆ Propano
◆ 1-Buteno	◆ n-Heptano	◆ n-Propilbenceno
◆ Cis-2-Butano	◆ n-Hexano	◆ Propileno
◆ Trans-2-Butano	◆ Isobutano	◆ Estireno
◆ Ciclohexano	◆ Isopentano	◆ Tolueno
◆ Ciclopentano	◆ Isopreno	◆ 1,2,3-
◆ n-Dodecane	◆ Isopropilbenceno	Trimetilbenceno
◆ m-Dietilbenceno	◆ n-Octano	◆ 1,2,4-
◆ p-Dietilbenceno	◆ n-Pentano	Trimetilbenceno
◆ 2,2-Dimetilbutano	◆ 1-Pentano	◆ 1,2,5-
◆ 2,3-Dimetilbutano	◆ Metilciclohexano	Trimetilbenceno
◆ 2,3-Dimetilpentano	◆ Metilciclopentano	◆ 2,2,4-
◆ 2,4-Dimetilpentano	◆ 2-Metilheptano	Trimetilpentano
◆ N-Docano	◆ 3-Metilheptano	◆ 2,3,4-
◆ Etano	◆ 2-Metilpentano	Trimetilbenceno
◆ Etil Benceno	◆ 3-Metilpentano	◆ N-Undecano
◆ Etileno	◆ N-Nonano	◆ o-Xileno
		◆ m/p,Xileno

Se realizaron 6 inyecciones con diferentes volúmenes de estándar (0.5 mL, 1 mL, 3 mL, 5 mL, 7 mL y 9 mL) para construir una curva de calibración de cada compuesto. La mezcla de estándar de calibración se inyectó directamente a un cartucho (acondicionado y colocado en la misma dirección en la que se muestrea) a través de un puerto de inyección improvisado con 3 vías más una septa) utilizando el gas auxiliar (helio) con el que cuenta el cromatógrafo (Figura 20), y se dejó por 3 minutos a un flujo de 10 mL min⁻¹ (EPA-TO-17, 1999; Subramanian, 1995) para que los compuestos de la mezcla de estándares se sorbieran en los sorbentes. Una vez transcurridos los 3 minutos, el cartucho es analizado de la misma forma que un cartucho muestra.

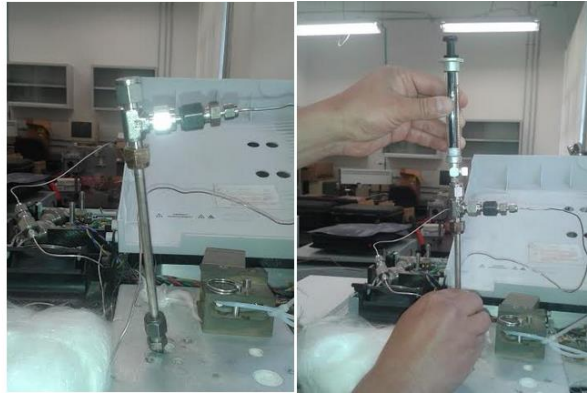


Figura 20. Puerto de inyección improvisado para realizar la inyección de estándar al cartucho.

VI. Resultados

6.1-Optimización del método del muestreo y del análisis instrumental

Durante este estudio se realizaron algunas modificaciones al método de muestreo y análisis que se utilizó en el último proyecto para la determinación de COVs en el Grupo de FQA. La Tabla 5 presenta la comparación entre las condiciones previamente establecidas (Padilla 2010) y las propuestas en el presente estudio.

Tabla 5. Comparaciones de las condiciones para la determinación de COVs realizadas por Padilla (2010) y por el presente estudio.

COVs 2009 (Padilla, 2010)	COVs 2013 (Este trabajo)
<ul style="list-style-type: none">• Determinación de 8 compuestos (benceno, tolueno, etilbenceno, m/p xileno, o-xileno, α-pineno, β-pineno y limoneno)• Cartuchos de vidrio• Sorbente utilizado Tenax TA• Tapones de plástico para columnas empacadas para tapar los cartuchos y almacenarlos.• Uso de Cromatografía de Gases acoplado a FID• Inicio de la columna cromatografía como trampa criogénica• Mezcla del estándar de calibración elaborada en un bulbo de dilución estático con los estándares de cada compuesto a determinar.	<ul style="list-style-type: none">• Determinación de 32 compuestos• Cartuchos de acero inoxidable• Sorbente utilizado tenax TA y carbotrap• Tapas marca Swagelok para tapar los cartuchos y almacenarlos.• Uso de Cromatografía de Gases acoplado a espectrometría de masas• Inyector de grandes volúmenes del cromatógrafo empacado con tenax TA como trampa criogénica.• Mezcla de estándares gaseosa certificada (marca Spectra) con una concentración de 1ppmv (parte por millón en volumen)

El presente proyecto propone la determinación de un mayor número de compuestos orgánicos para conocer el tipo, la cantidad y la proporción que guardan entre ellos. Esto expande las posibilidades de establecer nuevas tasas de diagnóstico para diferentes fuentes de emisión, y permite disponer de un espectro mayor de especies en la evaluación de aspectos de interés en la química atmosférica como edad fotoquímica. Para ello, el muestreo y análisis son procesos fundamentales para su correcta elucidación.

Se cambió el material de los cartuchos de muestreo originalmente de vidrio a acero inoxidable. Esto permitió tener mayor seguridad durante el empaque de los mismos y durante el transporte, minimizando el riesgo de ruptura con los cartuchos de vidrio. Además, se redujo la exposición a la luz evitando fotodescomposición de los analitos colectados. El cambio a tapones tipo Swagelok en lugar de tapones de plástico disminuyó el riesgo de contaminación de las muestras por aldehídos y cetonas, que pueden ser desprendidos de los tapones de plástico.

Por otro lado, se utilizó un equipo Agilent para el análisis de los COVs con un solo punto criogénico en el inyector PTV, con el que se obtiene mayor resolución en el análisis con picos más estrechos, finos y altos, siendo requisito esencial para lograr una buena selectividad en la cromatografía. Asimismo, para realizar la termodesorción se utilizaron dos válvulas: una de gases para la inyección de termodesorción, y otra del tipo “dean-switch” para el cambio de columna. En este trabajo solo se trabajó con una columna (100% dimethylpolysiloxane). El cromatógrafo de gases fue acoplado al espectrómetro de masas como se mencionó en metodología. Con ello se obtuvieron los espectros de masas característicos de cada compuesto. Con la ayuda de la biblioteca y los tiempos de retención se logró corroborar la presencia o no de los compuestos en las muestras. Finalmente, el empleo de una mezcla estándar certificada con más de 30 gases permitió ampliar el número de especies a cuantificar minimizando su determinación al evitar preparar cada analito por separado, como se hacía anteriormente.

6.2- Análisis cualitativo

El análisis cualitativo se desarrolló empleando los tiempos de retención absolutos y los espectros de masas de cada compuesto. La figura 21 ilustra el cromatograma del estándar de 95 pmoles de masa de 32 compuestos. La Tabla 6 presenta el tiempo de retención para las 32 especies determinadas.

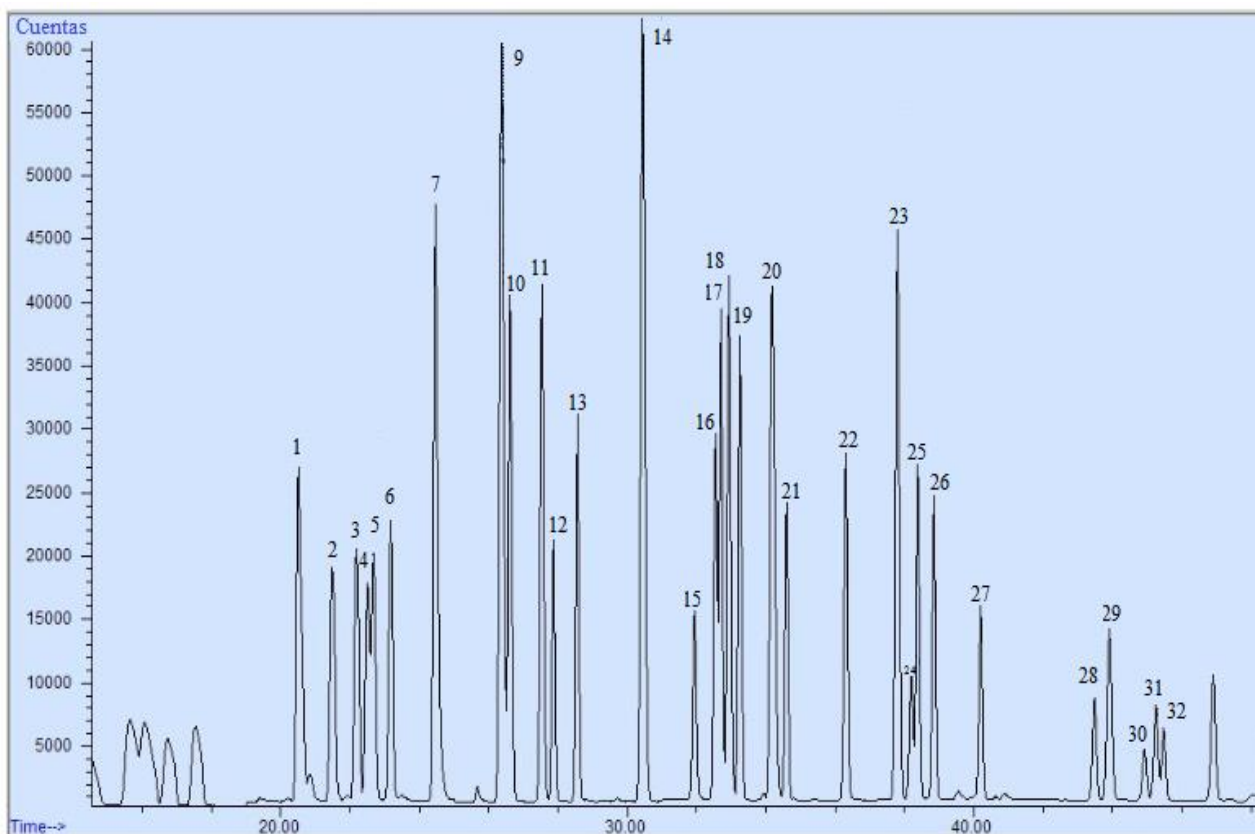


Figura 21. Cromatograma de la inyección de 95 pmoles de estándar de la mezcla de compuestos.

Tabla 6. Tiempos de retención absolutos de los compuestos determinados.

Posición	Nombre	tr (min)
1	Isopentano	20.5
2	1-Penteno	21.5
3	Pentano	22.2
4	Isopreno	22.5
5	2-Penteno (Z)	22.7
6	2-Penteno (E)	23.2
7	2,2-Dimetilbutano	24.4
8	2,3-Dimetilbutano	26.3
9	Ciclopentano	26.3
10	2-Metilpentano	26.5
11	3-Metilpentano	27.5
12	1-Hexeno	27.8
13	Hexano	28.5
14	2,4-Dimetilpentano	30.4
15	Benceno	31.9
16	Ciclohexano	32.5

Posición	Nombre	tr (min)
17	2-Metilhexano	32.6
18	2,3-Dimetilpentano	32.9
19	3-Metilhexano	33.3
20	2,2,4-Trimetilpentano	34.2
21	Heptano	34.6
22	Metilciclohexano	36.3
23	2,3,4-Trimetilpentano	37.8
24	Tolueno	38.2
25	2-Metilheptano	38.4
26	3-Metilheptano	38.8
27	Octano	40.2
28	Etilbenceno	43.4
29	m/p-Xileno	43.8
30	Estireno	44.9
31	o-Xileno	45.2
32	Nonano	45.4

6.3- Análisis cuantitativo

Se inyectaron seis masas (16 pmoles, 32 pmoles, 95 pmoles, 158 pmoles, 221 pmoles y 284 pmoles) de manera aleatoria por duplicado para crear 32 curvas de calibración. Los coeficientes de correlación de Pearson fueron mayores a 0.99. La figura 22 ilustra cuatro ejemplos de la calibración. Las curvas de calibración del resto de los compuestos se encuentran en el Anexo I.

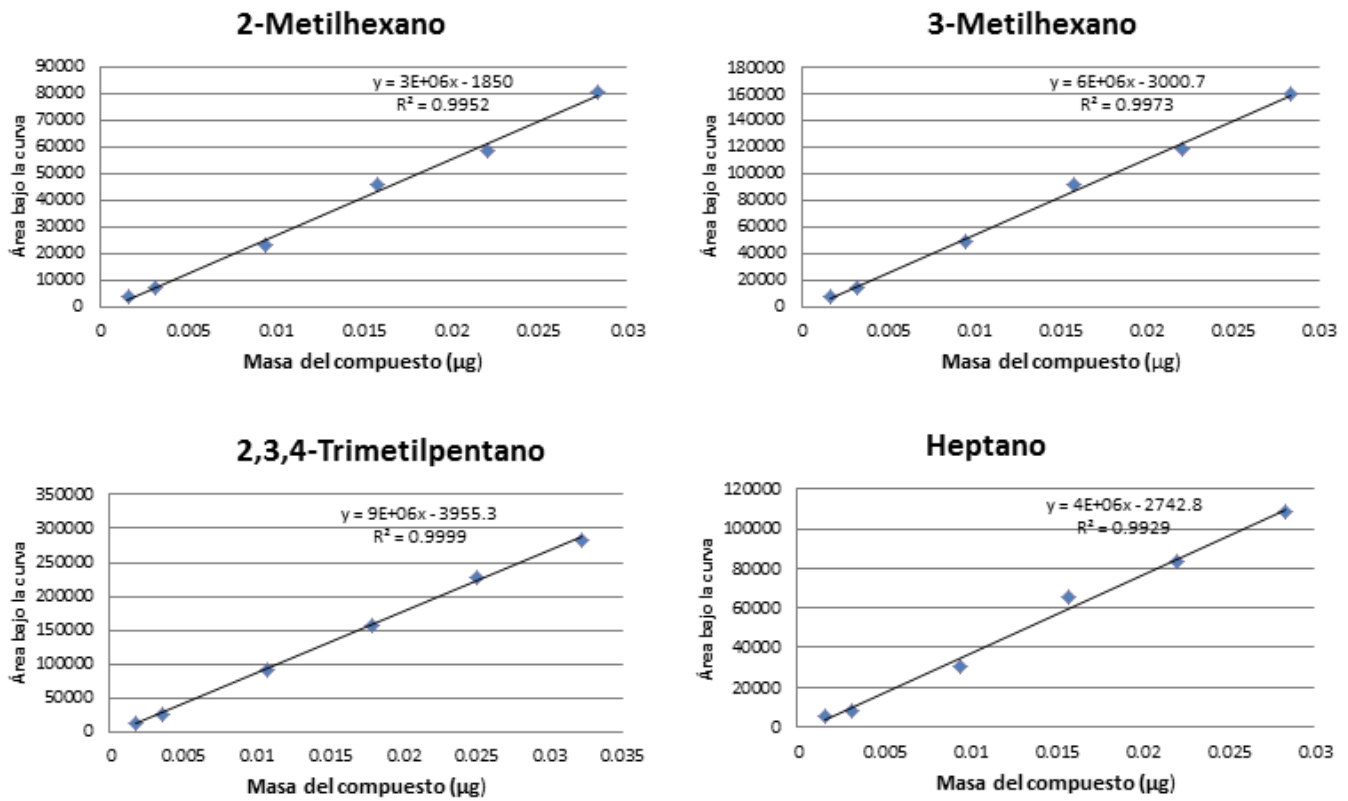


Figura 22. Curva de calibración de algunos COVs determinados.

6.4- Combustión de leña

6.4.1- Estufas ecológicas

6.4.1.1- Consideraciones generales

El planteamiento original para el muestreo de COVs en las emisiones de estufas ecológicas de leña, consistió en su captura directamente del flujo diluido de dichas emisiones. Para ello, el tren de muestreo fue conectado al manifold general de toma de muestra de emisiones diluidas tal y como se muestra en la figura 23.

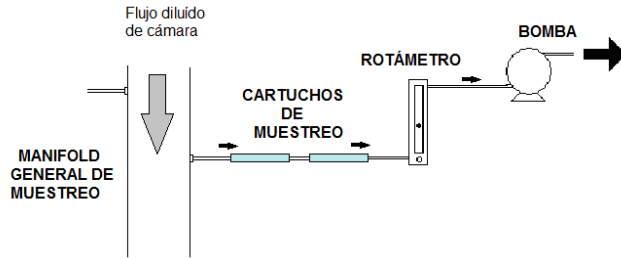


Figura 23. Esquema idealizado del sentido de flujo esperado a través de los cartuchos de muestreo de COVs durante la medición de emisiones por uso de leña en estufas ecológicas.

No obstante, se detectaron diversos problemas asociados con las conexiones al manifold general de muestreo y con los flujos del manifold y cartuchos de muestreo de COVs. En algunas ocasiones el peso de los cartuchos provocó fugas en los empaques que los conectaban con el manifold, lo que pudo ocasionar el ingreso de aire ambiente del interior del laboratorio móvil donde se ubicó la instrumentación. Por otro lado, la magnitud del flujo del manifold de muestreo general ($\sim 100 \text{ L min}^{-1}$) creó vacío. Esto provocó que el flujo se invirtiera, ingresando aire ambiental a los cartuchos de muestreo designados como respaldo (Figura 24).

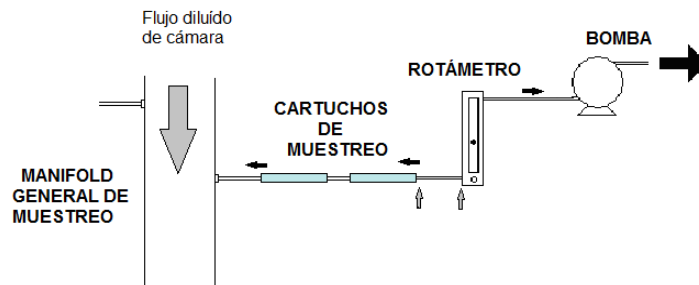


Figura 24. Esquema idealizado del sentido del flujo a través de los cartuchos de muestreo para COVs en las emisiones por la combustión de leña en estufas ecológicas bajo condiciones de: *presión de vacío en manifold general de muestreo >>> presión de vacío en tren de muestreo de COVs.*

La figura 25 muestra dos cromatogramas. El superior ilustra los compuestos colectados en el cartucho frontal y el inferior en el de respaldo.

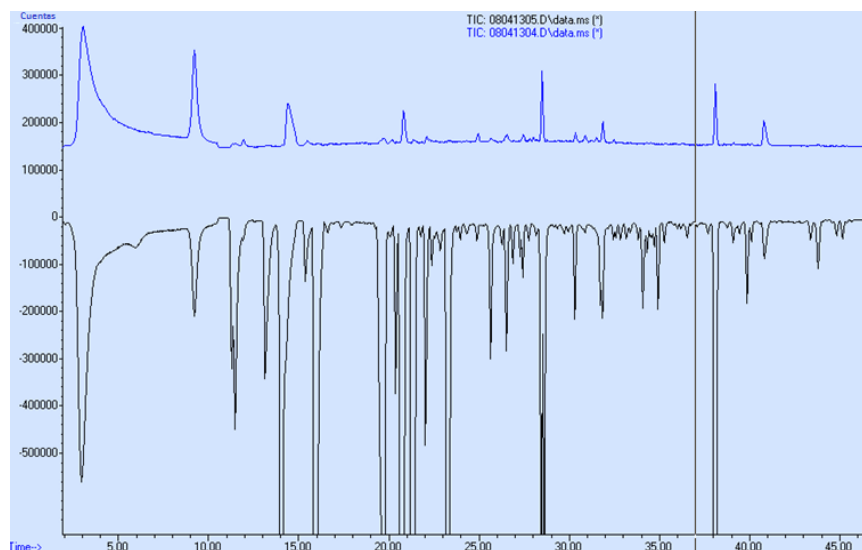


Figura 25. Cromatogramas de la muestra colectada de las emisiones de las estufa Lude en el cartucho frontal (cromatograma superior) y en el de respaldo (cromatograma inferior).

Dada la gran cantidad de las emisiones en las estufas y considerando la cercanía entre el tren de muestreo y estas (Figura 26), estos resultados se consideraron como un análisis cualitativo preliminar.



- 1 Tren de muestreo de COV (interior de laboratorio móvil)
- 2 Manifold general de muestreo
- 3 Cámara de dilución
- 4 Sonda de muestreo
- 5 Estufa ecológica (interior de covertizo)

Figura 26. Sistema de dilución de emisiones de estufas ecológicas y disposición general de la instrumentación durante la campaña en las instalaciones de GIRA, en Pátzcuaro.

6.4.1.2- COVs identificados

Las Figuras 27 a 34 muestran los cromatogramas iónicos totales correspondientes a las mediciones de las emisiones de las estufas durante la primera etapa de la prueba estándar para hervir agua, la tabla 6 presenta el tiempo de retención para las 32 especies determinadas. Como se puede observar en los cromatogramas, los picos más altos corresponden a los COVs: hexano, benceno y tolueno cuantificados con las curvas de calibración. Sin embargo también se observó la presencia de otros compuestos como propano, dióxido de carbono, acetona y acetaldehído que no se cuantificaron debido a que no formaron parte de la mezcla estándar de COVs o bien, su curva de calibración no fue lineal.

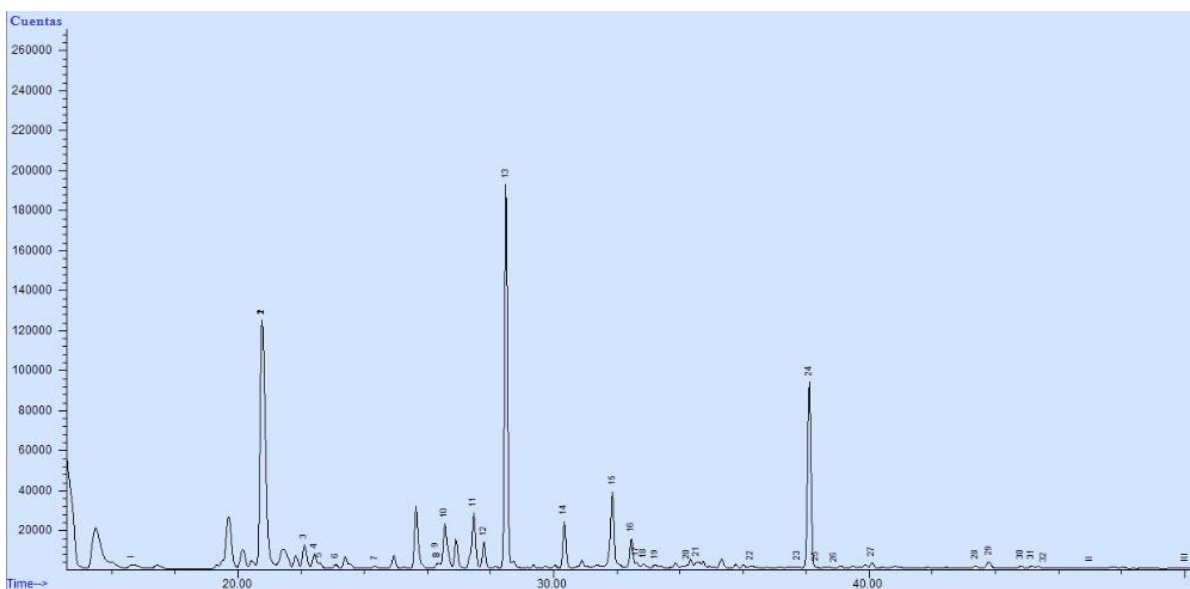


Figura 27. Estufa Ludee. Primera etapa. Primer cartucho del muestreo de 18:00 a 19:05 h (65 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal.

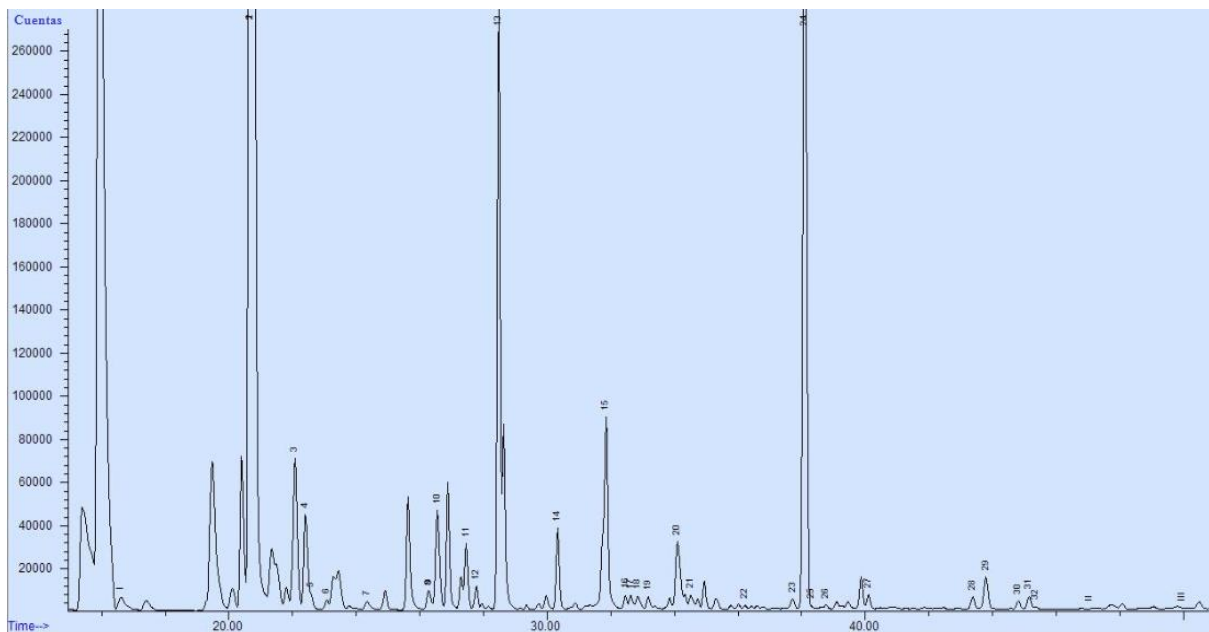


Figura 28. Estufa Ludee. Primera etapa. Segundo cartucho del muestreo de 18:00 a 19:05 h (65 min). a 19:05 h (65 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal

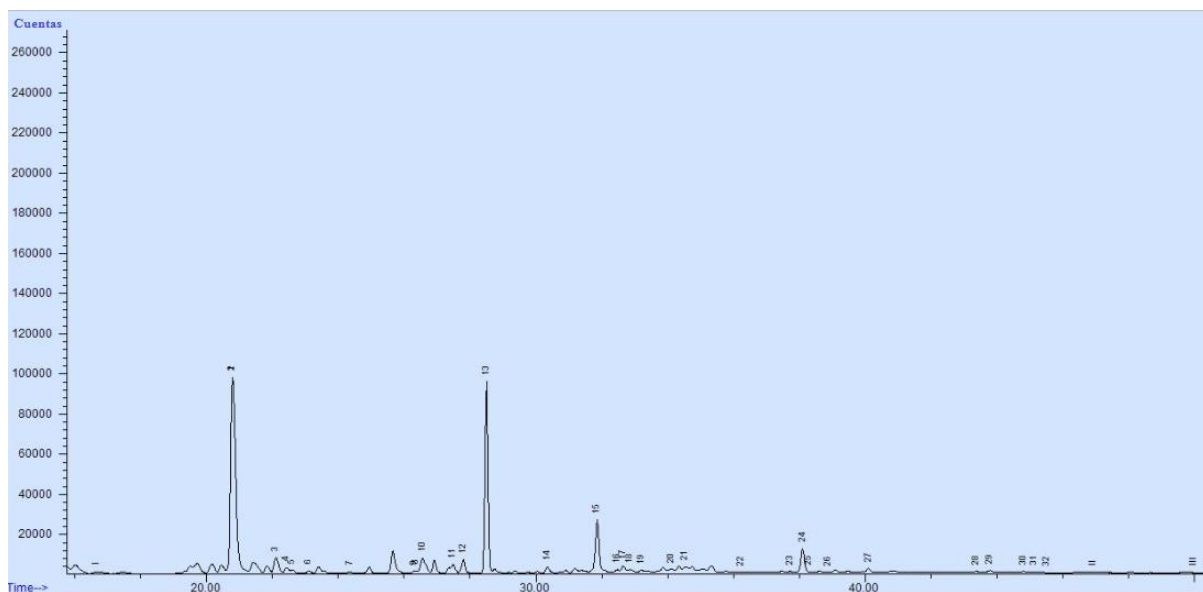


Figura 29. Estufa Onil. Primera etapa. Primer cartucho del muestreo de 09:07 a 10:06 h (59 min). a 19:05 h (65 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal.

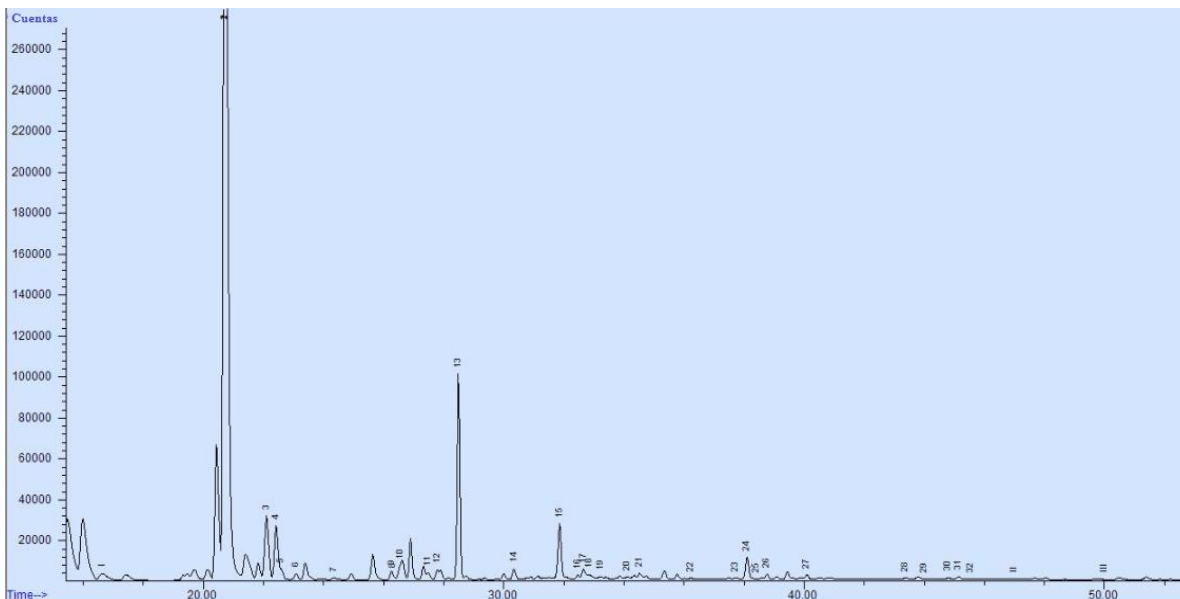


Figura 30. Estufa Onil. Primera etapa. Segundo cartucho del muestreo de 09:07 a 10:06 h (59 min). a 19:05 h (65 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal

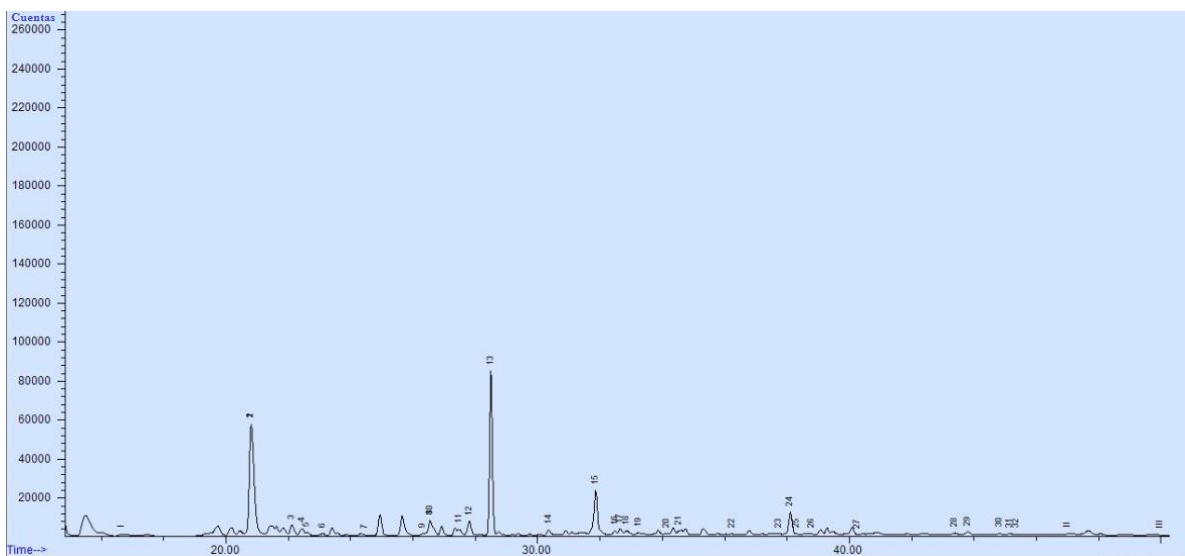


Figura 31. Estufa Patsari. Primera etapa. Primer cartucho del muestreo de 12:16 a 13:12 h (56 min). a 19:05 h (65 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal.

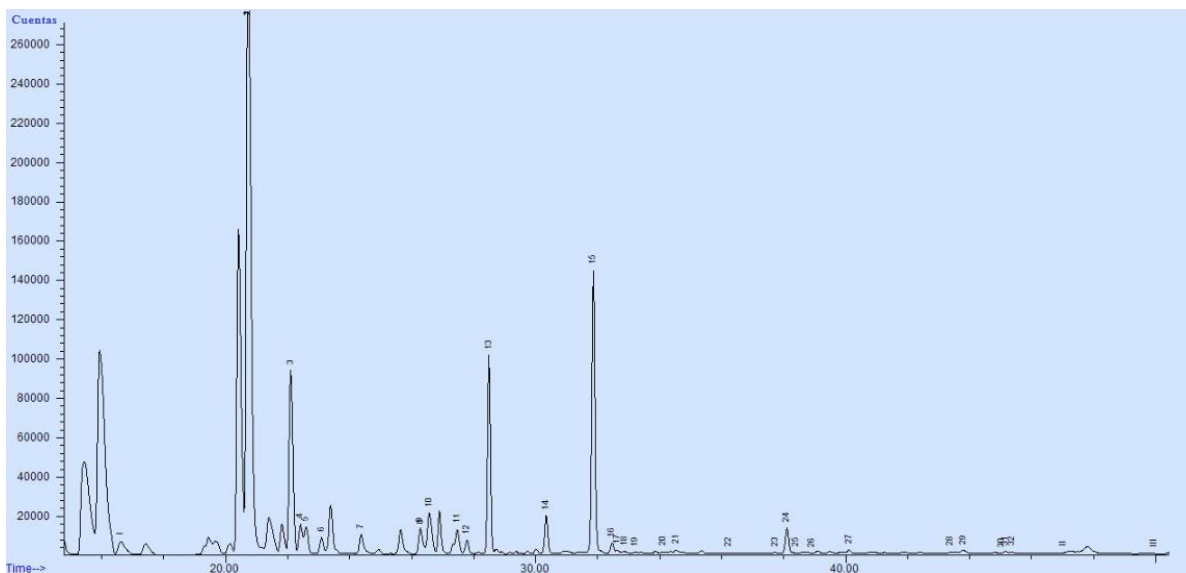


Figura 32. Estufa Patsari. Primera etapa. Segundo cartucho del muestreo de 12:16 a 13:12 h (56 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal.

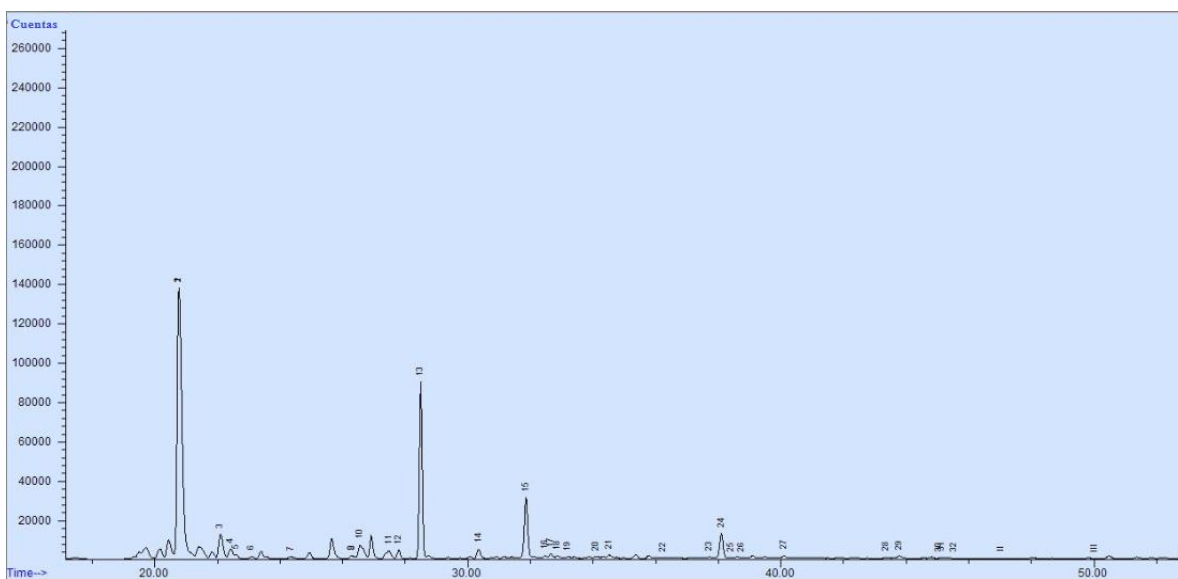


Figura 33. Estufa La mera-mera. Primera etapa. Primer cartucho del muestreo de 15:56 a 17:10 h (74 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal.

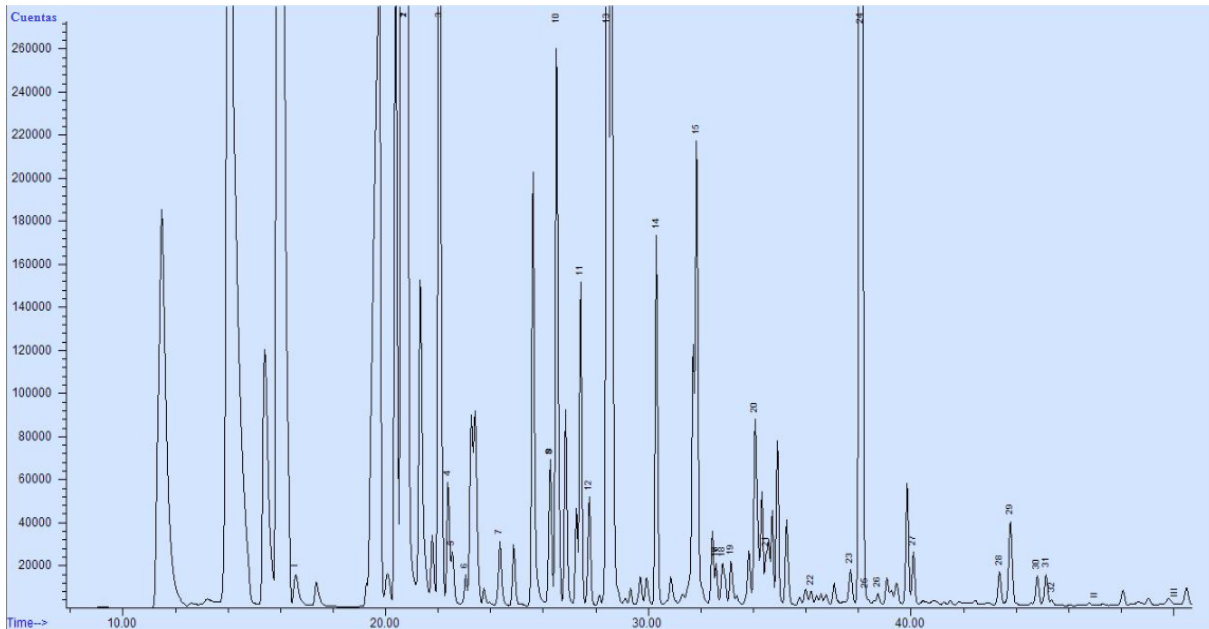


Figura 34. Estufa La mera-mera. Primera etapa. Segundo cartucho del muestreo de 15:56 a 17:10 h (74 min). I- 2-buteno (E), II- isopropilbenceno y III- m-etiltolueno compuestos que presentaron una curva de calibración no lineal.

La Tabla 7 presenta las especies detectadas y su correspondiente masa en cada una de las estufas analizadas, se realizó una toma de muestra por cada estufa. La figura 35 presenta este arreglo y la figura 36 muestra la suma del total del porcentaje de masa de las 30 especies detectadas en el muestreo de COVs durante la prueba de hervido de agua en cada una de las estufas. En todos los casos, se hizo la suma de los valores de masa de ambos cartuchos independientemente del sentido del flujo. Se incluyen sólo las especies que pudieron ser identificadas con datos de la calibración.

Tabla 7. Resultados del muestreo de las especies de COVs mas abundantes detectadas en aire ambiente bajo influencia de emisiones de quema leña por tipo de estufa ecológica.

	Fórmula	R ²	Ecuación	Lude		Onil		Patsari		La mera-mera	
				ng	%	ng	%	ng	%	ng	%
Isopentano	C5H12	0.9985	8e6x-2703	13.264	1.60	25.028	11.71	36.181	12.71	59.989	3.68
1-Penteno	C5H10	0.9968	7e6x-2161.8	9.851	1.19	8.471	3.96	7.578	2.66	24.928	1.53
Isopreno	C5H8	0.9927	8e6x-2209.7	15.269	1.85	15.842	7.41	5.880	2.07	16.756	1.03
2-Penteno (Z)	C5H10	0.9890	1e7x-2278.5	2.794	0.34	3.045	1.42	4.716	1.66	6.714	0.41
2-Penteno (E)	C5H10	0.9837	1e7x-2954.3	2.016	0.24	1.983	0.93	2.948	1.04	4.391	0.27
2,2-Dimetilbutano	C6H14	0.9808	9e6x-2356.1	0.892	0.11	0.388	0.18	2.193	0.77	4.982	0.31
2,3-Dimetilbutano	C6H14	0.9836	1e7x-3361.19	1.294	0.16	0.449	0.21	5.188	1.82	9.321	0.57
Ciclopentano	C5H10	0.9800	2e7x-6056.5	1.382	0.17	1.273	0.60	1.826	0.64	7.245	0.44
2-Metilpentano	C6H14	0.9857	1e7x-341.66	19.086	2.31	6.823	3.19	9.145	3.21	61.737	3.79
3-Metilpentano	C6H14	0.9829	1e7x-4664	11.953	1.45	1.567	0.73	3.399	1.19	26.817	1.65
1-Hexeno	C6H12	0.9802	4e6x-876.66	191.683	23.19	76.462	35.77	72.026	25.31	309.314	18.99
Hexano	C6H14	0.982	7e6x-3221.7	5.646	0.68	2.819	1.32	3.461	1.22	12.956	0.80
2,4-Dimetilpentano	C7H16	0.9934	9e6x-2791.9	2.440	0.30	0.679	0.32	0.901	0.32	5.800	0.36
Benceno	C6H6	0.9947	9e6x+13495	62.636	7.58	26.409	12.36	87.259	30.66	120.812	7.42
Ciclohexano	C6H12	0.9844	9e6x-6499	5.588	0.68	1.550	0.73	2.344	0.82	1.267	0.08
2-Metilhexano	C7H16	0.9952	3e6x-1850	1.475	0.18	0.889	0.42	0.816	0.29	2.780	0.17
2,3-Dimetilpentano	C7H16	0.9963	8e6x-3140.7	1.226	0.15	0.555	0.26	0.551	0.19	2.914	0.18
3-Metilhexano	C7H16	0.9973	6e6x-3000.7	2.320	0.28	1.007	0.47	0.869	0.31	5.413	0.33
2,2,4-Trimetilpentano	C8H18	0.9985	2e7x-7779.8	9.010	1.09	0.858	0.40	0.615	0.22	21.700	1.33
Metilciclohexano	C7H14	0.9990	9e6x-6006.5	1.214	0.15	0.857	0.40	0.763	0.27	2.225	0.14
2,3,4-Trimetilpentano	C8H18	0.9990	9e6x-3955.3	1.727	0.21	0.684	0.32	0.554	0.19	4.742	0.29
Tolueno	C7H8	0.9871	5e6x+4725	402.714	48.73	16.235	7.60	18.968	6.67	775.323	47.60
2-Metilheptano	C8H18	0.9903	4e6x-3364.3	1.009	0.12	0.977	0.46	1.011	0.36	1.156	0.07
3-Metilheptano	C8H18	0.9875	4e6x-3258.7	1.250	0.15	2.548	1.19	1.021	0.36	2.098	0.13
Octano	C8H18	0.9966	3e6x-1716	5.457	0.66	2.386	1.12	1.556	0.55	13.365	0.82
Etilbenceno	C8H10	0.9910	4e6x-1633.9	8.398	1.02	1.502	0.70	1.693	0.59	18.953	1.16
m/p Xileno	C8H10	0.9956	6e6x+912.87	13.077	1.58	1.300	0.61	1.875	0.66	29.073	1.78
Estireno	C8H8	0.9931	1e6x+193.62	16.489	2.00	4.774	2.23	4.237	1.49	46.503	2.85
o-Xileno	C8H10	0.9832	3e6x-614.49	10.007	1.21	3.913	1.83	2.052	0.72	20.998	1.29
Nonano	C9H20	0.983337	1e6x-773.83	5.333	0.65	2.474	1.16	2.952	1.04	8.654	0.53
Total				826.501	100	213.747	100	284.578	100	1628.929	100

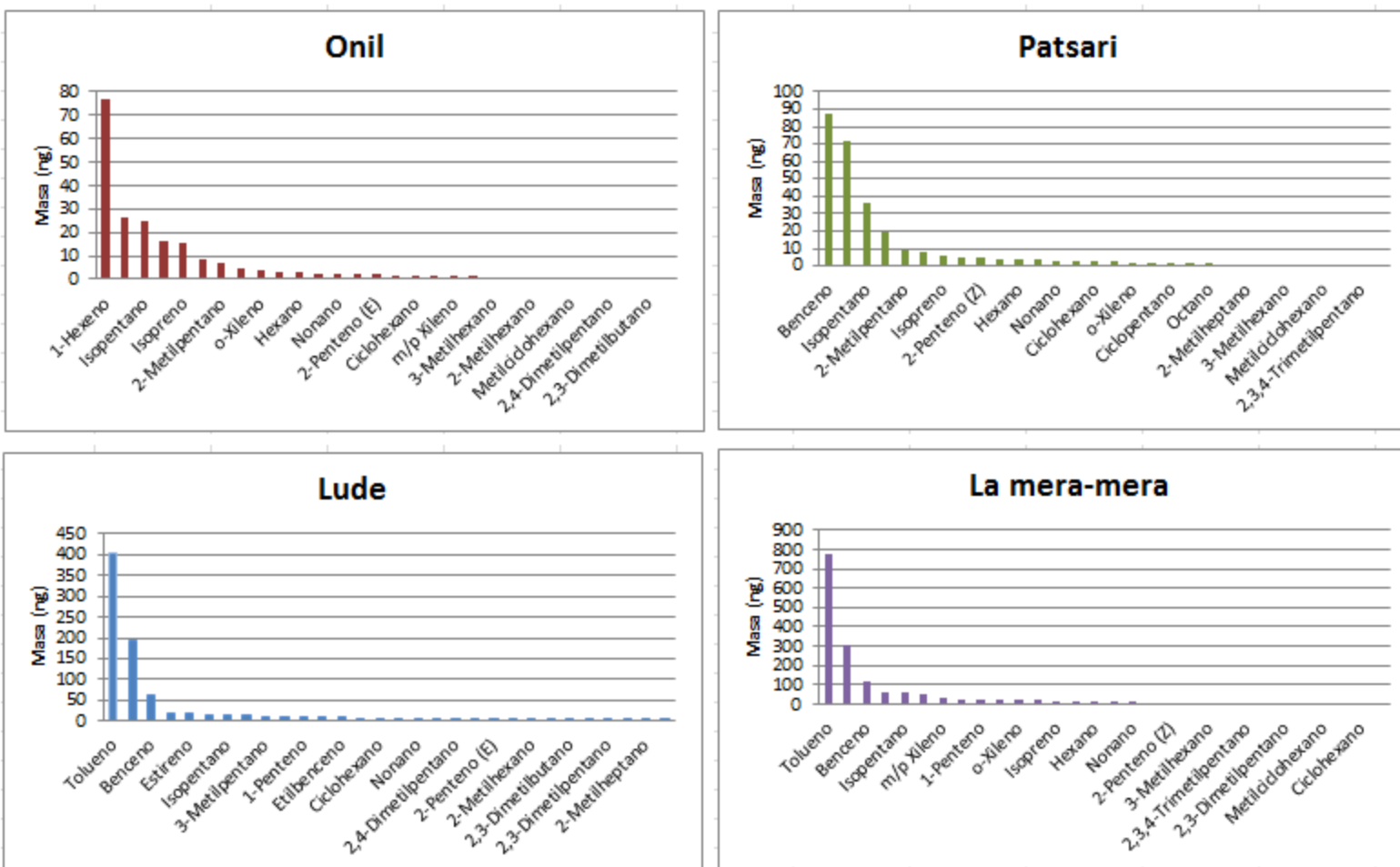


Figura 35. Arreglo por magnitud de las especies de COVs detectadas durante el muestreo de emisiones diluidas de la quema de leña en estufas ecológicas.

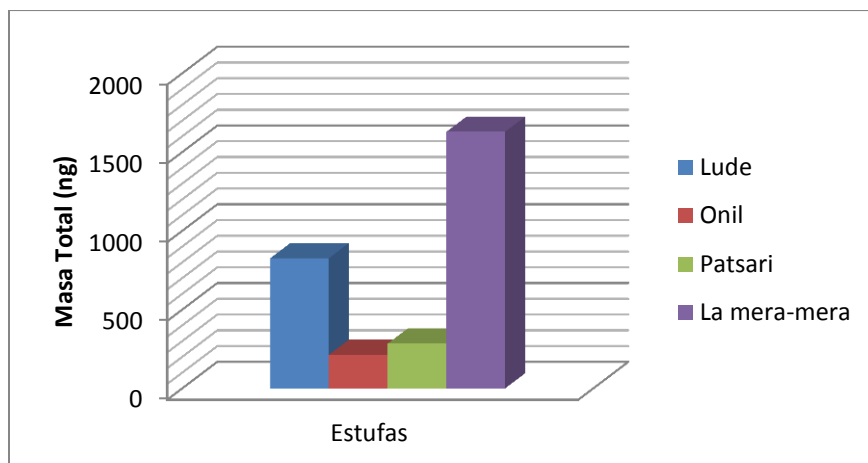


Figura 36. Suma del total de la masa de las especies de COVs detectadas en el muestreo durante la prueba de hervido de agua con estufas ecológicas quemando leña.

6.4.1.3 Composición de emisiones por grupo

La Figura 37 presenta el arreglo de la composición de las especies identificadas en las emisiones de las estufas en familias de compuestos orgánicos de acuerdo a la clasificación de McDonald et al. (2000).

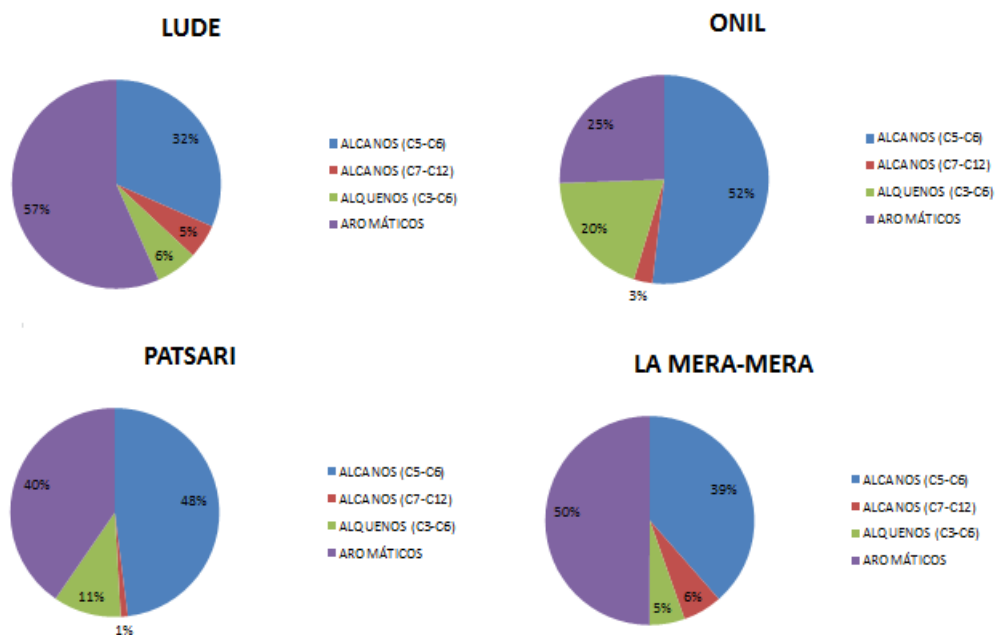


Figura 37. Porcentaje aproximado de la masa de diferentes grupos de COVs en ambiente influenciado por emisiones de la combustión de leña en estufas ecológicas en base a la identificación de los COVs listados en la Tabla 7.

La figura anterior indica que el grupo de aromáticos dominó ampliamente en los muestreos asociados a las emisiones de las estufas Lude y La Mera-Mera (57% y 50%, respectivamente), mientras que la misma familia fue la de menor contribución en la estufa Onil. La proporción de alquenos en las emisiones asociadas a la estufa Onil (20%) fueron mayores que en el resto de las estufas. Los alcanos C_5 a C_6 dominaron en las estufas Onil y Patsari (52% y 48%, respectivamente) siendo menores en la Lude y La Mera-Mera (32% y 39%, respectivamente). Sin embargo, los de mayor peso molecular C_7 - C_{12} , fueron más abundantes en las estufas Lude y La Mera-Mera (5% y 6%, respectivamente), respecto a las otras dos.

Los aromáticos están asociados a altas temperaturas y condiciones más prolongadas de la fase de calentamiento con brasas. Mientras que los alquenos pueden ser tanto de vaporizaciones de compuestos terpenoides como del craqueo inicial de otras especies. Es posible que las estufas Lude y La Mera-Mera alcancen temperaturas más altas y prologadas durante el proceso de combustión, mientras que la Onil mantiene temperaturas relativamente bajas por mayor tiempo.

6.4.1.4-Tasas para el diagnóstico de fuentes de emisión.

Los cocientes tolueno/benceno (T/B) y etilbenceno/m,p-xilenos (E/X) propuestos por Wang et al., (2013) han sido considerados como trazadores para el diagnóstico de estufas de leña. Para este trabajo, se hizo la suposición de que la masa obtenida de las especies medidas podría ser un equivalente representativo de su abundancia. La figura 38 presenta la comparación entre los cocientes de las cuatro estufas y los resultados de Wang et al., (2013) y de Schauer et al., (2002), también llevados a cabo en estufas cuyo combustible fue leña. Donde el cociente E/X parece ser un buen indicador de la combustión de este tipo de leña, ya que fue el más consistente entre las 4 estufas.

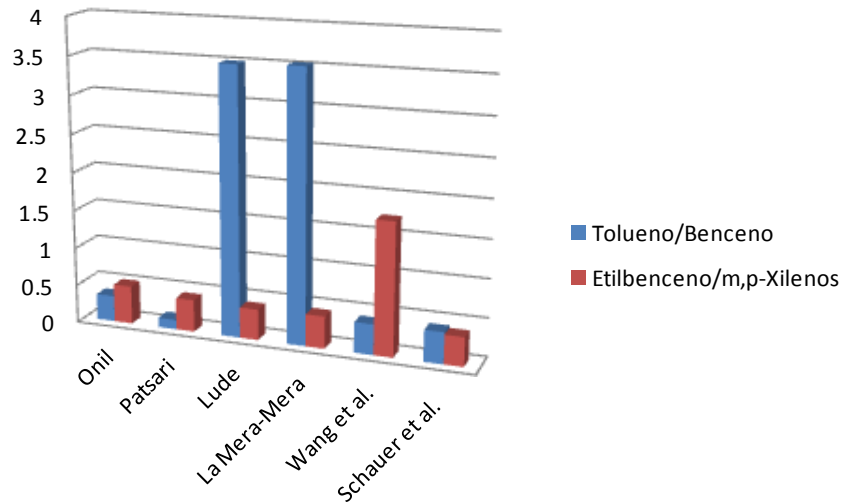


Figura 38. Comparación de cocientes T/B y E/X asociados a las emisiones de las estufas de leña: Onil, Parsari, Lude y La Mera-Mera, así como los cocientes obtenidos de Wang et al., (2013) y Schauer et al., (2002).

6.4.2-Ladrilleras

6.4.2.1- Consideraciones generales

El muestreo de las emisiones de la ladrillera se llevó a cabo en el periodo 14 y 15 de marzo de 2013. El arreglo para el muestreo difirió del utilizado para el muestreo de emisiones de las estufas ecológicas porque en este caso no hay una chimenea para descargar las emisiones, sino que éstas fluyen a través de una cubierta de una mezcla de tierra con hierbas colocada en la parte superior del horno de tabiques. La Figura 39 muestra la colocación de la sonda de muestreo en la parte superior del horno y el laboratorio de monitoreo con parte de la cámara de dilución en la parte superior.



Figura 39. Muestreo de emisiones de horno de ladrillos con sistema de dilución de grupo FQA.

La muestra diluida se introdujo al manifold de muestreo colocado dentro del laboratorio donde, al igual que en el experimento de las emisiones de las estufas, el tren de muestreo de COVs se colocó en el interior del laboratorio. Dado que se utilizó el mismo arreglo que para las estufas, el flujo de succión del manifold general pudo invertir el flujo hacia los cartuchos, lo que llevó a la misma problemática. Es decir, los cartuchos pudieron estar capturando la mayor parte del tiempo COVs del entorno y no directamente de la emisión.

Una vez encendido el horno, el cocido de ladrillos es continuo, período en que únicamente se reabastece la fuente de combustión con más leña hasta que los artesanos deciden que el ladrillo está listo. Este proceso puede durar entre 30 y 48 horas continuas. Otra diferencia con respecto a las estufas, es que en éstas, el aire ingresa por el punto de carga de leña, mientras que en el horno de ladrillo de pared sólida, el ingreso de aire es limitado y lo hace través de huecos en las paredes del horno y por la “puerta” de carga de leña.

La salida de los gases y humos se producen en un área rectangular y la distribución de las emisiones no es uniforme, sino que pueden generarse vórtices de mayor y o menor emisión en cualquier momento. En forma similar que el experimento de las estufas, los gases diluidos de la cámara fueron medidos de forma continua por los analizadores automáticos de la unidad móvil, mientras que las partículas y los COVs fueron realizados con muestreo integrado con

diferentes tiempos dependiendo del objetivo del muestreo. Para el caso del muestreo de COVs, se decidió variar el tiempo de muestreo dependiendo de la tendencia de los registros de hidrocarburos totales sin metano (NMHC). La Figura 40 muestra en forma esquemática el patrón de registros de NMHC durante este experimento junto con los periodos de muestreo de COVs con el tren de muestreo previamente descrito en las mediciones asociadas con las emisiones de estufas ecológicas.

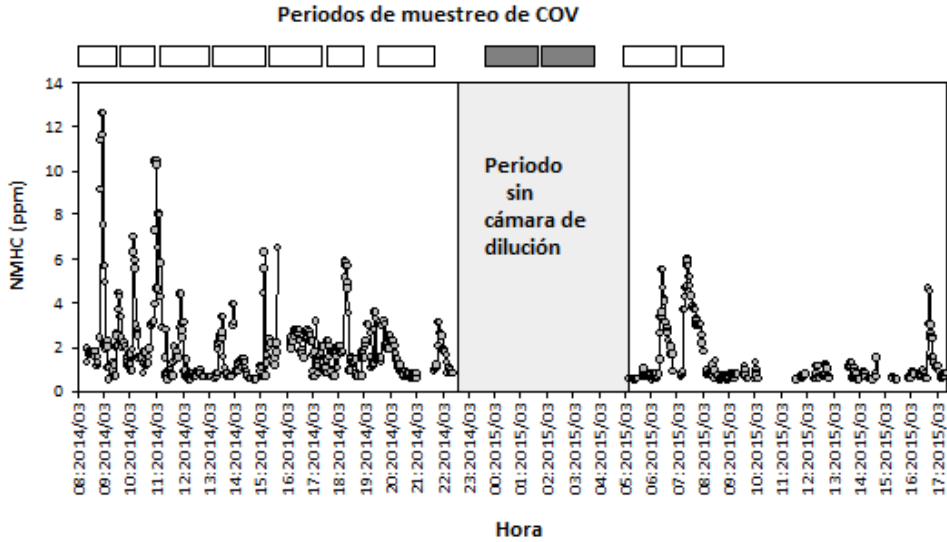


Figura 40. Serie de tiempo de registros de NMHC con analizador TEI 55C y periodos de muestreo de COVs con tren de muestreo con cartuchos empacados. Los periodos en gris corresponden a muestreo sin sistema de dilución.

Como se aprecia en la figura anterior, las emisiones de NMHC no fueron constantes a lo largo de la cocción de los ladrillos. El espacio marcado como “Periodo sin cámara de dilución” se refiere a un lapso durante el cual la cámara no estuvo operando por una dificultad técnica en los motores de succión. No obstante, el tren de muestreo de COVs se mantuvo en operación el mayor tiempo posible aunque este muestreo correspondió básicamente a aire ambiental. La suposición general fue la misma que para las estufas, los COVs muestreados podrían ser los presentes en el entorno del horno, o bien de las propias emisiones, por lo que no se tuvo certeza de que el flujo muestreado proviniera exclusivamente de la cámara de dilución.

Los periodos de muestreo tampoco consistieron de un tiempo definido dado que al ser este un primer experimento, no se tenía un conocimiento previo de la cantidad de emisiones que podrían presentarse. La aproximación inicial fue que al principio del muestreo, cuando

arrancaba la ignición de la leña, el tiempo de muestreo sería corto previniendo la saturación de los cartuchos por lo que no se rebasaron 80 minutos de muestreo. Posteriormente, y en función al comportamiento que se observó en los registros continuos de NMHC, se decidió alargar esos muestreos a aproximadamente 120 minutos.

6.4.2.2- Especies de COVs identificadas

Las Figuras 41 a 46 muestran los cromatogramas iónicos totales de las mediciones de las emisiones de quema de leña en un horno ladrillero durante la cocción de ladrillos en un periodo de 24 horas. Como se puede observar en los cromatogramas, los picos más altos corresponden a las especies: hexano, pentano, benceno y tolueno (dependiendo del tiempo de cocción). Estas especies se encuentran dentro de la mezcla estándar de COVs que se esperaba determinar cualitativamente y cuantitativamente (tabla 6).

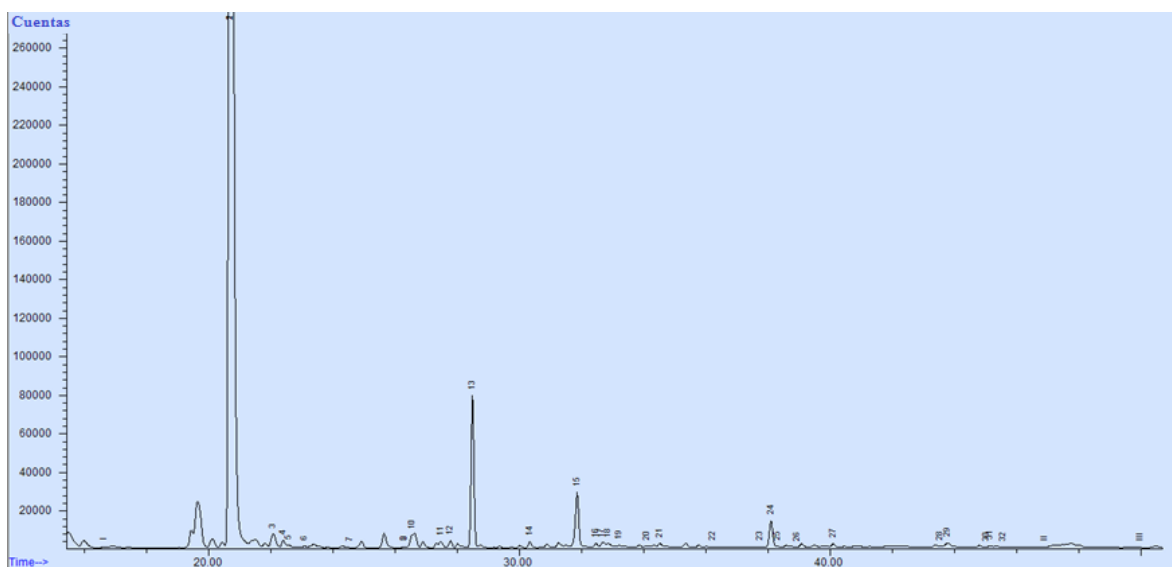


Figura 41. COVs en las emisiones de la ladrillera en León, Guanajuato. Muestreo de 08:19 a 09:32 (73 min).

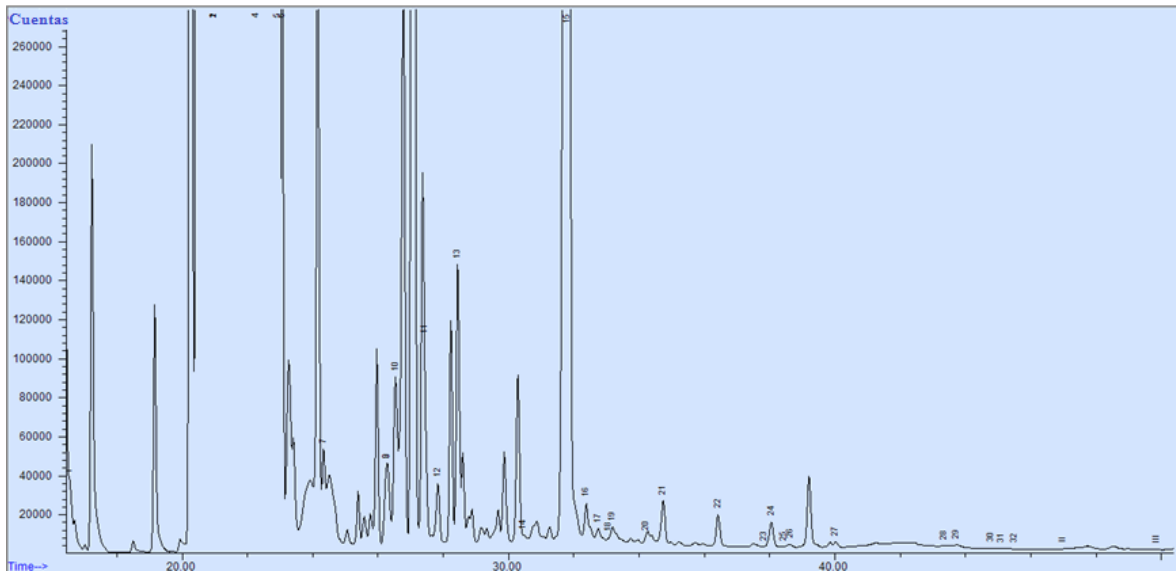


Figura 42. COVs en las emisiones de la ladrillera en León, Guanajuato. Muestreo de 08:19 a 09:32 (73 min).

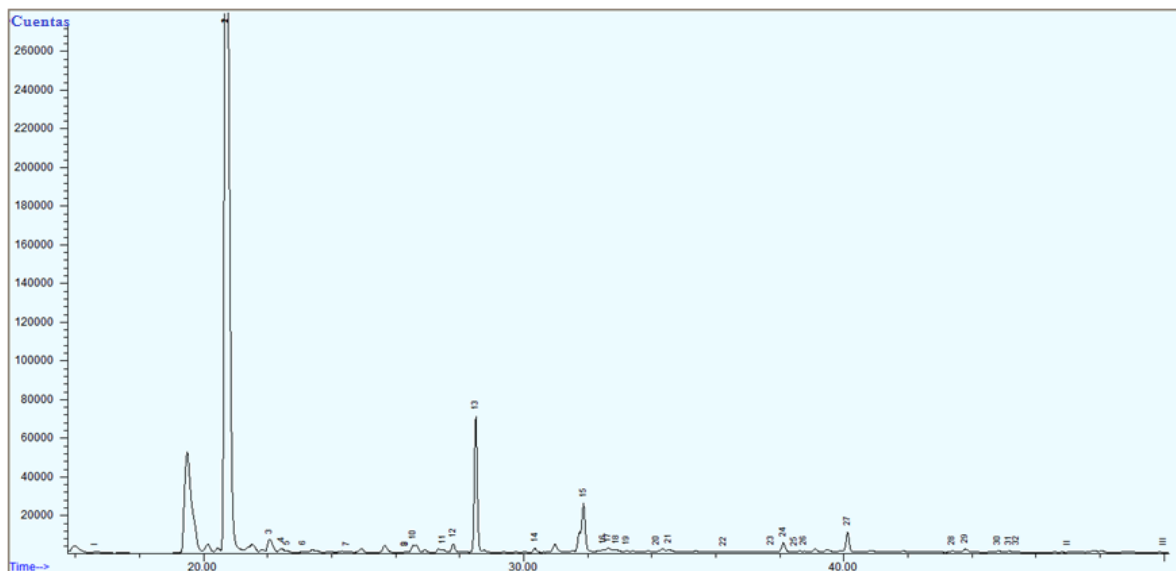


Figura 43. COVs en las emisiones de la ladrillera en León, Guanajuato. Muestreo de 11:07 a 13:07 (120 min).

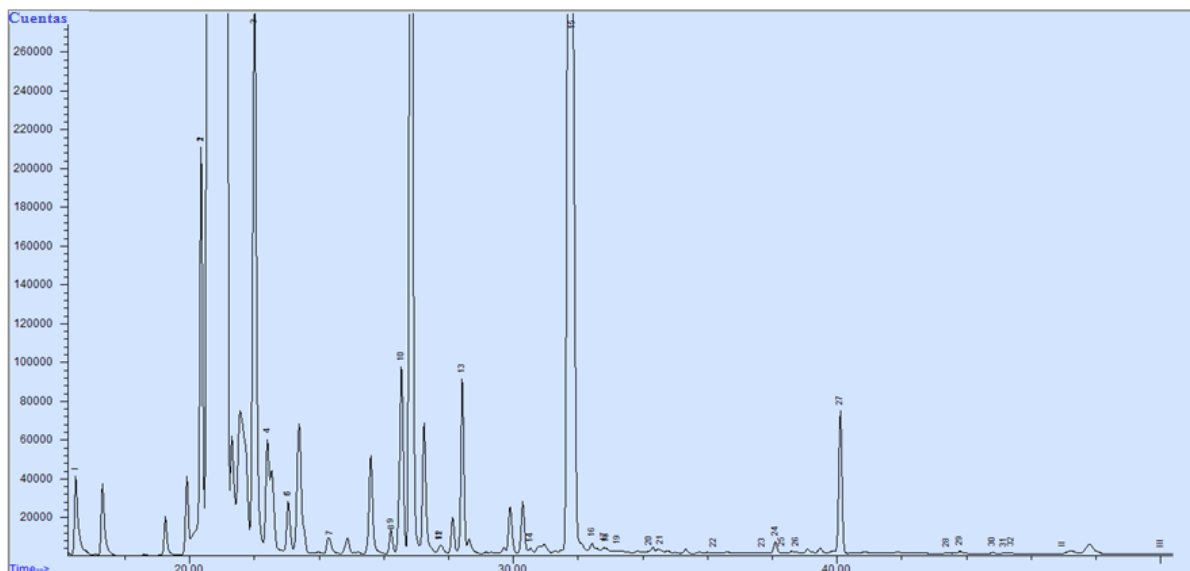


Figura 44. COVs en las emisiones de la ladrillera en León, Guanajuato. Muestreo de 11:07 a 13:07 (120 min).

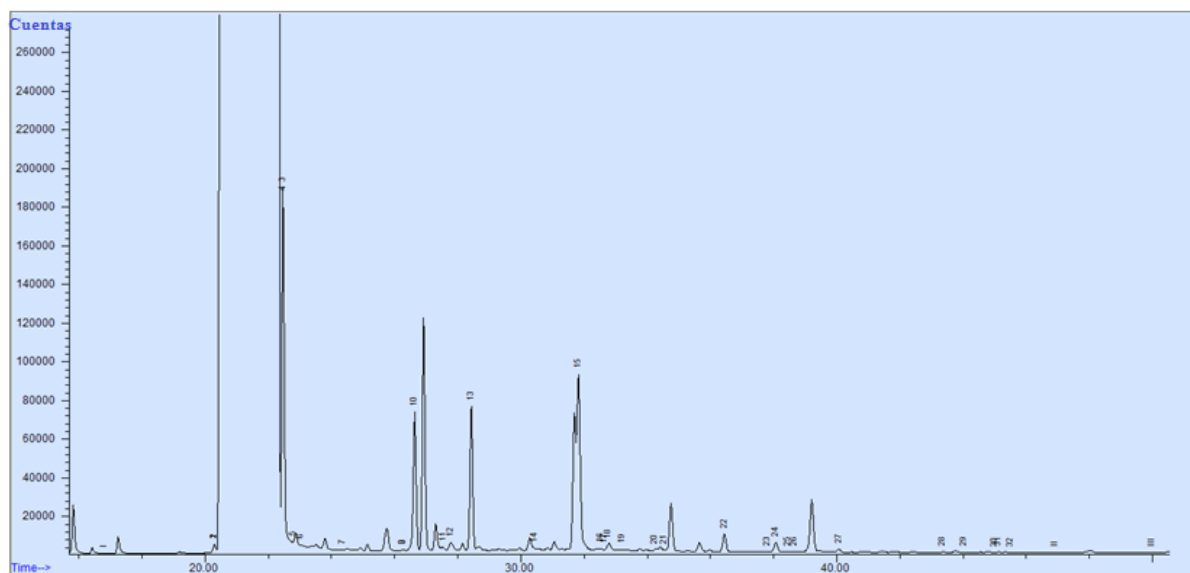


Figura 45. COVs en las emisiones de la ladrillera en León, Guanajuato. Muestreo de 24:00 a 02:00 (120 min).

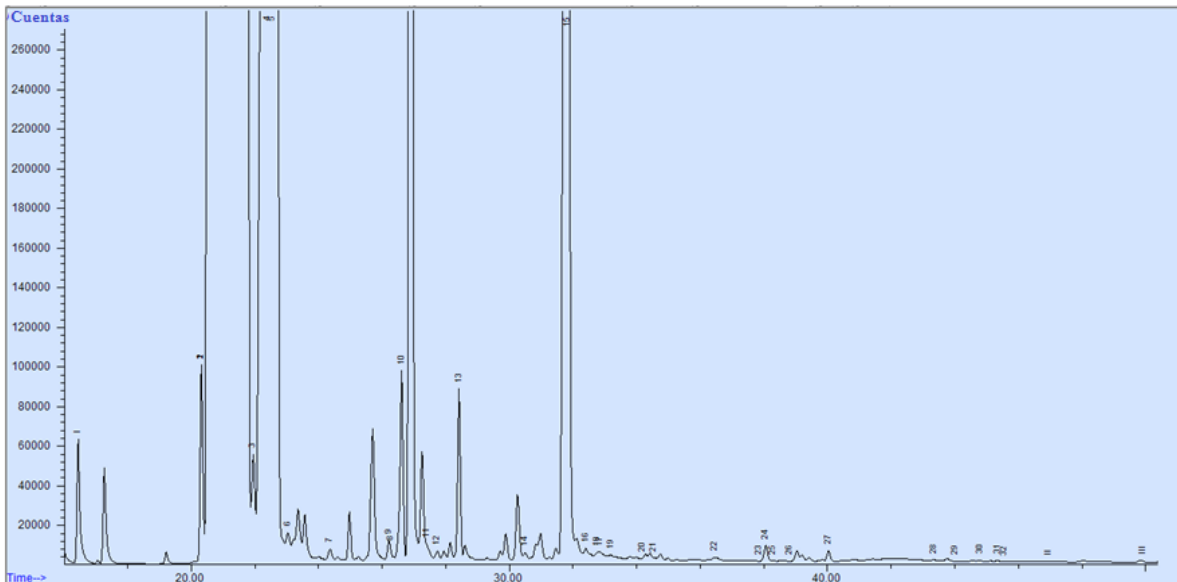


Figura 46. COVs en las emisiones de la ladrillera en León, Guanajuato. Muestreo de 24:00 a 02:00 (120 min).

El resto de los cromatogramas se encuentran en el Anexo II.

El porcentaje de las especies detectadas no fue constante a pesar de haberse utilizado la misma leña. Esto debido al que el proceso de cocción de los ladrillos sigue una rutina de calentamiento discontinua, tanto en los periodos y cantidad de carga de leña que se hace durante las primeras 12 horas cuando se da por cumplida la primera etapa de cocción (definida a criterio del operador del horno), esto hace que la cantidad de oxígeno y el calor disponible sea variable durante todo el proceso de cocción. Incluso, después de la última recarga de material combustible, el horno se cierra y se deja que el calor generado por los residuos de la quema termine la cocción. Las figuras 47 y 48 presentan el arreglo de las abundancias respectivas detectadas. En todos los casos, se hizo la suma de los valores de la masa de ambos cartuchos independientemente del sentido del flujo. Se incluyen sólo las especies identificadas con datos de la calibración.

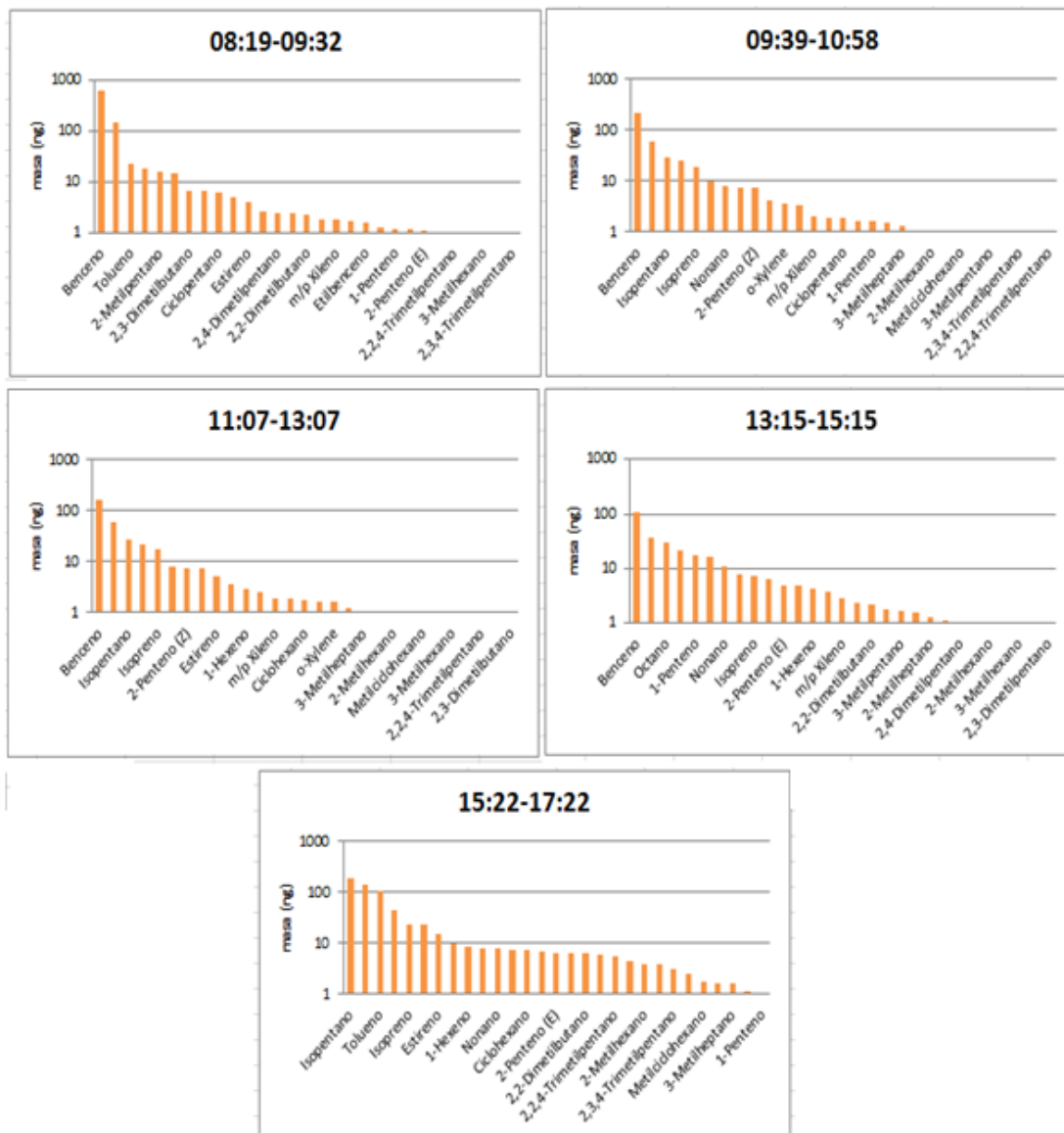


Figura 47. Arreglo de mayor a menor magnitud de las especies de COVs detectadas y por periodo del ciclo de cocción durante el muestreo de emisiones de la quema de leña en horno ladrillero. Incluye el periodo diurno. La escala es logarítmica.

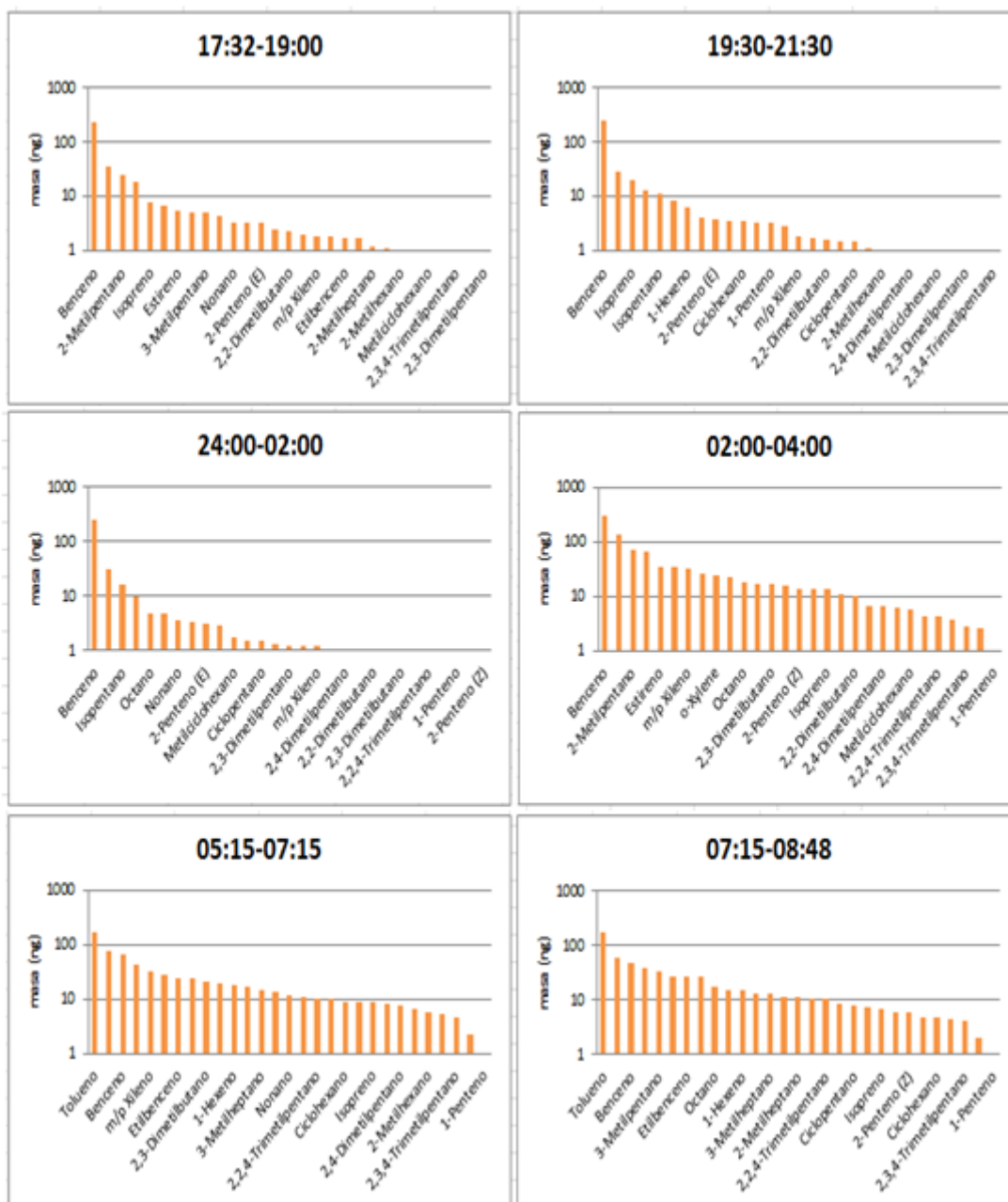


Figura 48. Arreglo de mayor a menor magnitud de las especies de COVs detectadas por un periodo del ciclo de cocci3n durante el muestreo de emisiones de la quema de le1a en horno ladrillero. Incluye el periodo nocturno. La escala es logar3mica.

Las especies con mayor presencia fueron benceno, pentano y alquil pentanos. Conforme avanzó la cocción, el tolueno fue cada vez más dominante hasta ser el de mayor concentración al final del período de cocción, siendo su magnitud hasta tres veces respecto de las otras especies.

6.4.2.3 Composición de emisiones por grupo

Considerando los errores en el muestreo, aparentemente la mayor abundancia de COVs se presenta al inicio del ciclo de cocción de los ladrillos. Los aromáticos y los alcanos (C₅-C₆) dominaron ampliamente la composición de las emisiones en la ladrillera (Figura 49).

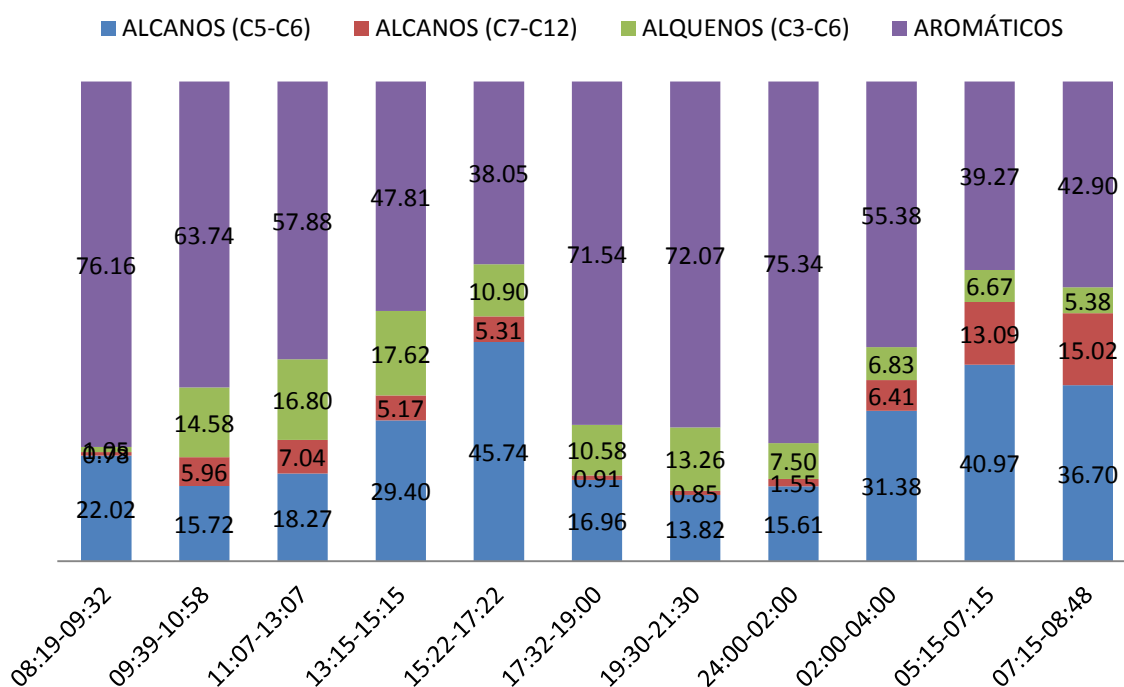


Figura 49. Porcentaje de la masa de COVs en las emisiones de la combustión de leña en horno ladrillero con base en la identificación de las especies listadas en la Tabla 8 y 9 al periodo de avance del proceso.

Como se mencionó, el proceso en el horno consiste de una primera etapa con recargas eventuales de leña, y una segunda en la que se sella la puerta de carga y se deja que el calor de las brasas continúe. En la figura 40 y 49 se aprecia inicialmente una cantidad importante de COVs y de NMHC. Esto concuerda, al menos semicuantitativamente con lo señalado por Stewart (1997), quién realizó una serie de experimentos sobre el comportamiento de hornos de tabiques rurales, y observó que inicialmente hay un exceso de material combustible y el oxígeno disminuye substancialmente dentro del horno, en tanto que las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono se elevan. En esta primera fase el horno tiene temperaturas promedio de aproximadamente 300 °C. Conforme el ciclo de quemado continúa, el material combustible en exceso (principalmente vaporizaciones de COVs) disminuye y el contenido de oxígeno empieza a recuperarse. La temperatura se eleva y se estabiliza en torno a los 650 °C y las emisiones de COVs y CO tienden a reducir. Ya en la etapa de “curado” la temperatura vuelve a caer y las emisiones también.

Esa situación pudo reflejarse en los resultados, el porcentaje de aromáticos fue disminuyendo paulatinamente de ~70 a 38 %, mientras que el de alcanos y alquenos fue aumentando. El color del humo era oscuro y su temperatura relativamente caliente. No obstante, hubo un repunte en los aromáticos en el periodo de 17:30 hrs hasta del 70 %, posiblemente asociado a una de las recargas de leña que consistía en pedazos de troncos, en tanto que las otras familias mantuvieron relativamente constante su presencia. Este dominio de aromáticos prevaleció hasta las 02:00 hrs. En las últimas etapas del ciclo, después de las 05:00 hrs, los porcentajes entre aromáticos, alcanos y alquenos fueron constantes (39 % de aromáticos, 41 % de alcanos C₃-C₆, 13 % alcanos C₇-C₁₂ y el remanente 7 % alquenos). En esta última etapa sólo se tenían brasas dentro del horno, y los humos tenían color blanquecino y su temperatura era relativamente fría.

6.4.2.4- Estimación de cocientes trazadores

Aplicando el mismo concepto de Wang et al., (2013) para encontrar un indicador de emisiones de quema de leña pero en hornos ladrilleros, se realizó la evaluación tanto del cociente tolueno/benceno (T/B) y como etilbenceno/m,p-xilenos (E/X) (figura 50).

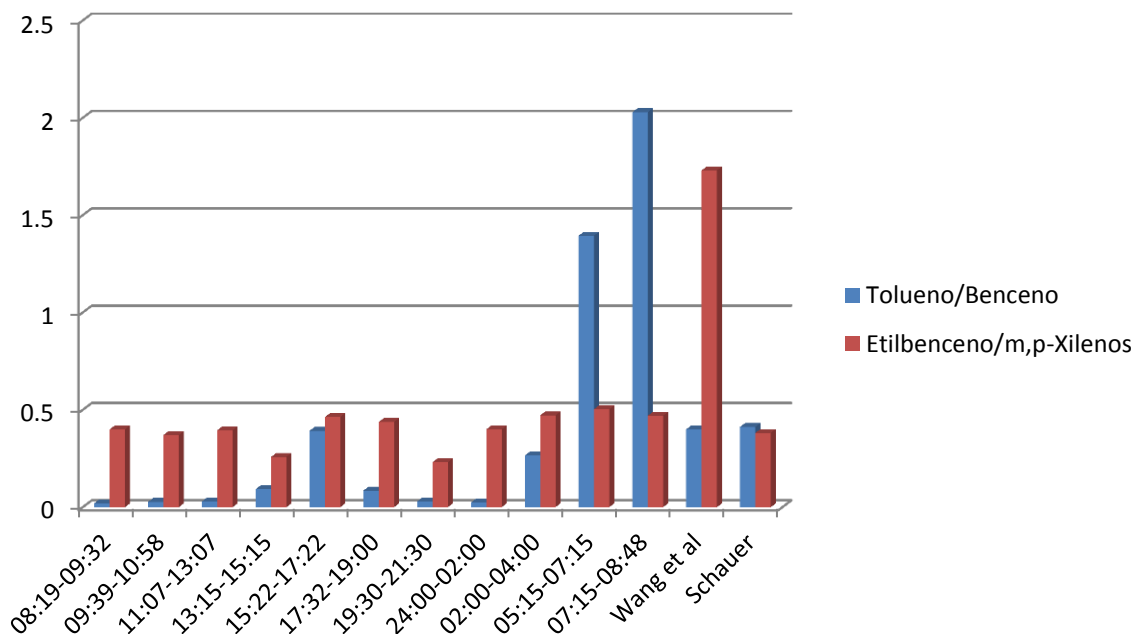


Figura 50. Comparación de cocientes T/B y E/X asociados a las emisiones del horno de tabiques de acuerdo a los diferentes periodos de la cocción. Se incluyen los cocientes obtenidos de Wang et al. (2013) y (Schauer et al., 2002).

Se observa que el cociente T/B oscila desde casi 0.2 hasta 2, mientras que el cociente E/X se mantiene relativamente constante ($E/X = 0.40 \pm 0.086$), siendo similar al 0.38 encontrado por Schauer et al., (2002) el cual utiliza como combustible leña de pino y casi 4 veces menor que el propuesto por Wang et al. (2003) el cual utiliza una mezcla de biomasa (plantas y leña). El valor del cociente E/X son consistentes, por lo que sería un buen indicador de huella de emisión por combustión de leña en una ladrillera artesanal.

6.5- Variación diaria y horaria de COVs y edad fotoquímica

6.5.1- Generalidades

Para evaluar la optimización del método de muestreo y analítico para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en muestras ambientales se realizaron muestreos de COVs en la azotea del CCA del 7 al 13 de junio de 2013. Esta evaluación permitió la identificación de los patrones de COVs bajo condiciones de lluvia y sin lluvia, e incluso se logró evaluar preliminarmente la edad fotoquímica de las parcelas de aire en días con ozono. El tren de muestreo utilizado se muestra en la Figura 51. En este caso se colocaron dos trenes de muestreo, cada uno con dos cartuchos en paralelo, cada uno con su propio rotámetro y conectados a la misma bomba de succión. Con este arreglo se tuvo un duplicado de la colecta. La masa final, fue la suma de ambos cartuchos en el mismo tren. Posteriormente, se promediaron los valores de ambos trenes de muestreo.

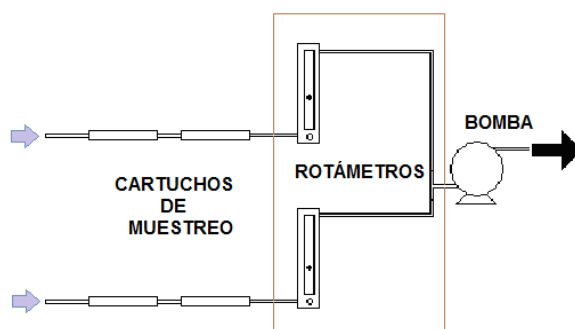


Figura 51. Esquema del tren de muestreo utilizado en experimentos de medición de COVs en aire extramuros.

El programa de muestreo consistió en tomar muestras de COVs durante 20 minutos comenzando: 07:00 – 07:20 h.; 09:00 – 09:20 h.; 11:00 – 11:20 h.; 13:00 – 13:20 h. ;15:00 – 15:20 h.; 17:00 – 17:20 h.; y 19:00 – 19:20 h.

Durante los días del muestreo dominaron condiciones de alta humedad, cielo nublado, con eventos ocasionales de lluvia y temperaturas moderadas. La Figura 52 y 53 presenta la serie de tiempo de los registros de ozono interpolados para la posición del CCA durante el periodo de muestreo a partir de los datos registrados por las estaciones Pedregal y Santa Ursula de la RAMA, así como registros de humedad relativa, radiación solar, precipitación pluvial y

temperatura ambiente de la estación CCA de la red meteorológica PEMBU (Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario). A pesar de estas condiciones, los niveles de ozono en el suroeste de la ZMCM fueron relativamente altos con algunas variaciones dependiendo de la presencia o no de lluvia.

La Figura 54 presenta la rosa de vientos para todo el periodo de muestreo con datos también de la estación CCA de PEMBU.

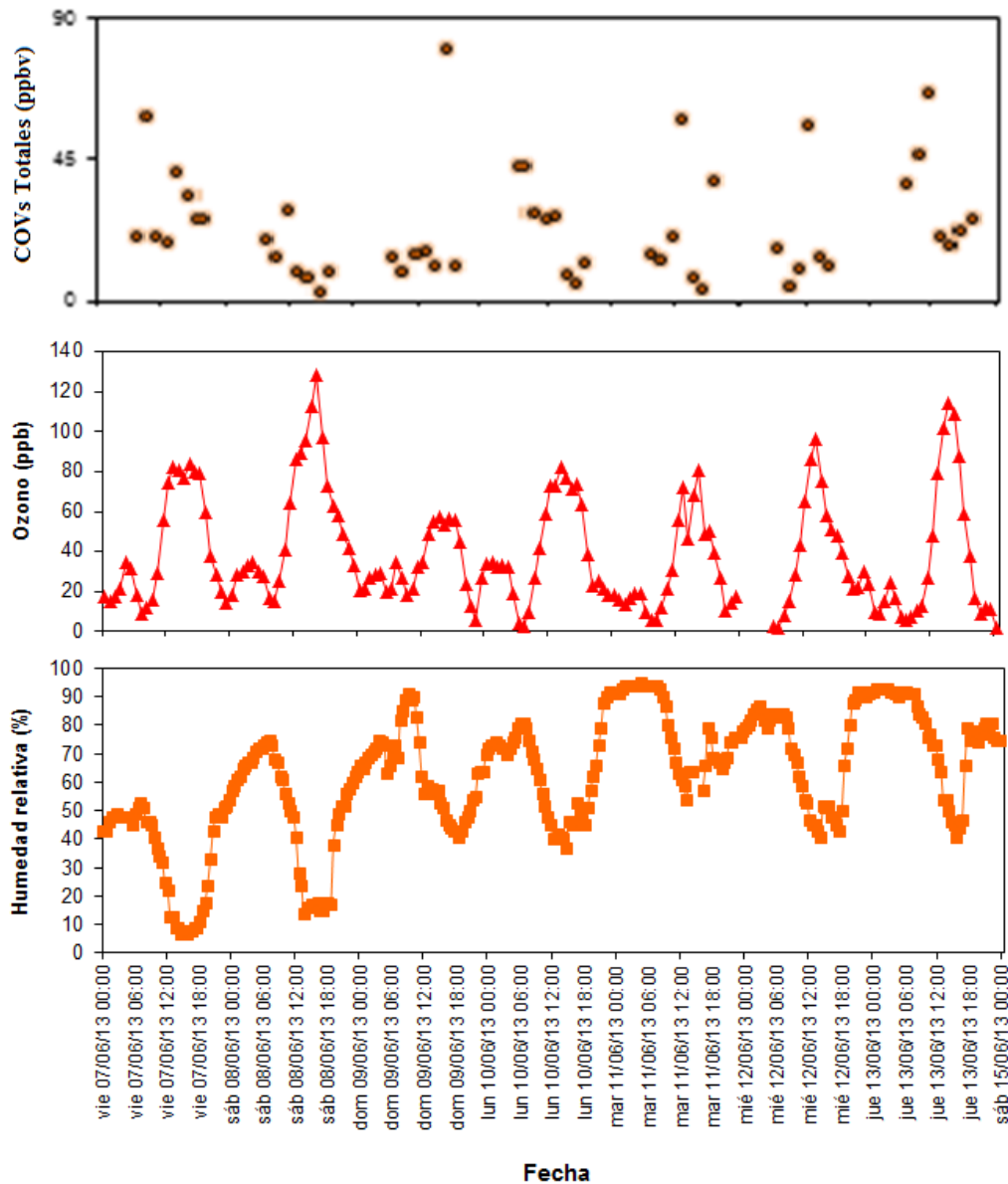


Figura 52. Series de tiempo para COVs totales, ozono y humedad relativa en la zona del CCA en Ciudad Universitaria al suroeste de la ZMCM del 7 al 13 de junio de 2013. La hora indicada es la hora estándar sin ajuste por horario de verano.

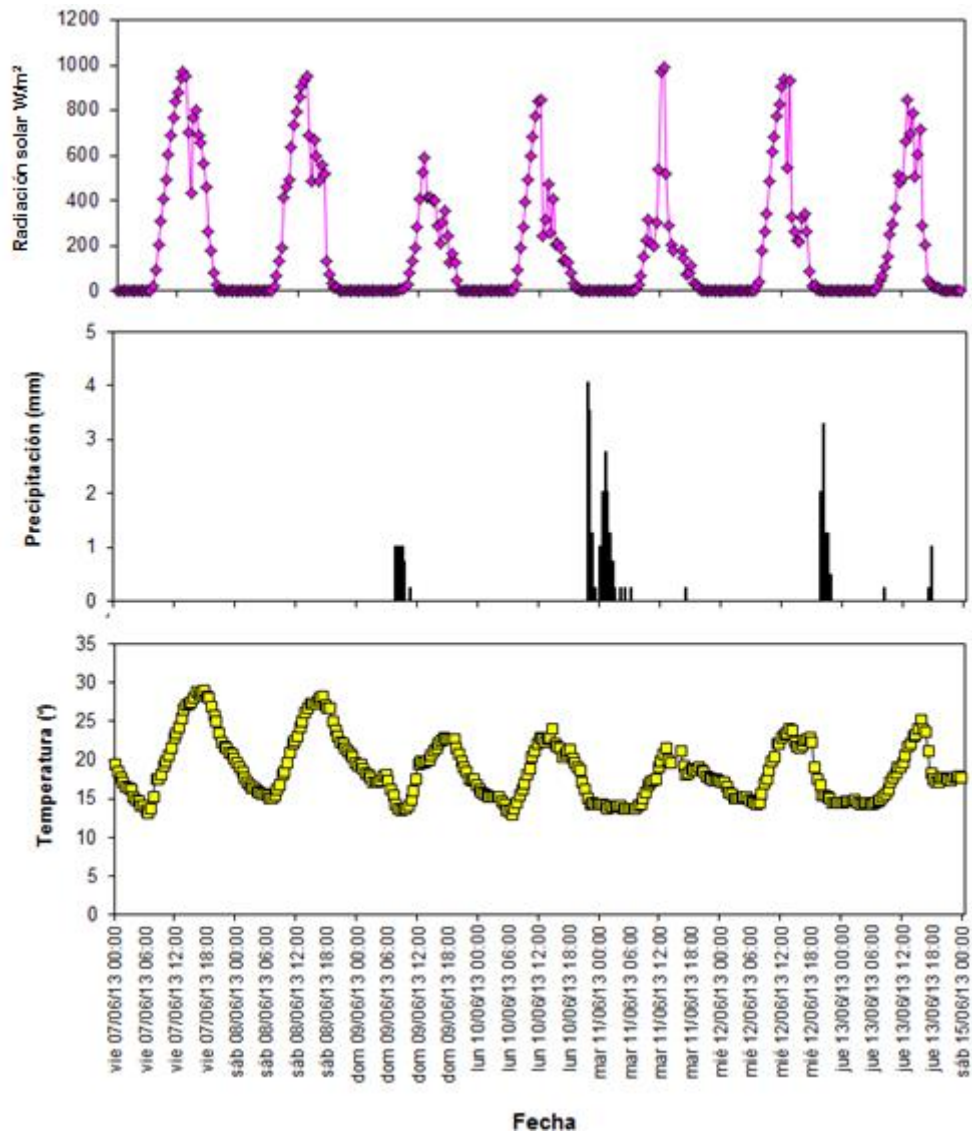
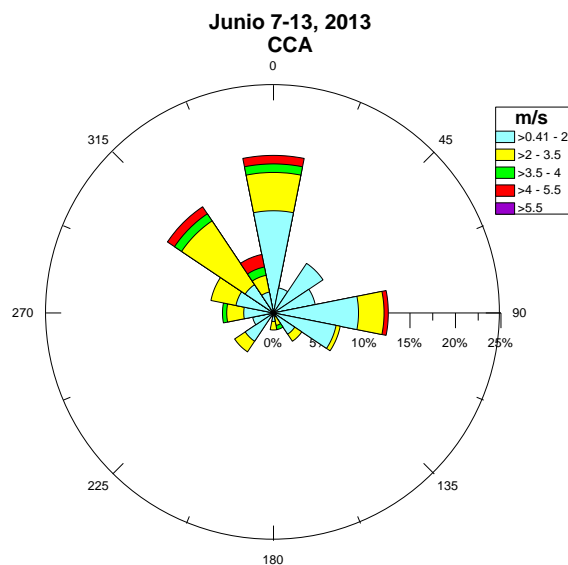


Figura 53. Series de tiempo para radiación solar total, precipitación pluvial y temperatura ambiente en la zona del CCA en Ciudad Universitaria al suroeste de la ZMCM del 7 al 13 de junio de 2013. La hora indicada es la hora estándar sin ajuste por horario de verano.



Calmas 27 % ($<0.41 \text{ ms}^{-1}$)

Figura 54. Rosa de vientos en la zona del CCA en Ciudad Universitaria al suroeste de la ZMCM del 7 al 13 de junio de 2013.

La rosa de vientos indica vientos dominantes provenientes del norte y noroeste, alternando con vientos del este. Las condiciones de calma ($<0.41 \text{ ms}^{-1}$) y vientos ligeros ($0.41 < 2 \text{ ms}^{-1}$) fueron en conjunto menores al 40% de la frecuencia total. Esto confirma que Ciudad Universitaria fue un sitio receptor de parcelas de aire provenientes de la ZMCM la mayor parte del tiempo.

6.5.2- Especies de COVs identificadas

La Tabla 8 presenta la serie de especies detectadas con el promedio resultante para cada periodo de muestreo y por todos los días del muestreo. Se identificaron 32 especies a partir de C_5 y los principales aromáticos. Los datos mostrados a continuación fueron corregidos por los blancos de campo.

Tabla 8. Promedio de concentraciones (ppb) de las 32 especies COVs medidas en aire extramuros en Ciudad Universitaria del 7 al 13 de junio de 2013. Los periodos indicados están en hora estándar sin ajuste por horario de verano.

Especie	7:00-7:20			9:00-9:20			11:00-11:20			13:00-13:20			15:00-15:20			17:00-17:20			19:00-19:20		
	PROMEDIO	σ	CV	PROMEDIO	σ	CV	PROMEDIO	σ	CV	PROMEDIO	σ	CV	PROMEDIO	σ	CV	PROMEDIO	σ	CV	PROMEDIO	σ	CV
Isopentano	1.703	1.68		0.629	0.51		1.084	0.74		0.941	0.68		0.354	0.33		0.533	0.75		1.536	1.43	
1-Penteno	0.248	0.12	0.49	0.176	0.07	0.42	0.297	0.29		0.212	0.14		0.132	0.04	0.28	0.149	0.10	0.64	0.203	0.09	0.45
Pentano	0.643	0.33	0.51	1.217	1.53		1.285	1.03		1.459	1.07		0.480	0.27	0.57	0.760	0.76		0.874	0.73	
Isopreno	0.183	0.07	0.37	0.234	0.13	0.55	0.500	0.39		0.443	0.26	0.58	0.270	0.21		0.164	0.09	0.58	0.231	0.11	0.46
2-Penteno (Z)	0.156	0.08	0.52	0.120	0.07	0.61	0.104	0.08		0.118	0.08		0.075	0.02	0.25	0.087	0.04	0.45	0.127	0.08	0.63
2-Penteno (E)	0.181	0.09	0.48	0.128	0.05	0.37	0.108	0.07	0.61	0.248	0.25		0.090	0.03	0.32	0.095	0.06	0.61	0.171	0.07	0.38
2,2-Dimetilbutano	0.337	0.32		0.238	0.25		0.228	0.17		0.266	0.16	0.60	0.156	0.12		0.145	0.13		0.253	0.17	
2,3-Dimetilbutano	0.253	0.27		0.549	0.96		0.140	0.08	0.54	0.126	0.04	0.32	0.124	0.09		0.109	0.08		0.155	0.10	0.64
Ciclopentano	0.322	0.32		0.254	0.24		0.199	0.12	0.59	0.228	0.14	0.63	0.146	0.09	0.60	0.134	0.08	0.62	0.203	0.12	0.61
2-Metilpentano	2.393	3.64		1.336	2.02		1.436	1.07		1.070	0.57	0.53	0.893	0.93		1.021	0.86		1.267	0.92	
3-Metilpentano	0.588	0.38	0.65	0.581	0.70		0.586	0.52		0.697	0.50		0.442	0.39		0.622	0.71		0.561	0.32	0.58
1-Hexeno	0.248	0.23		0.158	0.10	0.63	0.257	0.31		0.148	0.09	0.62	0.138	0.14		0.207	0.16		0.145	0.04	0.26
Hexano	1.889	1.23	0.65	1.378	0.98		1.414	0.73	0.52	1.385	0.75	0.54	1.149	0.66	0.57	0.999	0.71		1.533	1.01	
2,4-Dimetilpentano	0.196	0.09	0.45	0.197	0.18		0.180	0.15		0.196	0.14		0.120	0.06	0.46	0.140	0.11		0.197	0.11	0.57
Benceno	1.973	2.90		2.387	2.23		1.222	1.04		0.968	1.17		0.731	0.99		0.788	0.85		0.717	0.42	0.58
Ciclohexano	0.303	0.08	0.27	0.300	0.18	0.61	0.280	0.16	0.57	0.288	0.15	0.51	0.216	0.10	0.46	0.203	0.10	0.49	0.309	0.15	0.48
2-Metilhexano	0.347	0.19	0.56	0.327	0.29		0.315	0.29		0.316	0.25		0.181	0.10	0.58	0.191	0.10	0.50	0.280	0.11	0.39
2,3-Dimetilpentano	0.200	0.11	0.54	0.209	0.19		0.200	0.16		0.203	0.13	0.64	0.119	0.06	0.54	0.119	0.06	0.53	0.184	0.08	0.43
3-Metilhexano	0.515	0.28	0.55	0.547	0.53		0.597	0.59		0.525	0.48		0.265	0.20		0.259	0.20		0.487	0.27	0.55
2,2,4-Trimetilpentano	0.544	0.28	0.52	0.597	0.62		0.559	0.42		0.563	0.35	0.63	0.330	0.31		0.265	0.24		0.523	0.32	0.61
Heptano	1.169	0.26	0.22	1.095	0.24	0.22	1.187	0.43	0.36	1.360	0.52	0.38	1.054	0.12	0.12	0.968	0.06	0.07	1.105	0.16	0.15
Metilciclohexano	0.205	0.07	0.36	0.214	0.14		0.203	0.14		0.210	0.11	0.52	0.137	0.04	0.32	0.129	0.05	0.39	0.188	0.08	0.40
2,3,4-Trimetilpentano	0.310	0.21		0.307	0.30		0.277	0.19		0.275	0.16	0.58	0.148	0.08	0.56	0.143	0.10		0.274	0.13	0.47
Tolueno	15.458	21.07		9.249	5.16	0.56	9.112	4.24	0.47	7.551	4.51	0.60	5.378	7.10		4.641	7.52		6.391	4.68	
2-Metilheptano	1.625	3.87		0.143	0.07	0.50	0.145	0.10		0.232	0.33		0.110	0.02	0.19	0.103	0.01	0.11	0.161	0.14	
3-Metilheptano	0.256	0.25		0.170	0.09	0.54	0.162	0.06	0.34	0.175	0.07	0.41	0.129	0.05	0.38	0.116	0.02	0.20	0.264	0.27	
Octano	0.315	0.35		0.199	0.17		0.249	0.17		1.523	2.54		0.202	0.11	0.55	0.344	0.50		0.183	0.09	0.47
Etilbenceno	0.517	0.33	0.63	0.586	0.46		0.507	0.25	0.49	0.322	0.15	0.46	0.354	0.20	0.56	0.361	0.15	0.41	0.492	0.34	
m/p Xileno	1.865	2.95		0.749	0.90		0.596	0.47		0.270	0.13	0.48	0.115	0.07	0.64	0.335	0.20	0.60	0.646	0.55	
Estireno	0.217	0.13	0.62	1.345	2.71		0.576	0.77		1.402	2.30		0.349	0.49		0.091	0.07		0.585	0.85	
o-Xileno	0.502	0.35		0.480	0.45		0.519	0.27	0.53	0.393	0.26		0.242	0.09	0.39	0.247	0.11	0.43	0.498	0.37	
Nonano	0.470	0.42		0.390	0.33		0.220	0.13	0.57	0.609	0.76		0.740	0.39	0.53	0.148	0.10		0.567	0.71	

Nota: el símbolo " σ " representa la desviación estándar con respecto a la media, n=14.

Las concentraciones promedio de las contribuciones de COVs por grupo y por periodo de muestreo durante esta campaña se presenta en la Figura 55.

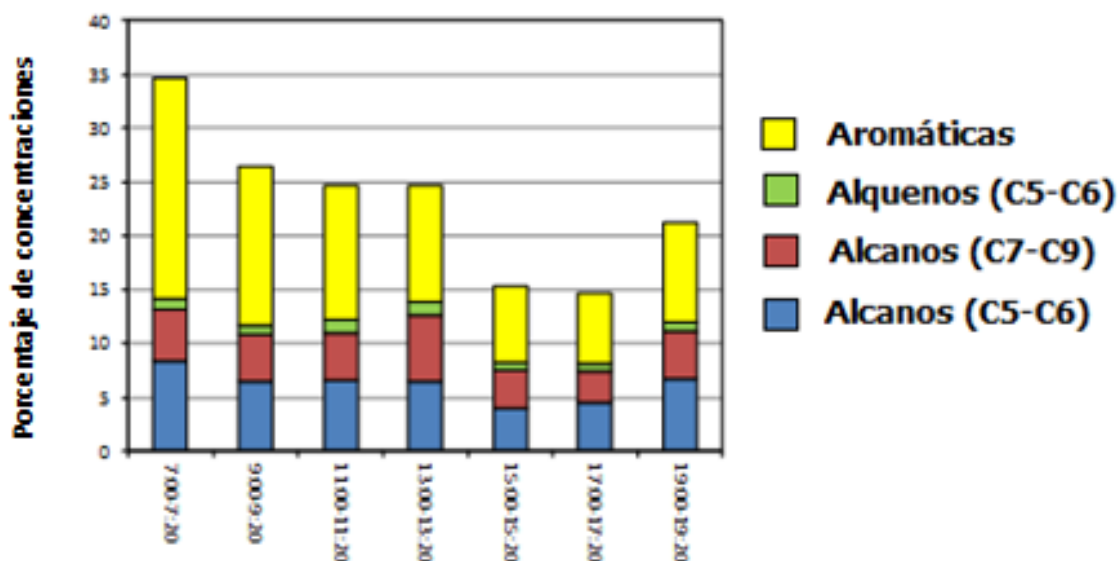


Figura 55. COVs totales y por familia en muestras de aire extramuros en Ciudad Universitaria del 7 al 13 de junio de 2013. Los periodos indicados están en hora estándar sin ajuste por horario de verano.

De acuerdo a la figura anterior, los aromáticos fueron los dominantes, seguidos de los alcanos C₃-C₅. La disminución de los niveles de los COVs es similar al observado en estudios previos (Velasco et al., 2007) con mayores niveles durante la hora de tráfico matutino y la consecuente disminución al transcurrir el día, debido al incremento de la capa de mezcla, y a su reacción con el radical OH. El mínimo observado, coincide con el máximo de la capa de mezcla alrededor de las 15:00 h. Posteriormente, los niveles vuelven a incrementarse por influencia del tráfico nocturno y el inicio de la reconstrucción de una nueva capa de inversión (Velasco et al., 2007; Wöhrnschimmel et al., 2010). Las Figuras 56 y 57 muestran el ordenamiento de las especies medidas por abundancia y periodo del día.

reportados por Velasco y colaboradores (2007) para la zona urbana, ya que, si bien los datos de este trabajo y los de Velasco y colaboradores (2007) no fueron obtenidos durante el mismo mes, si corresponden a promedios entre las 06:00 y las 09:00 hrs.

El tolueno medido en la campaña en Ciudad Universitaria se ubica dentro de un valor razonable para ambiente urbano de acuerdo con Velasco y colaboradores (2007), pero es casi dos veces mayor que el promedio de Wohrnschimmel et al. (2010). Sin embargo, el 2-metilpentano y el hexano resultan ~ 5 veces menores que los reportados por Velasco y colaboradores (2007), aunque se ubican dentro de los valores promedio reportados por Wohrnschimmel et al. (2010) y por Apel y colaboradores (2010). El benceno por su parte, es aproximadamente 1.6 veces menor que el promedio reportado por Velasco et al, (2010), pero muy similar al de Wohrnschimmel et al. (2010) para el periodo 06:00-09:00 hrs. y por Apel y colaboradores (2010). Wohrnschimmel et al. (2010) reportan que el benceno ha tenido una reducción a lo largo de este periodo de una tasa de cambio anual de -2.37% que es reducida, por lo que parece razonable la concentración medida en Ciudad Universitaria.

Tabla 9. Comparación entre los promedios y desviación estándar de concentraciones de COVs de interés durante este estudio y otros reportados para el periodo matutino para la Ciudad de México.

COVs	ppb _v				
	Este estudio ^(a)	Wohrnschimmel et al., (b)	Apel et al., ^(c)	Velasco et al., (Urbano) ^(d)	Velasco et al., (Industrial) ^(d)
Tolueno	15.45±21.07	7.8 ^e	10.64±7.8	13.45±9.33	30.35±7.07
2-metilpentano	1.62±3.87	-	2.84±2.85	5.13±2.98	9.89±4.11
Hexano	1.88±1.23	2.91±23.1	4.49±6	5.17±4.02	11.85±4.02
Benceno	1.97±2.90	1.8 ^e	1.70±1.9	3.17±1.75	6.07±2.15
o-Xileno	0.50±0.35	12±17.3	0.40±0.3	2.08±2.08	4.07±1.25
Etilbenceno	0.51±0.33	-	0.93±0.87	1.62±1.43	3.12±0.97
m-p-Xileno	1.86±2.95	-	1.22±0.71	5.67±5.96	11.28±3.43

^a Este estudio, Ciudad Universitaria, promedios de muestreos entre 07:00-07:20 hrs hora estándar. Junio 2013.

^b Wöhrnschimmel et al., 2010. UAM-Iztapalapa (CENICA). Promedios del periodo diurno. 2000 y 2007 excepto tolueno y benceno.

^c Apel et al., 2010. IMP. Promedios entre 09:00-18:00 hrs. Marzo 2006.

^d Velasco et al., 2007. Pedregal, Merced, UAM-Iztapalapa (CENICA), Av. Constituyentes. Promedios. 06:00-09:00 hrs 2002-2003.

^e Aproximado de Figura 5 de Wöhrnschimmel et al., 2010, donde se presenta la variación horaria promedio de 2000 a 2007.

El o-xileno resulta de 8 a 24 veces inferior a los promedios reportados por los otros autores, excepto cuando se compara con Apel et al., (2010). El promedio de Wohnrschimmel y colaboradores (2010) resulta 6 veces superior al intervalo aún para las mediciones de Velasco y colaboradores (2007) en una zona industrial.

El promedio del etilbenceno en Ciudad Universitaria resulta casi 2 veces menor que el promedio de Apel et al. (2010), pero casi 3 veces menor que el reportado por Velasco et al. (2007). Rodgers et al. (2006) reporta concentraciones de etilbenceno entre 0.5 y 1 ppbv para el año 2003. Este rango resulta muy similar al encontrado en Ciudad Universitaria. Finalmente el promedio del m/p-xileno en C. U. resulta casi 2 veces mayor que el promedio reportado por Apel y colaboradores (2010) pero casi 3 veces menor que el señalado por Velasco et al. (2007). No obstante, su desviación estándar es alta lo que implica que el rango de concentraciones se ubica dentro de lo reportado.

Esto implica que a pesar de las limitaciones del método, los resultados concuerdan de cierta manera con lo publicado, lo que da certidumbre a lo obtenido en este trabajo. El que haya diferencias entre los promedio de concentración de algunos compuestos de este estudio entre los publicados con los otros autores, se debe a que los sitios de muestreo y periodos de muestreo no son los mismos.

La figura 57 muestra una posible diferencia en las medianas correspondientes al jueves y viernes del resto de los días. En cuanto a la abundancia por día de la semana, usando la prueba de Mann Whitney (m, n=6) a un nivel de significancia del 95 % (Figura 58) se comprobó que viernes y jueves son estadísticamente diferentes del resto, presentando la mayor concentración de COVs totales de la semana. En particular es interesante notar que el jueves, un día con concentraciones sobresalientes, ocurrió un evento de lluvia intensa por la tarde y noche.

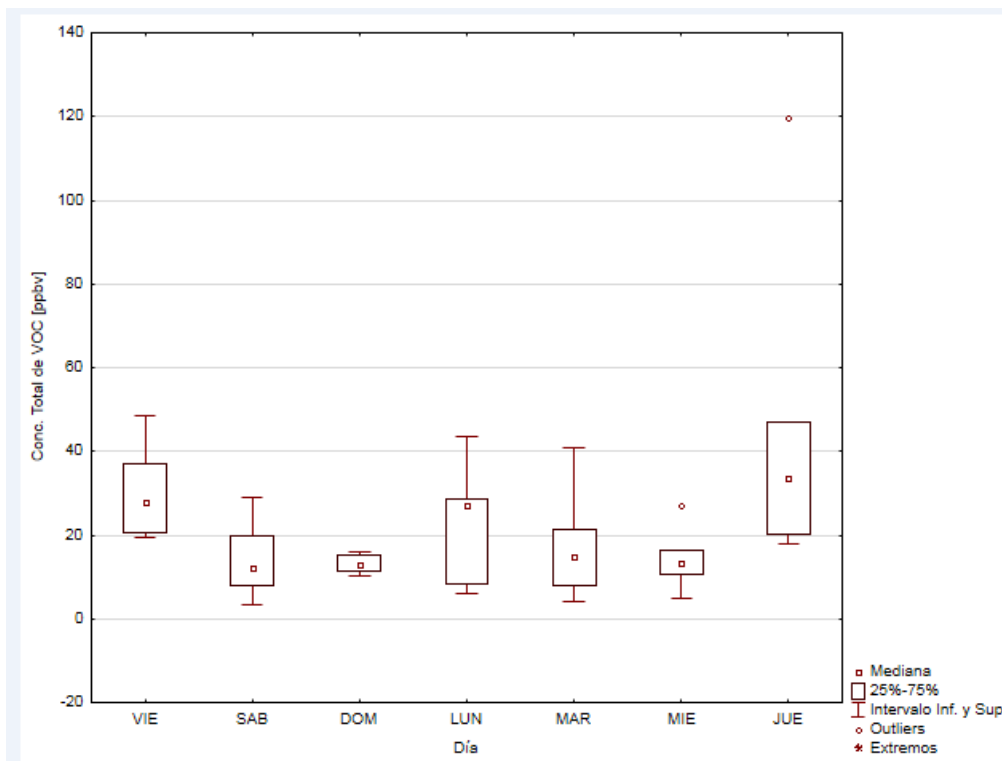


Figura 57. Variación de la concentración total de los COVs medidos en muestras de aire extramuros en Ciudad Universitaria del viernes 7 al jueves 13 de junio de 2013.

Mann-Whitney U Test (Spreadsheet1)										
By variable Día										
Marked tests are significant at p < .05000										
variable	Rank Sum MAR	Rank Sum JUE	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N MAR	Valid N JUE	2*1sided exact p
Conc. VOCs	26.00000	52.00000	5.000000	-2.00160	0.045328	-2.00160	0.045328	6	6	0.041126
variable	Rank Sum MIE	Rank Sum JUE	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N MIE	Valid N JUE	2*1sided exact p
Conc. VOCs	24.00000	54.00000	3.000000	-2.32186	0.020241	-2.32186	0.020241	6	6	0.015152
variable	Rank Sum MIE	Rank Sum VIE	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N MIE	Valid N VIE	2*1sided exact p
Conc. VOCs	24.00000	54.00000	3.000000	-2.32186	0.020241	-2.32186	0.020241	6	6	0.015152
variable	Rank Sum JUE	Rank Sum SAB	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N JUE	Valid N SAB	2*1sided exact p
Conc. VOCs	53.00000	25.00000	4.000000	2.161730	0.030640	2.161730	0.030640	6	6	0.025974
variable	Rank Sum VIE	Rank Sum SAB	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N VIE	Valid N SAB	2*1sided exact p
Conc. VOCs	53.00000	25.00000	4.000000	2.161730	0.030640	2.161730	0.030640	6	6	0.025974
variable	Rank Sum VIE	Rank Sum DOM	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N VIE	Valid N DOM	2*1sided exact p
Conc. VOCs	57.00000	21.00000	0.00	2.802243	0.005075	2.802243	0.005075	6	6	0.002165
variable	Rank Sum JUE	Rank Sum DOM	U	Z	p-value	Z adjusted	p-value	Valid N JUE	Valid N DOM	2*1sided exact p
Conc. VOCs	57.00000	21.00000	0.00	2.802243	0.005075	2.802243	0.005075	6	6	0.002165

Figura 58. Prueba de hipótesis de Mann Whitney (m, n=6) a un nivel de significancia del 95 % realizada en el software STATISTICA.

Asumiendo que el reducido número de muestras colectadas en este experimento fueran representativas del comportamiento típico de los COVs en el sureste de la Ciudad de México, se observa que la reducción de actividad antropogénica (principalmente el tráfico vehicular, además de algunos procesos de combustión industrial y uso de disolventes) en fines de semana influye de forma importante en las emisiones de concentraciones de COVs.

Las Figuras 59 y 60 presentan el comportamiento por día de la semana y por periodo de las concentraciones por día de las 5 especies más abundantes y de otras especies clave como etilbenceno, o-xileno, m,p-xileno e isopreno. El tolueno presentó el comportamiento típico urbano (Velasco et al., 2007) de concentraciones altas en la mañana en coincidencia del periodo de tráfico pesado de días hábiles, para ir decreciendo paulatinamente conforme transcurre el día, y finalmente presentar un pequeño aumento en la concentraciones al atardecer por tráfico típico vespertino. El comportamiento en viernes fue errático sin una tendencia típica. Los valores mayores se observaron en jueves. El hexano también mostró un comportamiento errático con concentraciones mayores en ocasiones en la mañana y en otros en torno al mediodía y en algunos casos en la noche, como el caso del jueves que repuntó a pesar de la lluvia. El 2-metilpentano no presenta importantes variaciones e igual que el hexano en algunos días las concentraciones son mayores en la mañana para disminuir en el día, en tanto que en otras el comportamiento es variable.

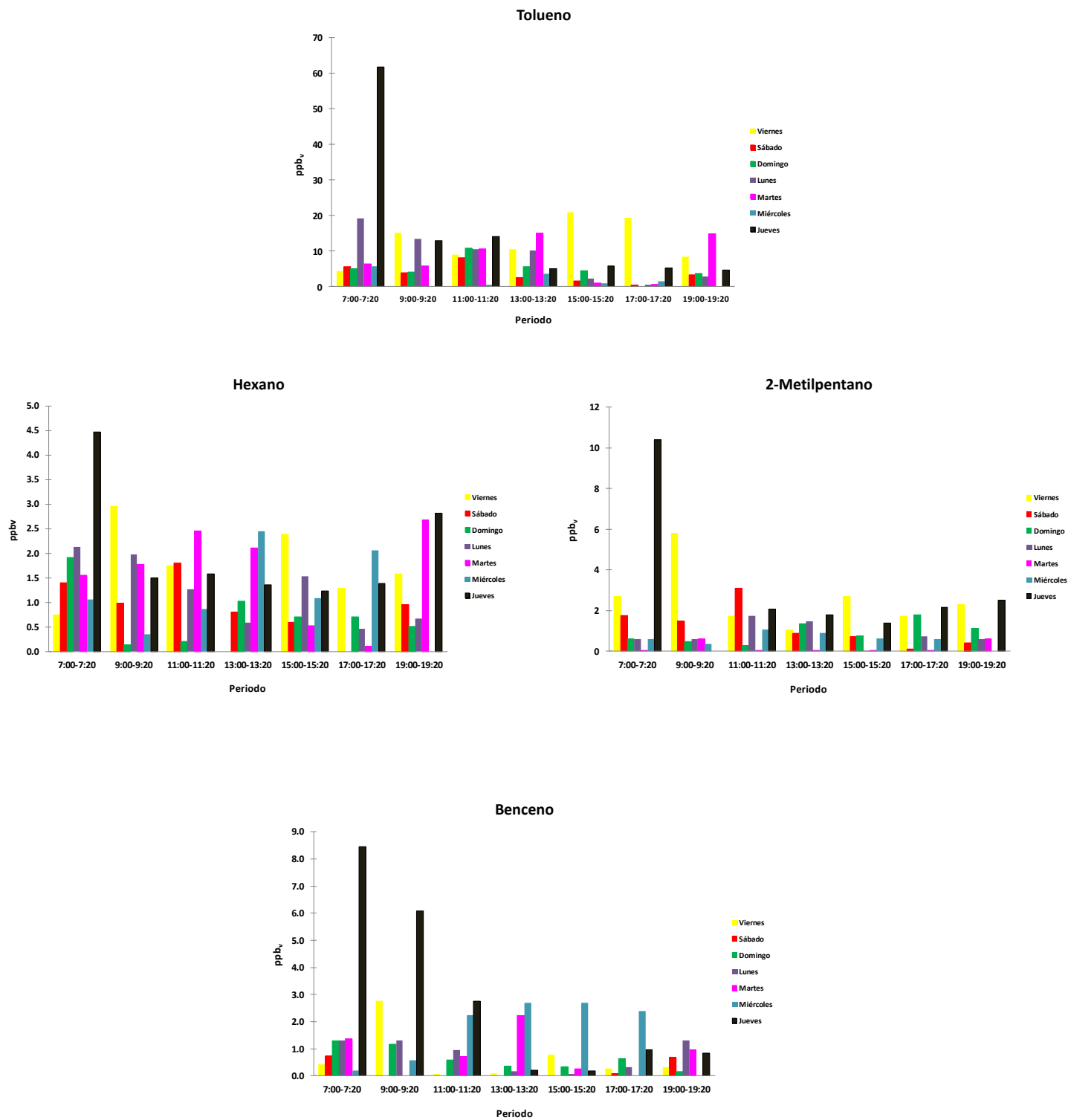


Figura 59. Variación de las concentraciones por periodo y por día de tolueno, hexano, 2-metilpentano y benceno en aire extramuros en Ciudad Universitaria en los periodos 07:00 - 7:20 hrs; 9:00 - 09:20 hrs; 11:00 - 11:20 hrs; y 13:00 - 13:20 hrs del 7 al 13 de Junio de 2013.

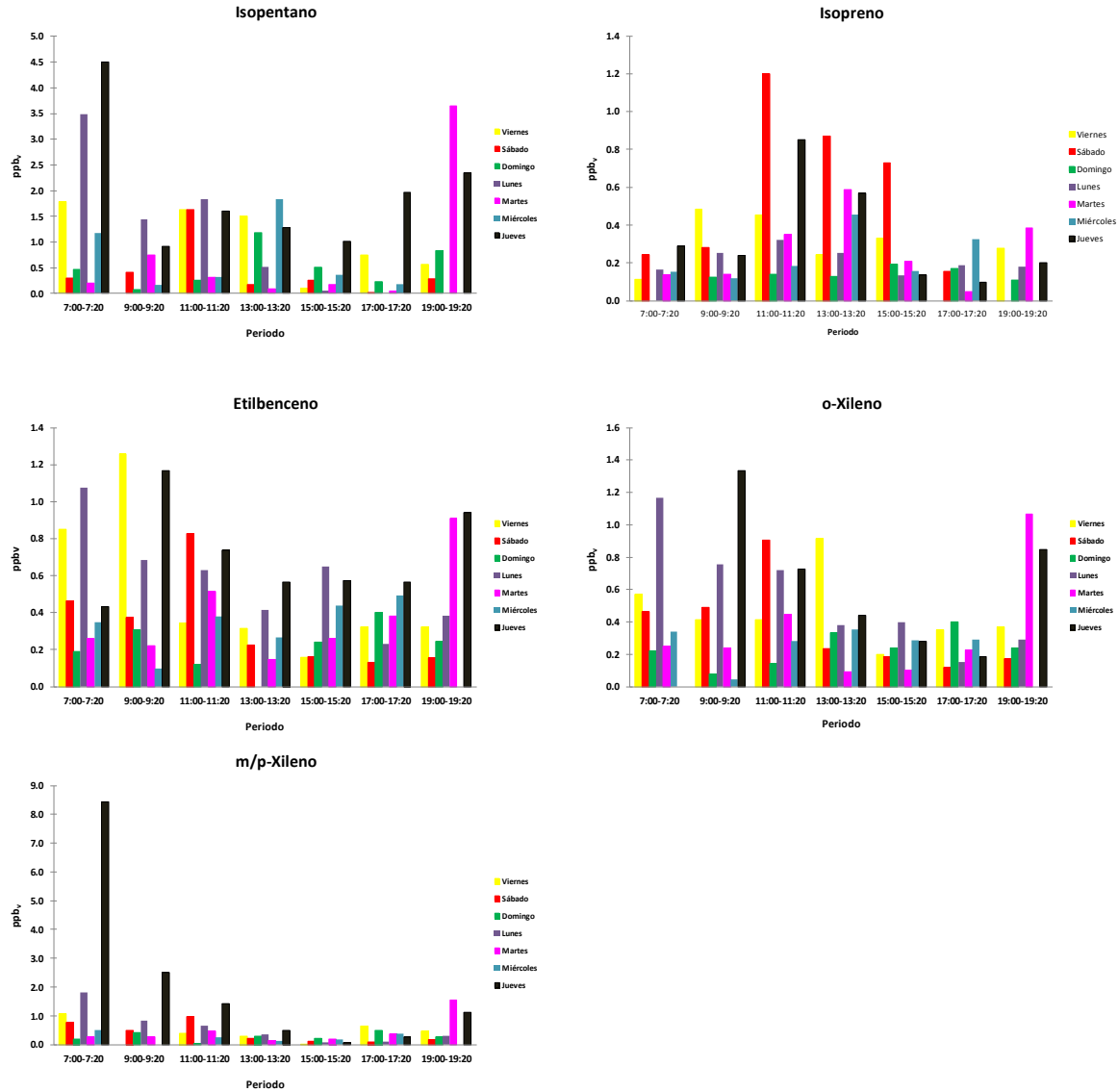


Figura 60. Variación de las concentraciones por periodo y por día de isopentano, isopreno, etilbenceno, o-xileno, y m/p xileno en aire extramuros en Ciudad Universitaria en los periodos 07:00 - 7:20 hrs; 9:00 - 09:20 hrs; 11:00 - 11:20 hrs; y 13:00 - 13:20 hrs del 7 al 13 de Junio de 2013.

El día jueves por la mañana se observó la mayor concentración del 2-metilpentano. En cuanto al benceno, éste siguió un patrón similar al tolueno con valores altos por la mañana para paulatinamente disminuyó a lo largo del día, aunque esto no se observó el martes y el miércoles. Los valores más altos fueron el jueves durante la mañana. El isopentano no tuvo

una tendencia general definida. En ocasiones se registraron valores altos en la mañana pero esto no fue siempre el caso. El jueves también fue el día con mayores concentraciones por la mañana. En cuanto al etilbenceno, los valores mayores fueron en general después del amanecer, para disminuir conforme transcurre el día para tener nuevamente incrementarse las concentraciones en la noche a un nivel menor que el observado en la mañana. La mayor concentración se registró el viernes por la mañana. Por su parte tanto el o-xileno como el grupo m/p-xileno siguieron un patrón relativamente similar al etilbenceno, salvo el caso del jueves por la mañana en el m/p-xileno que registró un valor muy elevado.

El isopreno presentó un comportamiento típico de las emisiones biogénicas con los valores mayores entorno al mediodía (Li et al., 2011). Los valores oscilaron en el intervalo entre ~ 0.1 y 1.2 ppbv. Li et al. (2011) reportan que en marzo de 2006 en el sitio IMP el intervalo de valores fue de entre 0.08 y 1.2 ppbv, lo que da confianza a las mediciones realizadas en Ciudad Universitaria. Destaca el caso del sábado en el que se observan valores altos de isopreno a las 11 de la mañana y que no disminuyen significativamente hasta las 15 horas. Este día se observó la mayor concentración de ozono.

Es interesante también notar que el día de menor concentración de COVs fue el sábado 8 de junio y que éste día se registró un máximo de ozono del orden de casi 130 ppbv, que fue el mayor de la campaña de mediciones. Bajo el esquema de la sensibilidad química a la formación de ozono, el hecho de que aumente el ozono en días en las que las emisiones de sus precursores, los NOx y los COVs sean bajos como los sábados y domingos, implica que el control de ozono debe enfocarse al control de los COVs (Torres et al., 2009, Dehesa 2010).

6.5.3- Edad fotoquímica

Como se mencionó en el capítulo de metodología, se exploró la utilidad de las mediciones de los COVs en Ciudad Universitaria para estimar en una primera aproximación la edad fotoquímica de las parcelas de aire que pasaron por Ciudad Universitaria durante el periodo de muestreo del 7 al 13 de junio. La ecuación previamente mencionada se utilizó para este análisis. Aunque, dicha ecuación está planteada para las especies tolueno y benceno, es posible emplear otros cocientes siempre y cuando se asegure que exista una diferencia importante en las características de reactividad de las especies seleccionadas. Por ejemplo, en este caso, el tolueno tiene un tiempo de vida de 1.9 días, en tanto que el benceno de 9.4 días.

Asimismo, normalmente el cociente para el tiempo “ $t=0$ ”, se toma del respectivo cociente del inventario de emisiones de la zona o región donde se supone son emitidas estas especies, también se puede asumir el cociente medido poco antes del amanecer, cuando el tráfico matutino inicia, o bien, cuando se hace la medición de estas especies inmediatamente generadas. Para la ciudad de México se ha considerado que este cociente es del orden de aproximado de 5 a 8 veces (en unidades $\text{ppb}_v/\text{ppb}_v$) (Apel et al., 2010). Con el fin de asegurar que el cociente seleccionado fuera el apropiado, se hizo una revisión del mismo con los datos de las 7 de la mañana de esta campaña, con otros reportados en la literatura para la Ciudad de México. Las Figuras 61 muestran este resultado incluyendo otros cocientes potenciales.

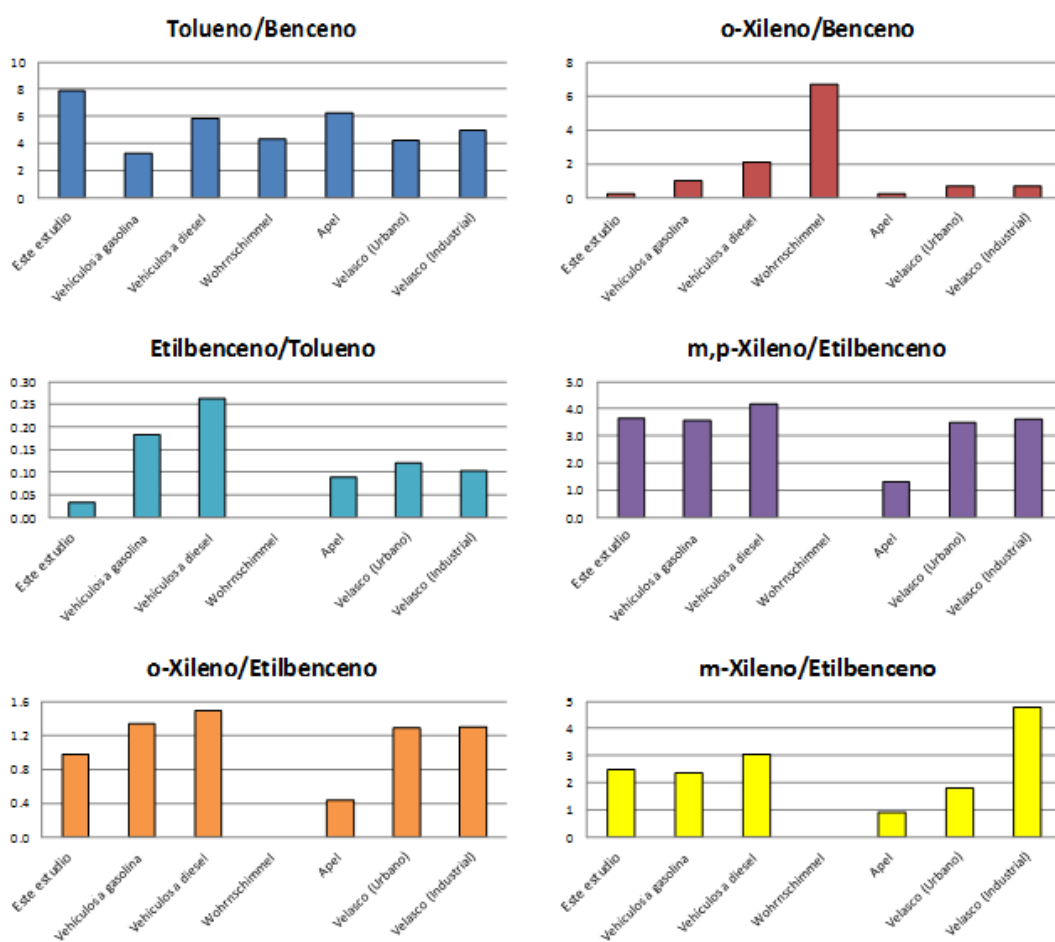


Figura 61. Cocientes de COVs medidos en campaña del 7 al 13 de junio en Ciudad Universitaria y otros reportados en la literatura. Descripción: Solano, promedios entre 07:00-07:20 h.; Vehículos a gasolina, mediciones en túnel con circulación de automóviles (Mújica et al., 2001); Vehículos a diesel, mediciones en terminal de autobuses y camiones de carga (Mújica et al., 2001); Wöhrnschimmel, promedios del periodo diurno de 2000 y 2007 excepto tolueno y benceno que son inferidos de Figura 5 de artículo original (Wöhrnschimmel et al., 2010); Apel, promedios entre 09:00-18:00 h. marzo 2006 (Apel et al., 2010); Velasco (Urbano) Pedregal, Merced, UAM-Iztapalapa (CENICA) y Av. Constituyentes, promedios. 06:00-09:00 h. 2002-2003; Velasco (Industrial) Xalostoc, promedios. 06:00-09:00 h. 2002-2003 (Velasco et al., 2007). Se asume un 69% de m-xileno en la mezcla m/p-xileno a partir de datos de Apel et al (2007).

Como se aprecia en la figura anterior, el cociente tolueno/benceno en Ciudad Universitaria se aleja de los cocientes medidos por otros autores e incluso del cociente estimado de los inventarios de emisiones. Es posible que algunos problemas en el muestreo y análisis hayan desviado estos valores. El cociente o-xileno/benceno en C. U. también resulta ligeramente menor que lo aproximado para datos de Apel et al. (2010) y Velasco et al., (2007), pero es significativamente menor que el inferido para emisiones vehiculares y por Wohrnschimmel et al (2010). El cociente etilbenceno/tolueno en C. U. resulta mucho menor que cualquiera de los otros cocientes. El cociente m/p-xileno/etilbenceno se mantiene dentro de un intervalo aceptable para los datos de Apel et al. (2010) y Velasco et al. (2007) y emisiones de vehículos a gasolina, y no tan diferente de los de diesel. Sin embargo, los tiempos de vida por separado del m-xileno y el p-xileno son de 11.8 h. y 19.4 h. respectivamente, en tanto que la del etilbenceno es de 1.6 días (38.4 h.). El cociente o-xileno/etilbenceno resulta ligeramente menor en C. U. con respecto a los otros excepto uno, pero los tiempos de vida quedan muy cercanos (tiempo de vida de o-xileno ~ 20.3 h.). En cambio, el cociente m-xileno/etilbenceno da una buena consistencia tanto con vehículos a gasolina como diesel, e incluso con los datos de Velasco et al. (2007) para zonas urbanas. Además, el tiempo de vida del m-xileno es poco más de 3 veces menor que la del etilbenceno, lo que permite una relativa mejor aproximación de la edad fotoquímica.

Las gráficas a) y b) de la Figura 62 muestran el resultado del cálculo del promedio de la edad fotoquímica y del ozono a lo largo de la campaña con las concentraciones medias de m-xileno/etilbenceno, y la edad fotoquímica y las concentraciones horarias de ozono del sábado 8 de junio. En el cálculo se utilizó una concentración promedio de radicales OH de 3.5×10^6 moléculas cm^{-3} (Apel et al., 2010).

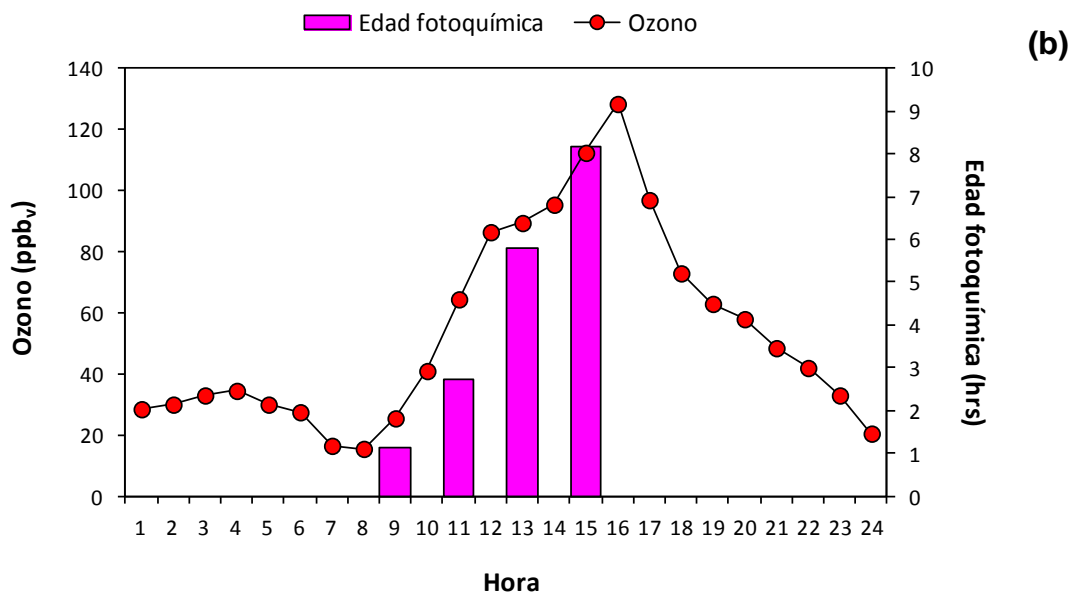
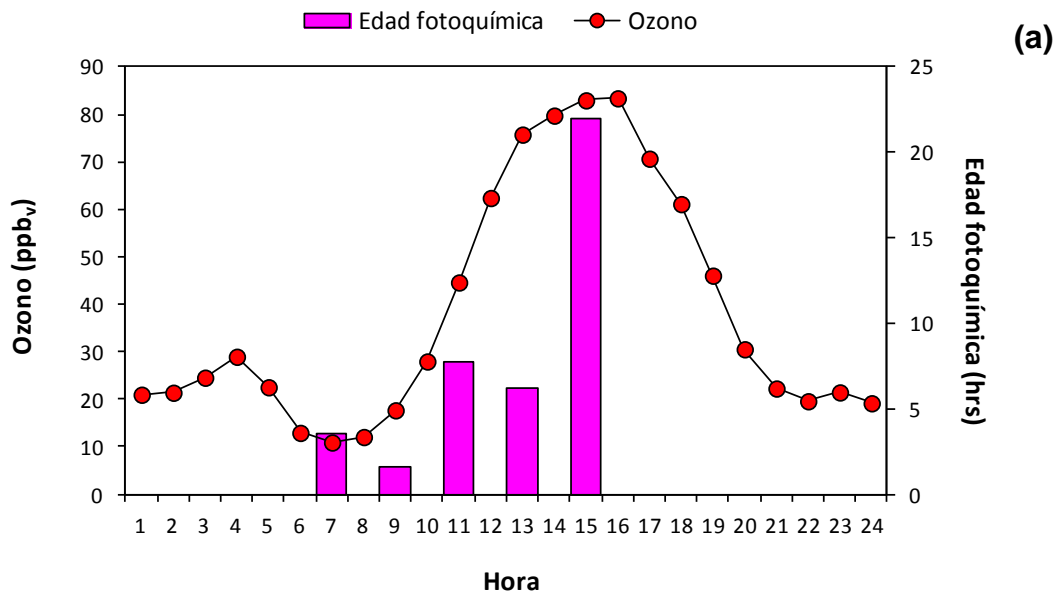


Figura 62. (a) Concentraciones promedio de ozono y edad fotoquímica, a partir del cociente m-xileno/etilbenceno a lo largo de la campaña (7 a 13 de junio) en Ciudad Universitaria; (b) concentraciones horarias de ozono y edad fotoquímica asociada el sábado 8 de junio.

Si bien el cociente m-xileno/etilbenceno para el cálculo de la edad fotoquímica representa una aproximación preliminar de esta herramienta, claramente muestra que hay una gran correspondencia en la edad fotoquímica con la ocurrencia de niveles elevados de ozono. En la gráfica de los promedios de ozono y edad, se nota la influencia de las condiciones climáticas de esa campaña que ocasionaron variaciones importantes en las concentraciones de los COVs, mientras que para el caso específico del evento de ozono de esa campaña, claramente muestra que las parcelas de aire que pasaron por Ciudad Universitaria, cada vez estuvieron más envejecidas, y que el máximo se alcanzó después de unas 8 horas aproximadamente después de generarse las principales contribuciones de COVs.

Con este experimento se demuestra la utilidad de contar con un espectro amplio de especies COVs para este tipo de análisis, especialmente para la realización de estudios de transporte de masas de aire fuera de la cuenca del Valle de México.

VII. Conclusiones

En este trabajo se evaluaron las optimizaciones de los métodos de muestreo y analíticos por termodesorción cromatografía de gases-espectrometría de masas para la determinación de COVs en el aerosol atmosférico proveniente de tres tipos de fuentes de emisión: estufas ecológicas, ladrilleras y ambiente.

La información de los cromatogramas correspondientes a la ladrillera y a las estufas debe ser considerada como un análisis preliminar cualitativo del tipo de COVs presentes. A reserva de confirmar en un estudio posterior, aparentemente las estufas Lude y La Mera-Mera emiten de 4 a 8 veces mayor masa que las estufas Onil y Patsari. Lo que puede indicar menor eficiencia en combustión de las dos primeras, sobre todo de La mera-mera. Los COVs más dominantes en las mediciones de las estufas fueron: hexano, isopentano, tolueno y benceno. El coeficiente etilbenceno/m,p xileno es consistente entre las estufas muestreadas, lo que lo lleva a ser un buen indicativo “huella” de emisión por combustión del tipo de leña empleada en las estufas ecológicas.

La masa de hidrocarburos en la ladrillera tradicional fue consistente con las mediciones del analizador de hidrocarburos sin metano. Lo que sugiere que las mayores emisiones se dan al inicio del proceso de cocción cuando la combustión de la leña es intensa. Una vez que se deja de adicionar leña al horno, y la cocción procede sólo con el calor almacenado, las emisiones disminuyeron.

Similarmente que en las estufas, el coeficiente etilbenceno/m,p xileno fue consistente durante todo el proceso de quema en la ladrillera, por lo que este cociente podría ser considerado como un marcador de la emisión por combustión de leña en una ladrillera tradicional.

Las mediciones en el aire ambiental en Ciudad Universitaria, indicaron mayor concentración de COVs durante jueves y viernes ($p < 0.05$) respecto al del resto de los días. Las reducciones en el fin de semana probablemente fue proporcional a la disminución de las actividades antropogénicas en esos días. Los principales COVs observados en aire ambiente fueron: Tolueno, Benceno, 2-metilpentano, hexano y pentano.

Se observó mayor presencia de compuestos aromáticos en el período diurno (7.00-11:00 h), asociados con el tráfico vehicular. Al mediodía dominan las emisiones biogénicas (isopreno) y en la noche nuevamente la presencia de algunos aromáticos. Siendo el jueves el día en el que se tuvieron las mayores concentraciones matutinas de benceno y el sábado las de isopreno.

En general las concentraciones halladas de COVs se encontraron en los intervalos reportados por otros autores.

La relación inversa entre ozono y COVs observada durante el sábado sugirió mayor control en la emisión de éstos últimos. Además, se apreció que el cociente m-xileno/etilbenceno puede ser considerado como una herramienta para evaluar edad fotoquímica y con esta herramienta se mostró que las parcelas de aire que pasaron por Ciudad Universitaria, fueron parcelas envejecidas, y que la parcela más envejecida se presentó a unas 8 horas aproximadamente (13:00hrs) después de generarse las principales contribuciones de COVs.

Es de gran utilidad el contar con un espectro amplio de especies COVs para la realización de estudios de transporte de masas de aire fuera de la cuenca del Valle de México.

VIII. Recomendaciones

Para la caracterización de fuentes se requiere hacer modificaciones a la cámara de dilución para garantizar que durante el muestreo no se presenten problemas en las conexiones al manifold general, y asegurar que los flujos del manifold y el flujo correspondiente a través de los cartuchos de muestreo de COVs sean de la misma magnitud. Con ello se incrementará la certidumbre en las observaciones.

Durante este proyecto fue posible validar el método analítico. Sin embargo por pruebas hechas con antigüedad sabemos que el sistema se desempeña adecuadamente. Es importante que para futuros trabajos el equipo de análisis cromatográfico sea evaluado para conocer parámetros importantes como eficiencia, precisión, selectividad, exactitud, etc...

Aún es necesario profundizar en la investigación sobre los COVs en la Ciudad de México. Es indispensable aumentar los sitios de estudio, el tiempo de muestreo y realizar estas mediciones en diferentes temporadas del año para conocer las concentraciones de COVs en lugares que se encuentren bajo la influencia de fuentes de emisión, donde podrían detectarse compuestos importantes por sus efectos tóxicos para el hombre y otros organismos vivos.

BIBLIOGRAFÍA

- Apel, E.C., et al., 2010.: Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan area. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2353-2376.
- Arriaga, J. L.-Colina, Jason West J., Sosa G., Escalona S. S., Ordúñez R. M., A. D. M. Cervantes., 2004.: Measurements of VOCs in Mexico City (1992-2001) and evaluation of VOCs and CO in the emission inventory. *Atmos. Environ.*, 38, 2523-2533, 2004.
- Atkinson, R., 1994. Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 2, 1-216.
- Atkinson, R., 2000.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., Arey, J. (2003) Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103, 4605–4638.
- Blake, D. R. and Rowland, S. F., 1995.: Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City Air Quality, *Science*, 269, 953–956, 1995.
- Cao Xu-Liang and Hewitt C. Nicholas., 1993.: Evaluation of Tenax-GR adsorbent for the passive sampling of volatile organic compounds at low concentrations, *Atmos. Environ.*, vol-27A, 12, 1865- 1872.
- Ciccioli Paolo, Brancaleoni Enzo, Frattoni Massimiliano, Ceninato and Pinciarelli Angelo Luca., 2001.: Determination of volatile organic compounds (VOC) emitted from biomass burning of mediterranean vegetation species by GC-MS, *Analytical letters*, 34(6), 937-955.
- Crutzen PJ, Andreae MO. 1990.: Biomass burning in the tropics—Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* 250:1669–1678.
- De Gow, et al., (2005) Budget of organic in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *J. Geophys. Res.* 110 D16305, doi: 10.1029/2004JD005623.
- Dehesa C. M. (2010) Evaluación del la relación NMHC/NO_x en días hábiles y no hábiles como indicador de la química asociada a la formación de ozono en la Ciudad de México. Tesis Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. México D. F.
- Docherty, K.S., Wu, W., Lim, Y.B., Ziemann, P.J. (2005). Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O₃. *Environmental Science and Technology* 39, 4049–4059.

- Environmental Protection Agency (EPA). Compendium Method TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. January 1999.
- Evtugina* Margarita, Calvo Ana Isabel, Nunes Teresa, Alves Célia, Fernandes Ana Patrícia, Tarelho Luís, Vicente Ana, Pio Casimiro., 2012.: VOC emissions of smouldering combustion from Mediterranean wildfires in central Portugal. *Atmospheric Environment* 64 (2013) 339-348.
- Fan, J.W., Zhang, R.Y., 2004.: Atmospheric oxidation mechanism of isoprene. *Environ. Chem.* 1, 140-149.
- Finlayson-Pitts y Pitts, 2000.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. ACADEMIC PRESS, 969 pp.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., 2006.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181-3210.
- He Congrong, Murray Frank, Lyons Tom., 2000.: Monoterpene and isoprene emissions from 15 Eucalyptus species in Australia, *Atmos. Environ.*, 34, 645-655.
- Highwood, E. J., Shine, K. P., Hurley, M. D., Wallington, T. J., 1999.: Estimation of direct radiative forcing due to non-methane hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 33 (5): 759-767.
- Holden, S. A., Sullivan, P. A., Munchak, A. L., Kreidenweis, M. S., Schichtel, B. A., Malm, C. W., Collett, Jr. L. J., 2011.: Determining contributions of biomass burning and other sources to fine particle contemporary carbon in the western United States. *Atmospheric Environment* 45:1986-1993.
- Houghton, B.A. Callander and S.K. Varney, 2010.: *Climate Change 1992: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain, New York, NY, USA, and Victoria , Australia, 218 pp.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Informe del grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2007.
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Y.-N., Lee et al. (2003) Photochemical age determinations in the Phoenix metropolitan area. *J. Geophys. Res.*, 108 (D3):4096, doi:10.1029/2002JD002621.
- Kroll, J. H., Seinfeld, J. H. (2008) Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 42:3593–3624.
- Koppmann R., Czapiewski K. von y Reid J. S., 2005.: A review of biomass burning emissions, part 1: gaseous emissions of carbón monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 10455-10516.

- Lei, W., de Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., and Molina, L. T., 2007.:Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347–1366, doi:10.5194/acp-7-1347-2007.
- Lei, W., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., and Molina, L. T., 2008.:Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7571–7581, doi:10.5194/acp-8-7571-2008.
- Li, X.H., Wang, S.X. and Hao, J.M. (2011). Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China. *Environ. Sci.* 32: 3515–3521 (in Chinese).
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L.L., Lu, S.H., Zeng, L.M. and Tang, D.G. (2008). Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in China: Part I. *Atmos. Environ.* 42: 6247–6260.
- McDonald Jacob D., Zielinska Barbara, Mujita Eric M., Sagebiel John C., Chow C. Judith y Watson John G., 2000.: Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion. *Environ. Sci. Technol* 34, 2080-2091.
- Molina, M. J., Molina, L. T. West, J. J., Sosa, G., Sheinbaum, C., San Martini, F., Zavala, M. A., McRae, G., 2002. Air pollution science in the MCMA: understanding source-receptor relationships through emissions inventories, measurements and modeling. In: Molina, L. T., Molina, M. J. (Eds.) *Air Quality in the Mexico Megacity*. Kluwer, Boston, pp. 137-202.
- Monod, A., Sive, B. C., Avino, P., Chen, T., Blake, D. R., Rowland, F. Sh. (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*, 35:135:149.
- Mugica, V., Sánchez G., Ryeyes E., Arriaga J. L., Chow J., J.Watson, Egami R. (2001).: Volatile organic compounds emission from gasolina and diésel powered vehicle, *Atmosfera* 14, pp.29-37.
- Mugica, V., Ruiz, M. E., Watson, J., and Chow, J. (2003) Volatile aromatic compounds in Mexico City atmosphere: levels and source apportionment, *Atmósfera*, 16, 15–27.
- Nelson, P.F., Quigley, S.M., 1983. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmospheric Environment* 17 (3), 659:662.
- Nuñez T. V. and Pio C- A., 2001.: Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests, *Chemosphere- Global Change Science*, 3, 239-248.
- Padilla Barrera Zuhelen.: Determinación del perfil de contaminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en aire ambiente en la Ciudad de México, Tesis de Licenciatura, Universidad Central de Ecuador, Quito, 2010.
- Qiao, Y.Z., Wang, H.L., Huang, C., Chen, C.H., Su, L.Y., Zhou, M., Xu, H., Zhang, G.F., Chen, Y.R., Li, L., Chen, M.H. and Huang, H.Y. (2012). Source Profile and Chemical

Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust. *Environ. Sci.* 33: 50–58 (in Chinese).

- Roberts, J. M., Fehsenfeld, F.C., et al., 1984.: Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NO_x concentrations in the rural troposphere: observation of air mass photochemical aging and NO_x removal. *Atmos. Environ.* 18:2421-2442.
- Rogers, T.M., Grimsrud, E.R., Herndon, S.C., Jayne, J.T., Kolb, C.E., Allwine, E., Westberg, H., Lamb, B.K., Zavala, M., Molina, L.T., Molina, M.J., Knighton, W.B., 2006.: On-road measurements of volatile organic compounds in the Mexico City metropolitan area using proton transfer reaction mass spectrometry. *Int. J. Mass. Spectrom.* 252, 26-37.
- Rosas Pérez, I., Ruiz Suárez, L.G., Grutter de la Mora, M., García Reynoso, A., Jazcilevich Diamant, A., Torres Jardón, R., Laguna Hernández, G., Corona Nava, E.V., Báez Pedrajo, A., Hernández Solís, J.M., Escalante González, J., Gutiérrez López, W., Torres Jaramillo, A., Basaldud Cruz, R., Granada Macías, L.M., Gómez, Bernal, J.M., Patricia Domínguez, T., Mar Morales, B.E., Cruz Núñez, X., 2006.: Calidad del Aire y la Relación Ciudad-Bosque, Informe Final. Proyecto: SEMARNAT-CONACYT C01-0881/A1. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D.F., 113 pp
- Ruíz, M. E., Arriaga, J. L., García, I. (1996) Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales. *Atmósfera*, 9, 199-135.
- Ruiz-Suárez, L. G., Hernández-Solis, J. M., Reyes-Villegas, F. (1999). Factores de emisión de hidrocarburos biogénicos de algunas coníferas empleadas en las campañas de reforestación en el Centro de México. México, Universidad Nacional Autónoma de México: 34.
- Schauer James J., Kleeman Michel J., Cass Glen R. y Simoneit Bernd R. T., 2001.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C₁-C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1716-1728.
- Seinfeld, J. H., 1988. Ozono air quality models: A critical review. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 38, 616-645.
- Semadeni, M., Stocker, D. W., Kerr, J. A., 1995. The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics* 27, 287-304.
- Stephens, S., Madronich, S. Wu, F., Olson, J. B., et al., 2007.: Weekly patterns of Mexico City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986-2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5313-5325.
- SMA-GDF, INE-DGCENICA y UAMI. (2008) Informe técnico de Monitoreo y Evaluación de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. México, D.F. 28 pp.
- Song, J., Lei, W., Bei, N., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Cardenas, B., Zheng, J., Zhang, R., and Molina, L. T., 2010.: Ozone response to emission changes: a modeling study during the MCMA-2006/MILAGRO Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3827–3846.

- Sosa, E.R., Bravo, A.H., Mugica, A.V., Sánchez, A.P., Bueno, L.E., Krupa, S. (2009) Levels and source apportionment of volatile organic compounds in Southwestern area of Mexico City. *Environmental Pollution*. 157(3):1038-1048.
- Subramanian, G., ed. *Quality Assurance in Environmental Monitoring*. 1995, VCH: New York, NY (USA). 334.
- Tie, X., Madronich, S., Li, G., Ying, Z., Zhang, R., Garcia, A., Lee-Taylor, J., and Liu, Y., 2007.: Characterization of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRFChem) study, *Atmos. Environ.*, 41, 1989–2008.
- Torres-Jardón, R. (2004) Comparative Assessment of the Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Volatile Organic Compounds in Two Dissimilar Metropolitan Areas of North America: Cincinnati, OH (U.S.A.) and Mexico City, DF (Mexico). PhD Thesis. University of Cincinnati, OH.
- Torres-Jardón, R., Reynoso-García, A., Jazcilevich, A., Ruíz-Suárez, L.G. (2009) Assessment of the O₃-NO_x-VOC sensitivity of Mexico City through an indicators-based approach: measurements and numerical simulations comparison. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59 (2): 1155-1172.
- Torres-Jardón, R. (2014). Comunicación personal. Centro de Ciencias de la atmósfera, UNAM.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1998.: Guidelines for Ecological Risk Assessment, *Federal Register* 63(93): 26846-26924.
- Wang, S.X., Wei, W., Du, L., Li, G.X. and Hao, J.M. (2009). Characteristics of Gaseous Pollutants from Biofuelstoves in Rural China. *Atmos. Environ.* 43: 4148–4154.
- Wang, L., Khalizov, A.F., Zheng, J., Xu, W., Ma, Y., Lal, V., Zhang, R., 2010.: Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics. *Nat. Geosci.* 3, 238e242.
- Wang Hogli, Lou Shengrong, Huang Cheng, Qiao Liping, Tang Xibin, Chen Changhong, Zeng Limin, Wang Qian, Zhou Min, Lu Sihua and Yu Xuena., 2013.: Source Profiles of Volatile Organic Compounds from Biomass Burning in Yangtze River Delta, China. *Aerosol and Air Quality Research*, x: 1–11, xxxx.
- Winters Anthony J., Adams Marks A., Bleby Tim M., Rennenber Heinz, Steigner Dominik, Steinbrecher Rainer, Kreuzwieser Jürgen., 2009.: Emissions of isoprene, monoterpene and short-chained carbonyl compounds from Eucalyptus spp. In southern Australia, *Atmos. Environ.*, 43, 3035-3043.
- Wöhrnschimmel, H., Magaña, M., Stahel, W. A., Blanco, Acuña, S., Pérez, J. M., González, S., Gutiérrez, V., Wakamatsu, S., Cárdenas, B. (2010) Measurements and receptor modeling of volatile organic compounds in Southeastern Mexico City, 2000–2007. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9027–9037.
- World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe Copenhagen. 2^a edition (2000).: *Air Quality Guidelines for Europe*, 273p.

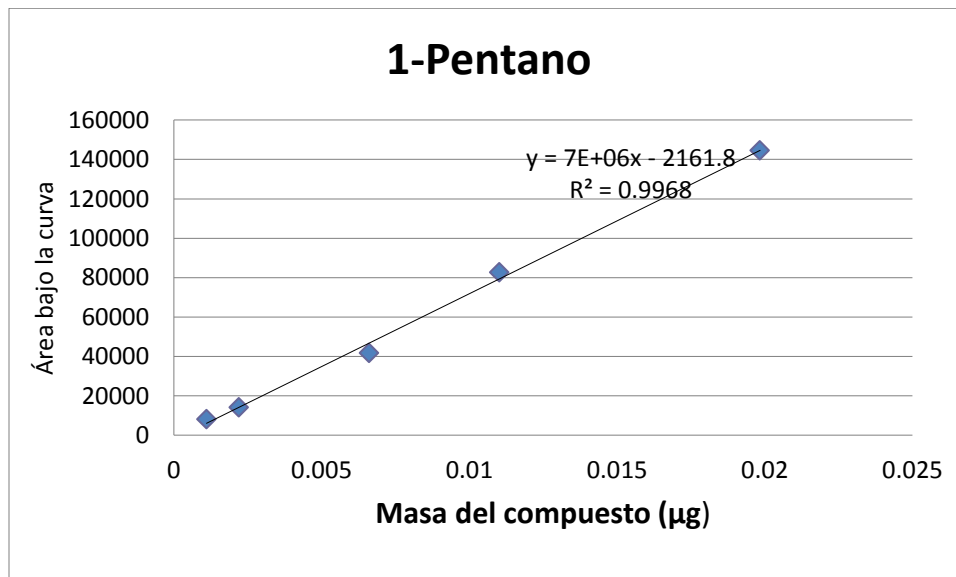
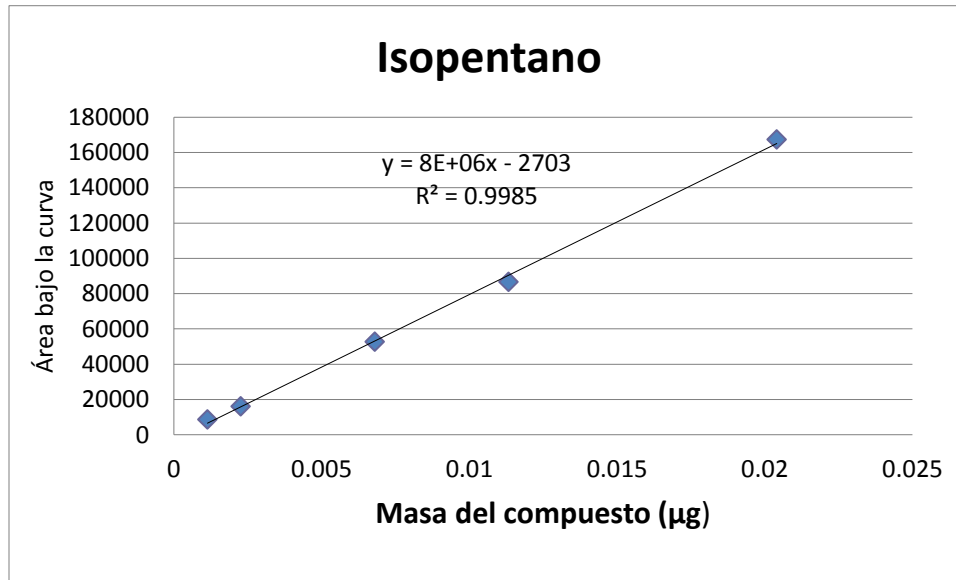
- Velasco E., Lamb B., Estberg H., Allwine E., Sosa G., Arriaga-Colina J. L., Jobson B. T., Alexander M. L., Prazeller P., Knighton W. B., Rogers T. M., Grutter M., Herdon S. C., Kolb C. E., Zavala M., de Foy B., Volkamer R., Molina L. T., Molina and M. J., 2007.: Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 329-353.
- Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R. M., Sánchez, A., Fentanes, O., Wöhrnschimmel, H., Cárdenas, B., Kamilla, A., Wakamatsu, S., and Molina, L. T., 2008.: Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3061–3079, doi:10.5194/acp-8-3061-2008.
- Velasco, E., Pressley, S., Grivicke, R. Allwine, E., Coons, T., Foster, W., Jobson, B. T., Westberg, H., Ramos, R., Hernández, F., Molina. L. T., Lamb, B. (2009) Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7325–7342.
- Zhang, R., Tie, X., Bond, D.W., 2003.: Impacts of anthropogenic and natural NOx sources over the U.S. on tropospheric chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100, 1505-1509.
- Zhang, R.Y., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., Xu, W.,: 2012. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chem. Rev.* 112, 1957-2011.

Páginas Web recomendadas

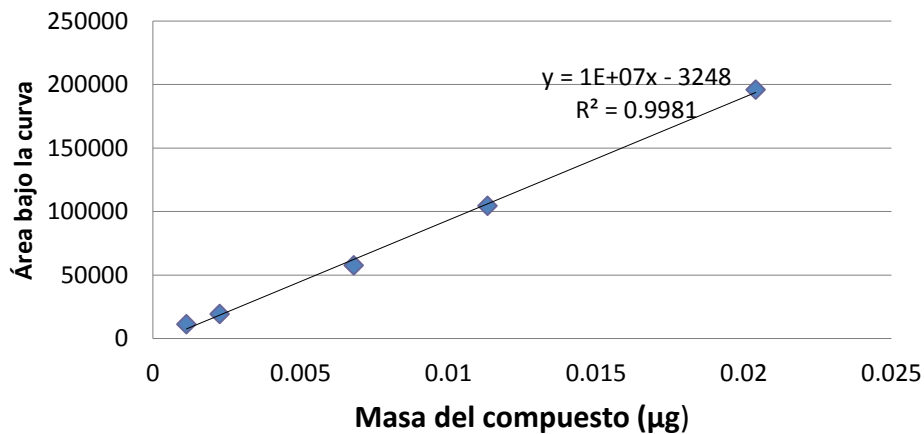
- http://www.gira.org.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=91&Itemid=116 [Última consulta :Agosto 2013]
- Secretaria del medio ambiente del Gobierno del Distrito Federal (SMA-gdf). <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?opcion=3&opcioninfoescritorio=6> [Última consulta :Agosto 2013]
- <http://www.patrimoniomundial.unam.mx/pagina.php?lang=es&id=22> [Última consulta :Agosto 2013]
- <http://www.chem.wisc.edu/users/keutsch> [Última consulta :Abril 2014]
- www.epa.gov [Última consulta :Abril 2014]
- http://www.epa.gov/iaq/voc.html#Health_Effects [Última consulta :Abril 2014]

ANEXO I.

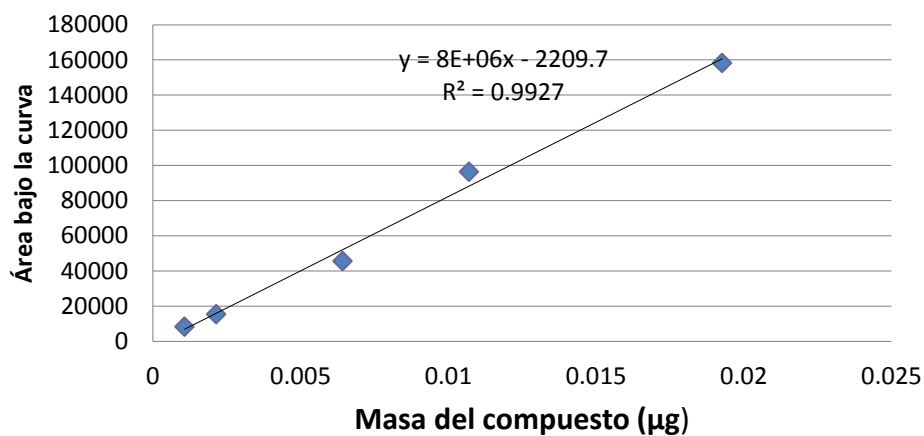
CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS COMPUESTOS DETERMINADOS



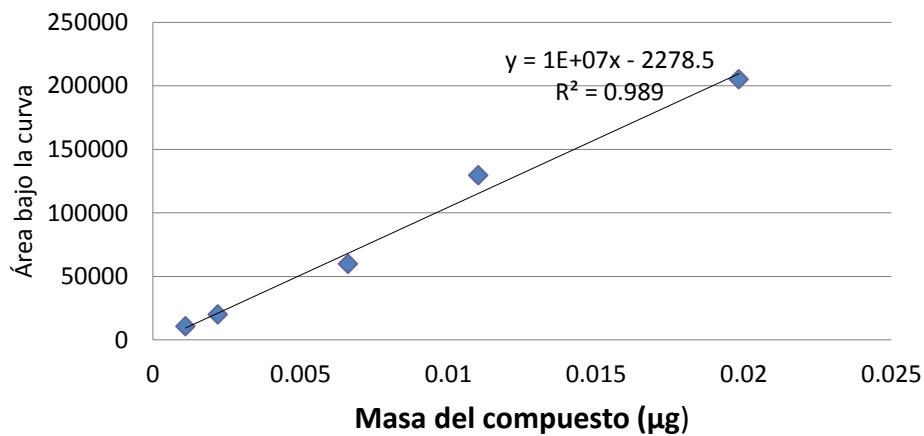
Pentano



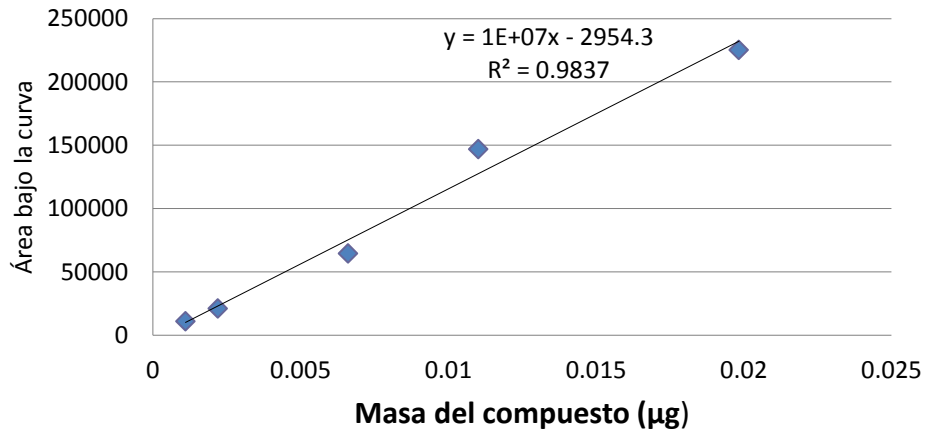
Isopreno



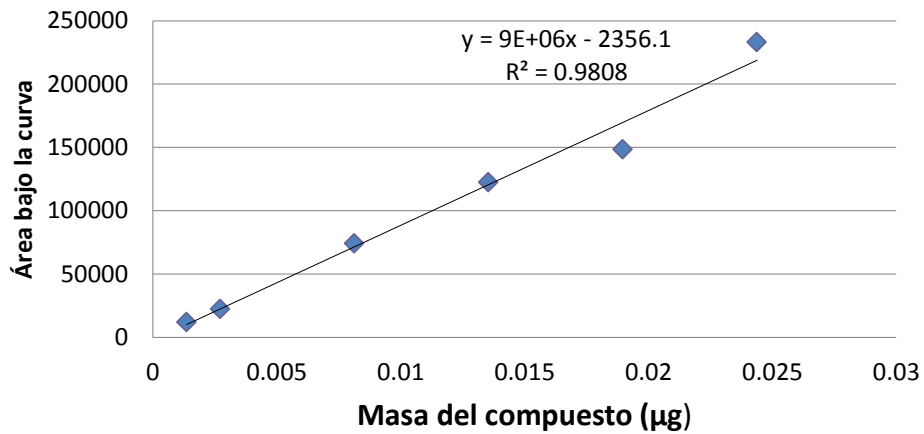
2-Penteno(Z)



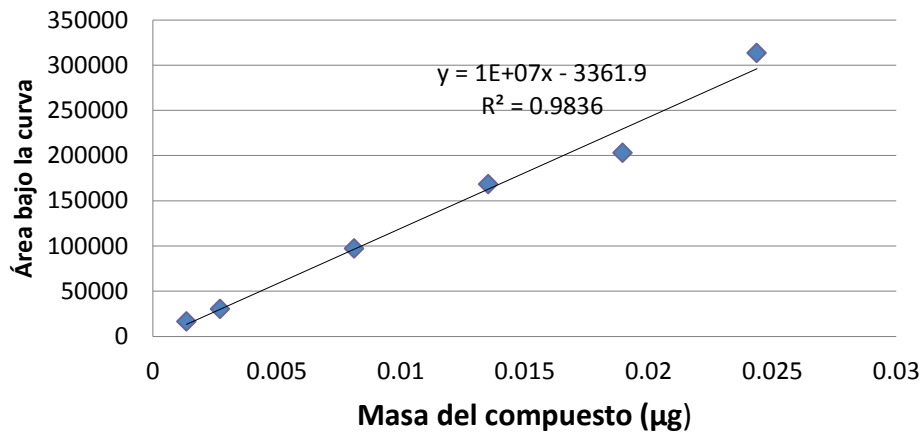
2-Penteno(E)



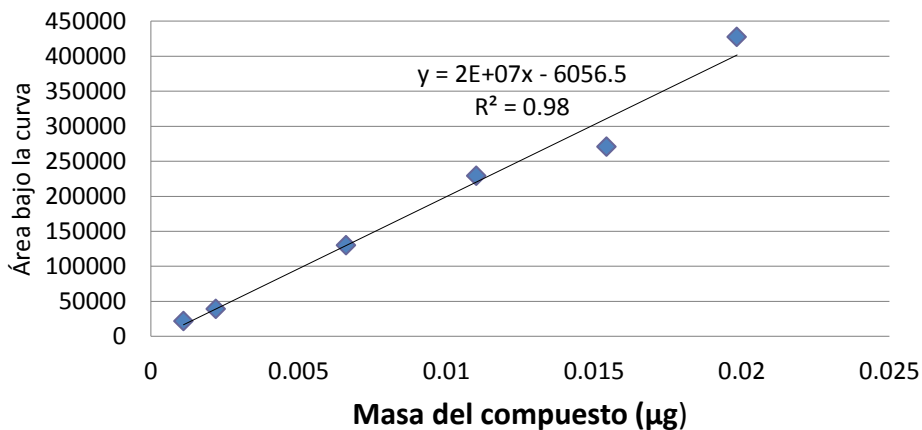
2,2-Dimetilbutano



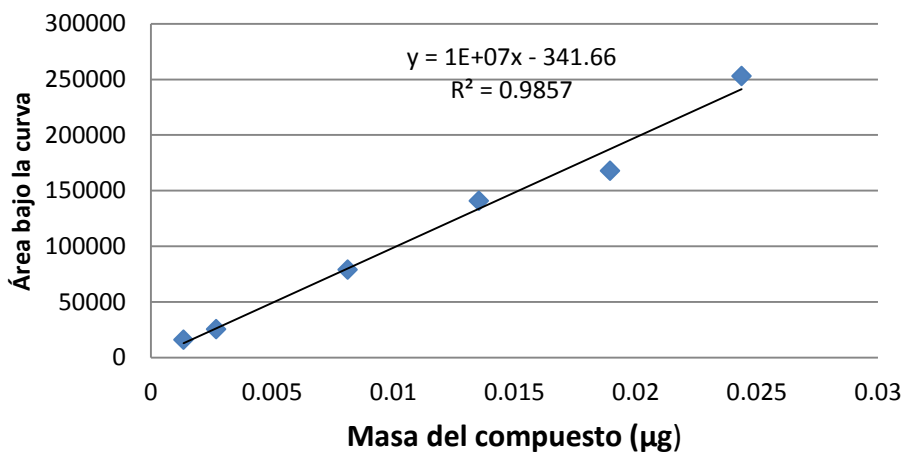
2,3-Dimetilbutano



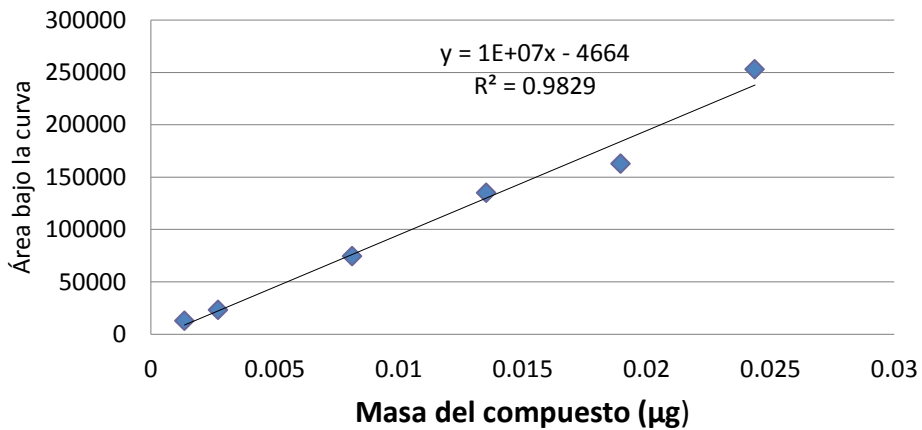
Ciclopentano



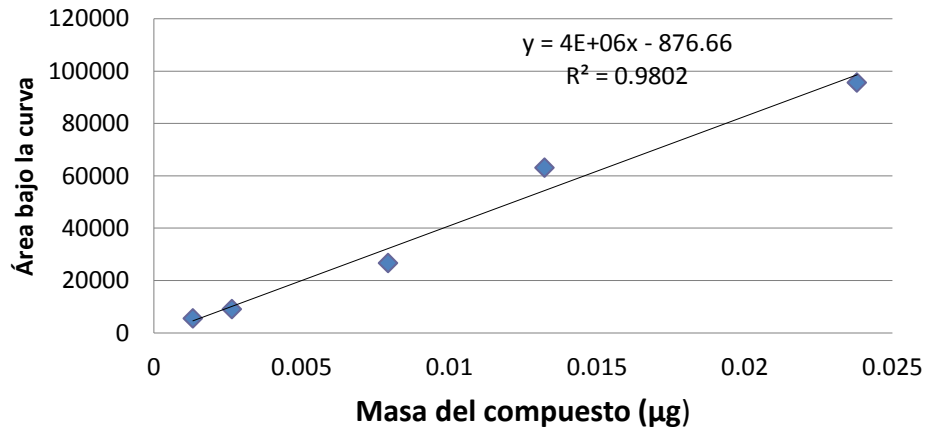
2-Metilpentano



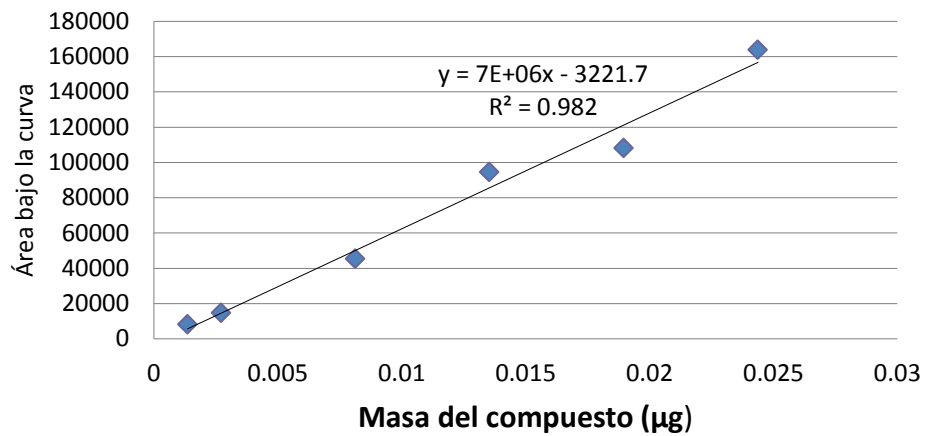
3-Metilpentano



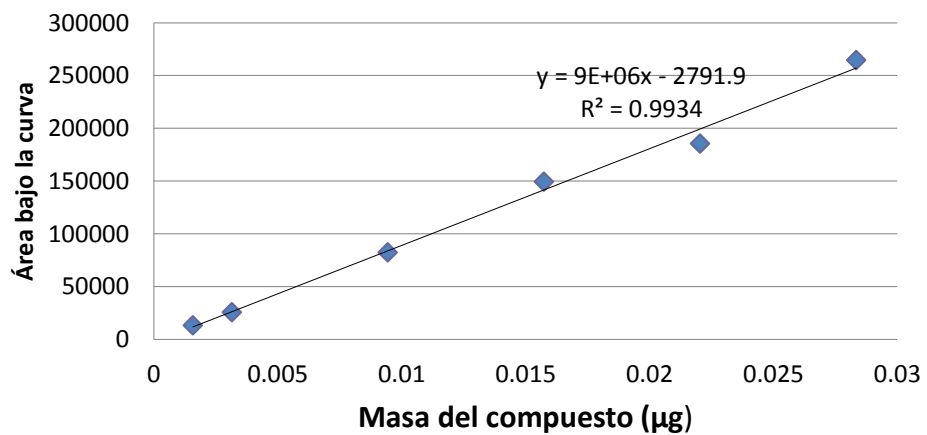
1-Hexeno



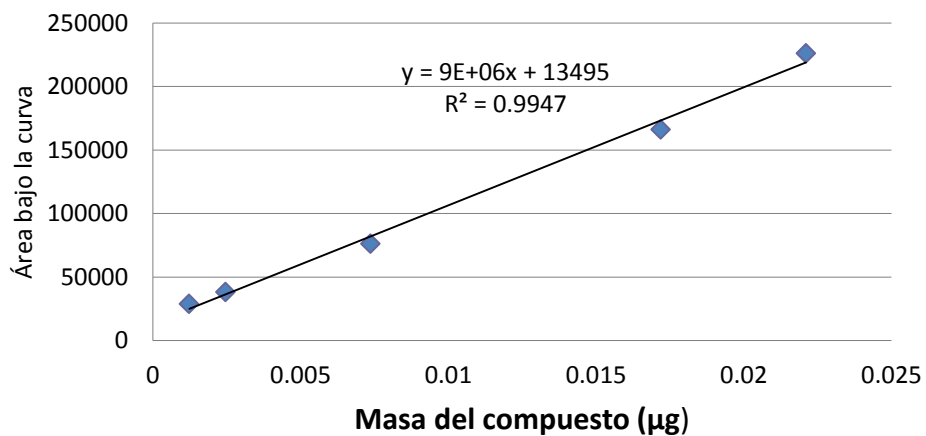
Hexano



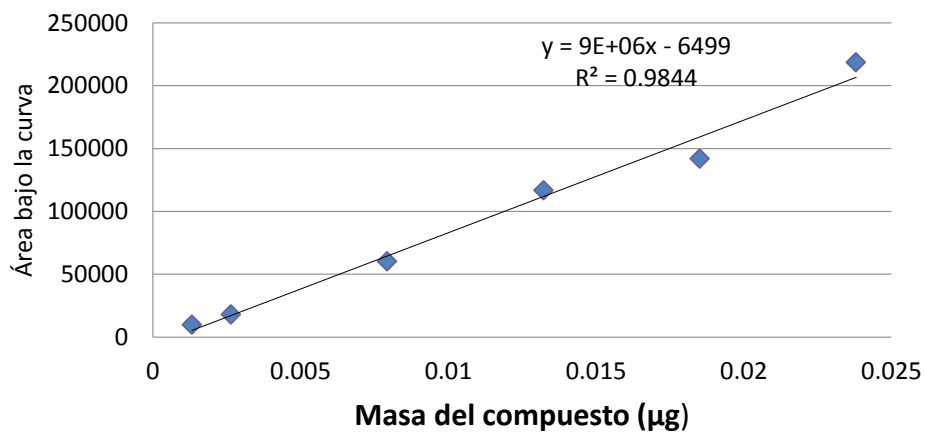
2,4-Dimetilpentano



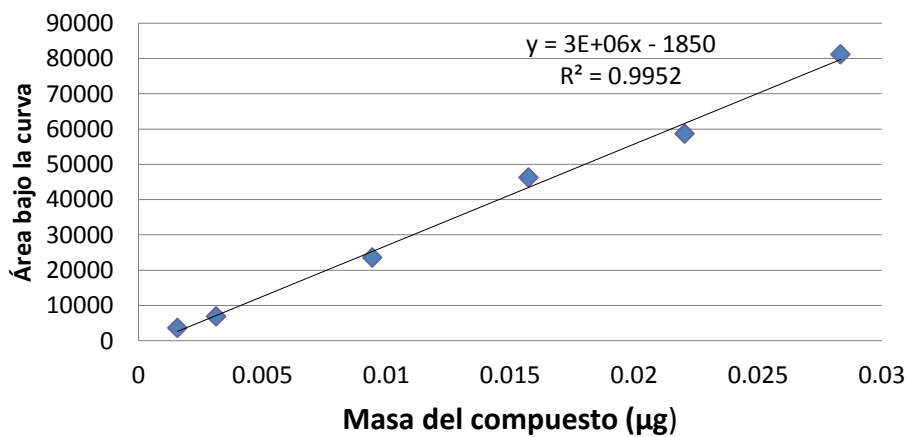
Benceno



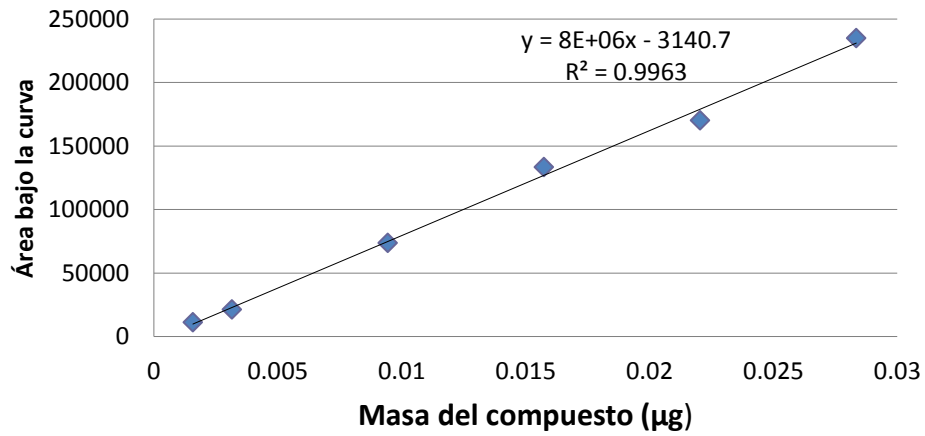
Ciclohexano



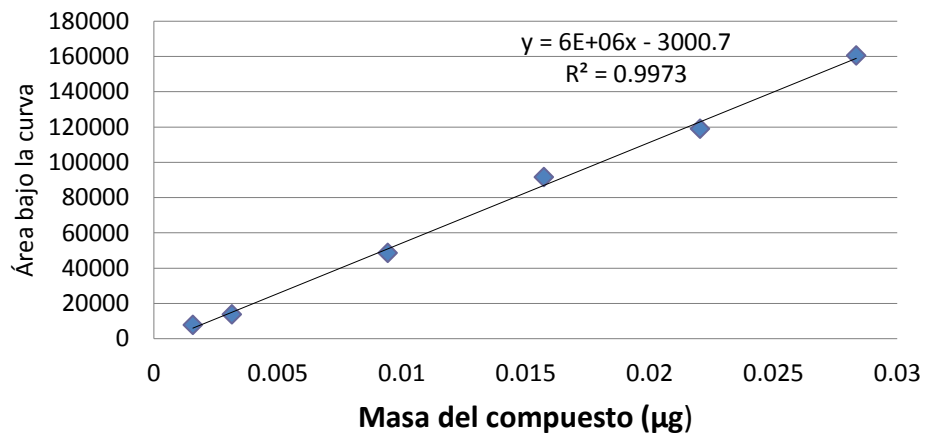
2-Metilhexano



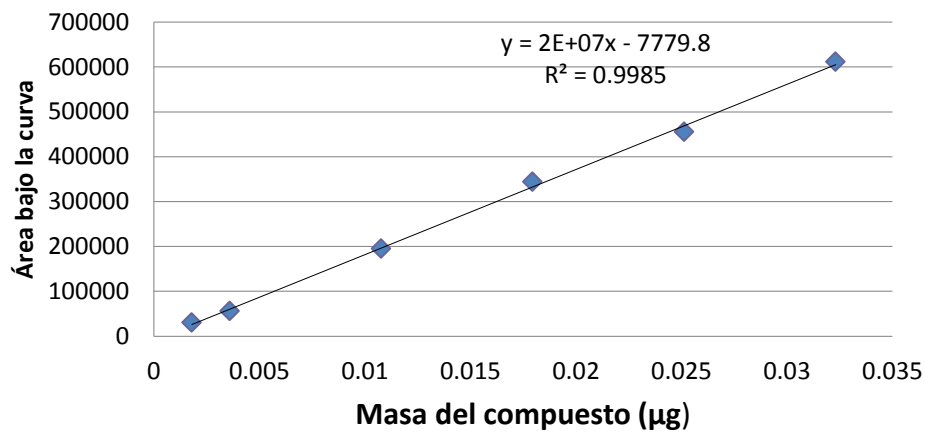
2,3-Dimetilpentano



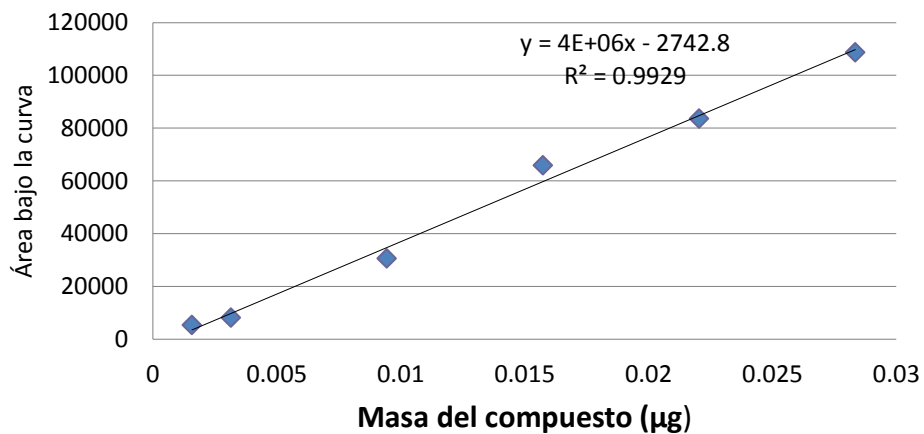
3-Metilhexano



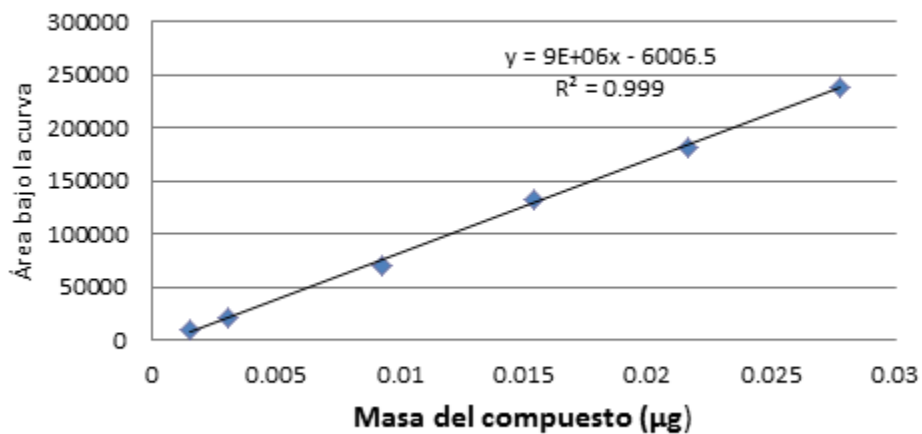
2,2,4-Trimetilpentano



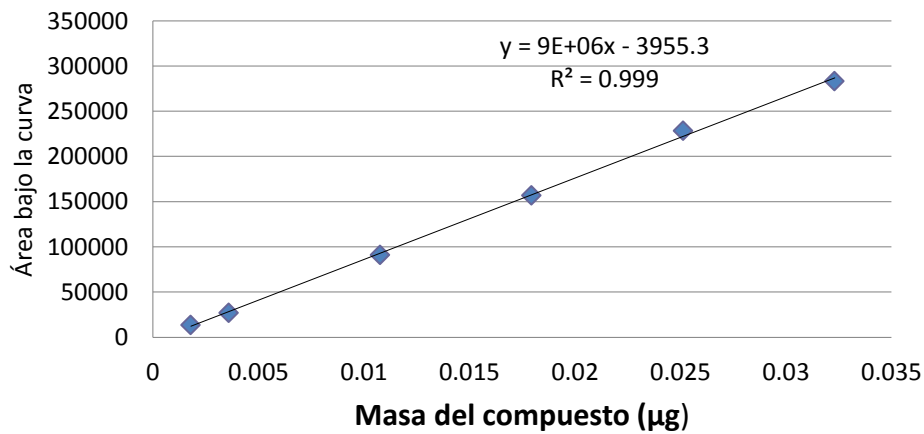
Heptano



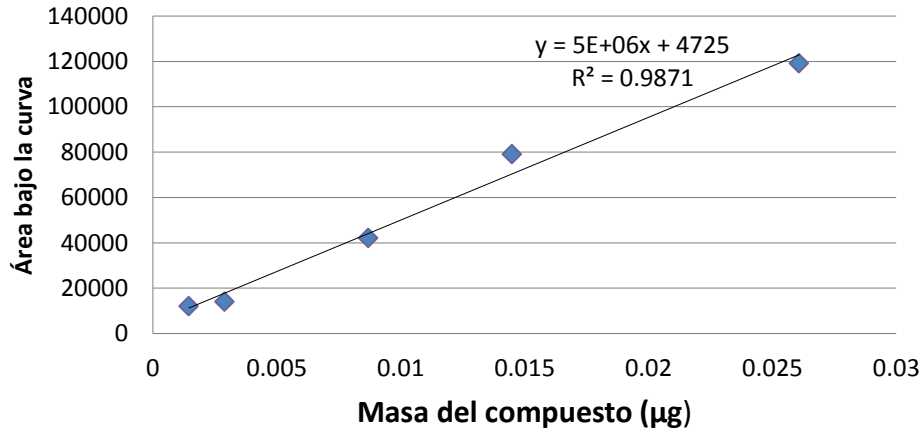
Methylciclohexano



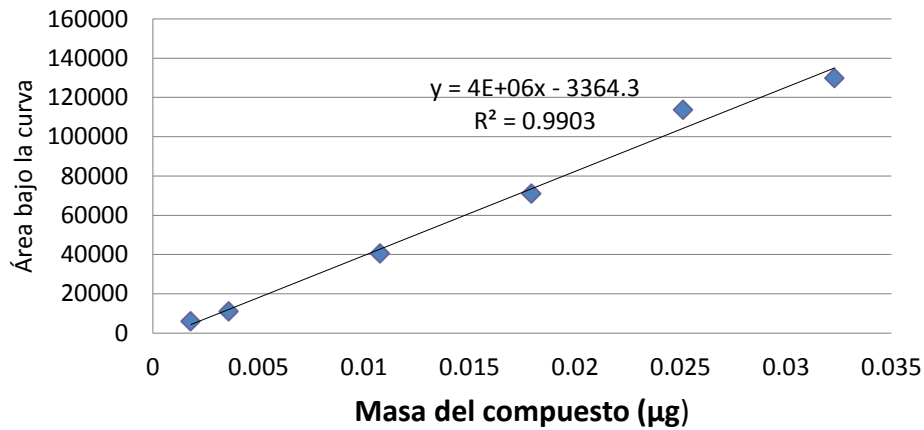
2,3,4-Trimetilpentano



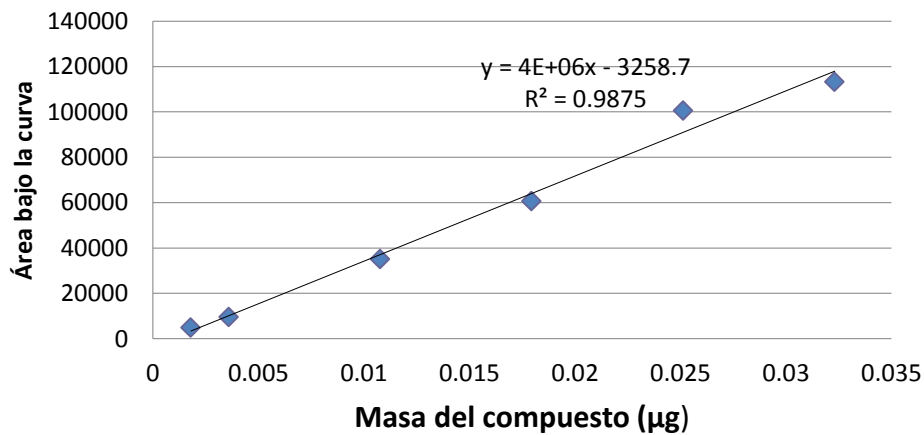
Tolueno



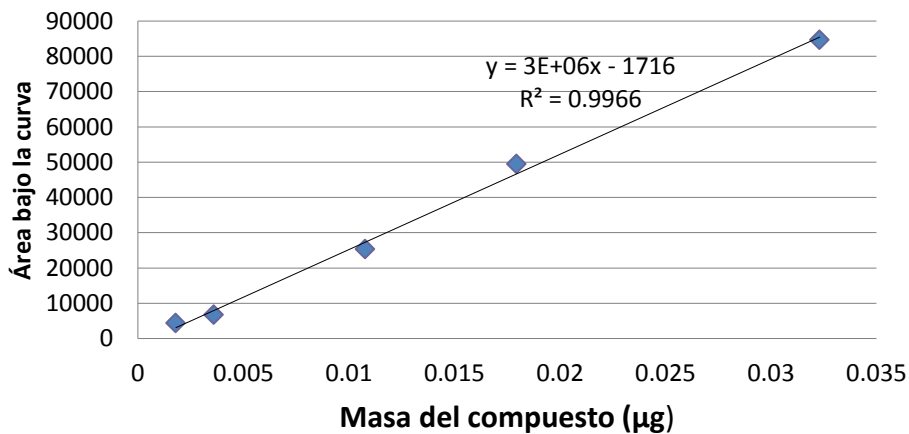
2-Metilheptano



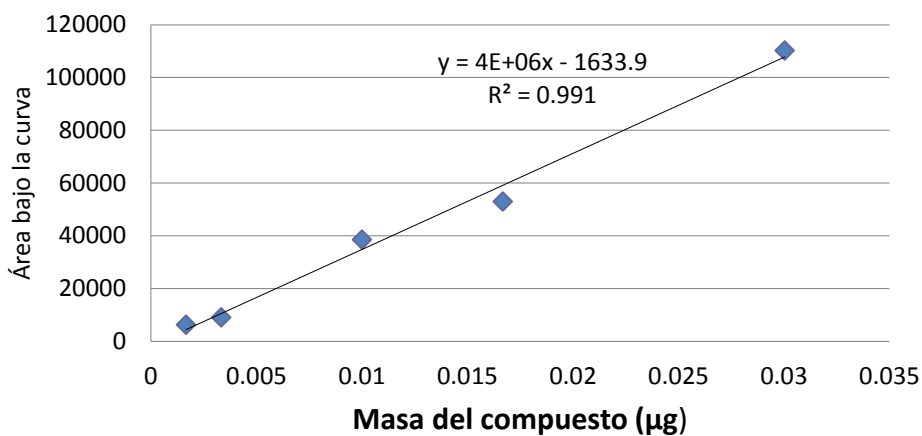
3-Metilheptano



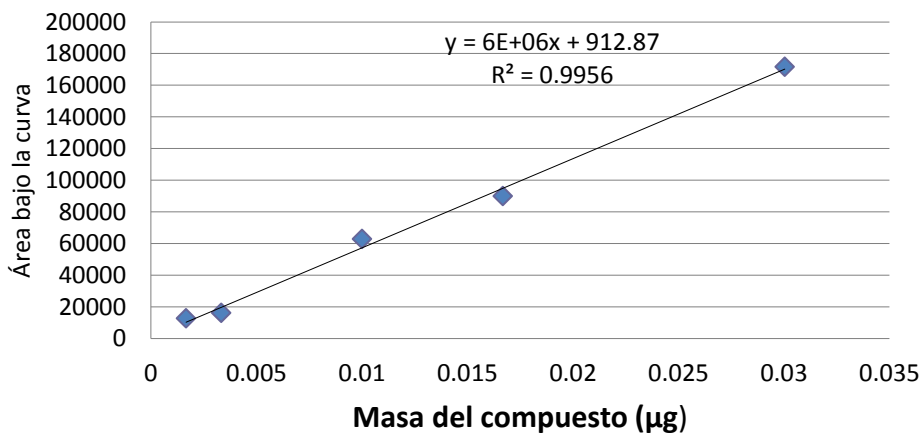
Octano



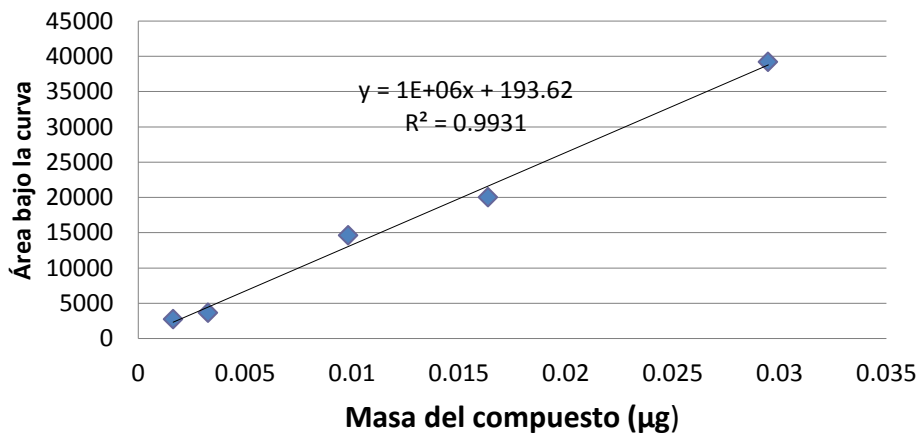
Etilbenceno



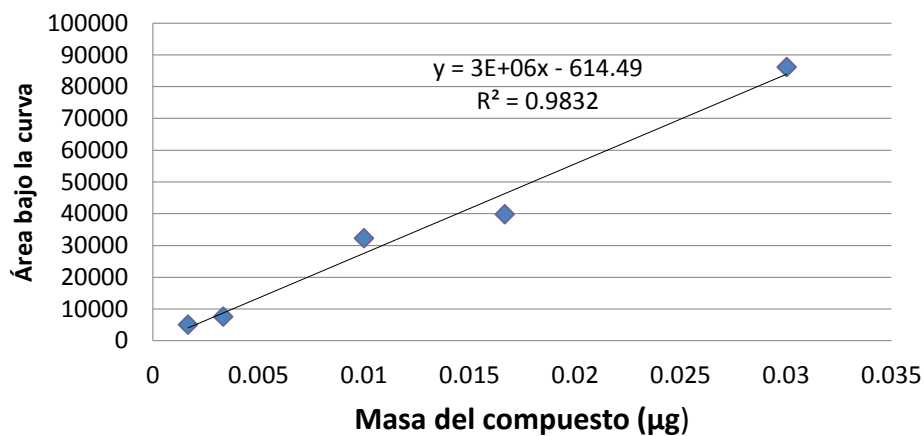
m/p Xileno



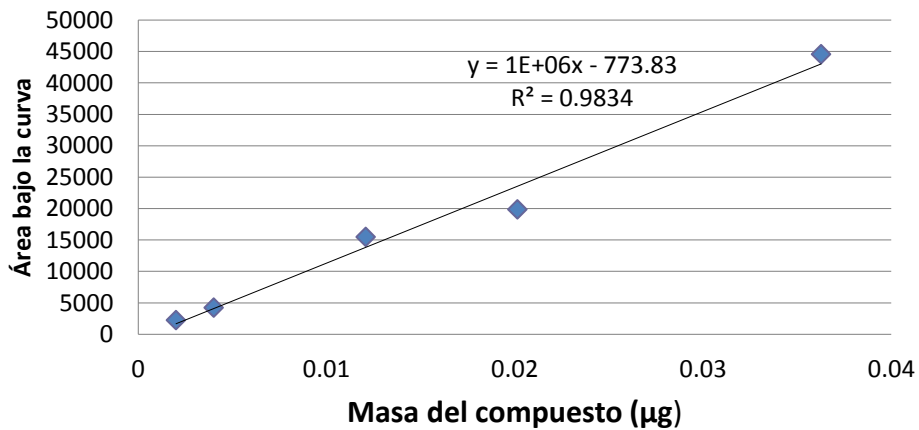
Estireno



o-Xileno

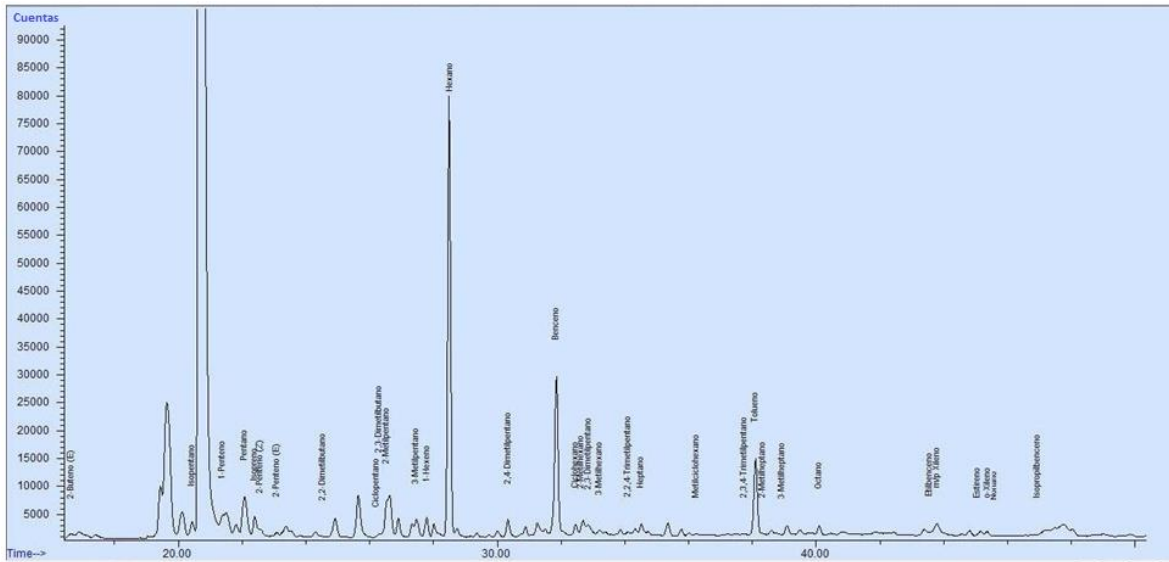


Nonano

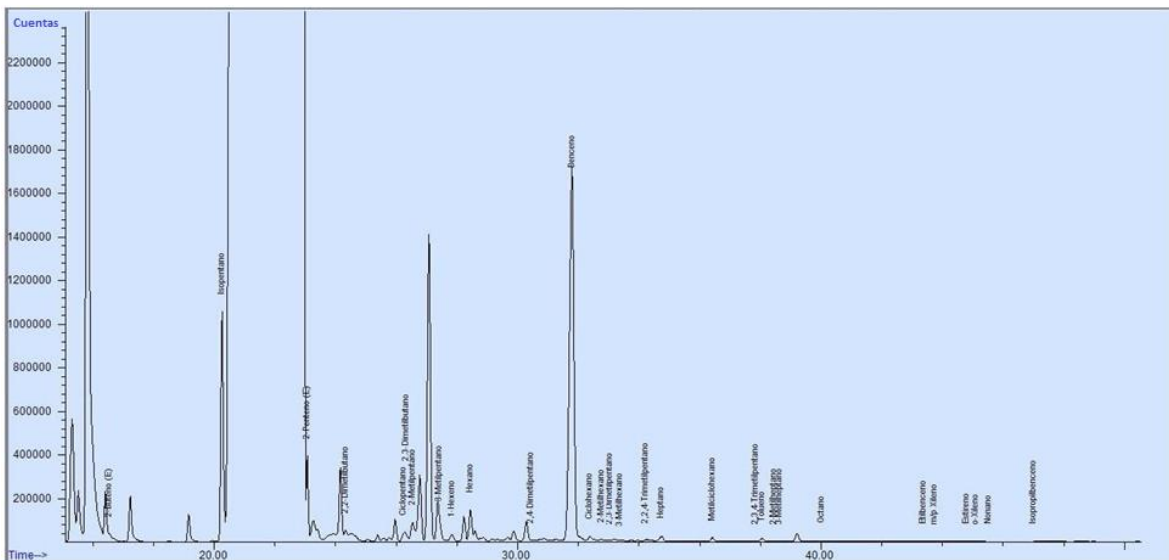


ANEXO II.

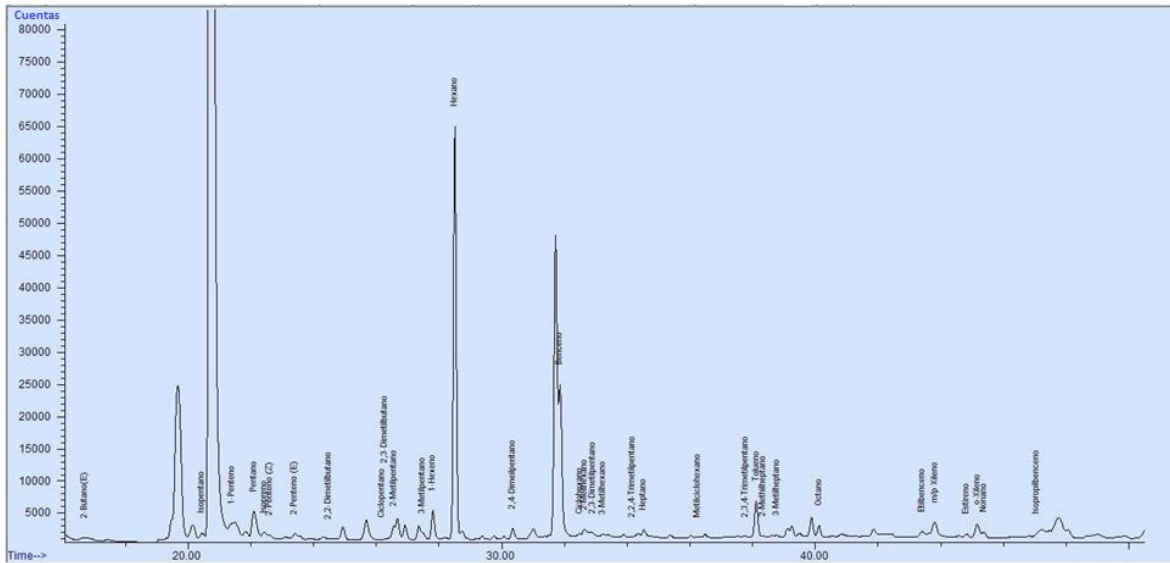
CROMATOGRÁMAS DEL MONITOREO DE COVS EN LAS EMISIONES DE UNA LADRILLERA TRADICIONAL



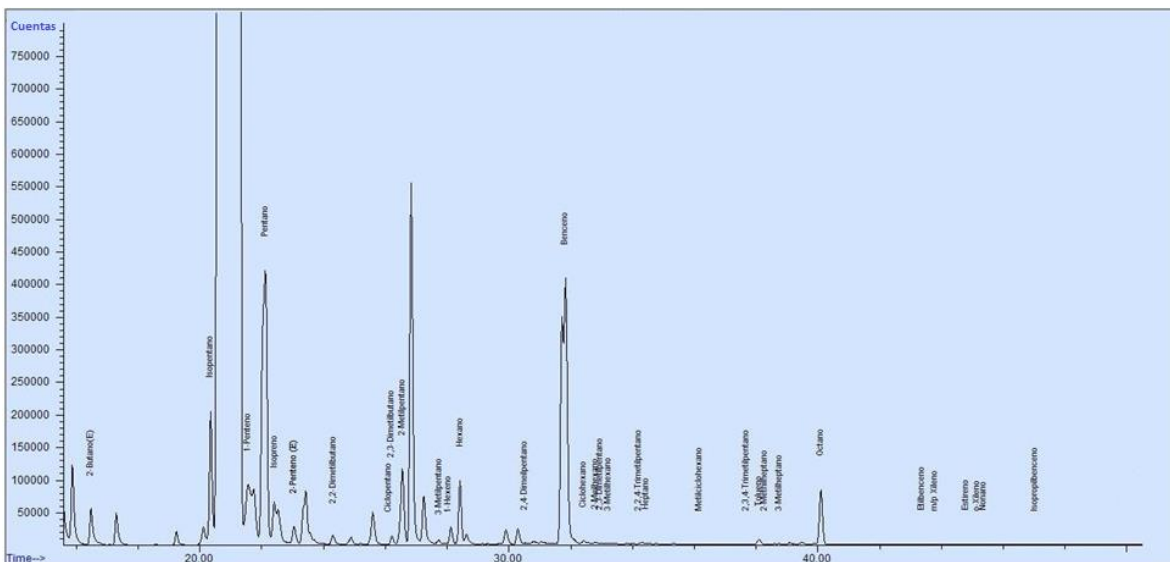
COVs registrados del muestreo de 08:19 a 09:32 (73 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



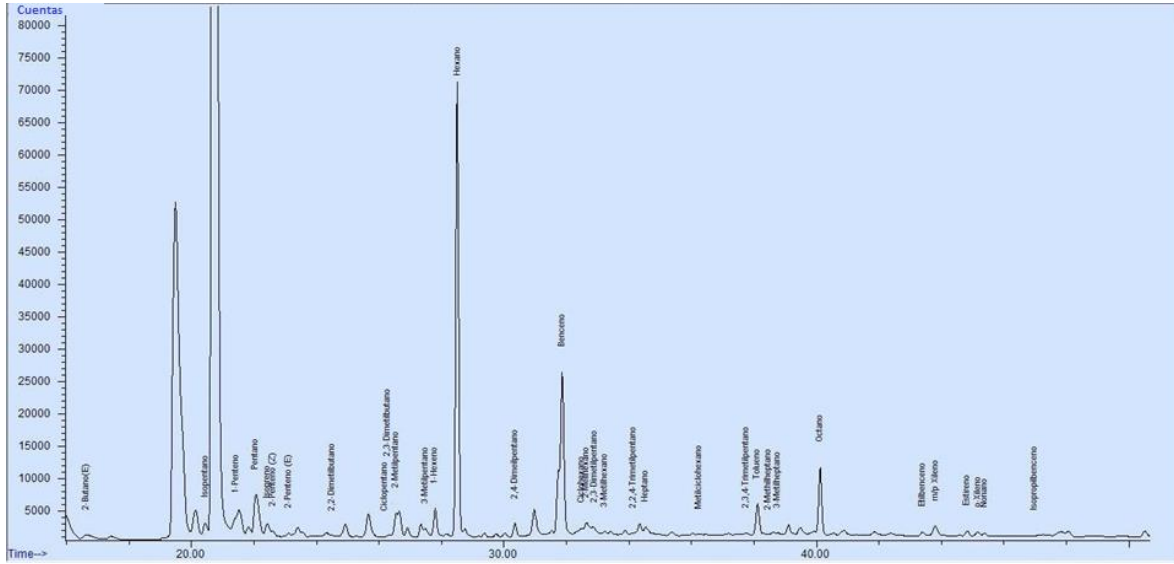
COVs registrados del muestreo de 08:19 a 09:32 (73 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



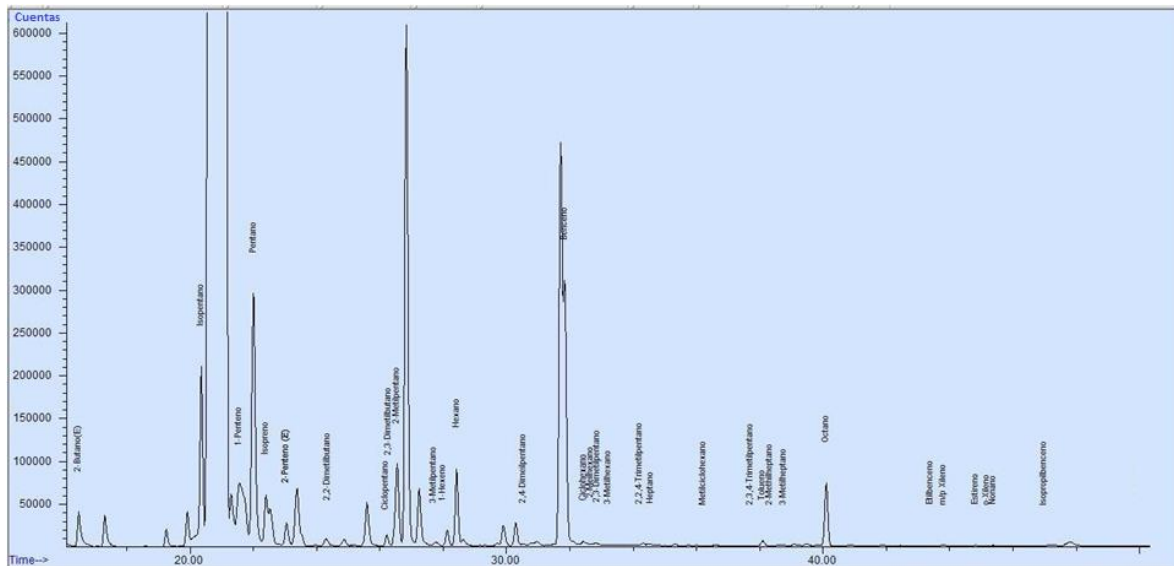
COVs registrados del muestreo de 09:39 a 10:58 (79 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



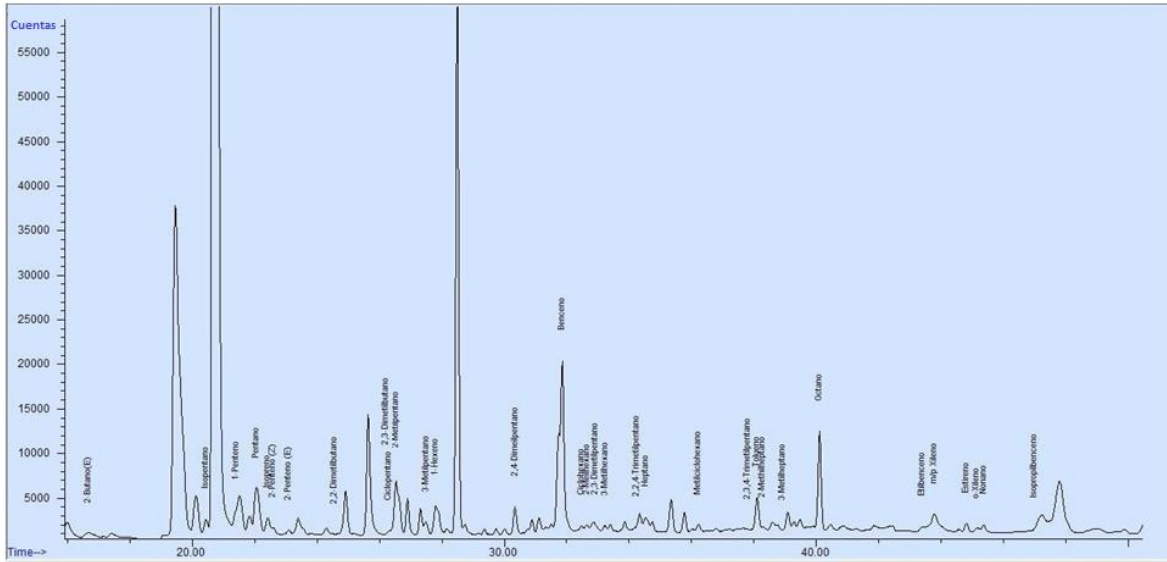
COVs registrados del muestreo de 09:39 a 10:58 (79 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



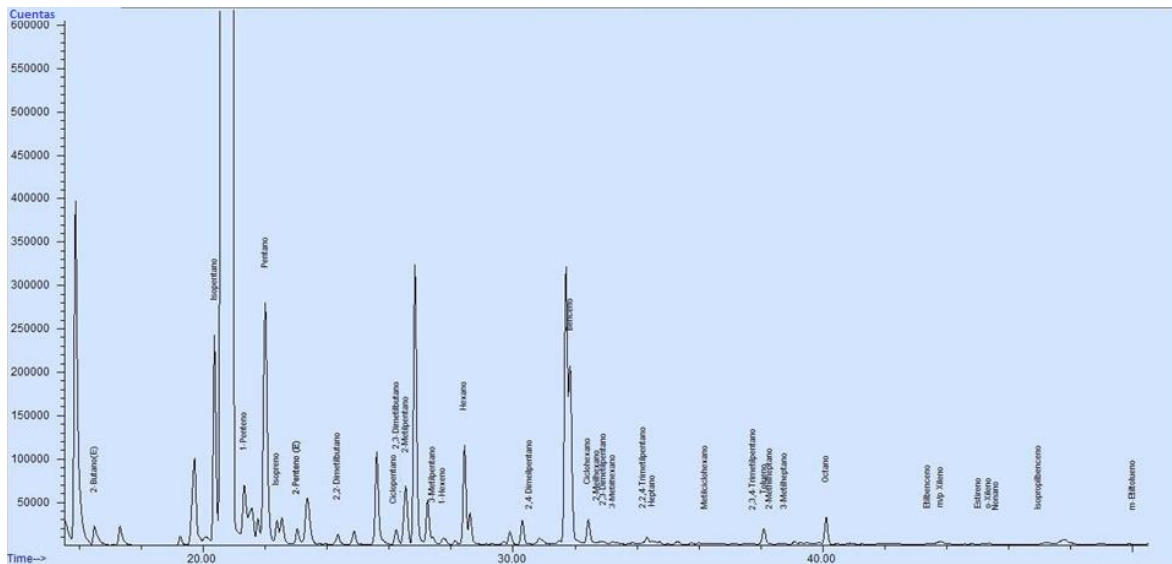
COVs registrados del muestreo de 11:07 a 13:07 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



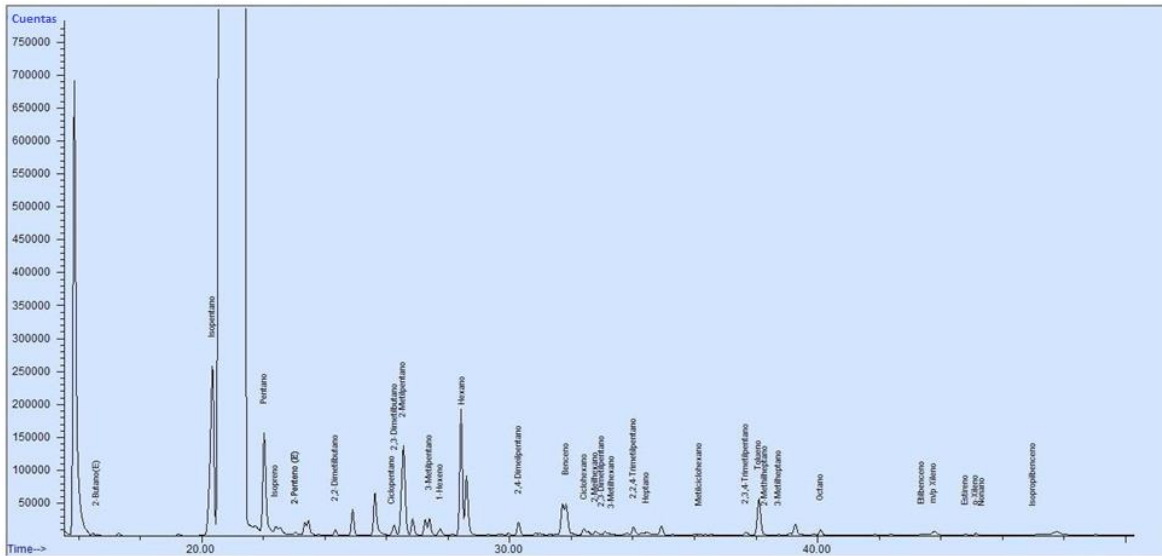
COVs registrados del muestreo de 11:07 a 13:07 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



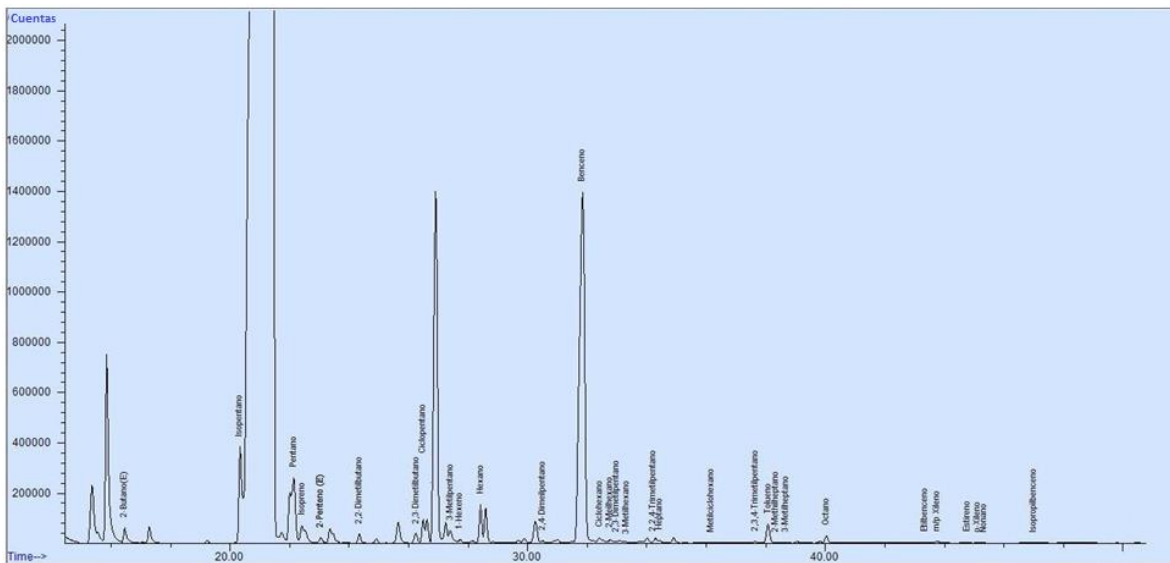
COVs registrados del muestreo de 13:15 a 15:15 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



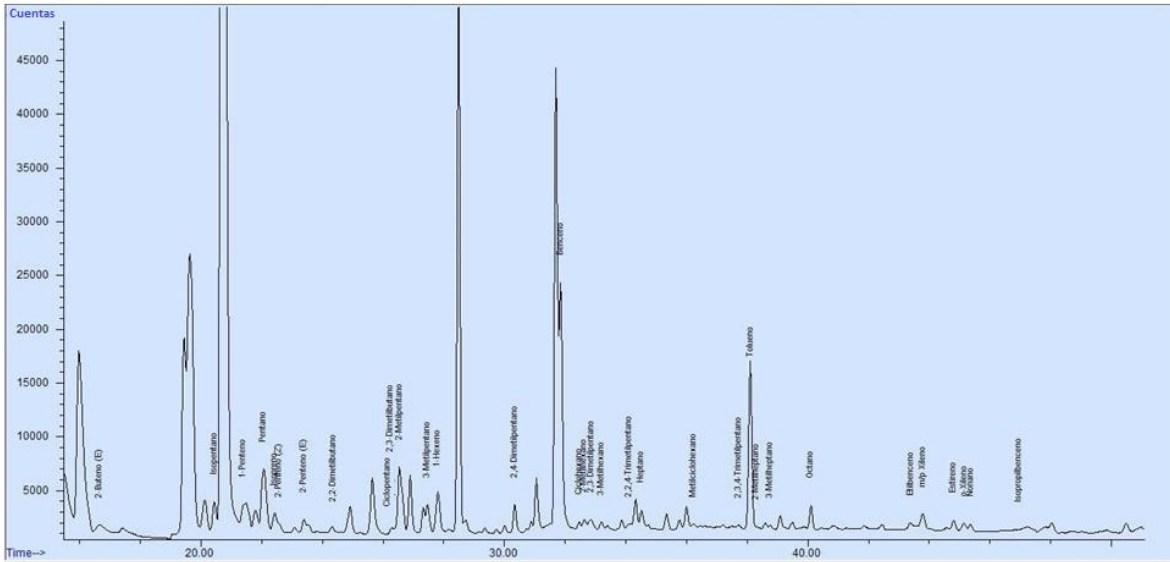
COVs registrados del muestreo de 13:15 a 15:15 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



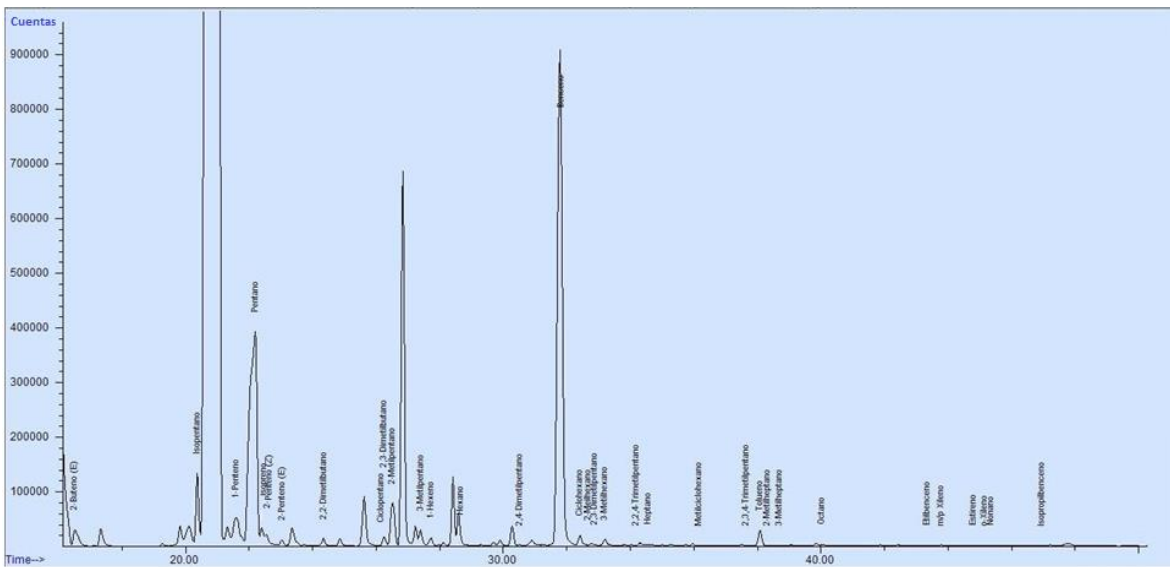
COVs registrados del muestreo de 15:22-17:22 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



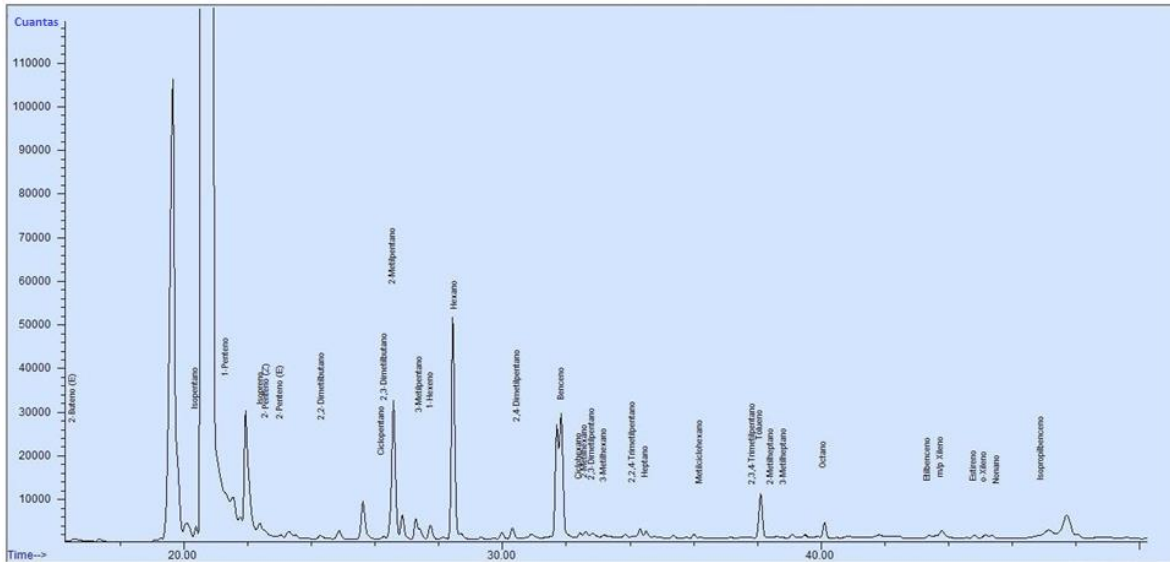
COVs registrados del muestreo de 15:22 a 17:22 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



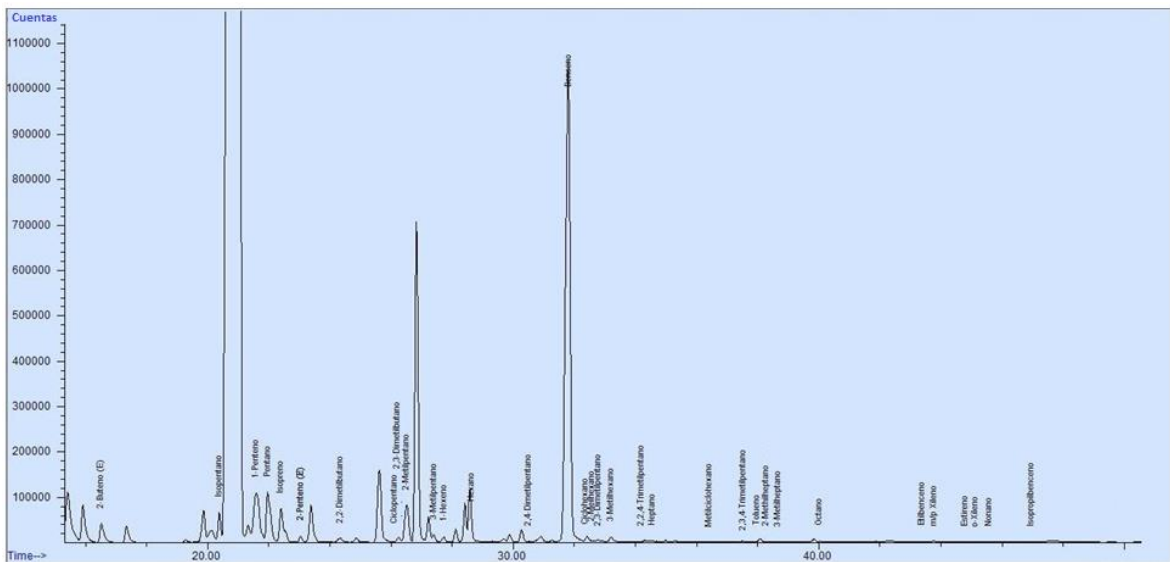
COVs registrados del muestreo de 17:32 a 19:00 (88 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



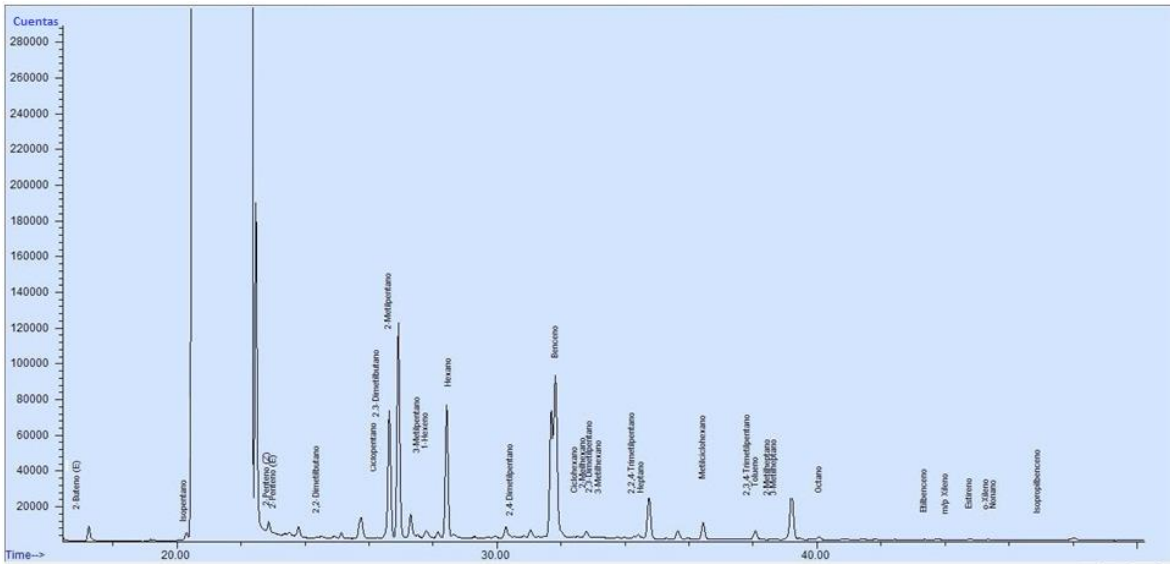
COVs registrados del muestreo de 17:32 a 19:00 (88 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



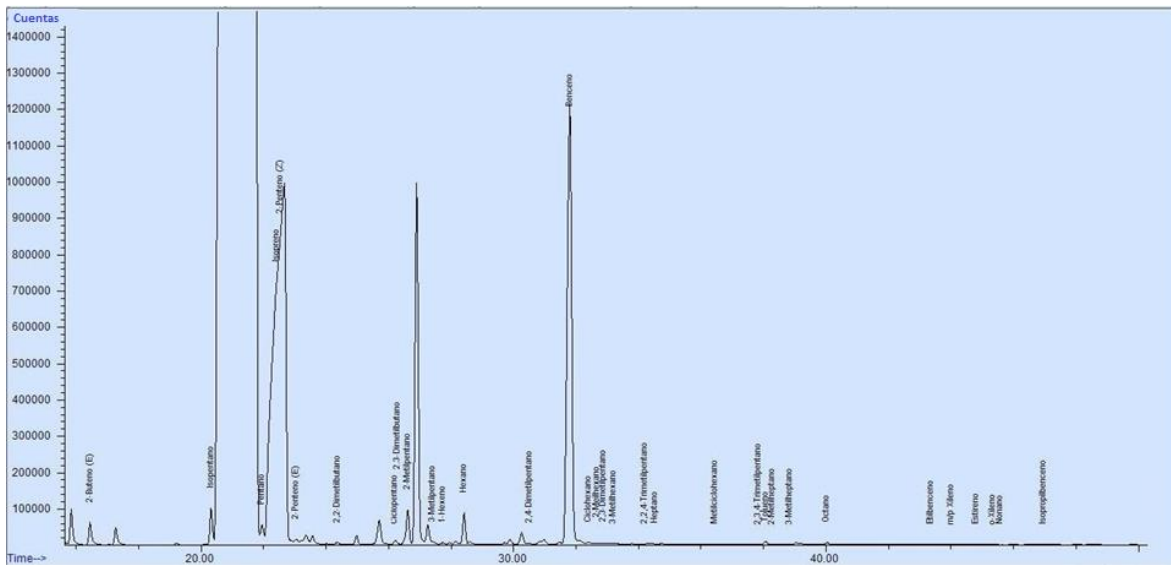
COVs registrados del muestreo de 19:30 a 21:30 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



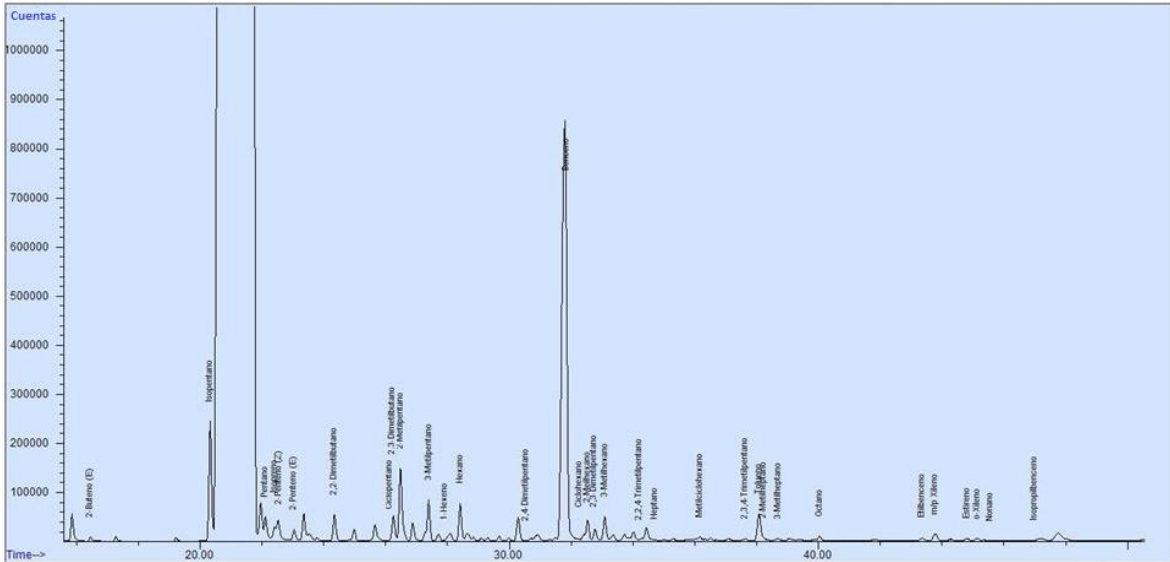
COVs registrados del muestreo de 19:30 a 21:30 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



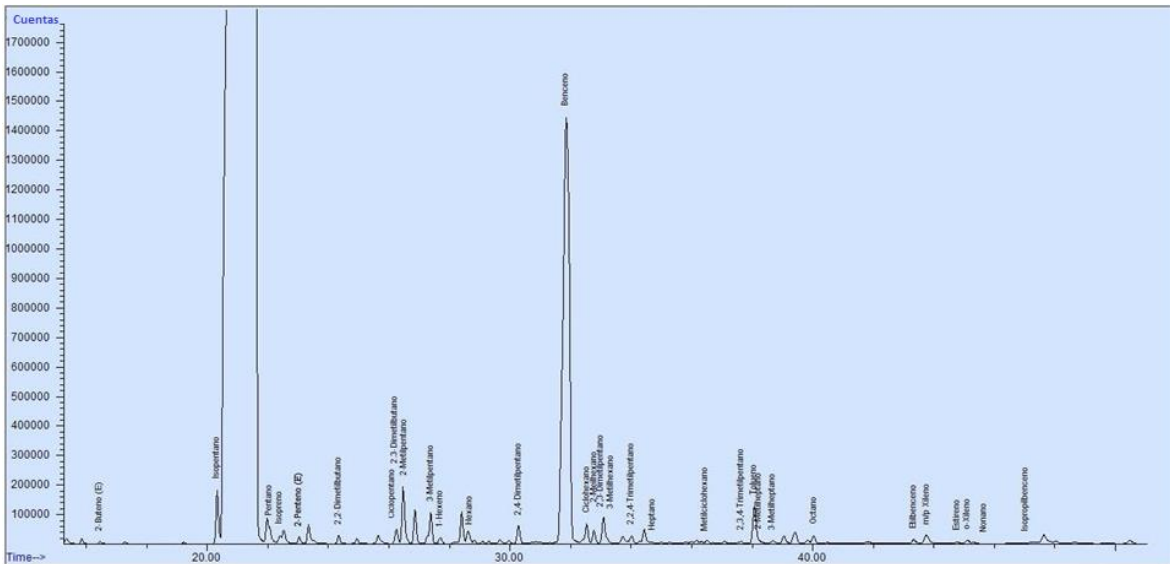
COVs registrados del muestreo de 24:00 a 02:00 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



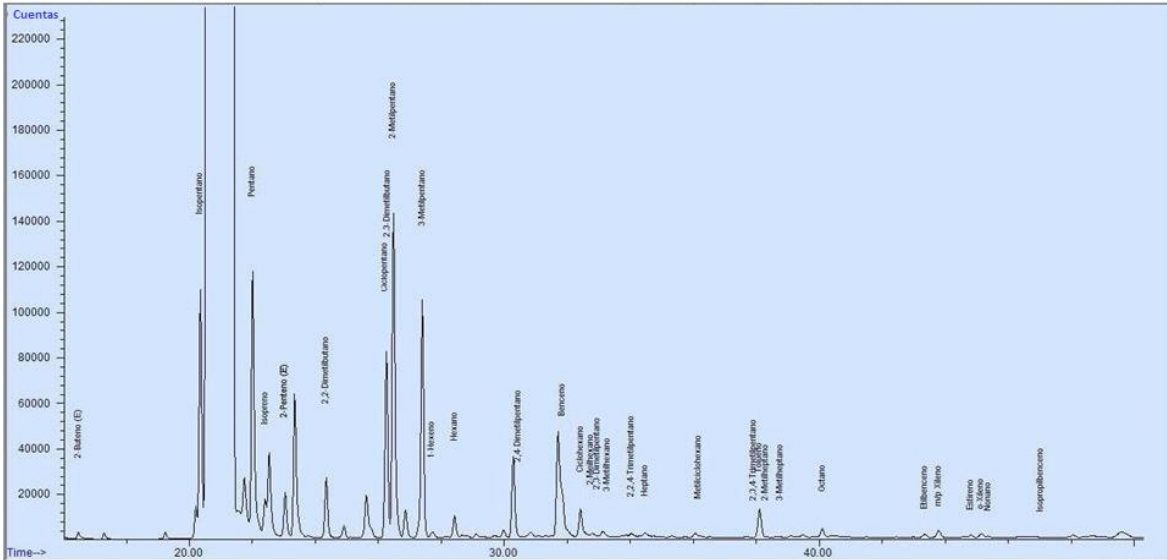
COVs registrados del muestreo de 24:00 a 02:00 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



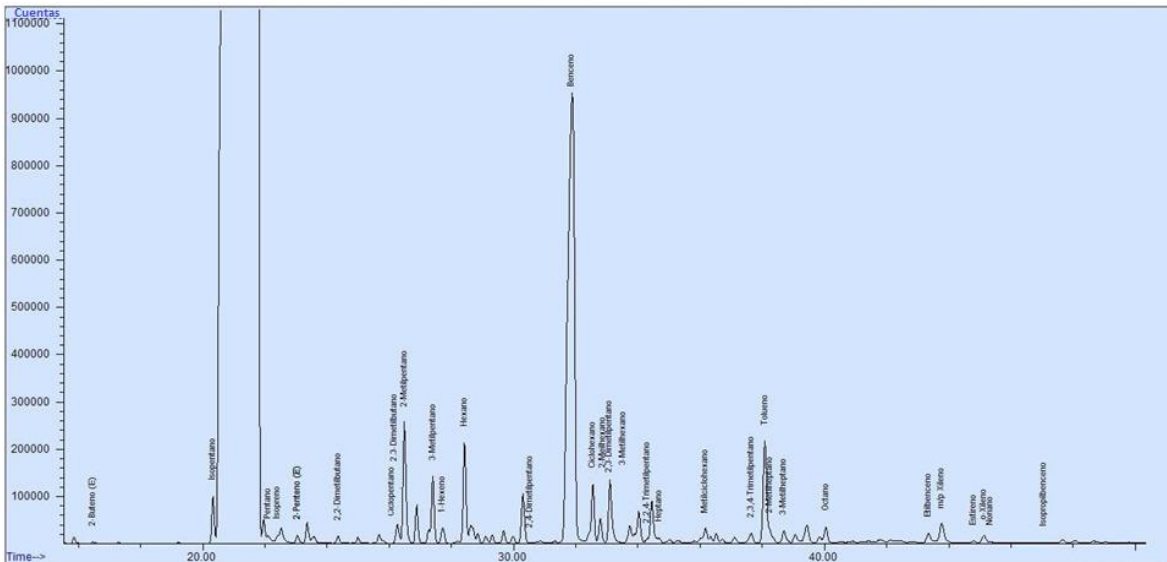
COVs registrados del muestreo de 02:00 a 04:00 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



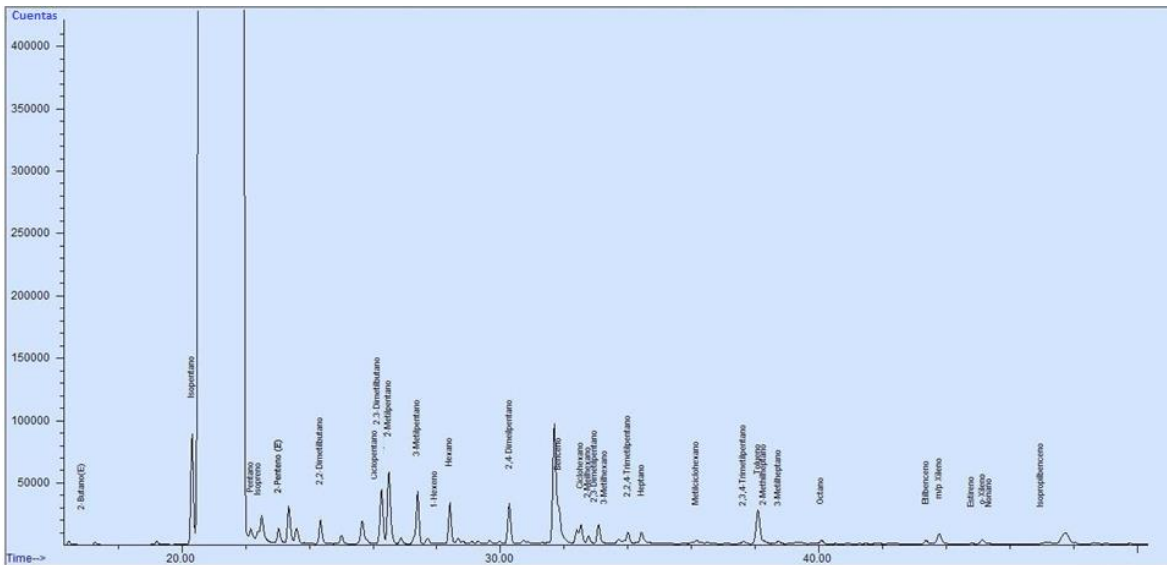
COVs registrados del muestreo de 02:00 a 04:00 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



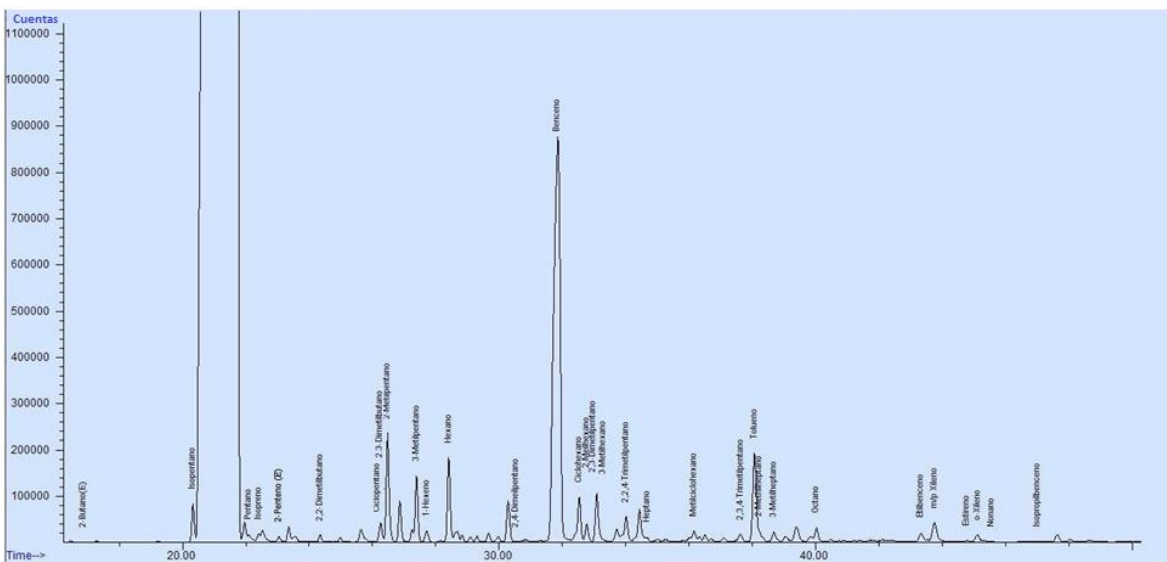
COVs registrados del muestreo de 05:15 a 07:15 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



COVs registrados del muestreo de 05:15 a 07:15 (120 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.



COVs registrados del muestreo de 07:15 a 08:48 (93 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Primer cartucho de los colocados en serie.



COVs registrados del muestreo de 07:15 a 08:48 (93 min) de las emisiones de la ladrillera ubicada en León Guanajuato. Segundo cartucho de los colocados en serie.

ANEXO III.

MÉTODOS DE LA US EPA UTILIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE **COVs**

**METHOD FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS
IN AMBIENT AIR USING TENAX® ADSORPTION AND
GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)**

1. Scope

- 1.1 The document describes a generalized protocol for collection and determination of certain volatile organic compounds which can be captured on Tenax® GC (poly(2,6-Diphenyl phenylene oxide)) and determined by thermal desorption GC/MS techniques. Specific approaches using these techniques are described in the literature (1-3).
- 1.2 This protocol is designed to allow some flexibility in order to accommodate procedures currently in use. However, such flexibility also results in placement of considerable responsibility with the user to document that such procedures give acceptable results (i.e., documentation of method performance within each laboratory situation is required). Types of documentation required are described elsewhere in this method.
- 1.3 Compounds which can be determined by this method are nonpolar organics having boiling points in the range of approximately 80° - 200°C. However, not all compounds falling into this category can be determined. Table 1 gives a listing of compounds for which the method has been used. Other compounds may yield satisfactory results but validation by the individual user is required.

2. Applicable Documents

2.1 ASTM Standards:

D1356	Definitions of Terms Related to Atmospheric Sampling and Analysis.
E355	Recommended Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships.

2.2 Other documents:

Existing procedures (1-3).

3. Summary of Protocol

- 3.1 Ambient air is drawn through a cartridge containing ~1-2 grams of Tenax and certain volatile organic compounds are trapped on the resin while highly volatile organic compounds and most inorganic atmospheric constituents pass through the cartridge. The cartridge is then transferred to the laboratory and analyzed.
- 3.2 For analysis the cartridge is placed in a heated chamber and purged with an inert gas. The inert gas transfers the volatile organic compounds from the cartridge onto a cold trap and subsequently onto the front of the GC column which is held at low temperature (e.g., -70°C). the GC column temperature is then increased (temperature programmed) and the components eluting from the column are identified and quantified by mass spectrometry. Component identification is normally accomplished, using a library search routine, on the basis of the GC retention time and mass spectral characteristics. Less sophisticated detectors (e.g., electron capture or flame ionization) may be used for certain applications but their suitability for a given application must be verified by the user.
- 3.3 Due to the complexity of ambient air samples only high resolution (i.e., capillary) GC techniques are considered to be acceptable in this protocol.

4. Significance

- 4.1 Volatile organic compounds are emitted into the atmosphere from a variety of sources including industrial and commercial facilities, hazardous waste storage facilities, etc. Many of these compounds are toxic; hence knowledge of the levels of such materials in the ambient atmosphere is required in order to determine human health impacts.
- 4.2 Conventional air monitoring methods (e.g., for workspace monitoring) have relied on carbon adsorption approaches with subsequent solvent desorption. Such techniques allow subsequent injection of only a small portion, typically 1-5% of the sample onto the GC system. However, typical ambient air concentrations of these compounds require a more sensitive approach. The thermal

desorption process, wherein the entire sample is introduced into the analytical (GC/MS) system fulfills this need for enhanced sensitivity.

5. Definitions

Definitions used in this document and any user prepared SOPs should be consistent with ASTM D1356(6). All abbreviations and symbols are defined with this document at the point of use.

6. Interferences

6.1 Only compounds having a similar mass spectrum and GC retention time compared to the compound of interest will interfere in the method. The most commonly encountered interferences are structural isomers.

6.2 Contamination of the Tenax cartridge with the compound(s) of interest is a commonly encountered problem in the method. The user must be extremely careful in the preparation, storage, and handling of the cartridges throughout the entire sampling and analysis process to minimize this problem.

7. Apparatus

7.1 Gas Chromatograph/Mass Spectrometry system - should be capable of subambient temperature programming. Unit mass resolution or better up to 800 amu. Capable of scanning 30-400 amu region every 0.5-1 second. Equipped with data system for instrument control as well as data acquisition, processing and storage.

7.2 Thermal Desorption Unit - Designed to accommodate Tenax cartridges in use. See Figure 2a or b.

7.3 Sampling System - Capable of accurately and precisely drawing an air flow of 10-500 ml/minute through the Tenax cartridge. (See Figure 3a or b.)

7.4 Vacuum oven - connected to water aspirator vacuum supply.

7.5 Stopwatch.

7.6 Pyrex disks - for drying Tenax.

- 7.7 Glass jar - Capped with Teflon-lined screw cap. For storage of purified Tenax.
- 7.8 Powder funnel - for delivery of Tenax into cartridges.
- 7.9 Culture tubes - to hold individual glass Tenax cartridges.
- 7.10 Friction top can (paint can) - to hold clean Tenax cartridges.
- 7.11 Filter holder - stainless steel or aluminum (to accommodate 1 inch diameter filter). Other sizes may be used if desired. (optional)
- 7.12 Thermometer - to record ambient temperature.
- 7.13 Barometer (optional).
- 7.14 Dilution bottle - Two-liter with septum cap for standards preparation.
- 7.15 Teflon stirbar - 1 inch long.
- 7.16 Gas-tight glass syringes with stainless steel needles - 10-500 μ l for standard injection onto GC/MS system.
- 7.17 Liquid microliter syringes - 5.50 μ L for injecting neat liquid standards into dilution bottle.
- 7.18 Oven - $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ for equilibrating dilution flasks.
- 7.19 Magnetic stirrer.
- 7.20 Heating mantel.
- 7.21 Variac
- 7.22 Soxhlet extraction apparatus and glass thimbles - for purifying Tenax.
- 7.23 Infrared lamp - for drying Tenax.
- 7.24 GC column - SE-30 or alternative coating, glass capillary or fused silica.
- 7.25 Psychrometer - to determine ambient relative humidity. (optional)

8. Reagents and Materials

- 8.1 Empty Tenax cartridges - glass or stainless steel (see Figure 1a or b).
- 8.2 Tenax 60/80 mesh (2,6-diphenylphenylene oxide polymer).
- 8.3 Glasswool - silanized.
- 8.4 Acetone - Pesticide quality or equivalent.
- 8.5 Methanol - Pesticide quality or equivalent.
- 8.6 Pentane - Pesticide quality or equivalent.
- 8.7 Helium - Ultra pure, compressed gas. (99.9999%)
- 8.8 Nitrogen - Ultra pure, compressed gas. (99.9999%)
- 8.9 Liquid nitrogen.
- 8.10 Polyester gloves - for handling glass Tenax cartridges.
- 8.11 Glass Fiber Filter - one inch diameter, to fit in filter holder. (optional)
- 8.12 Perfluorotributylamine (FC-43).
- 8.13 Chemical Standards - Neat compounds of interest. Highest purity available.
- 8.14 Granular activated charcoal - for preventing contamination of Tenax cartridges during storage.

9. Cartridge Construction and Preparation

9.1 Cartridge Design

- 9.1.1 Several cartridge designs have been reported in the literature (1-3). The most common (1) is shown in Figure 1a. This design minimizes contact of the sample with metal surfaces, which can lead to decomposition in certain cases. However, a disadvantage of this design is the need to rigorously avoid contamination of the outside portion of the cartridge since the entire surface is subjected to the purge gas stream during the desorption process. Clean polyester gloves must be worn at all

times when handling such cartridges and exposure of the open cartridge to ambient air must be minimized.

9.1.2 A second common type of design (3) is shown in Figure 1b. While this design uses a metal (stainless steel) construction, it eliminates the need to avoid direct contact with the exterior surface since only the interior of the cartridge is purged.

9.1.3 The thermal desorption module and sampling system must be selected to be compatible with the particular cartridge design chosen. Typical module designs are shown in Figure 2a and b. These designs are suitable for the cartridge designs shown in Figures 1a and b, respectively.

9.2 Tenax Purification

9.2.1 Prior to use the Tenax resin is subjected to a series of solvent extraction and thermal treatment steps. The operation should be conducted in an area where levels of volatile organic compounds (other than the extraction solvents used) are minimized.

9.2.2 All glassware used in Tenax purification as well as cartridge materials should be thoroughly cleaned by water rinsing followed by an acetone rinse and dried in an oven at 250°C.

9.2.3 Bulk Tenax is placed in a glass extraction thimble and held in place with a plug of clean glasswool. The resin is then placed in the soxhlet extraction apparatus and extracted sequentially with methanol and then pentane for 16-24 hours (each solvent) at approximately 6 cycles/hour. Glasswool for cartridge preparation should be cleaned in the same manner as Tenax.

9.2.4 The extracted Tenax is immediately placed in an open glass dish and heated under an infrared lamp for two hours in a hood. Care must be exercised to avoid over heating of the Tenax by the infrared lamp. The Tenax is then placed in a vacuum oven (evacuated using a

water aspirator) without heating for one hour. An inert gas (helium or nitrogen) purge of 2-3 ml/minute is used to aid in the removal of solvent vapors. The oven temperature is then increased to 110°C, maintaining inert gas flow and held for one hour. The oven temperature control is then shut off and the oven is allowed to cool to room temperature. Prior to opening the oven, the oven is slightly pressurized with nitrogen to prevent contamination with ambient air. The Tenax is removed from the oven and sieved through a 40/60 mesh sieve (acetone rinsed and oven dried) into a clean glass vessel. If the Tenax is not to be used immediately for cartridge preparation it should be stored in a clean glass jar having a Teflon-lined screw cap and placed in a desiccator.

9.3 Cartridge Preparation and Pretreatment

- 9.3.1 All cartridge materials are pre-cleaned as described in Section 9.2.2. If the glass cartridge design shown in Figure 1a is employed all handling should be conducted wearing polyester gloves.
- 9.3.2 The cartridge is packed by placing a 0.5-1cm glasswool plug in the base of the cartridge and then filling the cartridge to within approximately 1 cm of the top. A 0.5-1cm glasswool plug is placed in the top of the cartridge.
- 9.3.3 The cartridges are then thermally conditioned by heating for four hours at 270°C under an inert gas (helium) purge (100 - 200 ml/min).
- 9.3.4 After the four hour heating period the cartridges are allowed to cool. Cartridges of the type shown in Figure 1a are immediately placed (without cooling) in clean culture tubes having Teflon-lined screw caps with a glasswool cushion at both the top and the bottom. Each tube should be shaken to ensure that the cartridge is held firmly in place. Cartridges of the type shown in Figure 1b are allowed to cool to room temperature under inert gas purge and are then closed with stainless steel plugs.

9.3.5 The cartridges are labeled and placed in a tightly sealed metal can (e.g., paint can or similar friction top container). For cartridges of the type shown in Figure 1a the culture tube, not the cartridge, is labeled.

9.3.6 Cartridges should be used for sampling within 2 weeks after preparation and analyzed within two weeks after sampling. If possible the cartridges should be stored at -20°C in a clean freezer (i.e., no solvent extracts or other sources of volatile organics contained in the freezer).

10. Sampling

10.1 Flow Rate and Total Volume Selection

10.1.1 Each compound has a characteristic retention volume (liters of air per gram of adsorbent) which must not be exceeded. Since the retention volume is a function of temperature, and possibly other sampling variables, one must include an adequate margin of safety to ensure good collection efficiency. Some considerations and guidance in this regard are provided in a recent report (5). Approximate breakthrough volumes at 38°C (100°F) in liters/gram of Tenax are provided in Table 1. These retention volume data are supplied only as rough guidance and are subject to considerable variability, depending on cartridge design as well as sampling parameters and atmospheric conditions.

10.1.2 To calculate the maximum total volume of air which can be sampled use the following equation:

$$V_{MAX} = \frac{V_b \times W}{1.5}$$

where

V_{MAX} is the calculated maximum total volume in liters.

V_b is the breakthrough volume for the least retained compound of interest (Table 1) in liters per gram of Tenax.

W is the weight of Tenax in the cartridge, in grams.

1.5 is a dimensionless safety factor to allow for variability in atmospheric conditions. This factor is appropriate for temperatures in the range of 25-30°C. If higher temperatures are encountered the factor should be increased (i.e. maximum total volume decreased).

10.1.3 To calculate maximum flow rate use the following equation:

$$Q_{MAX} = \frac{V_{MAX}}{t} \times 1000$$

where

Q_{MAX} is the calculated maximum flow rate in milliliters per minute.

t is the desired sampling time in minutes. Times greater than 24 hours (1440 minutes) generally are unsuitable because the flow rate required is too low to be accurately maintained.

10.1.4 The maximum flow rate Q_{MAX} should yield a linear flow velocity of 50-500 cm/minute. Calculate the linear velocity corresponding to the maximum flow rate using the following equation:

$$B = \frac{Q_{MAX}}{Br^2}$$

where

B is the calculated linear flow velocity in centimeters per minute.

r is the internal radius of the cartridge in centimeters.

If B is greater than 500 centimeters per minute either the total sample flow rate (V_{MAX}) should be reduced or the sample flow rate (Q_{MAX}) should be reduced by increasing the collection time. If B is less than 50 centimeters per minute the sampling rate (Q_{MAX}) should be increased by reducing the sampling time. The total sample value (V_{MAX}) cannot be increased due to component breakthrough.

10.1.5 The flow rate calculated as described above defines the maximum flow rate allowed. In general, one should collect additional samples in parallel, for the same time period but at lower flow rates. This practice yields a measure of quality control and is further discussed in the literature (5). In general, flow rates 2 to 4 fold lower than the maximum flow rate should be employed for the parallel samples. In all cases a constant flow rate should be achieved for each cartridge since accurate integration of the analyte concentration requires that the flow be constant over the sampling period.

10.2 Sample Collection

10.2.1 Collection of an accurately known volume of air is critical to the accuracy of the results. For this reason the use of mass flow controllers, rather than conventional needle valves or orifices is highly recommended, especially at low flow velocities (e.g., less than 100 milliliters/minute). Figure 3a illustrates a sampling system utilizing mass flow controllers. This system readily allows for collection of parallel samples. Figure 3b shows a commercially available system based on needle valve flow controllers.

10.2.2 Prior to sample collection insure that the sampling flow rate has been calibrated over a range including the rate to be used for sampling, with a "dummy" Tenax cartridge in place. Generally calibration is accomplished using a soap bubble flow meter or calibrated wet test meter. The flow calibration device is connected to the flow exit, assuming the entire flow system is sealed. ASTM Method D3686 describes an appropriate calibration scheme, not requiring a sealed flow system downstream of the pump.

10.2.3 The flow rate should be checked before and after each sample collection. If the sampling interval exceeds four hours the flow rate should be checked at an intermediate point during sampling as well. In general, a rotameter should be included, as shown in Figure 3b, to allow observation of the sampling flow rate without disrupting the sampling process.

- 10.2.4 To collect an air sample the cartridges are removed from the sealed container just prior to initiation of the collection process. If glass cartridges (Figure 1a) are employed they must be handled only with polyester gloves and should not contact any other surfaces.
- 10.2.5 A particulate filter and holder are placed on the inlet to the cartridges and the exit end of the cartridge is connected to the sampling apparatus. In many sampling situations the use of a filter is not necessary if only the total concentration of a component is desired. Glass cartridges of the type shown in Figure 1a are connected using teflon ferrules and Swagelok (stainless steel or teflon) fittings. Start the pump and record the following parameters on an appropriate data sheet (Figure 4): data, sampling location, time, ambient temperature, barometric pressure, relative humidity, dry gas meter reading (if applicable), flow rate, rotameter reading (if applicable), cartridge number and dry gas meter serial number.
- 10.2.6 Allow the sampler to operate for the desired time, periodically recording the variables listed above. Check flow rate at the midpoint of the sampling interval if longer than four hours. At the end of the sampling period record the parameters listed in 10.2.5 and check the flow rate and record the value. If the flows at the beginning and end of the sampling period differ by more than 10% the cartridge should be marked as suspect.
- 10.2.7 Remove the cartridges (one at a time) and place in the original container (use gloves for glass cartridges). Seal the cartridges or culture tubes in the friction-top can containing a layer of charcoal and package for immediate shipment to the laboratory for analysis. Store cartridges at reduced temperature (e.g., -20°C) before analysis if possible to maximize storage stability.

- 10.2.8 Calculate and record the average sample rate for each cartridge according to the following equation:

$$Q_A = \frac{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N}{N}$$

where

Q_A = Average flow rate in ml/minute.

Q_1, Q_2, \dots, Q_N = Flow rates determined at beginning, end, and intermediate points during sampling.

N = Number of points averaged.

- 10.2.9 Calculate and record the total volumetric flow for each cartridge using the following equation:

$$V_m = \frac{T \times Q_A}{1000}$$

where

V_m = Total volume sampled in liters at measured temperature and pressure.

T_2 = Stop time.

T_1 = Start time.

T = Sampling time = $T_2 - T_1$, minutes

- 10.2.10 The total volume (V_s) at standard conditions, 25°C and 760 mmHg, is calculated from the following equation:

$$V_s = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{298}{273 + t_A}$$

where

P_A = Average barometric pressure, mmHg

t_A = Average ambient temperature, °C.

11. GC/MS Analysis

11.1 Instrument Set-up

- 11.1.1 Considerable variation from one laboratory to another is expected in terms of instrument configuration. Therefore each laboratory must be responsible for verifying that their particular system yields satisfactory results. Section 14 discusses specific performance criteria which should be met.
- 11.1.2 A block diagram of the typical GC/MS system required for analysis of Tenax cartridges is depicted in Figure 5. The operation of such devices is described in 11.2.4. The thermal desorption module must be designed to accommodate the particular cartridge configuration. Exposure of the sample to metal surfaces should be minimized and only stainless steel, or nickel metal surfaces should be employed. The volume of tubing and fittings leading from the cartridge to the GC column must be minimized and all areas must be well-swept by helium carrier gas.
- 11.1.3 The GC column inlet should be capable of being cooled to -70°C and subsequently increased rapidly to approximately 30°C . This can be most readily accomplished using a GC equipped with subambient cooling capability (liquid nitrogen) although other approaches such as manually cooling the inlet of the column in liquid nitrogen may be acceptable.
- 11.1.4 The specific GC column and temperature program employed will be dependent on the specific compounds of interest. Appropriate conditions are described in the literature (1-3). In general a nonpolar stationary phase (e.g., SE-30, OV-1) temperature programmed from 30°C to 200°C at $8^{\circ}/\text{minute}$ will be suitable. Fused silica bonded phase columns are preferable to glass columns since they are more rugged and can be inserted directly into the MS ion source, thereby eliminating the need for a GC/MS transfer line.
- 11.1.5 Capillary column dimensions of 0.3 mm ID and 50 meters long are generally appropriate although shorter lengths may be sufficient in many cases.

- 11.1.6 Prior to instrument calibration or sample analysis the GC/MS system is assembled as shown in Figure 5. Helium purge flows (through the cartridge) and carrier flow are set at approximately 10 ml/minute and 1-2 ml/minute respectively. If applicable, the injector sweep flow is set at 2-4 ml/minute.
- 11.1.7 Once the column and other system components are assembled and the various flows established the column temperature is increased to 250°C for approximately four hours (or overnight if desired) to condition the column.
- 11.1.8 The MS and data system are set according to the manufacturer's instructions. Electron impact ionization (70eV) and an electron multiplier gain of approximately 5×10^4 should be employed. Once the entire GC/MS system has been setup the system is calibrated as described in Section 11.2. The user should prepare a detailed standard operating procedure (SOP) describing this process for the particular instrument being used.

11.2 Instrument Calibration

- 11.2.1 Tuning and mass standardization of the MS system is performed according to manufacturer's instructions and relevant information from the user prepared SOP. Perfluorotributylamine should generally be employed for this purpose. The material is introduced directly into the ion source through a molecular leak. The instrumental parameters (e.g., lens voltages, resolution, etc.) should be adjusted to give the relative ion abundances shown in Table 2 as well as acceptable resolution and peak shape. If these approximate relative abundances cannot be achieved, the ion source may require cleaning according to manufacturer's instructions. In the event that the user's instrument cannot achieve these relative ion abundances, but is otherwise operating properly, the user may adopt another set of relative abundances as performance criteria. However, these alternate values must be repeatable on a day-to-day basis.

11.2.2 After the mass standardization and tuning process has been completed and the appropriate values entered into the data system the user should then calibrate the entire system by introducing known quantities of the standard components of interest into the system. Three alternate procedures may be employed for the calibration process including 1) direct syringe injection of dilute vapor phase standards, prepared in a dilution bottle, onto the GC column, 2) injection of dilute vapor phase standards into a carrier gas stream directed through the Tenax cartridge, and 3) introduction of permeation or diffusion tube standards onto a Tenax cartridge. The standards preparation procedures for each of these approaches are described in Section 13. The following paragraphs describe the instrument calibration process for each of these approaches.

11.2.3 If the instrument is to be calibrated by direct injection of a gaseous standard, a standard is prepared in a dilution bottle as described in Section 13.1. The GC column is cooled to -70°C (or, alternately, a portion of the column inlet is manually cooled with liquid nitrogen). The MS and data system is set up for acquisition as described in the relevant user SOP. The ionization filament should be turned off during the initial 2-3 minutes of the run to allow oxygen and other highly volatile components to elute. An appropriate volume (less than 1 ml) of the gaseous standard is injected onto the GC system using an accurately calibrated gas tight syringe. The system clock is started and the column is maintained at -70°C (or liquid nitrogen inlet cooling) for 2 minutes. The column temperature is rapidly increased to the desired initial temperature (e.g., 30°C). The temperature program is started at a consistent time (e.g., four minutes) after injection. Simultaneously the ionization filament is turned on and data acquisition is initiated. After the last component of interest has eluted acquisition is terminated and the data is processed as described in Section 11.2.5. The standard injection process is repeated using different standard volumes as desired.

11.2.4 If the system is to be calibrated by analysis of spiked Tenax cartridges a set of cartridges is prepared as described in Sections 13.2 or 13.3. Prior to analysis the cartridges are stored as described in Section 9.3. If glass cartridges (Figure 1a) are employed care must be taken to avoid direct contact, as described earlier. The GC column is cooled to -70°C , the collection loop is immersed in liquid nitrogen and the desorption module is maintained at 250°C . The inlet valve is placed in the desorb mode and the standard cartridge is placed in the desorption module, making certain that no leakage or purge gas occurs. The cartridge is purged for 10 minutes and then the inlet valve is placed in the inject mode and the liquid nitrogen source removed from the collection trap. The GC column is maintained at -70°C for two minutes and subsequent steps are as described in 11.2.3. After the process is complete the cartridge is removed from the desorption module and stored for subsequent use as described in Section 9.3.

11.2.5 Data processing for instrument calibration involves determining retention times, and integrated characteristic ion intensities for each of the compounds of interest. In addition, for at least one chromatographic run, the individual mass spectra should be inspected and compared to reference spectra to ensure proper instrumental performance. Since the steps involved in data processing are highly instrument specific, the user should prepare a SOP describing the process for individual use. Overall performance criteria for instrument calibration are provided in Section 14. If these criteria are not achieved the user should refine the instrumental parameters and/or operating procedures to meet these criteria.

11.3 Sample Analysis

11.3.1 The sample analysis process is identical to that described in Section 11.2.4 for the analysis of standard Tenax cartridges.

11.3.2 Data processing for sample data generally involves 1) qualitatively determining the presence or absence of each component of interest on the basis of a set of characteristic ions and the retention time using a reverse-search software routine, 2) quantification of each identified component by integrating the intensity of a characteristic ion and comparing the value to that of the calibration standard, and 3) tentative identification of other components observed using a forward (library) search software routine. As for other user specific processes, a SOP should be prepared describing the specific operations for each individual laboratory.

12. Calculations

12.1 Calibration Response Factors

12.1.1 Data from calibration standards is used to calculate a response factor for each component of interest. Ideally the process involves analysis of at least three calibration levels of each component during a given day and determination of the response factor (area/nanogram injected) from the linear least squares fit of a plot of nanograms injected versus area (for the characteristic ion). In general quantities of component greater than 1000 nanograms should not be injected because of column overloading and/or MS response nonlinearity.

12.1.2 In practice the daily routine may not always allow analysis of three such calibration standards. In this situation calibration data from consecutive days may be pooled to yield a response factor, provided that analysis of replicate standards of the same concentration are shown to agree within 20% on the consecutive days. One standard concentration, near the midpoint of the analytical range of interest, should be chosen for injection every day to determine day-to-day response reproducibility.

- 12.1.3 If substantial nonlinearity is present in the calibration curve a nonlinear least squares fit (e.g., quadratic) should be employed. This process involves fitting the data to the following equation:

$$Y=A+BX+CX^2$$

where

Y = peak area
X = quantity of component, nanograms
A, B, and C are coefficients in the equation

12.2 Analyte Concentrations

- 12.2.1 Analyte quantities on a sample cartridge are calculated from the following equation:

$$Y_A=A+BX_A+CX_A$$

where

Y_A is the area of the analyte characteristic ion for the sample cartridge.
 X_A is the calculated quantity of analyte on the sample cartridge, in nanograms.
A, B, and C are the coefficients calculated from the calibration curve described in Section 12.1.3.

- 12.2.2 If instrumental response is essentially linear over the concentration range of interest a linear equation ($C=0$ in the equation above) can be employed.

- 12.2.3 Concentration of analyte in the original air sample is calculated from the following equation:

$$C_A = \frac{X_A}{V_S}$$

where

C_A is the calculated concentration of analyte in nanograms per liter.
 V_S and X_A are as previously defined in Section 10.2.10 and 12.2.1, respectively.

13. Standard Preparation

13.1 Direct Injection

13.1.1 This process involves preparation of a dilution bottle containing the desired concentrations of compounds of interest for direct injection onto the GC/MS system.

13.1.2 Fifteen three-millimeter diameter glass beads and a one-inch Teflon stirbar are placed in a clean two-liter glass septum capped bottle and the exact volume is determined by weighing the bottle before and after filling with deionized water. The bottle is then rinsed with acetone and dried at 200°C.

13.1.3 The amount of each standard to be injected into the vessel is calculated from the desired injection quantity and volume using the following equation:

$$W_T = \frac{W_I}{V_I} \times V_B$$

where

W_T is the total quantity of analyte to be injected into the bottle in milligrams

W_I is the desired weight of analyte to be injected onto the GC/MS system or spiked cartridge in nanograms

V_I is the desired GC/MS or cartridge injection volume (should not exceed 500) in microliters.

V_B is total volume of dilution bottle determined in 13.1.1, in liters.

13.1.4 The volume of the neat standard to be injected into the dilution bottle is determined using the following equation:

$$V_T = \frac{W_T}{d}$$

where

V_T is the total volume of neat liquid to be injected in microliters.

d is the density of the neat standard in grams per milliliter.

13.1.6 The bottle is placed in a 60°C oven for at least 30 minutes prior to removal of a vapor phase standard.

13.1.7 To withdraw a standard for GC/MS injection the bottle is removed from the oven and stirred for 10-15 seconds. A suitable gas-tight microber syringe, warmed to 60°C, is inserted through the septum cap and pumped three times slowly. The appropriate volume of sample (approximately 25% larger than the desired injection volume) is drawn into the syringe and the volume is adjusted to the exact value desired and then immediately injected over a 5-10 seconds period onto the GC/MS system as described in Section 11.2.3.

13.2 Preparation of Spiked Cartridges by Vapor Phase Injection

13.2.1 This process involves preparation of a dilution bottle containing the desired concentrations of the compound(s) of interest as described in 13.1 and injecting the desired volume of vapor into a flowing inert gas stream directed through a clean Tenax cartridge.

13.2.2 A helium purge system is assembled wherein the helium flow 20-30 mL/minute is passed through a stainless steel Tee fitted with a septum injector. The clean Tenax cartridge is connected downstream of the tee using appropriate Swagelok fittings. Once the cartridge is placed in the flowing gas stream the appropriate volume vapor standard, in the dilution bottle, is injected through the septum as described in 13.1.6. The syringe is flushed several times by alternately filling the syringe with carrier gas and displacing the contents into the flow stream, without removing the syringe from the septum. Carrier flow is maintained through the cartridge for approximately 5 minutes after injection.

13.3 Preparation of Spiked Traps Using Permeation or Diffusion Tubes

13.3.1 A flowing stream of inert gas containing known amounts of each compound of interest is generated according to ASTM Method D3609(6).

Note that a method of accuracy maintaining temperature within $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ is required and the system generally must be equilibrated for at least 48 hours before use.

- 13.3.2 An accurately known volume of the standard gas stream (usually 0.1-1 liter) is drawn through a clean Tenax cartridge using the sampling system described in Section 10.2.1, or a similar system. However, if mass flow controllers are employed they must be calibrated for the carrier gas used in Section
- 13.3.1 (usually nitrogen). Use of air as the carrier gas for permeation systems is not recommended, unless the compounds of interest are known to be highly stable in air.
- 13.3.3 The spiked cartridges are then stored or immediately analyzed as in Section 11.2.4.

14. Performance Criteria and Quality Assurance

This section summarizes quality assurance (QA) measures and provides guidance concerning performance criteria which should be achieved within each laboratory. In many cases the specific QA procedures have been described within the appropriate section describing the particular activity (e.g., parallel sampling).

14.1 Standard Operating Procedures (SOPs)

- 14.1.1 Each user should generate SOPs describing the following activities as they are performed in their laboratory:
- 1) assembly, calibration, and operation of the sampling system,
 - 2) preparation, handling and storage of Tenax cartridges,
 - 3) assembly and operation of GC/MS system including the thermal desorption apparatus and data system, and
 - 4) all aspects of data recording and processing.
- 14.1.2 SOPs should provide specific stepwise instructions and should be readily available to, and understood by, the laboratory personnel conducting the work.

14.2 Tenax Cartridges Preparation

- 14.2.1 Each batch of Tenax cartridges prepared (as described in Section 9) should be checked for contamination by analyzing one cartridge immediately after preparation. While analysis can be accomplished by GC/MS, many laboratories may choose to use GC/FID due to logistical and cost considerations.
- 14.2.2. Analysis by GC/FID is accomplished as described for GC/MS (Section 11) except for use of FID detection.
- 14.2.3 While acceptance criteria can vary depending on the components of interest, at a minimum the clean cartridge should be demonstrated to contain less than one fourth of the minimum level of interest for each component. For most compounds the blank level should be less than 10 nanograms per cartridge in order to be acceptable. More rigid criteria may be adopted, if necessary, within a specific laboratory. If a cartridge does not meet these acceptance criteria the entire lot should be rejected.

14.3 Sample Collection

- 14.3.1 During each sampling event at least one clean cartridge will accompany the samples to the field and back to the laboratory, without being used for sampling, to serve as a field blank. The average amount of material found on the field blank cartridge may be subtracted from the amount found on the actual samples. However, if the blank level is greater than 25% of the sample amount, data for that component must be identified as suspect.
- 14.3.2 During each sampling event at least one set of parallel samples (two or more samples collected simultaneously) will be collected, preferably at different flow rates as described in Section 10.1. If agreement between parallel samples is not generally within $\pm 25\%$ the user should collect parallel samples on a much more frequent basis (perhaps for all sampling points). If a trend of lower apparent concentrations with increasing flow

rate is observed for a set of parallel samples one should consider using a reduced flow rate and longer sampling interval if possible. If this practice does not improve the reproducibility further evaluation of the method performance for the compound of interest may be required.

- 14.3.3 Backup cartridges (two cartridges in series) should be collected with each sampling event. Backup cartridges should contain less than 20% of the amount of components of interest found in the front cartridges, or be equivalent to the blank cartridge level, whichever is greater. The frequency of use of backup cartridges should be increased if increased flow rate is shown to yield reduced component levels for parallel sampling. This practice will help to identify problems arising from breakthrough of the component of interest during sampling.

14.4 GC/MS Analysis

- 14.4.1 Performance criteria for MS tuning and mass calibration have been discussed in Section 11.2 and Table 2. Additional criteria may be used by the laboratory if desired. The following sections provide performance guidance and suggested criteria for determining the acceptability of the GC/MS system.
- 14.4.2 Chromatographic efficiency should be evaluated using spiked Tenax cartridges since this practice tests the entire system. In general a reference compound such as perfluorotoluene should be spiked onto a cartridge at the 100 nanogram level as described in Section 13.2 or 13.3. The cartridge is then analyzed by GC/MS as described in Section 11.4. The perfluorotoluene (or other reference compound) peak is then plotted on an expanded time scale so that its width at 10% of the peak can be calculated, as shown in Figure 6. The width of the peak at 10% height should not exceed 10 seconds. More stringent criteria may be required for certain applications. The asymmetry factor (see Figure 6) should be between 0.8 and 2.0. The asymmetry factor for

any polar or reactive compounds should be determined using the process described above. If peaks are observed that exceed the peak width or asymmetry factor criteria above, one should inspect the entire system to determine if unswept zones or cold spots are present in any of the fittings and are necessary. Some laboratories may choose to evaluate column performance separately by direct injection of a test mixture onto the GC column. Suitable schemes for column evaluation have been reported in the literature (7). Such schemes cannot be conducted by placing the substances onto Tenax because many of the compounds (e.g., acids, bases, alcohols) contained in the test mix are not retained, or degrade, on Tenax.

- 14.4.3 The system detection limit for each component is calculated from the data obtained for calibration standards. The detection limit is defined as

$$DL=A+3.3S$$

where

DL is the calculated detection limit in nanograms injected.
A is the intercept calculated in Section 12.1.1 or 12.1.3.
S is the standard deviation of replicate determinations of the lowest level standard (at least three such determinations are required).

In general the detection limit should be 20 nanograms or less and for many applications detection limits of 1-5 nanograms may be required. The lowest level standard should yield a signal to noise ratio, from the total ion current response, of approximately 5.

- 14.4.4 The relative standard deviation for replicate analyses of cartridges spiked at approximately 10 times the detection limit should be 20% or less. Day to day relative standard deviation should be 25% or less.

14.4.5 A useful performance evaluation step is the use of an internal standard to track system performance. This is accomplished by spiking each cartridge, including blank, sample, and calibration cartridges with approximately 100 nanograms of a compound not generally present in ambient air (e.g., perfluorotoluene). The integrated ion intensity for this compound helps to identify problems with a specific sample. In general the user should calculate the standard deviation of the internal standard response for a given set of samples analyzed under identical tuning and calibration conditions. Any sample giving a value greater than ± 2 standard deviations from the mean (calculated excluding that particular sample) should be identified as suspect. Any marked change in internal standard response may indicate a need for instrument recalibration.

REFERENCES

1. Krost, K. J., Pellizzari, E. D., Walburn, S. G., and Hubbard, S. A., "Collection and Analysis of Hazardous Organic Emissions", Analytical Chemistry, 54, 810-817, 1982.
2. Pellizzari, E. O. and Bunch, J. E., "Ambient Air Carcinogenic Vapors-Improved Sampling and Analytical Techniques and Field Studies", EPA-600/2-79-081, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1979.
3. Kebbekus, B. B. and Bozzelli, J. W., "Collection and Analysis of Selected Volatile Organic Compounds in Ambient Air", Proc. Air Pollution Control Assoc., Paper No. 82-65.2. Air Poll. Control Assoc., Pittsburgh, Pennsylvania, 1982.
4. Riggin, R. M., "Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", EPA-600/4-83-027, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1983.
5. Walling, J. F., Berkley, R. E., Swanson, D. H., and Toth, F. J. "Sampling Air for Gaseous Organic Chemical-Applications to Tenax", EPA-600/7-54-82-059, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1982.
6. Annual Book of ASTM Standards, Part 11.03, "Atmospheric Analysis", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
7. Grob, K., Jr., Grob, G., and Grob, K., "Comprehensive Standardized Quality Test for Glass Capillary Columns", J. Chromatog., 156, 1-20, 1978.

TABLE 1. RETENTION VOLUME ESTIMATES FOR COMPOUNDS ON TENAX

COMPOUND	ESTIMATED RETENTION VOLUME AT 100°F (38°C) - LITERS/GRAM
Benzene	19
Toluene	97
Ethyl Benzene	200
Xylene(s)	~200
Cumene	440
n-Heptane	20
1-Heptene	40
Chloroform	8
Carbon Tetrachloride	8
1,2-Dichloroethane	10
1,1,1-Trichloroethane	6
Tetrachloroethylene	80
Trichloroethylene	20
1,2-Dichloropropane	30
1,3-Dichloropropane	90
Chlorobenzene	150
Bromoform	100
Ethylene Dibromide	60
Bromobenzene	300

TABLE 2. SUGGESTED PERFORMANCE CRITERIA FOR RELATIVE ION ABUNDANCES FROM FC-43 MASS CALIBRATION

M/E	% RELATIVE ABUNDANCE
51	1.8 ± 0.5
69	100
100	12.0 ± 1.5
119	12.0 ± 1.5
131	35.0 ± 3.5
169	3.0 ± 0.4
219	24.0 ± 2.5
264	3.7 ± 0.4
314	0.25 ± 0.1

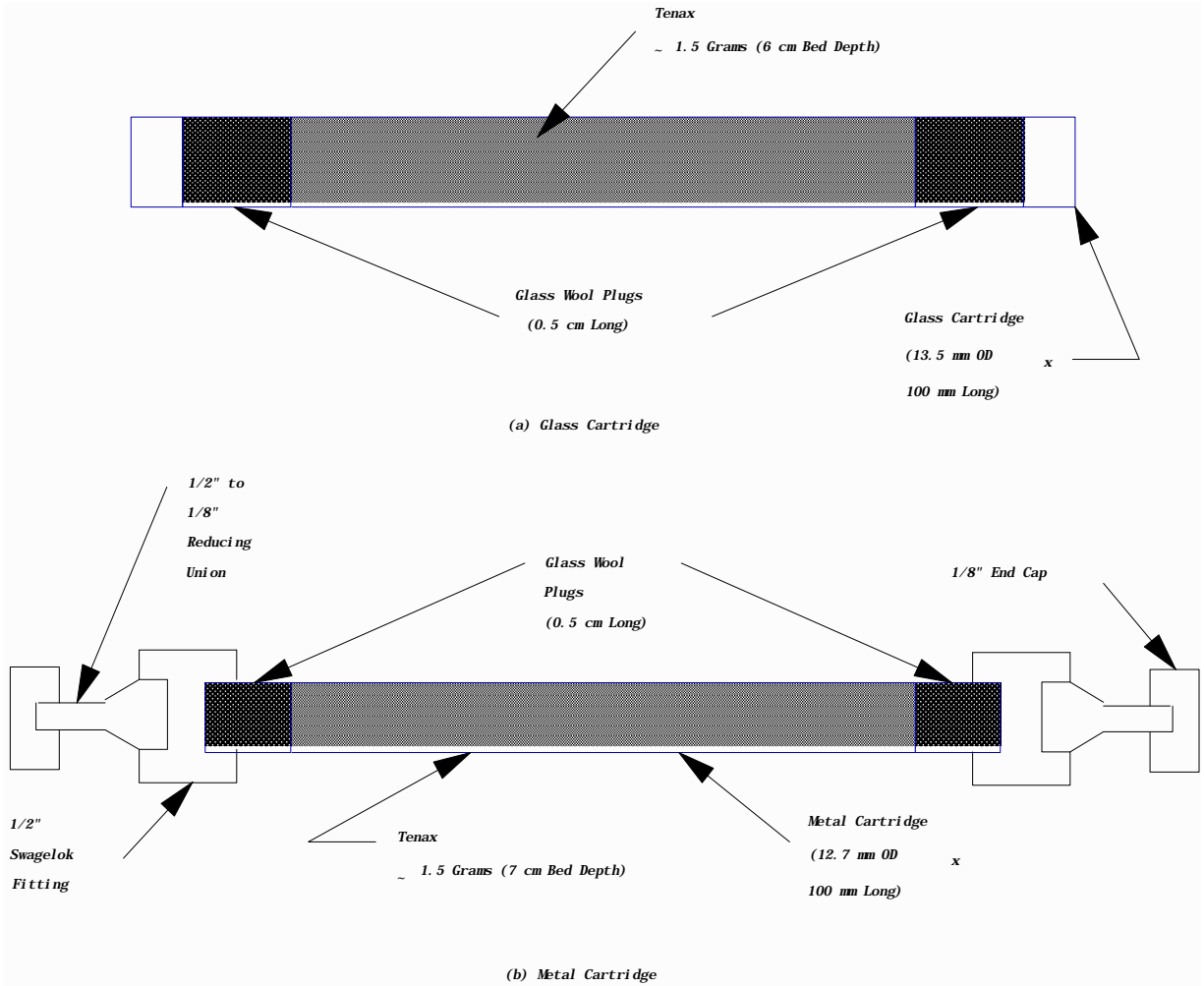
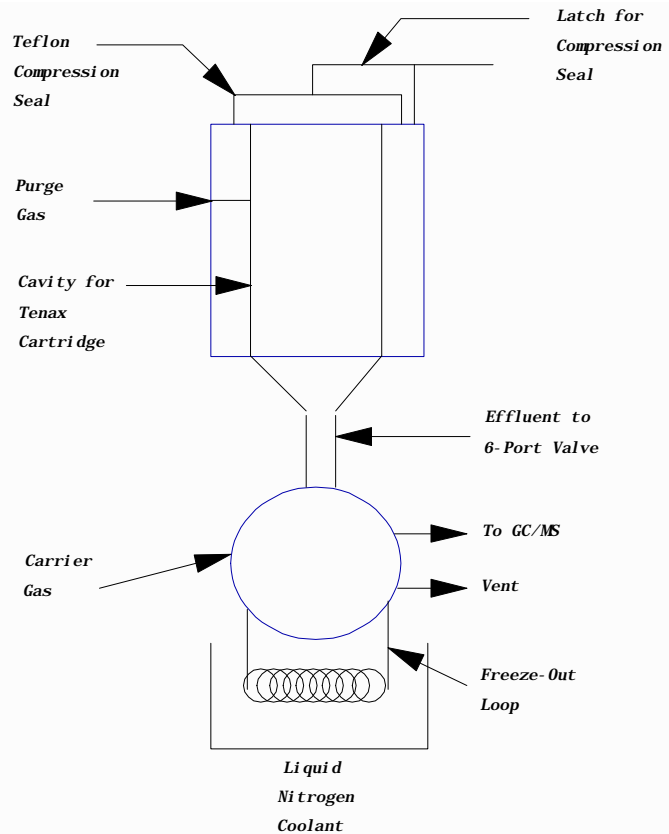
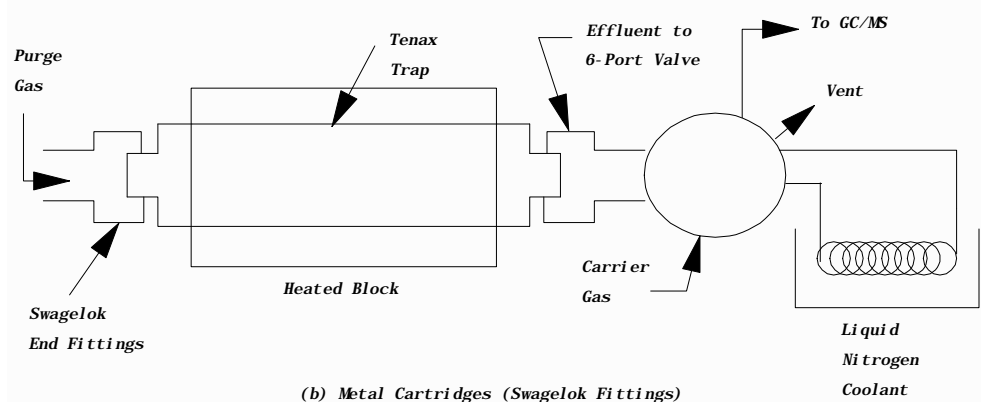


FIGURE 1. TENAX CARTRIDGE DESIGNS



(a) Glass Cartridges (Compression Fit)



(b) Metal Cartridges (Swagelok Fittings)

Figure 2. Tenax Cartridge Desorption Modules

FIGURE 2. TENAX CARTRIDGE DESORPTION MODULES

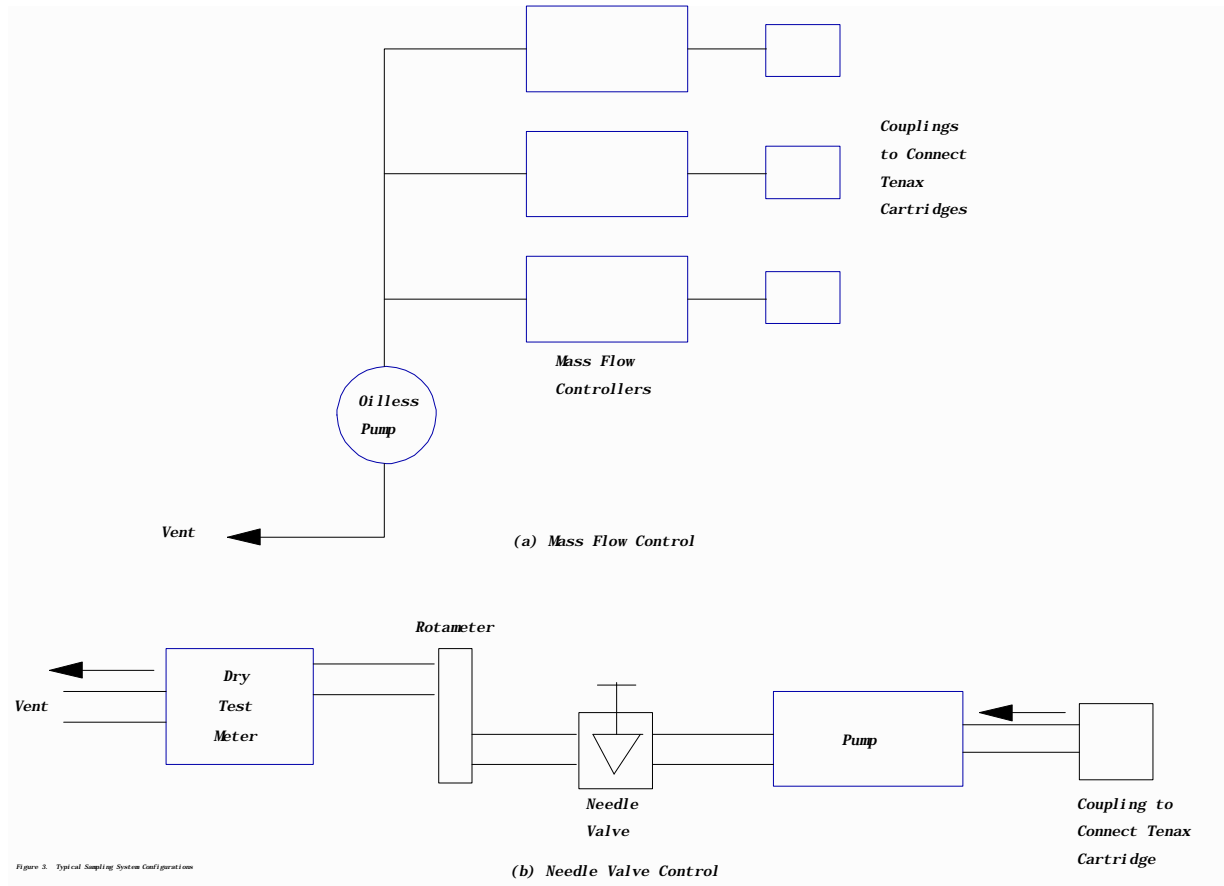


FIGURE 3. TYPICAL SAMPLING SYSTEM CONFIGURATIONS

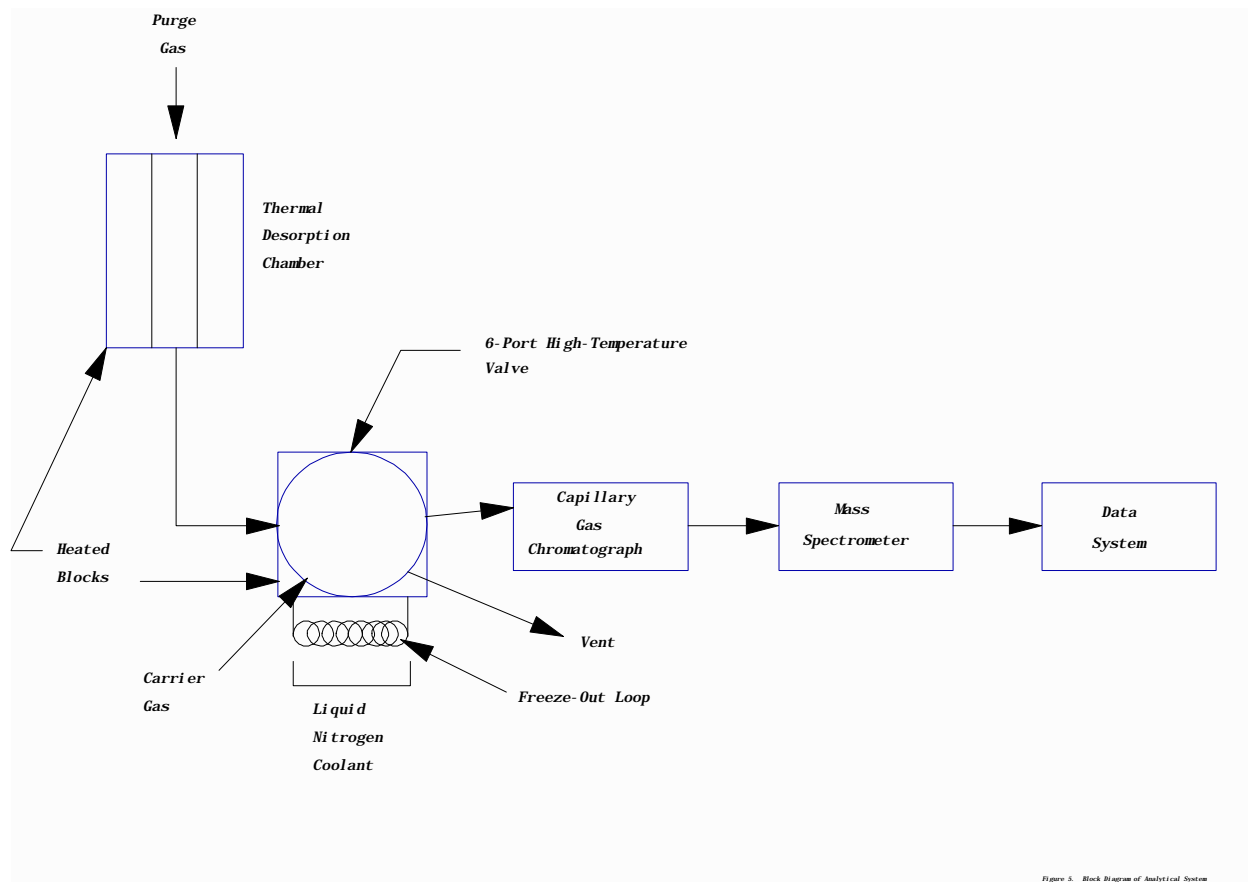
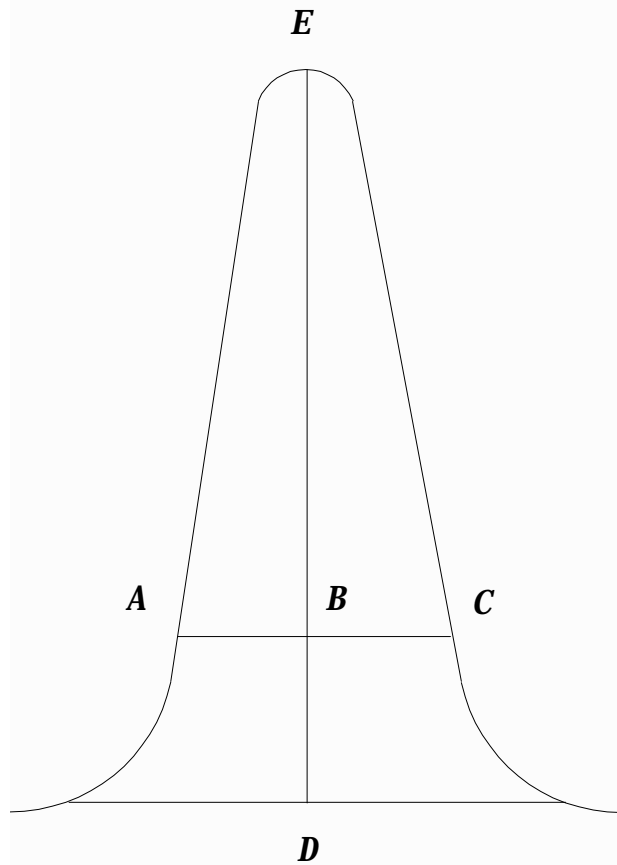


FIGURE 5. BLOCK DIAGRAM OF ANALYTICAL SYSTEM



$$\text{Asymmetry Factor} = \frac{BC}{AB}$$

Example Calculation:

Peak Height = DE = 100 mm

10% Peak Height = BD = 10 mm

Peak Width at 10% Peak Height = AC = 23 mm

AB = 11 mm

BC = 12 mm

Therefore: Asymmetry Factor = $\frac{12}{11} = 1.1$

FIGURE 6. PEAK ASYMMETRY CALCULATION

METHOD TO-2

Revision 1.0
April, 1984

METHOD FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AMBIENT AIR BY CARBON MOLECULAR SIEVE ADSORPTION AND GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)

1. Scope

- 1.1 This document describes a procedure for collection and determination of selected volatile organic compounds which can be captured on carbon molecular sieve (CMS) adsorbents and determined by thermal desorption GC/MS techniques.
- 1.2 Compounds which can be determined by this method are nonpolar and nonreactive organics having boiling points in the range -15 to +120°C. However, not all compounds meeting these criteria can be determined. Compounds for which the performance of the method has been documented are listed in Table 1. The method may be extended to other compounds but additional validation by the user is required. This method has been extensively used in a single laboratory. Consequently, its general applicability has not been thoroughly documented.

2. Applicable Documents

- 2.1 ASTM Standards
 - D 1356 Definitions of Terms Related to Atmospheric Sampling and Analysis.
 - E 355 Recommended Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships.
- 2.2 Other Documents
 - Ambient Air Studies (1,2).
 - U.S. EPA Technical Assistance Document (3).

3. Summary of Method

- 3.1 Ambient air is drawn through a cartridge containing ~0.4 of a carbon molecular sieve (CMS) adsorbent. Volatile organic compounds are captured on the adsorbent while major inorganic atmospheric constituents pass through (or are only partially retained). After sampling, the cartridge is returned to the laboratory for analysis.

- 3.2 Prior to analysis the cartridge is purged with 2-3 liters of pure, dry air (in the same direction as sample flow) to remove adsorbed moisture.
- 3.3 For analysis the cartridge is heated to 350°-400°C, under helium purge and the desorbed organic compounds are collected in a specially designed cryogenic trap. The collected organics are then flash evaporated onto a capillary column GC/MS system (held at -70°C). The individual components are identified and quantified during a temperature programmed chromatographic run.
- 3.4 Due to the complexity of ambient air samples, only high resolution (capillary column) GC techniques are acceptable for most applications of the method.

4. Significance

- 4.1 Volatile organic compounds are emitted into the atmosphere from a variety of sources including industrial and commercial facilities, hazardous waste storage and treatment facilities, etc. Many of these compounds are toxic; hence knowledge of the concentration of such materials in the ambient atmosphere is required in order to determine human health impacts.
- 4.2 Traditionally air monitoring methods for volatile organic compounds have relied on carbon adsorption followed by solvent desorption and GC analysis. Unfortunately, such methods are not sufficiently sensitive for ambient air monitoring, in most cases, because only a small portion of the sample is injected onto the GC system. Recently on-line thermal desorption methods, using organic polymeric adsorbents such as Tenax® GC, have been used for ambient air monitoring. The current method uses CMS adsorbents (e.g. Spherocarb®) to capture highly volatile organics (e.g., vinyl chloride) which are not collected on Tenax®. The use of on-line thermal desorption GS/MS yields a sensitive, specific analysis procedure.

5. Definitions

Definitions used in this document and any user prepared SOPs should be consistent with ASTM D1356 (4). All abbreviations and symbols are defined with this document at the point of use.

6. Interferences

- 6.1 Only compounds having a mass spectrum and GC retention time similar to the compound of interest will interfere in the method. The most commonly encountered interferences are structural isomers.
- 6.2 Contamination of the CMS cartridge with the compound(s) of interest can be a problem in the method. The user must be careful in the preparation, storage, and handling of the cartridges through the entire process to minimize contamination.

7. Apparatus

- 7.1 Gas Chromatograph/Mass Spectrometry system - must be capable of subambient temperature programming. Unit mass resolution to 800 amu. Capable of scanning 30-300 amu region every 0.5-0.8 seconds. Equipped with data system for instrument control as well as data acquisition, processing and storage.
- 7.2 Thermal Desorption Injection Unit - Designed to accommodate CMS cartridges in use (See Figure 3) and including cryogenic trap (Figure 5) and injection valve (Carle Model 5621 or equivalent).
- 7.3 Sampling System - Capable of accurately and precisely drawing an air flow of 10-500 ml/minute through the CMS cartridge. (See Figure 2a or b.)
- 7.4 Dewar flasks - 500 mL and 5 liter.
- 7.5 Stopwatches.
- 7.6 Various pressure regulators and valves - for connecting compressed gas cylinders to GC/MS system.
- 7.7 Calibration gas - In aluminum cylinder. Prepared by user or vendor. For GC/MS calibration.
- 7.8 High pressure apparatus for preparing calibration gas cylinders (if conducted by user). Alternatively, custom prepared gas mixtures can be purchased from gas supply vendors.
- 7.9 Friction top can (e.g. one-gallon paint-can) - With layer of activated charcoal to hold clean CMS cartridges.
- 7.10 Thermometer - to record ambient temperature.

- 7.11 Barometer (optional).
- 7.12 Dilution bottle - Two-liter with septum cap for standard preparation.
- 7.13 Teflon stirbar - 1 inch long.
- 7.14 Gas tight syringes - 10-500 μ l for standard injection onto GC/MS system and CMS cartridges.
- 7.15 Liquid microliter syringes - 5-50 μ L for injecting neat liquid standards into dilution bottle.
- 7.16 Oven - $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ for equilibrating dilution bottle.
- 7.17 Magnetic stirrer.
- 7.18 Variable voltage transformers - (120 V and 1000 VA) and electrical connectors (or temperature controllers) to heat cartridge and cryogenic loop.
- 7.19 Digital pyrometer - 30 to 500°C range.
- 7.20 Soap bubble flow meter - 1, 10 and 100 mL calibration points.
- 7.21 Copper tubing (1/8 inch) and fittings for gas inlet lines.
- 7.22 GC column - SE-30 or alternative coating, glass capillary or fused silica.
- 7.23 Psychrometer (optional).
- 7.24 Filter holder - stainless steel or aluminum (to accommodate 1 inch diameter filter). Other sizes may be used if desired. (optional)

8. Reagents and Materials

- 8.1 Empty CMS cartridges - Nickel or stainless steel (See Figure 1).
- 8.2 CMS Adsorbent, 60/80 mesh-Spherocarb® from Analabs Inc., or equivalent.
- 8.3 Glasswool - silanized.
- 8.4 Methylene chloride - pesticide quality, or equivalent.

- 8.5 Gas purifier cartridge for purge and GC carrier gas containing charcoal, molecular sieves, and a drying agent. Available from various chromatography supply houses.
- 8.6 Helium - Ultra pure, (99.9999%) compressed gas.
- 8.7 Nitrogen - Ultra pure, (99.9999%) compressed gas.
- 8.8 Liquid nitrogen or argon (50 liter dewar).
- 8.9 Compressed air, if required - for operation of GC oven door.
- 8.10 Perfluorotributylamine (FC-43) for GC/MS calibration.
- 8.11 Chemical Standards - Neat compounds of interest. Highest purity available.

9. Cartridge Construction and Preparation

- 9.1 A suitable cartridge design is shown in Figure 1. Alternate designs have been reported (1) and are acceptable, provided the user documents their performance. The design shown in Figure 1 has a built-in heater assembly. Many users may choose to replace this heater design with a suitable separate heating block or oven to simplify the cartridge design.
- 9.2 The cartridge is assembled as shown in Figure 1 using standard 0.25 inch O.D. tubing (stainless steel or nickel), 1/4 inch to 1/8 inch reducing unions, 1/8 inch nuts, ferrules, and endcaps. These parts are rinsed with methylene chloride and heated at 250°C for 1 hour prior to assembly.
- 9.3 The thermocouple bead is fixed to the cartridge body, and insulated with a layer of Teflon tape. The heater wire (constructed from a length of thermocouple wire) is wound around the length of the cartridge and wrapped with Teflon tape to secure the wire in place. The cartridge is then wrapped with woven silica fiber insulation (Zetex or equivalent). Finally the entire assembly is wrapped with fiber glass tape.
- 9.4 After assembly one end of the cartridge is marked with a serial number to designate the cartridge inlet during sample collection.

- 9.5 The cartridges are then packed with ~0.4 grams of CMS adsorbent. Glass wool plugs (~0.5 inches long) are placed at each end of the cartridge to hold the adsorbent firmly in place. Care must be taken to insure that no strands of glasswool extend outside the tubing, thus causing leakage in the compression endfittings. After loading the endfittings (reducing unions and end caps) are tightened onto the cartridge.
- 9.6 The cartridges are conditioned for initial use by heating at 400°C overnight (at least 16 hours) with a 100 mL/minute purge of pure nitrogen. Reused cartridges need only to be heated for 4 hours and should be reanalyzed before use to ensure complete desorption of impurities.
- 9.7 For cartridge conditioning ultra-pure nitrogen gas is passed through a gas purifier to remove oxygen, moisture and organic contaminants. The nitrogen supply is connected to the unmarked end of the cartridge and the flow adjusted to ~50 mL/minute using a needle valve. The gas flow from the inlet (marked) end of the cartridge is vented to the atmosphere.
- 9.8 The cartridge thermocouple lead is connected to a pyrometer and the heater lead is connected to a variable voltage transformer (Variac) set at 0 V. The voltage on the Variac is increased to ~15 V and adjusted over a 3-4 minute period to stabilize the cartridge temperature at 380-400°C.
- 9.9 After 10-16 hours of heating (for new cartridges) the Variac is turned off and the cartridge is allowed to cool to ~30°C, under continuing nitrogen flow.
- 9.10 The exit end of the cartridge is capped and then the entire cartridge is removed from the flow line and the other endcap immediately installed. The cartridges are then placed in a metal friction top (paint) can containing ~2 inches of granulated activated charcoal (to prevent contamination of the cartridges during storage) in the bottom, beneath a retaining screen. Clean paper tissues (e.g., Kimwipes) are placed in can to avoid damage to the cartridges during shipment.
- 9.11 Cartridges are stored in the metal can at all times except when in use. Adhesives initially present in the cartridge insulating materials are "burnt off" during initial conditioning. Therefore, unconditioned cartridges should not be placed in the metal can since they may contaminate the other cartridges.

9.12 Cartridges are conditioned within two weeks of use. A blank from each set of cartridges is analyzed prior to use in field sampling. If an acceptable blank level is achieved, that batch of cartridges (including the cartridge serving as the blank) can be used for field sampling.

10. Sampling

10.1 Flow Rate and Total Volume Selection

10.1.1 Each compound has a characteristic retention volume (liters of air per unit weight of adsorbent). However, all of the compounds listed in Table 1 have retention volumes (at 37°C) in excess of 100 liters/cartridge (0.4 gram CMS cartridge) except vinyl chloride for which the value is ~30 liters/cartridge. Consequently, if vinyl chloride or similarly volatile compounds are of concern the maximum allowable sampling volume is approximately 20 liters. If such highly volatile compounds are not of concern, samples as large as 100 liters can be collected.

10.1.2 To calculate the maximum allowable sampling flow rate the following equation can be used:

$$Q_{MAX} = \frac{V_{MAX}}{t} \times 1000$$

where

Q_{MAX} is the calculated maximum sampling rate in mL/minute.

t is the desired sampling time in minutes.

V_{MAX} is the maximum allowable total volume based on the discussion in 10.1.1.

10.1.3 For the cartridge design shown in Figure 1 Q_{MAX} should be between 20 and 500 mL/minute. If Q_{MAX} lies outside this range the sampling time or total sampling volume must be adjusted so that this criterion is achieved.

10.1.4 The flow rate calculated in 10.1.3 defines the maximum allowable flow rate. In general, the user should collect additional samples in parallel, at successive 2- to 4-fold lower flow rates. This practice serves as a quality

control procedure to check on component breakthrough and related sampling and adsorption problems, and is further discussed in the literature (5).

10.2 Sample Collection

- 10.2.1 Collection of an accurately known volume of air is critical to the accuracy of the results. For this reason the use of mass flow controllers, rather than conventional needle valves or orifices is highly recommended, especially at low flow rates (e.g., less than 100 milliliters/minute). Figure 2a illustrates a sampling system based on mass flow controllers which readily allows for collection of parallel samples. Figure 2b shows a commercially available sampling system based on needle valve flow controllers.
- 10.2.2 Prior to sample collection the sampling flow rate is calibrated near the value used for sampling, with a "dummy" CMS cartridge in place. Generally calibration is accomplished using a soap bubble flow meter or calibrated wet test meter connected to the flow exit, assuming the entire flow system is sealed. ASTM Method D 3686 (4) describes an appropriate calibration scheme, not requiring a sealed flow system downstream of the pump.
- 10.2.3 The flow rate should be checked before and after each sample collection. Ideally, a rotometer or mass flow meter should be included in the sampling system to allow periodic observation of the flow rate without disrupting the sampling process.
- 10.2.4 To collect an air sample the cartridges are removed from the sealed container just prior to initiation of the collection process.
- 10.2.5 The exit (unmarked) end of the cartridge is connected to the sampling apparatus. The endcap is left on the sample inlet and the entire system is leak checked by activating the sampling pump and observing that no flow is obtained over a 1 minute period. The sampling pump is then shut off.

- 10.2.6 The endcap is removed from the cartridge, a particulate filter and holder are placed on the inlet end of the cartridge, and the sampling pump is started. In many situations a particulate filter is not necessary since the compounds of interest are in the vapor state. However, if large amounts of particulate matter are encountered, the filter may be useful to prevent contamination of the cartridge. The following parameters are recorded on an appropriate data sheet (Figure 4): date, sampling location, time, ambient temperature, barometric pressure, relative humidity, dry gas meter reading (if applicable), flow rate, rotometer reading (if applicable), cartridge number, pump, and dry gas meter serial number.
- 10.2.7 The samples are collected for the desired time, periodically recording the variables listed above. At the end of the sampling period the parameters listed in 10.2.6 are recorded and the flow rate is checked. If the flows at the beginning and end of the sampling period differ by more than 10%, the cartridge should be marked as suspect.
- 10.2.8 The cartridges are removed (one at a time), the endcaps are replaced, and the cartridges are placed into the original container. The friction top can is sealed and packaged for immediate shipment to the analytical laboratory.
- 10.2.9 The average sample rate is calculated and recorded for each cartridge according to the following equation:

$$Q_A = \frac{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N}{N}$$

where

Q_A = Average flow rate in ml/minute
 Q_1, Q_2, \dots, Q_N = Flow rates determined at beginning, end, and intermediate points during sampling.

N = Number of points averaged.

10.2.10 The total volumetric flow is obtained directly from the dry gas meter or calculated and recorded for each cartridge using the following equation:

$$V_m = \frac{T \times Q_A}{1000}$$

where

V_m = Total volume sampled in liters at measured temperature and pressure.

T = Sampling time = $T_2 - T_1$, minutes.

10.2.11 The total volume sampled (V_s) at standard conditions, 760 mm Hg and 25°C, is calculated from the following equation:

$$V_s = V_m \times \frac{Pa}{760} \times \frac{298}{273 + ta}$$

where

Pa = Average barometric pressure, mm Hg

ta = Average ambient temperature, °C.

11. Sample Analysis

11.1 Sample Purging

11.1.1 Prior to analysis all samples are purged at room temperature with pure, dry air or nitrogen to remove water vapor. Purging is accomplished as described in 9.7 except that the gas flow is in the same direction as sample flow (i.e. marked end of cartridge is connected to the flow system).

11.1.2 The sample is purged at 500 mL/minute for 5 minutes. After purging the endcaps are immediately replaced. The cartridges are returned to the metal can or analyzed immediately.

11.1.3 If very humid air is being sampled the purge time may be increased to more efficiently remove water vapor. However, the sum of sample volume and purge volume must be less than 75% of the retention volume for the most volatile component of interest.

11.2 GC/MS Setup

- 11.2.1 Considerable variation from one laboratory to another is expected in terms of instrument configuration. Therefore, each laboratory must be responsible for verifying that their particular system yields satisfactory results. Section 14 discusses specific performance criteria which should be met.
- 11.2.2 A block diagram of the analytical system required for analysis of CMS cartridges is depicted in Figure 3. The thermal desorption system must be designed to accommodate the particular cartridge configuration. For the CMS cartridge design shown in Figure 1, the cartridge heating is accomplished as described in 9.8. The use of a desorption oven, in conjunction with a simpler cartridge design is also acceptable. Exposure of the sample to metal surfaces should be minimized and only stainless steel or nickel should be employed. The volume of tubing leading from the cartridge to the GC column must be minimized and all areas must be well-swept by helium carrier gas.
- 11.2.3 The GC column oven must be capable of being cooled to -70°C and subsequently temperature programmed to 150°C .
- 11.2.4 The specific GC column and temperature program employed will be dependent on the compounds of interest. Appropriate conditions are described in the literature (2). In general, a nonpolar stationary phase (e.g., SE-30, OV-1) temperature programmed from -70 to 150°C at $8^{\circ}/\text{minute}$ will be suitable. Fused silica, bonded-phase columns are preferable to glass columns since they are more rugged and can be inserted directly into the MS ion source, thereby eliminating the need for a GC/MS transfer line. Fused silica columns are also more readily connected to the GC injection valve (Figure 3). A drawback of fused silica, bonded-phase columns is the lower capacity compared to coated, glass capillary columns. In most cases the column capacity will be less than 1 microgram injected for fused silica columns.

- 11.2.5 Capillary column dimensions of 0.3mm ID and 50 meters long are generally appropriate although shorter lengths may be sufficient in many cases.
- 11.2.6 Prior to instrument calibration or sample analysis the GC/MS system is assembled as shown in Figure 3. Helium purge flow (through the cartridge) and carrier flow are set at approximately 50 mL/minute and 2-3 mL/minute respectively. When a cartridge is not in place a union is placed in the helium purge line to ensure a continuous inert gas flow through the injection loop.
- 11.2.7 Once the column and other system components are assembled and the various flows established the column temperature is increased to 250°C for approximately four hours (or overnight if desired) to condition the column.
- 11.2.8 The MS and data system are set up according to the manufacturer's instructions. Electron impact ionization (70eV) and an electron multiplier gain of approximately 5×10^4 should be employed. Once the entire GC/MS system has been setup the system is calibrated as described in Section 11.3. The user should prepare a detailed standard operating procedure (SOP) describing this process for the particular instrument being used.

11.3 GC/MS Calibration

- 11.3.1 Tuning and mass standardization of the MS system is performed according to manufacturer's instructions and relevant user prepared SOPs. Perfluorotributylamine (FC-43) should generally be employed as the reference compound. The material is introduced directly into the ion source through a molecular leak. The instrumental parameters (e.g., lens voltages, resolution, etc.) should be adjusted to give the relative ion abundances shown in Table 2, as well as acceptable resolution and peak shape. If these approximate relative abundances cannot be achieved, the ion source may require cleaning according to manufacturer's instructions. In the event

that the user's instrument cannot achieve these relative ion abundances, but is otherwise operating properly, the user may adopt another set of relative abundances as performance criteria. However, these alternate values must be repeatable on a day-to-day basis.

11.3.2 After the mass standardization and tuning process has been completed and the appropriate values entered into the data system, the user should then calibrate the entire GC/MS system by introducing known quantities of the components of interest into the system. Three alternate procedures may be employed for the calibration process including 1) direct injection of dilute vapor phase standards, prepared in a dilution bottle or compressed gas cylinder, onto the GC column, 2) injection of dilute vapor phase standards into a flowing inert gas stream directed onto a CMS cartridge, and 3) introduction of permeation or diffusion tube standards onto a CMS cartridge. Direct injection of a compressed gas cylinder (aluminum) standard containing trace levels of the compounds of interest has been found to be the most convenient practice since such standards are stable over a several month period. The standards preparation processes for the various approaches are described in Section 13. The following paragraphs describe the instrument calibration process for these approaches.

11.3.3 If the system is to be calibrated by direct injection of a vapor phase standard, the standard, in either a compressed gas cylinder or dilution flask, is obtained as described in Section 13. The MS and data system are setup for acquisition, but the ionizer filament is shut off. The GC column oven is cooled to -70°C , the injection valve is placed in the load mode, and the cryogenic loop is immersed in liquid nitrogen or liquid argon. Liquid argon is required for standards prepared in nitrogen or air, but not for standards prepared in helium. A known volume of the standard (10-1000 μL) is injected through the cryogenic loop at a rate of 10-100 $\mu\text{L}/\text{minute}$.

- 11.3.4 Immediately after loading the vapor phase standard, the injection valve is placed in the inject mode, the GC program and system clock are started, and the cryogenic loop is heated to 60°C by applying voltage (15-20 volts) to the thermocouple wire heater surrounding the loop. The voltage is adjusted to maintain a loop temperature of 60°C. An automatic temperature controller can be used in place of the manual control system. After elution of unretained components (~3 minutes after injection) the ionizer filament is turned on and data acquisition is initiated. The helium purge line (set at 50 mL/minute) is connected to the injection valve and the valve is returned to the load mode. The loop temperature is increased to 150°C, with helium purge, and held at this temperature until the next sample is to be loaded.
- 11.3.5 After the last component of interest has eluted, acquisition is terminated and the data is processed as described in Section 11.3.8. The standard injection process is repeated using different standard concentrations and/or volumes to cover the analytical range of interest.
- 11.3.6 If the system is to be calibrated by analysis of standard CMS cartridges, a series of cartridges is prepared as described in Sections 13.2 or 13.3. Prior to analysis the cartridges are stored (no longer than 48 hours) as described in Section 9.10. For analysis the injection valve is placed in the load mode and the cryogenic loop is immersed in liquid nitrogen (or liquid argon if desired). The CMS cartridge is installed in the helium purge line (set at 50 mL/minute) so that the helium flow through the cartridge is opposite to the direction of sample flow and the purge gas is directed through the cryogenic loop and vented to the atmosphere. The CMS cartridge is heated to 370-400°C and maintained at this temperature for 10 minutes (using the temperature control process described in Section 9.8). During the desorption period, the GC column oven is cooled to -70°C and the MS and data system are setup for acquisition, but the ionizer filament is turned off.

- 11.3.7 At the end of the 10 minute desorption period, the analytical process described in Sections 11.3.4 and 11.3.5 is conducted. During the GC/MS analysis heating of the CMS cartridge is discontinued. Helium flow is maintained through the CMS cartridge and cryogenic loop until the cartridge has cooled to room temperature. At that time, the cryogenic loop is allowed to cool to room temperature and the system is ready for further cartridge analysis. Helium flow is maintained through the cryogenic loop at all times, except during the installation or removal of a CMS cartridge, to minimize contamination of the loop.
- 11.3.8 Data processing for instrument calibration involves determining retention times, and integrated characteristic ion intensities for each of the compounds of interest. In addition, for at least one chromatographic run, the individual mass spectra should be inspected and compared to reference spectra to ensure proper instrumental performance. Since the steps involved in data processing are highly instrument specific, the user should prepare a SOP describing the process for individual use. Overall performance criteria for instrument calibration are provided in Section 14. If these criteria are not achieved, the user should refine the instrumental parameters and/or operating procedures to meet these criteria.

11.4 Sample Analysis

- 11.4.1 The sample analysis is identical to that described in Sections 11.3.6 and 11.3.7 for the analysis of standard CMS cartridges.
- 11.4.2 Data processing for sample data generally involves 1) qualitatively determining the presence or absence of each component of interest on the basis of a set of characteristic ions and the retention time using a reversed-search software routine, 2) quantification of each identified component by integrating the intensity of a characteristic ion and comparing the value to that of the calibration standard, and 3) tentative

identification of other components observed using a forward (library) search software routine. As for other user specific processes, a SOP should be prepared describing the specific operations for each individual laboratory.

12. Calculations

12.1 Calibration Response Factors

12.1.1 Data from calibration standards is used to calculate a response factor for each component of interest. Ideally the process involves analysis of at least three calibration levels of each component during a given day and determination of the response factor (area/nanogram injected) from the linear least squares fit of a plot of nanograms injected versus area (for the characteristic ion). In general, quantities of components greater than 1,000 nanograms should not be injected because of column overloading and/or MS response nonlinearity.

12.1.2 In practice the daily routine may not always allow analysis of three such calibration standards. In this situation calibration data from consecutive days may be pooled to yield a response factor, provided that analysis of replicate standards of the same concentration are shown to agree within 20% on the consecutive days. In all cases one given standard concentration, near the midpoint of the analytical range of interest, should be injected at least once each day to determine day-to-day precision of response factors.

12.1.3 Since substantial nonlinearity may be present in the calibration curve, a nonlinear least squares fit (e.g. quadratic) should be employed. This process involves fitting the data to the following equation:

$$Y=A+BX+CX^2$$

where

Y = peak area

X = quantity of component injected nanograms

A, B, and C are coefficients in the equation.

12.2 Analyte Concentrations

- 12.2.1 Analyte quantities on a sample cartridge are calculated from the following equation:

$$Y_A = A + BX_A + CX^2$$

where

Y_A is the area of the analyte characteristics ion for the sample cartridge.

X_A is the calculated quantity of analyte on the sample cartridge, in nanograms.

A, B, and C are the coefficients calculated from the calibration curve described in Section 12.1.3.

- 12.2.2 If instrumental response is essentially linear over the concentration range of interest, a linear equation ($C=0$ in the equation above) can be employed.

- 12.2.3 Concentration of analyte in the original air sample is calculated from the following equation:

$$C_A = \frac{X_A}{V_s}$$

where

C_A is the calculated concentration of analyte in ng/L.

V_s and X_A are as previously defined in Section 10.2.11 and 12.2.1, respectively.

13. Standard Preparation

13.1 Standards for Direct Injection

- 13.1.1 Standards for direct injection can be prepared in compressed gas cylinders or in dilution vessels. The dilution flask protocol has been described in detail in another method and is not repeated here (6). For the CMS method where only volatile compounds (boiling point $<120^\circ\text{C}$) are of concern, the preparation of dilute standards in 15 liter aluminum

compressed gas cylinders has been found to be most convenient. These standards are generally stable over at least a 3-4 month period and in some cases can be purchased from commercial suppliers on a custom prepared basis.

13.1.2 Preparation of compressed gas cylinders requires working with high pressure tubing and fittings, thus requiring a user prepared SOP which ensures that adequate safety precautions are taken. Basically, the preparation process involves injecting a predetermined amount of neat liquid or gas into an empty high pressure cylinder of known volume, using gas flow into the cylinder to complete the transfer. The cylinder is then pressurized to a given value (500-1000 psi). The final cylinder pressure must be determined using a high precision gauge after the cylinder has thermally equilibrated for a 1-2 hour period after filling.

13.1.3 The concentration of components in the cylinder standard should be determined by comparison with National Bureau of Standards reference standards (e.g., SRM 1805-benzene in nitrogen) when available.

13.1.4 The theoretical concentration (at 25°C and 760 mm pressure) for preparation of cylinder standards can be calculated using the following equation:

$$C_T = \frac{V_I \times d}{V_C} \times \frac{14.7}{P_C + 14.7} \times 24.4 \times 1000$$

where

C_T is the component concentration, in ng/mL at 25°C and 760 mm Hg pressure.

V_I is the volume of neat liquid component injected in μ L.

V_C is the internal volume of the cylinder, in L.

d is the density of the neat liquid component, in g/mL.

P_C is the final pressure of the cylinder standards, in pounds per square inch gauge (psig).

13.2 Preparation of Spiked Traps by Vapor Phase Injection

This process involves preparation of dilution flask or compressed gas cylinder containing the desired concentrations of the compound(s) of interest and injecting the desired volume of vapor into a flowing gas stream which is directed onto a clean CMS cartridge. The procedure is described in detail in another method within the Compendium (6) and will not be repeated here.

13.3 Preparation of Spiked Traps Using Permeation or Diffusion Tubes

13.3.1 A flowing stream of inert gas containing known amounts of each compound of interest is generated according to ASTM Method D3609 (4). Note that a method of accurately maintaining temperature within $\pm 0.1^\circ\text{C}$ is required and the system generally must be equilibrated for at least 48 hours before use.

13.3.2 An accurately known volume of the standard gas stream (usually 0.1-1 liters) is drawn through a clean CMS cartridge using the sampling system described in Section 10.2.1, or a similar system. However, if mass flow controllers are employed, they must be calibrated for the carrier gas used in Section 13.3.1 (usually nitrogen). Use of air as the carrier gas for permeation systems is not recommended, unless the compounds of interest are known to be highly stable in air.

13.3.3 The spiked traps are then stored or immediately analyzed as in Sections 11.3.6 and 11.3.7.

14. Performance Criteria and Quality Assurance

This section summarizes the quality assurance (QA) measures and provides guidance concerning performance criteria which should be achieved within each laboratory. In many cases the specific QA procedures have been described within the appropriate section describing the particular activity (e.g. parallel sampling).

14.1 Standard Operating Procedures (SOPs)

- 14.1.1 Each user should generate SOPs describing the following activities as accomplished in their laboratory: 1) assembly, calibration and operation of the sampling system, (2) preparation, handling and storage of CMS cartridges, 3) assembly and operation of GC/MS system including the thermal desorption apparatus and data system, and 4) all aspects of data recording and processing.
- 14.1.2 SOPs should provide specific stepwise instructions and should be readily available to, and understood by the laboratory personnel conducting the work.

14.2 CMS Cartridge Preparation

- 14.2.1 Each batch of CMS cartridges, prepared as described in Section 9, should be checked for contamination by analyzing one cartridge, immediately after preparation. While analysis can be accomplished by GC/MS, many laboratories may choose to use GC/FID due to logistical and cost considerations.
- 14.2.2 Analysis by GC/FID is accomplished as described for GC/MS (Section 11) except for use of FID detection.
- 14.2.3 While acceptance criteria can vary depending on the components of interest, at a minimum the clean cartridge should be demonstrated to contain less than one-fourth of the minimum level of interest for each component. For most compounds the blank level should be less than 10 nanograms per cartridge in order to be acceptable. More rigid criteria may be adopted, if necessary, within a specific laboratory. If a cartridge does not meet these acceptance criteria, the entire lot should be rejected.

14.3 Sample Collection

- 14.3.1 During each sampling event at least one clean cartridge will accompany the samples to the field and back to the laboratory, having been placed in the sampler but without sampling

air, to serve as field blank. The average amount of material found on the field blank cartridges may be subtracted from the amount found on the actual samples. However, if the blank level is greater than 25% of the sample amount, data for that component must be identified as suspect.

14.3.2 During each sampling event at least one set of parallel samples (two or more samples collected simultaneously) should be collected, preferably at different flow rates as described in Section 10.1.4. If agreement between parallel samples is not generally within $\pm 25\%$ the user should collect parallel samples on a much more frequent basis (perhaps for all sampling points). If a trend of lower apparent concentrations with increasing flow rate is observed for a set of parallel samples one should consider using a reduced sampling rate and longer sampling interval, if possible. If this practice does not improve the reproducibility further evaluation of the method performance for the compound of interest might be required.

14.3.3 Backup cartridges (two cartridges in series) should be collected with each sampling event. Backup cartridges should contain less than 10% of the amount of components of interest found in the front cartridges, or be equivalent to the blank cartridge level, whichever is greater.

14.4 GC/MS Analysis

14.4.1 Performance criteria for MS tuning and mass standardization have been discussed in Section 11.2 and Table 2. Additional criteria can be used by the laboratory, if desired. The following sections provide performance guidance and suggested criteria for determining the acceptability of the GC/MS system.

14.4.2 Chromatographic efficiency should be evaluated daily by the injection of calibration standards. A reference compound(s) should be chosen from the calibration standard and plotted on an expanded time scale so that its

width at 10% of the peak height can be calculated, as shown in Figure 6. The width of the peak at 10% height should not exceed 10 seconds. More stringent criteria may be required for certain applications. The asymmetry factor (see Figure 6) should be between 0.8 and 2.0. The user should also evaluate chromatographic performance for any polar or reactive compounds of interest, using the process described above. If peaks are observed that exceed the peak width or asymmetry factor criteria above, one should inspect the entire system to determine if unswept zones or cold spots are present in any of the fittings or tubing and/or if replacement of the GC column is required. Some laboratories may choose to evaluate column performance separate by direct injection of a test mixture onto the GC column. Suitable schemes for column evaluation have been reported in the literature (7).

- 14.4.3 The detection limit for each component is calculated from the data obtained for calibration standards. The detection limit is defined as

$$DL=A+3.3S$$

where

DL is the calculated detection limit in nanograms injected.
A is the intercept calculated in Section 12.1.3.
S is the standard deviation of replicate determinations of the lowest level standard (at least three such determinations are required). The lowest level standard should yield a signal to noise ratio (from the total ion current response) of approximately 5.

- 14.4.4 The relative standard deviation for replicate analyses of cartridges spiked at approximately 10 times the detection limit should be 20% or less. Day to day relative standard deviation for replicate cartridges should be 25% or less.

14.4.5 A useful performance evaluation step is the use of an internal standard to track system performance. This is accomplished by spiking each cartridge, including blank, sample, and calibration cartridges with approximately 100 nanograms of a compound not generally present in ambient air (e.g., perfluorotoluene). Spiking is readily accomplished using the procedure outlined in Section 13.2, using a compressed gas standard. The integrated ion intensity for this compound helps to identify problems with a specific sample. In general the user should calculate the standard deviation of the internal standard response for a given set of samples analyzed under identical tuning and calibration conditions. Any sample giving a value greater than ± 2 standard deviations from the mean (calculated excluding that particular sample) should be identified as suspect. Any marked change in internal standard response may indicate a need for instrument recalibration.

14.5 Method Precision and Recovery

14.5.1 Recovery and precision data for selected volatile organic compounds are presented in Table 1. These data were obtained using ambient air, spiked with known amounts of the compounds in a dynamic mixing system(2).

14.5.2 The data in Table 1 indicate that in general recoveries better than 75% and precision (relative standard deviations) of 15-20% can be obtained. However, selected compounds (e.g. carbon tetrachloride and benzene) will have poorer precision and/or recovery. The user must check recovery and precision for any compounds for which quantitative data are needed.

References

1. Kebbekus, B. B. and J. W. Bozzelli. Collection and Analysis of Selected Volatile Organic Compounds in Ambient Air. Proceedings of Air Pollution Control Association, Paper No. 82-65.2, Air Pollution Control Association, Pittsburgh, Pennsylvania, 1982.
2. Riggin, R. M. and L. E. Slivon. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Carbon Molecular Sieve Adsorbents, Special Report on Contract 68-02-3745 (WA-7), U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, September, 1983.
3. Riggin, R. M., "Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", EPA-600/4-83-027, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1983.
4. Annual Book of ASTM Standards, Part 11.03, "Atmospheric Analysis: Occupational Health and Safety", American Society for Testing and Materials, 1983.
5. Walling, J. F., Berkley, R. E., Swanson, D. H., and Toth, F. J. "Sampling Air for Gaseous Organic Chemical-Applications to Tenax", EPA-600/7-54-82-059, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1982.
6. This Methods Compendium - Tenax Method (T0 1).
7. Grob, K., Jr., Grob, G., and Grob, K., "Comprehensive Standardized Quality Test for Glass Capillary Columns", J. Chromatog., 156 1-20, 1978.

TABLE 2. SUGGESTED PERFORMANCE CRITERIA FOR RELATIVE ION ABUNDANCES FROM FC-43 MASS CALIBRATION

M/E	% Relative Abundance
51	1.8 ± 0.5
69	100
100	12.0 ± 1.5
119	12.0 ± 1.5
131	35.0 ± 3.5
169	3.0 ± 0.4
219	24.0 ± 2.5
264	3.7 ± 0.4
314	0.25 ± 0.1

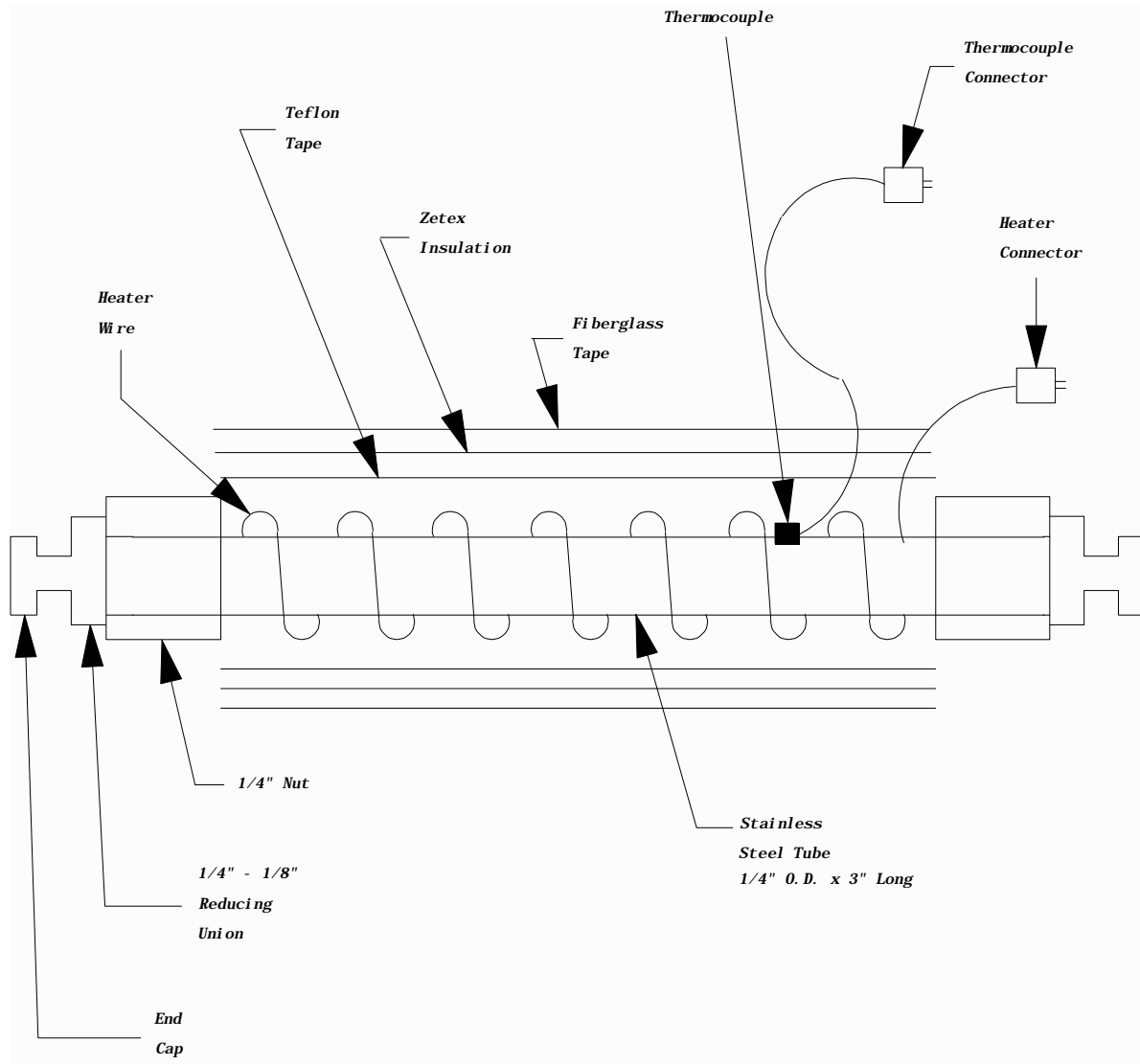


FIGURE 1. DIAGRAM SHOWING CARBON MOLECULAR SIEVE TRAP (CMS) CONSTRUCTION

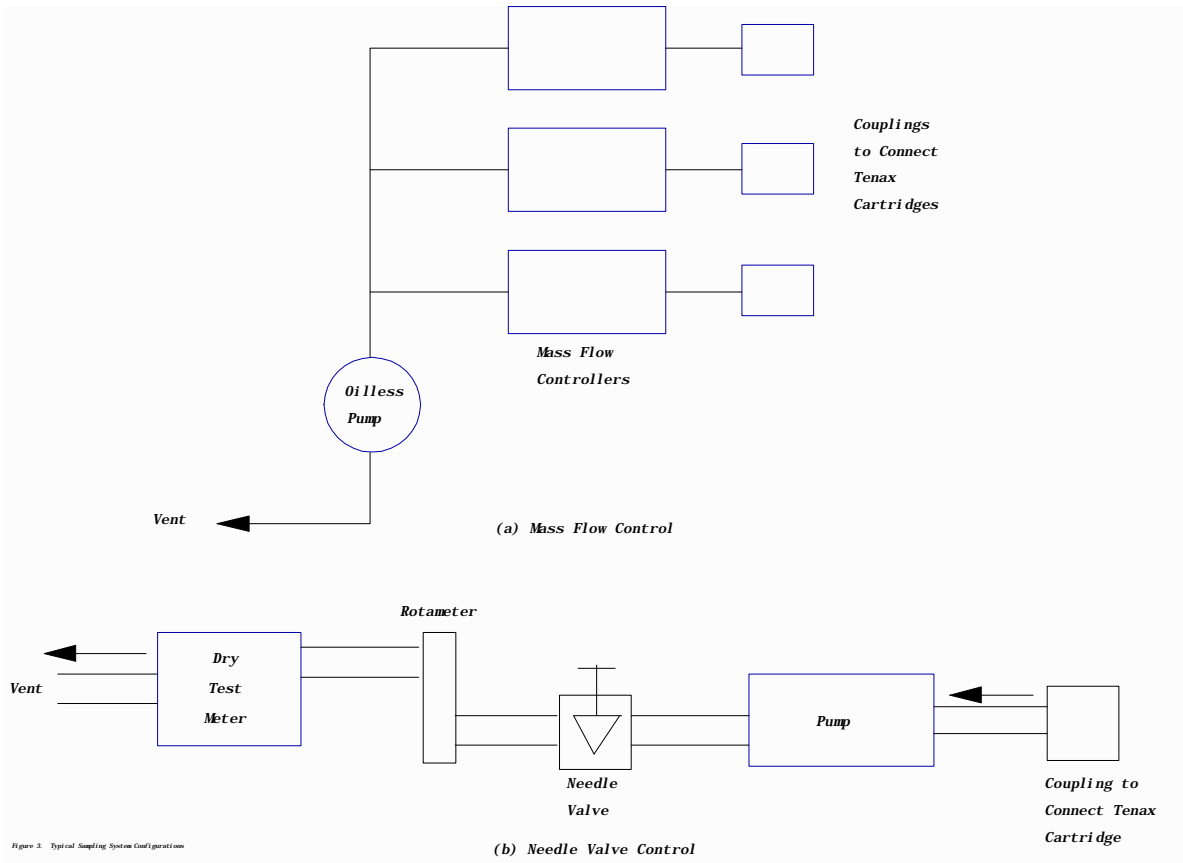


FIGURE 2. TYPICAL SAMPLING SYSTEM CONFIGURATIONS

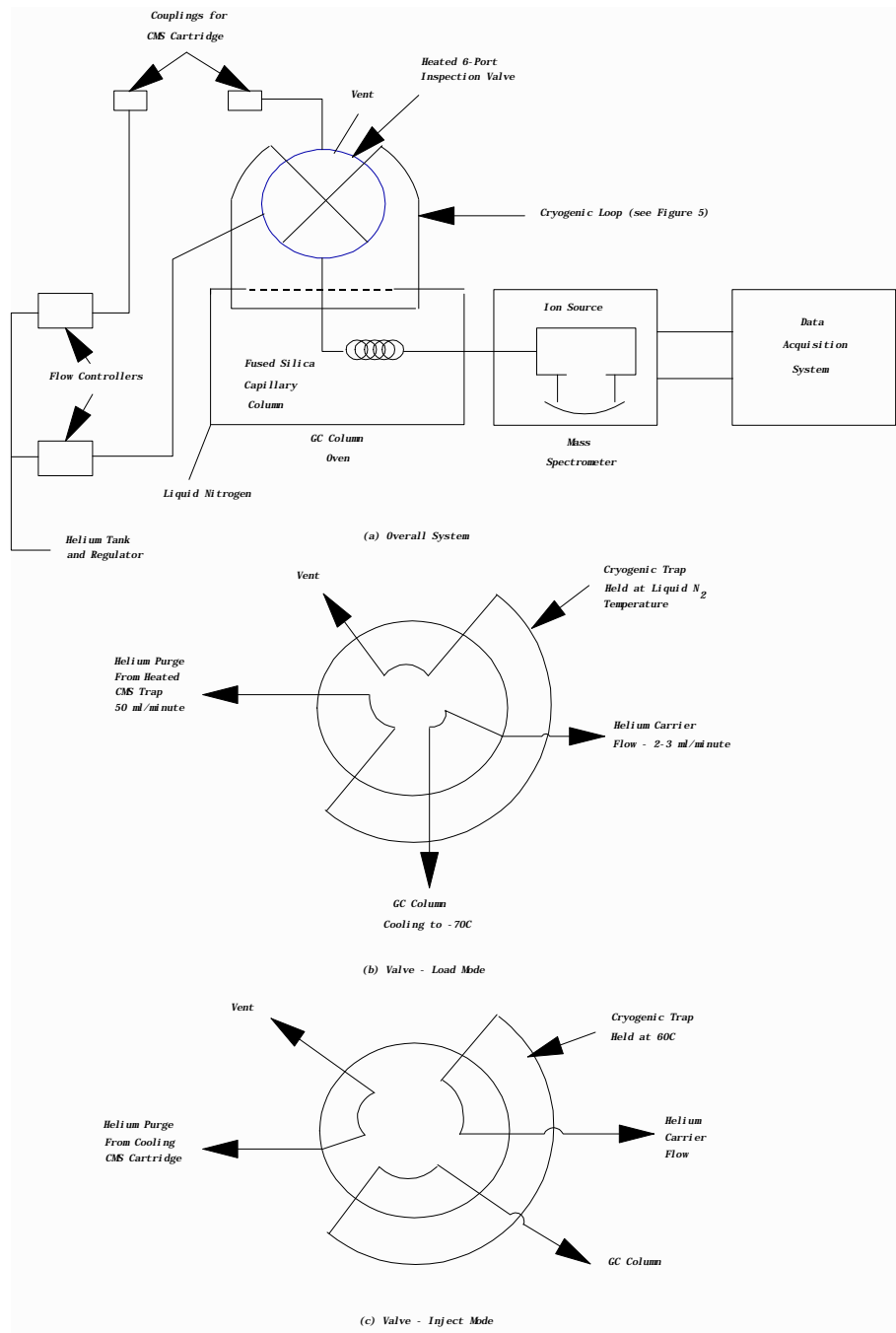


FIGURE 3. GC/MS ANALYSIS SYSTEM FOR CMS CARTRIDGES

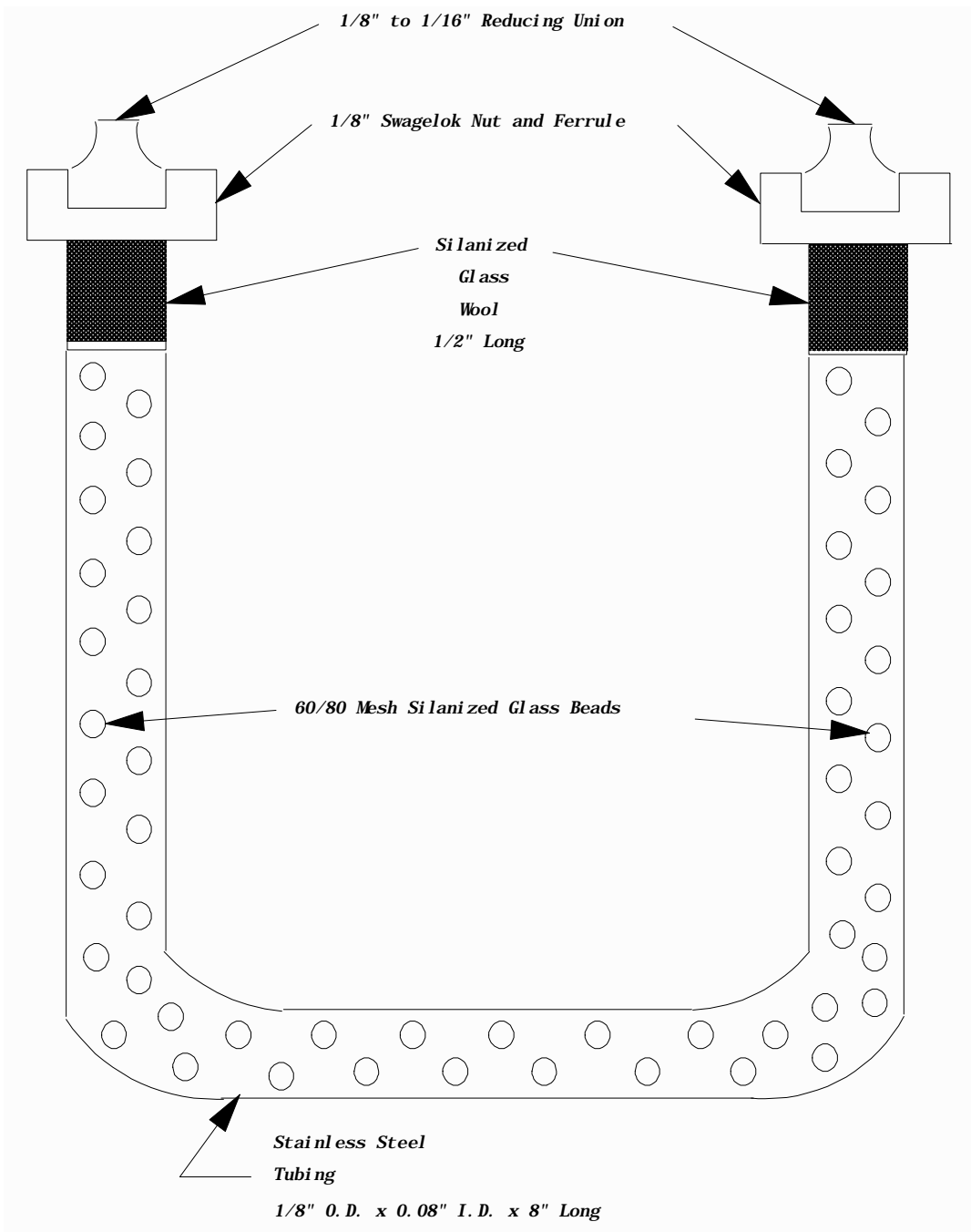


FIGURE 5. CRYOGENIC TRAP DESIGN

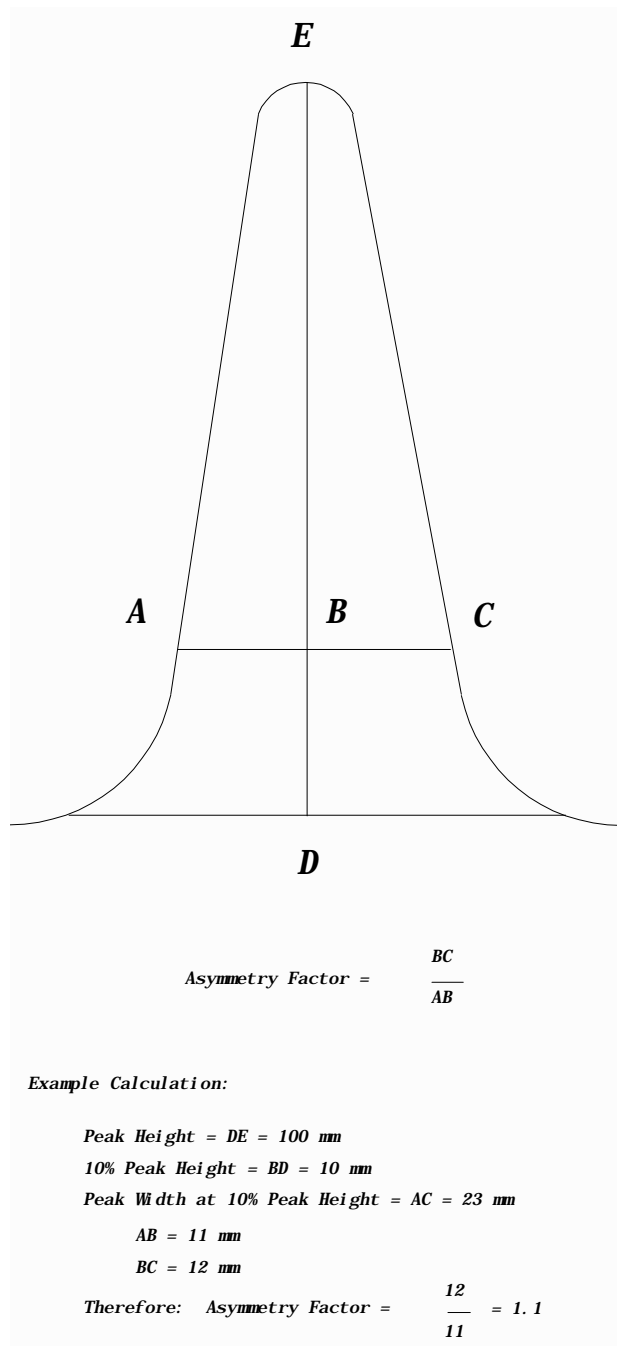


FIGURE 6. PEAK ASYMMETRY CALCULATION

**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
U.S. Environmental Protection Agency
Cincinnati, OH 45268**

January 1999

Method TO-17 Acknowledgements

This Method was prepared for publication in the *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b)*, which was prepared under Contract No. 68-C3-0315, WA No. 3-10, by Midwest Research Institute (MRI), as a subcontractor to Eastern Research Group, Inc. (ERG), and under the sponsorship of the U. S. Environmental Protection Agency (EPA). Justice A. Manning, John O. Burckle, and Scott Hedges, Center for Environmental Research Information (CERI), and Frank F. McElroy, National Exposure Research Laboratory (NERL), all in the EPA Office of Research and Development, were responsible for overseeing the preparation of this method. Additional support was provided by other members of the Compendia Workgroup, which include:

- John O. Burckle, U.S. EPA, ORD, Cincinnati, OH
- James L. Cheney, Corps of Engineers, Omaha, NB
- Michael Davis, U.S. EPA, Region 7, KC, KS
- Joseph B. Elkins Jr., U.S. EPA, OAQPS, RTP, NC
- Robert G. Lewis, U.S. EPA, NERL, RTP, NC
- Justice A. Manning, U.S. EPA, ORD, Cincinnati, OH
- William A. McClenny, U.S. EPA, NERL, RTP, NC
- Frank F. McElroy, U.S. EPA, NERL, RTP, NC
- Heidi Schultz, ERG, Lexington, MA
- William T. "Jerry" Winberry, Jr., EnviroTech Solutions, Cary, NC

This Method is the result of the efforts of many individuals. Gratitude goes to each person involved in the preparation and review of this methodology.

Author(s)

- Elizabeth A. Woolfenden, Perkin Elmer Corp., Wilton, CT
- William A. McClenny, U.S. EPA, NERL, RTP, NC

Peer Reviewers

- Joan T. Burse, ERG, Morrisville, NC
- Martin Harper, SKC Inc., Eighty-Four, PA
- Irene D. DeGraff, Supelco, Inc., Bellefonte, PA
- Joseph E. Bumgarner, U. S. EPA, NERL, RTP, NC
- Lauren Drees, U.S. EPA, NRMRL, Cincinnati, OH

Finally, recognition is given to Frances Beyer, Lynn Kaufman, Debbie Bond, Cathy Whitaker, and Kathy Johnson of Midwest Research Institute's Administrative Services staff whose dedication and persistence during the development of this manuscript has enabled its production.

DISCLAIMER

This Compendium has been subjected to the Agency's peer and administrative review, and it has been approved for publication as an EPA document. Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement or recommendation for use.

METHOD TO-17

Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes

TABLE OF CONTENTS

	<u>Page</u>
1. Scope	17-1
2. Summary of Method	17-2
3. Significance	17-3
4. Applicable Documents	17-4
4.1 ASTM Standards	17-4
4.2 EPA Documents	17-4
4.3 Other Documents	17-4
5. Definitions	17-5
6. Overview of Methodology	17-6
6.1 Selection of Tube and Sorbent	17-7
6.2 Conditioning the Tube	17-7
6.3 Sampling Apparatus	17-7
6.4 Sampling Rates	17-7
6.5 Preparing for Sample Collection	17-8
6.6 Set the Flow Rates	17-8
6.7 Sample and Recheck Flow Rates	17-8
6.8 Reseal the Tubes	17-8
6.9 Selection of Thermal Desorption System	17-8
6.10 Dry Purge the Tubes and Prepare for Thermal Desorption	17-9
6.11 Check for System Integrity	17-9
6.12 Repurge of Tube on the Thermal Desorber/Addition of Internal Standard	17-9
6.13 Thermally Desorb the Packing	17-9
6.14 Trap Desorption and GC/MS Analysis	17-9
6.15 Restoring the Tubes and Determine Compliance with Performance Standards	17-9
6.16 Record and Store Data	17-10
7. Interferences and Limitations	17-10
7.1 Interference from Sorbent Artifacts	17-10
7.2 Minimizing Interference from Water	17-11
7.3 Atmospheric Pollutants not Suitable for Analysis by this Method	17-12
7.4 Detection Limits and Maximum Quantifiable Concentrations of Air Pollutants	17-12
7.5 Suitable Atmospheric Conditions	17-12

TABLE OF CONTENTS (continued)

	<u>Page</u>
8. Apparatus Selection and Preparation	17-13
8.1 Sample Collection	17-13
8.2 Apparatus	17-14
8.3 Tube Conditioning Apparatus	17-15
9. Reagents and Materials	17-16
9.1 Sorbent Selection Guidelines	17-16
9.2 Gas Phase Standards	17-17
9.3 Liquid Standards	17-17
9.4 Gas Phase Internal Standards	17-19
9.5 Commercial, Preloaded Standard Tubes	17-19
9.6 Carrier Gases	17-19
10. Guidance on Sampling and Related Procedures	17-20
10.1 Packing Sorbent Tubes	17-20
10.2 Conditioning and Storage of Blank Sorbent Tubes	17-21
10.3 Record Keeping Procedures for Sorbent Tubes	17-21
10.4 Pump Calibration and Tube Connection	17-22
10.5 Locating and Protecting the Sample Tube	17-22
10.6 Selection of Pump Flow Rates and Air Sample Volumes	17-22
10.7 Sampling Procedure Verification - Use of Blanks, Distributed Volume Pairs, BackUp Tubes, and Distributed Volume Sets	17-23
10.8 Determining and Validating Safe Sampling Volumes (SSV)	17-24
10.9 Resealing Sorbent Tubes After Sample Collection	17-25
10.10 Sample Storage	17-25
11. Analytical Procedure	17-25
11.1 Preparation for Sample Analysis	17-25
11.2 Predesorption System Checks and Procedures	17-25
11.3 Analytical Procedure	17-26
12. Calibration of Response	17-27
13. Quality Assurance	17-27
13.1 Validating the Sample Collection Procedure	17-27
13.2 Performance Criteria for the Monitoring Pump	17-28
14. Performance Criteria for the Solid Adsorbent Sampling of Ambient Air	17-28
14.1 Introduction	17-28
14.2 Method Detection Limit	17-28
14.3 Analytical Precision of Duplicate Pairs	17-29
14.4 Precision for the Distributed Volume Pair	17-29
14.5 Audit Accuracy	17-29
15. References	17-30

METHOD TO-17

Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes

1. Scope

1.1 This document describes a sorbent tube/thermal desorption/gas chromatographic-based monitoring method for volatile organic compounds (VOCs) in ambient air at 0.5 to 25 parts per billion (ppbv) concentration levels. Performance criteria are provided as part of the method in Section 14. EPA has previously published Compendium Method TO-1 describing the use of the porous polymer Tenax® GC for sampling nonpolar VOCs and Compendium Method TO-2 describing the use of carbon molecular sieve for highly volatile, nonpolar organics (1). Since these methods were developed, a new generation of thermal desorption systems as well as new types of solid adsorbents have become available commercially. These sorbents are used singly or in multisorbent packings. Tubes with more than one sorbent, packed in order of increasing sorbent strength are used to facilitate quantitative retention and desorption of VOCs over a wide volatility range. The higher molecular weight compounds are retained on the front, least retentive sorbent; the more volatile compounds are retained farther into the packing on a stronger adsorbent. The higher molecular weight compounds never encounter the stronger adsorbents, thereby improving the efficiency of the thermal desorption process.

1.2 A large amount of data on solid adsorbents is available through the efforts of the Health and Safety Laboratory, Health and Safety Executive (HSE), Sheffield, United Kingdom (UK). This group has provided written methods for use of solid adsorbent packings in monitoring workplace air. Some of their documents on the subject are referenced in Section 2.2. Also, a table of information on safe sampling volumes from their research is provided in Appendix 1.

1.3 EPA has developed data on the use of solid sorbents in multisorbent tubes for concentration of VOCs from the ambient air as part of its program for methods development of automated gas chromatographs. The experiments required to validate the use of these sorbent traps include capture and release efficiency studies for given sampling volumes. These studies establish the validity of using solid adsorbents for target sets of VOCs with minimal (at most one hour) storage time. Although questions related to handling, transport and storage of samples between the times of sampling and analysis are not addressed, these studies provide information on safe sampling volumes. Appendix 2 delineates the results of sampling a mixture of humidified zero air and the target VOCs specified in the Compendium Method TO-14 (2) using a specific multisorbent.

1.4 An EPA workshop was convened in November of 1995 to determine if a consensus could be reached on the use of solid sorbent tubes for ambient air analysis. The draft method available at the workshop has evolved through several reviews and modifications into the current document. The method is supported by data reported in the scientific literature as cited in the text, and by recent experimental tests performed as a consequence of the workshop (see Table 1).

1.5 The analytical approach using gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS) is identical to that mentioned in Compendium Method TO-15 and, as noted later, is adapted for this method once the sample has been thermally desorbed from the adsorption tube onto the focusing trap of the analytical system.

1.6 Performance criteria are given in Section 14 to allow acceptance of data obtained with any of the many variations of sampling and analytical approaches.

2. Summary of Method

2.1 The monitoring procedure involves pulling a volume of air through a sorbent packing to collect VOCs followed by a thermal desorption-capillary GC/MS analytical procedure.

2.2 Conventional detectors are considered alternatives for analysis subject to the performance criteria listed in Section 14 but are not covered specifically in this method text.

2.3 Key steps of this method are listed below.

2.3.1 Selection of a sorbent or sorbent mix tailored for a target compound list, data quality objectives and sampling environment.

2.3.2 Screening the sampling location for VOCs by taking single tube samples to allow estimates of the nature and amount of sample gases.

2.3.3 Initial sampling sequences with two tubes at nominally 1 and 4 liter total sample volumes (or appropriate proportional scaling of these volumes to fit the target list and monitoring objectives).

2.3.4 Analysis of the samples and comparison to performance criteria.

2.3.5 Acceptance or rejection of the data.

2.3.6 If rejection, then review of the experimental arrangement including repeat analysis or repeat analysis with backup tubes and/or other QC features.

[Note: EPA requires the use of distributed volume pairs (see Section 14.4) for monitoring to insure high quality data. However, in situations where acceptable data have been routinely obtained through use of distributed volume pairs and the ambient air is considered well characterized, cost considerations may warrant single tube sampling. Any attendant risk to data quality objectives is the responsibility of the project's decision maker.]

2.4 Key steps in sample analysis are listed below.

2.4.1 Dry purge of the sorbent tube with dry, inert gas before analysis to remove water vapor and air. The sorbent tube can be held at temperatures above ambient for the dry purge.

2.4.2 Thermal desorption of the sorbent tube (primary desorption).

2.4.3 Analyte refocusing on a secondary trap.

2.4.4 Rapid desorption of the trap and injection/transfer of target analytes into the gas chromatograph (secondary desorption).

2.4.5 Separation of compounds by high resolution capillary gas chromatography (GC).

2.4.6 Measurement by mass spectrometry (MS) or conventional GC detectors (only the MS approach is explicitly referred to in Compendium Method TO-17; an FID/ECD detector combination or other GC detector can be used if Section 14 criteria are met. However, no explicit QA guidelines are given here for those alternatives).

2.5 The target compound list (TCL) is the same as listed in Compendium Method TO-15 (i.e., subsets of the 97 VOCs listed as hazardous pollutants in Title III of the Clean Air Act Amendments of 1990). Only a portion of these compounds has been monitored by the use of solid adsorbents. This method provides performance criteria to demonstrate acceptable performance of the method (or modifications of the method) for monitoring a given compound or set of compounds.

3. Significance

3.1 This method is an alternative to the canister-based sampling and analysis methods that are presented in Compendium Methods TO-14 and TO-15 and to the previous sorbent-based methods that were formalized as Compendium Methods TO-1 and TO-2. All of these methods are of the type that include sampling at one location, storage and transport of the sample, and analysis at another, typically more favorable site.

3.2 The collection of VOCs in ambient air samples by passage through solid sorbent packings is generally recognized to have a number of advantages for monitoring. These include the following:

- The small size and light weight of the sorbent packing and attendant equipment.
- The placement of the sorbent packing as the first element (with the possible exception of a filter or chemical scrubber for ozone) in the sampling train so as to reduce the possibility of contamination from upstream elements.
- The availability of a large selection of sorbents to match the target set of compounds including polar VOC.
- The commercial availability of thermal desorption systems to release the sample from the sorbent and into the analytical system.
- The possibility of water management using a combination of hydrophobic sorbents (to cause water breakthrough while sampling); dry gas purge of water from the sorbent after sampling; and splitting of the sample during analysis.
- The large amount of literature on the use of sorbent sampling and thermal desorption for monitoring of workplace air, particularly the literature from the Health and Safety Executive in the United Kingdom.

3.3 Accurate risk assessment of human and ecological exposure to toxic VOCs is an important goal of the U. S. Environmental Protection Agency (EPA) with increased emphasis on their role as endocrine disrupters. Accurate data is fundamental to reaching this goal. The portability and small size of typical sampling packages for sorbent-based sampling and the wide range of sorbent choices make this monitoring approach appealing for special monitoring studies of human exposure to toxic gases and to use in network monitoring to establish prevalence and trends of toxic gases. Microenvironmental and human subject studies are typical of applications for Compendium Method TO-17.

3.4 Sorbent-based monitoring can be combined with canister-based monitoring methods, on-site autoGC systems, open path instrumentation, and other specialized point monitoring instruments to address most monitoring needs for volatile organic gases. More than one of these approaches can be used simultaneously as a means to check and insure the quality of the data being produced.

3.5 In the form specified in Compendium Method TO-17, sorbent sampling incorporates the distributed volume pair approach that provides inherently defensible data to counter questions of sample integrity, operator performance, equipment malfunction during sampling, and any other characteristic of sample collection that is not linear with sampling volume.

3.6 In keeping with the consensus of EPA scientists and science advisors, the method is performance-based such that performance criteria are provided. Any modification of the sorbent approach to monitoring for VOCs can be used provided these criteria are met.

4. Applicable Documents

4.1 ASTM Standards

- Method D1356 *Definition of Terms Relating to Atmospheric Sampling and Analysis*
- Method E260 *Recommended Practice for General Gas Chromatography*
- Method E355 *Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships*

4.2 EPA Documents

- *Technical Assistance Document for Sampling and Analysis Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/4-83-027, June 1983.
- *Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/R-94-038b, May 1994.
- *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Methods TO-1 and TO-2*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA 600/4-84-041, April 1984.
- *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-14, Second Supplement*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA 600/4-89-018, March 1989.
- *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-15*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA 625/R-96-010b, January 1997.

4.3 Other Documents

- MDHS 3 - Generation of Test Atmospheres of Organic Vapors by the Syringe Injection Technique, *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, Health and Safety Laboratory, Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
- MDHS 4 - Generation of Test Atmospheres of Organic Vapors by the Permeation Tube Method, *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, Health and Safety Laboratory, Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
- MDHS 72 - Volatile Organic Compounds in Air, *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, Health and Safety Laboratory, Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
- TAD - *Technical Assistance Document (TAD) on the Use of Solid Sorbent-based Systems for Ambient Air Monitoring*, Perkin Elmer Corp., 50 Danbury Rd., Wilton, CT 06897, USA.

5. Definitions

[Note: Definitions used in this document and any user-prepared Standard Operating Procedures (SOPs) should be consistent with those used in ASTM D1356. All abbreviations and symbols are defined within this document at the point of first use.]

5.1 Thermal Desorption-the use of heat and a flow of inert (carrier) gas to extract volatiles from a solid or liquid matrix directly into the carrier gas and transfer them to downstream system elements such as the analytical column of a GC. No solvent is required.

5.2 Two-stage Thermal Desorption-the process of thermally desorbing analytes from a solid or liquid matrix, reconcentrating them on a focusing tube and then rapidly heating the tube to "inject" the concentrated compounds into the GC system in a narrow band of vapor compatible with high resolution capillary gas chromatography.

5.3 Sorbent Tube (Also referred to as 'tube' and 'sample tube')-stainless steel, glass or glass lined (or fused silica lined) stainless steel tube, typically 1/4 inch (6 mm) O.D. and of various lengths, with the central portion packed with greater than 200 mg of solid adsorbent material, depending on density and packing bed length. Used to concentrate VOCs from air.

5.4 Focusing Tube-narrow (typically <3mm I.D.) tube containing a small bed of sorbent, which is maintained near or below ambient temperature and used to refocus analytes thermally desorbed from the sorbent tube. Once all the VOCs have been transferred from the sorbent tube to the focusing tube, the focusing tube is heated very rapidly to transfer the analytes into the capillary GC analytical column in a narrow band of vapor.

5.5 Cryogen (Also referred to as 'cryogenic fluid')-typically liquid nitrogen, liquid argon, or liquid carbon dioxide. In the present context, cryogens are used in some thermal desorption systems to cool the focusing tube.

5.6 High Resolution Capillary Column Chromatography-conventionally describes fused silica capillary columns with an internal diameter of 320 µm or below and with a stationary phase film thickness of 5 µm or less.

5.7 Breakthrough Volume (BV)-volume of air containing a constant concentration of analyte which may be passed through a sorbent tube before a detectable level (typically 5%) of the analyte concentration elutes from the nonsampling end. Alternatively, the volume sampled when the amount of analyte collected in a back-up sorbent tube reaches a certain percentage (typically 5%) of the total amount collected by both sorbent tubes. These methods do not give identical results. For purposes in the document the former definition will be used.

5.8 Retention Volume (RV)-the volume of carrier gas required to move an analyte vapor plug through the short packed column which is the sorbent tube. The volume is determined by measuring the carrier gas volume necessary to elute the vapor plug through the tube, normally measured at the peak response as the plug exits the tube. The retention volume of methane is subtracted to account for dead volume in the tube.

5.9 Safe Sampling Volume (SSV)—usually calculated by halving the retention volume (indirect method) or taking two-thirds of the breakthrough volume (direct method), although these two approaches do not necessarily give identical results. The latter definition is used in this document.

5.10 Sorbent Strength—term used to describe the affinity of sorbents for VOC analytes. A stronger sorbent is one which offers greater safe sampling volumes for most/all VOC analytes relative to another, weaker sorbent. Generally speaking, sorbent strength is related to surface area, though there are exceptions to this. The SSVs of most, if not all, VOCs will be greater on a sorbent with surface area $>10n''$ than on one with a surface area of n'' . As a general rule, sorbents are described as "weak" if their surface area is less than $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (includes Tenax®, Carbopack™/trap C, and Anasorb® GCB2), "medium strength" if the surface area is in the range $100\text{-}500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (includes Carbopack™/trap B, Anasorb® GCBI and all the Porapak and Chromosorbs listed in Tables 1 and 2) and "strong" if the surface area is around $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (includes Spherocarb®, Carbosieve™ S-III, Carboxen™ 1000, and Anasorb® CMS series sorbents.)

5.11 Total Ion Chromatogram (TIC)—chromatogram produced from a mass spectrometer detector operating in full scan mode.

5.12 MS-SCAN—mode of operation of a GC mass spectrometer detector such that all mass ions over a given mass range are swept over a given period of time.

5.13 MS -SIM—mode of operation of a GC mass spectrometer detector such that only a single mass ion or a selected number of discrete mass ions are monitored.

5.14 Standard Sorbent (Sample) Tube—stainless steel, glass or glass lined (or fused silica lined) stainless steel tube, 1/4 inch (6 mm) O.D. and of various lengths, with the central portion packed with ≥ 200 mg of solid adsorbent material depending on sorbent density. Tubes should be individually numbered and show the direction of flow.

5.15 Time Weighted Average (TWA) Monitoring—if air is sampled over a fixed time period - typically 1, 3, 8 or 24 hours, the time weighted average atmospheric concentration over the monitoring period may be calculated from the total mass of analyte retained and the specific air volume sampled. Constraints on breakthrough volumes make certain combinations of sampling time and flow rates mutually exclusive.

6. Overview of Methodology

[Note: The following is intended to provide a simple and straightforward method description including the example of a specific sampling problem. Although specific equipment is listed, the document is intended only as an example and equipment mentioned in the text is usually only one of a number of equally suitable components that can be used. Hence trade names are not meant to imply exclusive endorsement for sampling and analysis using solid sorbents. Later sections in the text give guidance as to what considerations should be made for a number of VOC monitoring applications.]

6.1 Selection of Tube and Sorbent

6.1.1 Select a tube and sorbent packing for the sampling application using guidance from Tables 1 and 2 on sorbent characteristics as well as guidance from Appendix 1 and Table 3 on safe sampling volumes and breakthrough characteristics of sorbents.

6.1.2 As an example, assume the TCL includes a subset of the compounds shown in Table 3. In this case, the multisorbent tube chosen consists of two sorbents packed in a 1/4 inch O.D., 3.5" long glass tube in the following order and amounts: 160 mg of Carbopack™ graphitized carbon black (60/80 mesh) and 70 mg of Carboxen™-1000 type carbon molecular sieve (60/80 mesh). This is an example of Tube Style 2 discussed Section 9.1.3.2.

6.1.3 Pack the tube with the adsorbent by using the guidance provided in Section 10.1 or buy a prepacked tube from a supplier. In the example, tubes were purchased from Supelco Inc., Supelco Park, Bellefonte, PA 16823-0048.

6.2 Conditioning the Tube

6.2.1 Condition newly packed tubes for at least 2 hours (30 mins for preconditioned, purchased tubes) at 350°C while passing at least 50 mL/min of pure helium carrier gas through them.

[Note: Other sorbents may require different conditioning temperatures - see Table 2 for guidance.]

Once conditioned, seal the tube with brass, 1/4 inch Swagelok® -type fittings and PTFE ferrules. Wrap the sealed tubes in uncoated aluminum foil and place the tubes in a clean, airtight, opaque container.

6.2.2 A package of clean sorbent material, e.g. activated charcoal or activated charcoal/silica gel mixture, may be added to the container to ensure clean storage conditions.

6.2.3 Store in a refrigerator (organic solvent-free) at 4°C if not to be used within a day. On second and subsequent uses, the tubes will generally not require further conditioning as above. However, tubes with an immediate prior use indicating high levels of pollutant trace gases should be reconditioned prior to continued usage.

6.3 Sampling Apparatus

6.3.1 Select a sampling apparatus with accommodations for two sampling tubes capable of independent control of sampling rate at a settable value in the range 10 to 200 mL/min. Laboratory and field blanks must also be included in the monitoring exercise.

6.3.2 Backup tubes may be required to determine the cause of any problem if performance criteria, outlined in Section 14, are not met.

6.4 Sampling Rates

6.4.1 Select sampling rates compatible with the collection of 1 and 4 liter total sample volume (or of proportionally lower/higher sampling volumes).

6.4.2 Air samples are collected over 1 hour with a sampling rate of 16.7 mL/min and 66.7 mL/min, respectively.

6.5 Preparing for Sample Collection

6.5.1 At the monitoring location, keep the tubes in their storage and transportation container to equilibrate with ambient temperature.

6.5.2 Using clean gloves, remove the sample tubes from the container, take off their caps and attach them to the sampling lines with non-outgassing flexible tubing. Uncap and immediately reseal the required number of field blank tubes.

6.5.3 Place the field blank tubes back in the storage container. If back-up tubes are being used, attach them to the sampling tubes using clean, metal Swagelok® type unions and combined PTFE ferrules.

6.6 Set the Flow Rates

6.6.1 Set the flow rates of the pump using a mass flow monitor.

6.6.2 The sampling train includes, from front to back, an in-line particulate filter (optional), an ozone scrubber (optional), a sampling tube, a back-up tube if any is being used, and a flow controller/pump combination.

6.6.3 Place the mass flow monitor in line after the tube. Turn the pump on and wait for one minute. Establish the approximate sampling flow rate using a dummy tube of identical construction and packing as the sampling tube to be used. Record on Field Test Data Sheet (FTDS), as illustrated in Figure 1.

6.6.4 Place the sampling tubes to be used on the sampling train and make final adjustments to the flow controller as quickly as possible to avoid significant errors in the sample volume.

6.6.5 Adjust the flow rate of one tube to sample at 16.7 mL/min. Repeat the procedure for the second tube and set the flow rate to 66.7 mL/min. Record on FTDS.

6.7 Sample and Recheck Flow Rates

6.7.1 Sample over the selected sampling period (i.e., 1-hour). Recheck all the sampling flow rates at the end of the monitoring exercise just before switching off each pump and record on FTDS.

6.7.2 Make notes of all relevant monitoring parameters including locations, tube identification numbers, pump flow rates, dates, times, sampled volumes, ambient conditions etc. on FTDS.

6.8 Reseal the Tubes

6.8.1 Immediately remove the sampling tubes with clean gloves, recap the tubes with Swagelok® fittings using PTFE ferrules, rewrap the tubes with uncoated Al foil, and place the tubes in a clean, opaque, airtight container.

6.8.2 If not to be analyzed during the same day, place the container in a clean, cool (<4°C), organic solvent-free environment and leave there until time for analysis.

6.9 Selection of Thermal Desorption System

6.9.1 Select a thermal desorption system using the guidance provided in Section 8.

6.9.2 Place the thermal unit in a ready operational status.

6.10 Dry Purge the Tubes and Prepare for Thermal Desorption

6.10.1 Remove the sampling tubes, any backup tubes being used, and blanks from the storage area and allow the tubes to come to room temperature. Using clean gloves, remove the Swagelok®-type fittings and dry purge the tubes with a forward (sampling direction) flow of, for example, 50 mL/min of dry helium for 4 minutes (see Section 7.2 concerning dry purging).

[Note: Do not dry purge the laboratory blanks.]

6.10.2 Reseal the tubes with Teflon® (or other) caps compatible with the thermal desorber operation. Place the sealed tubes on the thermal desorber (e.g., Perkin Elmer Model ATD 400 Automated System or equivalent). Other thermal desorbers may have different arrangements for automation. Alternatively, use equivalent manual desorption.

6.11 Check for System Integrity

6.11.1 Check the air tightness of the seals and the integrity of the flow path.

6.11.2 Guidance is provided in Section 11.2 of this document.

6.12 Repurge of Tube on the Thermal Desorber/Addition of Internal Standard

6.12.1 Because of tube handling after dry purge, it may be necessary to repurge each of the tubes with pure, dry helium (He) before analysis in order to eliminate any oxygen.

6.12.2 If the initial dry purge can be performed on the thermal desorber so as to prevent any further exposure of the sorbent to air, then this step is not necessary. Proceed with the addition of an internal standard to the sorbent tube or the focusing tube.

6.13 Thermally Desorb the Packing

6.13.1 Reverse the flow direction of He gas, set the flow rate to at least 30 mL/min, and heat the tube to 325°C (in this case) to achieve a transfer of VOCs onto a focusing tube at a temperature of 27°C. Thermal desorption continues until all target species are transferred to the focusing trap. The focusing trap is typically packed with 20 mg of Carboxen™ B (60/80 mesh) and 50 mg of a Carboxen™ 1000-type sorbent (60/80 mesh).

6.14 Trap Desorption and GC/MS Analysis

6.14.1 After each tube is desorbed, rapidly heat the focusing trap (to 325°C in this example) and apply a reverse flow of at least 3 mL/min of pure helium carrier gas. Sample splitting is necessary to accommodate the capillary column. Analytes are transferred to the column in a narrow band of vapor.

6.14.2 The GC run is initiated based on a time delay after the start of thermal desorption. The remaining part of the analytical cycle is described in Section 3 of Compendium Method TO-15.

6.15 Restoring the Tubes and Determine Compliance with Performance Standards

6.15.1 When tube analysis is completed, remove the tubes from the thermal desorber and, using clean gloves, replace the Teflon® caps with Swagelok fittings and PTFE ferrules, rewrap with aluminum foil, replace in the clean, airtight container, and re-store the tubes in a cool environment (<4 °C) until the next use.

6.15.2 Using previously prepared identification and quantification subroutines, identify the target compounds and document the amount of each measured compound (refer to the Section 3 of Compendium Method TO-15). Compare the results of analysis for the distributed volume pair taken during each sampling run and use the comparison to determine whether or not the performance criteria for individual sampling events have been met. Also examine the results of any laboratory blanks, field blanks, and any backup tube being used. Accept or reject the data based on the performance criteria (see Section 14).

6.16 Record and Store Data

6.16.1 Accurately retrieve field data (including the tube identification number) from the FTDS. The data should include a sampling site identifier, time of sample initiation, duration of sampling, air pump identification, flow rate, and other information as appropriate.

6.16.2 Store GC/MS data in a permanent form both in hard copy in a notebook and in digital form on a disk. Also store the data sheet with the hard copy.

[Note: Sections 7 through 14 below elaborate on the method by providing important information and guidance appropriate to explain the method as outlined in Section 6 and also to generalize the method for many applications. Section 14 gives the performance criteria for the method.]

7. Interferences and Limitations

7.1 Interference from Sorbent Artifacts

7.1.1 Minimizing Artifact Interference.

7.1.1.1 Stringent tube conditioning (see Section 10.2.1) and careful tube capping and storage procedures (see Section 10.2.2) are essential for minimizing artifacts. System and sorbent tube conditioning must be carried out using more stringent conditions of temperature, gas flow and time than those required for sample analysis.

7.1.1.2 A reasonable objective is to **reduce artifacts to 10% or less of individual analyte masses** retained during sampling. A summary of VOC levels present in a range of different atmospheric environments and the masses of individual components collected from 1, 2 or 10 L samples of air in each case is presented in Table 4.

7.1.1.3 Given that most ambient air monitoring is carried out in areas of poor air quality, for example in urban, indoor and factory fenceline environments where VOC concentrations are typically above 1 ppb, Table 4 demonstrates that the mass of each analyte retained will, therefore, range from ~5 ng to ~10 µg in most monitoring situations. Even when monitoring 'ultraclean' environments, analyte masses retained will usually exceed 0.1 ng (3).

7.1.1.4 Typical artifact levels for 1/4 inch O.D. tubes of 3.5" length range from 0.01 ng and 0.1 ng for carbonaceous sorbents and Tenax® respectively. These levels compare well with the masses of analytes collected - even from sub-ppb atmospheric concentrations (see Table 4). Artifact levels are around 10 ng for Chromosorb® Century series and other porous polymer sorbents. However, these types of sorbents can still be used for air monitoring at low ppb levels if selective or mass spectrometer detectors are used or if the blank profile of the tube demonstrates that none of the sorbent artifacts interfere analytically with the compounds of interest.

7.1.1.5 Some varieties of charcoal contain metals which will catalyze the degradation of some organic analytes during thermal desorption at elevated temperatures thus producing artifacts and resulting in low analyte recoveries.

7.1.2 Artifacts from Long-term Storage of Blank Tubes.

7.1.2.1 Literature reports of the levels of artifacts on (a) Carbotrap/pack™ C, Carbotrap/pack™ B and Carbosieve™ SIII multi-bed tubes and (b) Tenax® GR tubes, by workers sealing the tubes using metal Swagelok®-type caps and PTFE ferrules with multi-tube, glass storage jars are reported to be between 0.01 ng [after 1-2 months (4)] and 0.1 ng [after 6 months (5)] for (a) and (b) respectively.

7.1.2.2 Artifact levels reported for other porous polymers are higher - for example 5 ng for Chromosorb 106 after 1 week (5). More information is given in the Technical Assistance Document (TAD) referred to in Section 4.3.

7.1.3 Artifacts Generated During Sampling and Sample Storage.

7.1.3.1 Benzaldehyde, phenol and acetophenone artifacts are reported to be formed via oxidation of the polymer Tenax® when sampling high concentration (100-500 ppb) ozone atmospheres (6).

7.1.3.2 Tenax® should thus be used with an ozone scrubber when sampling low levels (<10 ppb) of these analytes in areas with appreciable ozone concentrations. Carbotrap™/pack type sorbents have not been reported to produce this level of artifact formation. Once retained on a sorbent tube, chemically stable VOCs, loaded in laboratory conditions, have been shown to give good recoveries, even under high ozone concentrations for storage of a year or more (7-9).

7.2 Minimizing Interference from Water

7.2.1 Selection of Hydrophobic Sorbents

7.2.1.1 There are three preferred approaches to reducing water interference during air monitoring using sorbent tubes. The first is to minimize water collection by selecting, where possible, a hydrophobic sorbent for the sample tube.

7.2.1.2 This is possible for compounds ranging in volatility from n-C5 (see SSVs listed in Appendix 1). Tenax®, Carbotrap™ or one of the other hydrophobic sorbents listed in Table 2 should be used.

[Note: It is essential to ensure that the temperature of the sorbent tube is the same and certainly not lower than ambient temperature at the start of sampling or moisture will be retained via condensation, however hydrophobic the sorbent.]

7.2.2 Sample Splitting

7.2.2.1 If the sample loading is high, it is usually possible to eliminate sufficient water to prevent analytical interference by using sample splitting (10).

7.2.2.2 Sample may be split either (1) between the focusing trap and the capillary column (single splitting) during trap (secondary) desorption or (2) between both the tube and the focusing trap during primary (tube) desorption and between the focusing trap and the column during secondary (trap) desorption (see Section 8.2.3) (double splitting). It may, in fact, be necessary to split the sample in some cases to prevent overloading the analytical column or detector.

7.2.3 Dry Purge

7.2.3.1 The third water management method is to "dry purge" either the sorbent tube itself or the focusing trap or both (11-13). Dry purging the sample tube or focusing trap simply involves passing a volume of pure, dry, inert gas through the tube from the sampling end, prior to analysis.

7.2.3.2 The tube can be heated while dry purging at slightly elevated temperatures (11). A trap packing combination and a near ambient trapping temperature must be chosen such that target analytes are quantitatively retained while water is purged to vent from either the tube or trap.

7.3 Atmospheric Pollutants not Suitable for Analysis by this Method

7.3.1 Inorganic gases not suitable for analysis by this method are oxides of carbon, nitrogen and sulfur, O₃ and other permanent gases. Exceptions include CS₂ and N₂O.

7.3.2 Other pollutants not suitable are particulate pollutants, (i.e., fumes, aerosols and dusts) and compounds too labile (reactive) for conventional GC analysis.

7.4 Detection Limits and Maximum Quantifiable Concentrations of Air Pollutants

7.4.1 Detection limits for atmospheric monitoring vary depending on several key factors. They are:

- Minimum artifact levels.
- GC detector selection.
- Volume of air sampled. The volume of air sampled is in turn dependent upon a series of variables including SSVs (see Section 10.8, Table 1 and Appendix 1), pump flow rate limitations and time-weighted-average monitoring time constraints.

7.4.2 Generally speaking, detection limits range from sub-part-per-trillion (sub-ppt) for halogenated species such as CCl₄ and the freons using an electron capture detector (ECD) to sub-ppb for volatile hydrocarbons in 1 L air samples using the GC/MS operated in the full SCAN mode.

7.4.3 Detection limits are greatly dependent upon the proper management of water for GC capillary analysis of volatile organics in air using sorbent technology (14).

7.5 Suitable Atmospheric Conditions

7.5.1 Temperature range.

7.5.1.1 The normal working range for sorbent packing is 0-40°C (8).

7.5.1.2 In general, an increase in temperature of 10°C will reduce the breakthrough volume for sorbent packings by a factor of 2.

7.5.2 Humidity.

7.5.2.1 The capacity of the analytical instrumentation to accommodate the amount of water vapor collected on tubes is usually the limitation in obtaining successful results, particularly for GC/MS applications. This limitation can be extreme, requiring the use of a combination of water management procedures (see Section 7.2).

7.5.2.2 The safe sampling volumes of VOCs on hydrophobic adsorbents such as Tenax®, other porous polymers, Carbotrap™ and Carbopack™ are relatively unaffected by atmospheric humidity. SpheroCarb® or carbonized molecular sieve type sorbents such as CarboSieve™ SIII and the Carboxens® are affected by high humidity, however, and SSVs should typically be reduced by a factor of 10 at 90-95% RH (8). Hydrophilic zeolite molecular sieves cannot be used at all at high humidity.

7.5.3 Wind speeds.

7.5.3.1 Air movement is not a factor indoors or outdoors at wind speeds below 10 miles per hour (<20 km per hour).

7.5.3.2 Above this speed, tubes should be orientated perpendicular to the prevailing wind direction and should be sheltered from the direct draft if wind speeds exceed 20 miles per hour (30-40 km per hour) (see Section 10.5).

7.5.4 High concentrations of particulates.

7.5.4.1 It may be necessary to connect a particulate filter (e.g., a 2 micron Teflon® filter or short clean tube containing a loose plug of clean glass wool) to the sampling end of the tube in areas of extremely high particulate concentrations.

7.5.4.2 Some compounds of interest may, however, be trapped on the Teflon® or on the glass wool. Particulates trapped on the sorbent tube have the potential to act as a source or sink for volatiles, and may remain on the tube through several cycles of sampling and desorption. Frequent replacement of the particulate filter is therefore recommended.

8. Apparatus Selection and Preparation

8.1 Sample Collection

8.1.1 Selection of Tube Dimensions and Materials.

8.1.1.1 The most extensively used sorbent tubes are 1/4 inch O.D. stainless steel or 6 mm O.D. stainless steel or glass. Different suppliers provide different size tubes and packing lengths; however, 3.5 inch long tubes with a 6 cm sorbent bed and 1/4 inch O.D. stainless steel (see Figure 2) were used to generate the SSV information presented in Appendix 1.

8.1.1.2 As an approximate measure, for sorbents contained in equal diameter tubes the breakthrough volume is proportional to the bed-length (weight) of sorbent. Therefore, doubling the bed-length would approximately double the SSV (15).

8.1.1.3 Stainless steel (304 or "GC" grade) is the most robust of the commonly available tube materials which include, in addition, glass, glass-lined, and fused silica lined tubing. Tube material must be chosen to be compatible with the specifics of storage and transport of the samples. For example, careful attention to packaging is required for glass tubes.

8.1.2 Tube Labeling.

8.1.2.1 Label sample tubes with a unique identification number and the direction of sampling flow. Stainless steel tubes are most conveniently labeled by engraving. Glass tubes are best labeled using a temperature resistant paint. If empty sample tubes are obtained without labels, it is important to label and condition them before they are packed with adsorbent.

8.1.2.2 Recondition prepacked, unlabeled tubes after the tube labeling process and record the blank chromatogram from each tube. Record in writing the details of the masses and/or bed lengths of sorbent(s) contained in each tube, the maximum allowable temperature for that tube and the date each tube was packed or repacked.

8.1.3 Blank and Sampled Tube Storage Apparatus.

8.1.3.1 Seal clean, blank sorbent tubes and sampled tubes using inert, Swagelok®-type fittings and PTFE ferrules. Wrap capped tubes individually in uncoated aluminum foil. Use clean, sealable glass jars or metal cans containing a small packet of activated charcoal or activated charcoal/silica gel for storage and transportation of multiple tubes. Store the multi-tube storage container in a clean environment at 4°C.

8.1.3.2 Keep the sample tubes inside the storage container during transportation and only remove them at the monitoring location after the tubes have reached ambient temperature. Store sampled tubes in a refrigerator at 4°C inside the multi-tube container until ready for analysis.

[*Note: The atmosphere inside the refrigerator must be clean and free of organic solvents.*]

8.1.4 Selection of Sampling Pumps.

8.1.4.1 The selected monitoring pump(s) should be capable of operating in the range 10 to 200 mL/min. Label the pumps with a unique identification number and operate them according to manufacturer's guidelines.

8.1.4.2 Constant mass flow type pumps are ideal for air monitoring as they deliver a constant flow rate for a wide range of tube impedances. They thus compensate for moderate impedance variations between the sorbent tubes in use. The pump should meet US criteria for intrinsic safety where applicable. Connect the pump to the non-sampling end of the sample tube by means of flexible, nonoutgassing tubing.

8.1.5 Parallel Sampling onto Multiple Tubes with a Single Pump.

8.1.5.1 Select a sample collection system for collecting samples onto 2 tubes in parallel.

8.1.5.2 If a single pump is used for both tubes, ensure that the flow rates will be controlled at a constant flow rate during sampling and that the two flow rates can be independently controlled and stabilized.

8.1.6 Apparatus for Calibrating the Pumped Air Flow.

8.1.6.1 Calibrate the pump with the type of sorbent tube to which it will be connected during the monitoring exercise. Use the actual sampling tube to fine tune the sampling flow rate at the start of sample collection.

8.1.6.2 Use a flow meter certified traceable to NIST standards.

8.1.7 Sorbent Tube Protection During Air Sample Collection.

8.1.7.1 Protect sorbent tubes from extreme weather conditions using shelters constructed of inert materials. The shelter must not impede the ingress of ambient air.

8.1.7.2 If the atmosphere under test contains significant levels of particulates - fume, dust or aerosol, connect a Teflon® 2-micron filter or a (metal, glass, glass-lined or fused silica lined stainless) tube containing a short plug of clean glass wool prior to the sampling end of the tube and using inert, Swagelok®-type fittings and PTFE ferrules for fitting connections.

8.2 Apparatus

8.2.1 Essential Sample Protection Features of the Thermal Desorption Apparatus.

8.2.1.1 As thermal desorption is generally a one shot process, (i.e., once the sample is desorbed it cannot readily be reinjected or retrieved), stringent sample protection measures and thorough preanalysis system checks must form an integral part of the thermal desorption-GC procedure and should be systematically carried out.

8.2.1.2 The sample integrity protection measures and preanalysis checks required include:

- **Sealed tubes.** Sample tubes awaiting analysis on an automated desorption system must be completely sealed before thermal desorption to prevent ingress of VOC contaminants from the laboratory air and to prevent losses of weakly retained analytes from the tube.
- **Inert and heated sample flow path.** To eliminate condensation, adsorption and degradation of analytes within the analytical system, the sample flow path of manual and automated thermal desorbers should be uniformly heated (minimum temperature range 50° - 150°C) between the sample tube and the GC analytical column. The components of the sample flow path should also, as far as possible, be constructed of inert materials, i.e., deactivated fused silica, glass lined tubing, glass, quartz and PTFE.
- **Tube leak testing.** This activity must not jeopardize sample integrity.
- **Leak testing of the sample flow path.** This activity must not jeopardize sample integrity.
- **System purge.** Stringent, near-ambient temperature carrier gas purge to remove oxygen.
- **Analytical system.** "Ready" status checks.

8.2.2 Thermal Desorption Apparatus.

8.2.2.1 Two-stage thermal desorption is used for the best high resolution capillary chromatography (i.e., analytes desorbed from the sorbent tube must be refocused before being rapidly transferred to the GC analytical column). One type of analyte refocusing device which has been successfully used is a small sorbent trap (17). One cryogen-free trap cooling option is to use a multistage Peltier electrical cooler (18,19).

8.2.2.2 Closed cycle coolers are also available for use. At its low temperature, the trap must provide quantitative analyte retention for target compounds as well as quantitative and rapid desorption of target analytes as high boiling as n-C₁₂. The peak widths produced must be compatible with high resolution capillary gas chromatography.

8.2.2.3 Typical key components and operational stages of a two-stage desorption system are presented in Figure 3(a) - (f) and a stepwise description of the thermal desorber operation is presented in Section 11.3.

8.2.3 Sample Splitting Apparatus.

8.2.3.1 Sample splitting is often required to reduce water vapor interference, for the analysis of relatively high concentration (>10 ppb level) air samples, when large volume air samples are collected, or when sensitive selective detectors are in use.

8.2.3.2 Sample splitting is one of the three key approaches to water management detailed in this method (see Section 7.2). Moisture management by sample splitting is applicable to relatively high concentrations (≥10 ppb) or large volume air samples or to analyses employing extremely sensitive detectors - for example, using the ECD for low levels of tetrachloroethylene. In these cases the masses of analytes retained by the sorbent tube when monitoring such atmospheres is large enough to allow, or even require, the selection of a high split ratio (>10:1) during analysis to avoid overloading the analytical column or detector. The mass of water retained by the sorbent tube during sample collection may be sufficiently reduced by the split alone to eliminate the need for further water management steps.

8.2.4 The Thermal Desorber - GC Interface.

8.2.4.1 Heat the interface between the thermal desorber and the GC uniformly. Ensure that the interface line is leak tight and lined with an inert material such as deactivated fused silica.

8.2.4.2 Alternatively, thread the capillary column itself through the heated transfer line/interface and connected directly into the thermal desorber.

[Note: Use of a metal syringe-type needle or unheated length of fused silica pushed through the septum of a conventional GC injector is not recommended as a means of interfacing the thermal desorber to the chromatograph. Such connections result in cold spots, cause band broadening and are prone to leaks.]

8.2.5 GC/MS Analytical Components. This method uses the GC/MS description as given in Compendium Method TO-15, Section 7.

8.3 Tube Conditioning Apparatus

8.3.1 Tube Conditioning Mode

8.3.1.1 Condition freshly packed tubes using the analytical thermal desorption apparatus if it supports a dedicated 'tube conditioning mode' (i.e., a mode in which effluent from highly contaminated tubes is directed to vent without passing through key parts of the sample flow path such as the focusing trap).

8.3.2 Stand Alone System

8.3.2.1 If such a tube conditioning mode is not available, use separate stand-alone tube conditioning hardware.

8.3.2.2 The tube conditioning hardware must be leak-tight to prevent air ingress, allow precise and reproducible temperature selection ($\pm 5^\circ\text{C}$), offer a temperature range at least as great as that of the thermal desorber and support inert gas flows in the range of 50 to 100 mL/min.

[Note: Whether conditioning is carried out using a special mode on the thermal desorber or using separate hardware, pass effluent gases from freshly packed or highly contaminated tubes through a charcoal filter during the process to prevent desorbed VOCs polluting the laboratory atmosphere.]

9. Reagents and Materials

9.1 Sorbent Selection Guidelines

9.1.1 Selection of Sorbent Mesh Size.

9.1.1.1 Sieved sorbents of particle size in the range 20 to 80 mesh should be used for tube packing.

9.1.1.2 Specific surface area of different sorbents is provided in Table 2.

9.1.2 Sorbent Strength and Safe Sampling Volumes.

9.1.2.1 Many well-validated pumped and diffusive sorbent tube sampling/thermal desorption methods have been published at the relatively high atmospheric concentrations (i.e., mid-ppb to ppm) typical of workplace air and industrial/mobile source emissions (8, 20-30).

9.1.2.2 These methods show that SSVs are unaffected by analyte concentrations far in excess of the 25 ppb upper limit of this method. The effect of humidity on SSVs is discussed in Section 7.5 and Table 2.

9.1.2.3 Select a sorbent or series of sorbents of suitable strength for the analytes in question from the information given in Tables 1 and 2 and Appendices 1 and 2. Where a number of different sorbents fulfill the basic safe sampling volume criteria for the analytes in question, choose that (or those) which are hydrophobic and least susceptible to artifact formation. Keep the field sampling volumes to 80% or less of the SSV of the least well-retained analyte. Using one of the two procedures given in Section 10.8, check the safe sampling volumes for the most volatile analytes of interest on an annual basis or once every twenty uses of the sorbent tubes whichever occurs first.

9.1.3 Three General-Purpose 1/4 Inch or 6 mm O.D. Multi-Bed Tube Types.

[Note: The three general-purpose tubes presented in this section are packed with sorbents in the mesh size range of 20-80 mesh. The difference in internal diameter between standard glass and stainless steel tubes will result in different bed volumes (weights) for the same bed length.]

9.1.3.1 Tube Style 1 consists of 30 mm Tenax®GR plus 25 mm of Carboxen™ B separated by 3 mm of unsilanized, preconditioned glass or quartz wool. Suitable for compounds ranging in volatility from n-C₆ to n-C₂₀ for air volumes of 2 L at any humidity. Air volumes may be extended to 5 L or more for compounds ranging in volatility from n-C₇.

9.1.3.2 Tube Style 2 consists of 35 mm Carboxen™ B plus 10 mm of Carboxen™ SIII or Carboxen™ 1000 separated by glass/quartz wool as above. Suitable for compounds ranging in volatility from n-C₃ to n-C₁₂ (such as "Compendium Method TO-14 air toxics") for air volumes of 2 L at relative humidities below 65% and temperatures below 30°C. At humidities above 65% and ambient temperatures above 30°C, air volumes should be reduced to 0.5 L. Air volumes may be extended to 5 L or more for species ranging in volatility from n-C₄. A dry purge procedure or a large split ratio must be used during analysis when humid air has been sampled on these tubes.

9.1.3.3 Tube Style 3 consists of 13 mm Carboxen™ C, 25 mm Carboxen™ B plus 13 mm of Carbosieve™ SIII or Carboxen™ 1000 all separated by 3 mm plugs of glass/quartz wool as above. Suitable for compounds ranging in volatility from n-C₃ to n-C₁₆ for air volumes of 2 L at relative humidities below 65 percent and temperatures below 30°C. At humidities above 65 percent and ambient temperatures above 30°C, air volumes should be reduced to 0.5 L. Air volumes may be extended to 5 L or more for compounds ranging in volatility from n-C₄. A dry purge procedure or a large split ratio must be used during analysis when humid air has been sampled on these tubes.

[Note: These multi-bed tubes are commercially available prepacked and preconditioned if required.]

[Note: These general purpose multi-bed tubes are only recommended for monitoring unknown atmospheres or wide volatility range sets of target analytes. Most routine monitoring of industrial air (for example at factory fencelines) only involves monitoring a few specific target analytes such as benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX), carbon disulfide (CS₂) or 1,1,1-trichloroethane. Single-bed sorbent tubes selected from the options listed in Appendix 1 are typically used in these cases.]

[Note: In the interests of minimizing water retention it is advisable to stick to hydrophobic (i.e., weak and medium strength) sorbents whenever possible; this generally is the case when components more volatile than n-C₆ are not of interest.]

9.2 Gas Phase Standards

9.2.1 Standard Atmospheres.

9.2.1.1 Standard atmospheres must be stable at ambient pressure and accurate ($\pm 10\%$). Analyte concentrations and humidities should be similar to those in the typical test atmosphere. Standard atmospheres must be sampled onto conditioned sorbent tubes using the same pump flow rates as used for field sample collection.

9.2.1.2 If a suitable standard atmosphere is obtained commercially, manufacturer's recommendations concerning storage conditions and product lifetime should be rigidly observed.

9.2.2 Concentrated, Pressurized Gas Phase Standards.

9.2.2.1 Use accurate ($\pm 5\%$), concentrated gas phase standards in pressurized cylinders such that a 0.5 - 5.0 mL gas sampling volume (GSV) loop contains approximately the same masses of analytes as will be collected from a typical air sample. Introduce the standard onto the sampling end of conditioned sorbent tubes using at least ten times the loop volume of pure helium carrier gas to completely sweep the standard from the GSV.

9.2.2.2 Manufacturer's guidelines concerning storage conditions and expected lifetime of the concentrated gas phase standard should be rigidly observed.

9.3 Liquid Standards

9.3.1 Solvent Selection.

9.3.1.1 If liquid standards are to be loaded onto sorbent tubes for calibration purposes, select a solvent for the standard that is pure (contaminants <10% of minimum analyte levels) and that, if possible, is considerably more volatile than the target analytes. This then allows the solvent to be purged and eliminated from the tube during the standard preparation process.

9.3.1.2 Methanol most commonly fills these criteria. If the target analyte range includes very volatile components, it will not be possible to do this. In these cases, select a pure solvent which is readily chromatographically resolved from the peaks/components of interest (ethyl acetate is commonly used) or use a

gas phase standard. Test the purity of the solvent by comparing an analysis of the prepared standard with an analysis of pure solvent under identical chromatographic conditions.

9.3.2 Liquid Standard Concentrations.

9.3.2.1 Liquid standards should be prepared so that the range of analyte masses introduced onto the tubes is in the same order as the range of masses expected to be collected during sampling.

9.3.2.2 Concentrations of benzene in urban air may be expected to range from 0.5-25 ppb. Thus if 5 L air samples were to be collected at approximately 25°C, the masses of benzene collected would range from around 8 ng (0.5 ppb level) to around 400 ng (25 ppb level).

[Note: The above calculation was derived from Boyle's law (i.e., 1 mole of gas occupies around 25 L at 25°C and 760 mm Hg).

- 25 L of pure benzene vapor contains 78 g benzene
- 5 L of pure benzene vapor contains 15.6 g benzene
- 5 L of a 1 ppm benzene atmosphere contains 15.6 µg benzene
- 5 L of a 100 ppb benzene atmosphere contains 1560 ng benzene
- 5 L of a 1 ppb benzene atmosphere contains 15.6 ng benzene.]

9.3.3 Loading Liquid Standards onto Sorbent Tubes.

9.3.3.1 Introduce 0.1 - 10 µL aliquots of the liquid standards onto the sampling end of conditioned sorbent tubes using a conventional 1/4 inch GC packed column injector and a 1, 5 or 10 µL syringe. The injector is typically unheated with a 100 mL/min flow of pure carrier gas. The solvent and analytes should completely vaporize and pass onto the sorbent bed in the vapor phase. It may be necessary to heat the injector slightly (typically to 50°C) for analytes less volatile than n-C₁₂ to ensure that all the liquid vaporizes.

9.3.3.2 The sample tube should remain attached to the injector until the entire standard has been swept from the injector and onto the sorbent bed. If it has been possible to prepare the liquid standard in a solvent which will pass through the sorbent while analytes are quantitatively retained (for example, methanol on Tenax® or Carboxpack™ B), the tube should not be disconnected from the injector until the solvent has been eliminated from the sorbent bed - this takes approximately 5 minutes under the conditions specified. Once the tube has been disconnected from the injector, it should be capped and placed in an appropriate storage container immediately.

[Note: In cases where it is possible to purge the solvent from the tube while quantitatively retaining the analytes, a 5-10 µL injection should be made as this can usually be introduced more accurately than smaller volumes. However, if the solvent is to be retained in the tube, the injection volume should be as small as possible (0.5 - 1.0 µL) to minimize solvent interference in the subsequent chromatogram.]

9.3.3.3 This method of introducing liquid standards onto sorbent tubes via a GC injector is considered the optimum approach to liquid standard introduction as components reach the sorbent bed in the vapor phase (i.e., in a way which most closely parallels the normal air sample collection process). Alternatively, liquid standards may be introduced directly onto the sorbent bed via the non-sampling end of the tube using a conventional GC syringe.

[Note: This approach is convenient and works well in most cases, but it may not be used for multi-bed tubes or for wide boiling range sets of analytes and does not allow solvent to be purged to vent.]

9.4 Gas Phase Internal Standards

9.4.1 The ideal internal standard components are:

- chemically similar to the target analytes
- extremely unlikely to occur naturally in the atmosphere under test
- readily resolved and distinguished analytically from the compounds of interest
- stable in the vapor phase at ambient temperature
- compatible with metal and glass surfaces under dry and humid conditions
- certified stable in a pressurized form for a long time period (i.e., up to 1 year).

9.4.2 Deuterated or fluorinated hydrocarbons usually meet all these criteria and make perfect internal standards for MS based systems. Typical compounds include deuterated toluene, perfluorobenzene and perfluorotoluene. Multiple internal standards should be used if the target analytes cover a very wide volatility range or several different classes of compound.

9.4.3 Obtain a pressurized cylinder containing accurate ($\pm 5\%$) concentrations of the internal standard components selected. Typically a 0.5 to 5.0 mL volume of this standard is automatically introduced onto the back of the sorbent tube or focusing trap after the tube has passed preliminary leak tests and before it is thermally desorbed. The concentration of the gas should be such that the mass of internal standard introduced from the GSV loop is approximately equivalent to the mass of analytes which will be sampled onto the tube during sample collection. For example, a 1 L air sample with average analyte concentrations in the order of 5 ppb, would require a 10 ppm internal standard, if only 0.5 mL of the standard is introduced in each case.

9.5 Commercial, Preloaded Standard Tubes

9.5.1 Certified, preloaded commercial standard tubes are available and should be used for auditing purposes wherever possible to establish analytical quality control (see Section 14). They may also be used for routine calibration. Suitable preloaded standards should be accurate within $\pm 5\%$ for each analyte at the microgram level and $\pm 10\%$ at the nanogram level.

9.5.2 The following information should be supplied with each preloaded standard tube:

- A chromatogram of the blank tube before the standard was loaded with associated analytical conditions and date.
- Date of standard loading
- List of standard components, approximate masses and associated confidence levels
- Example analysis of an identical standard with associated analytical conditions (these should be the same as for the blank tube)
- A brief description of the method used for standard preparation
- Expiration date

9.6 Carrier Gases

Inert, 99.999% or higher purity helium should be used as carrier gas. Oxygen and organic filters should be installed on the carrier gas lines supplying the analytical system. These filters should be replaced regularly according to the manufacturer's instructions.

10. Guidance on Sampling and Related Procedures

10.1 Packing Sorbent Tubes

10.1.1 Commercial Tubes

10.1.1.1 Sorbent tubes are commercially available either prepacked and preconditioned or empty.

10.1.1.2 When electing to purchase empty tubes and pack/condition them as required, careful attention must be paid to the appropriate manufacturer's instructions.

10.1.2 Tube Parameters

10.1.2.1 Key parameters to consider include:

- **Sorbent bed positioning within the tube.** The sampling surface of the sorbent bed is usually positioned at least 15 mm from the sampling end of the tube to minimize sampling errors due to diffusive ingress. The position of the sorbent bed must also be entirely within that section of the tube which is surrounded by the thermal desorption oven during tube desorption.
- **Sorbent bed length.** The sorbent bed must not extend outside that portion of the tube which is directly heated by the thermal desorption oven.
- **Sorbent mesh size.** 20 to 80 mesh size sorbent is recommended to prevent excessive pressure drop across the tube which may cause pump failure. It is always recommended that sorbents be sieved to remove "fines" (undersized particles) before use.
- **Use of appropriate sorbent bed retaining hardware inside the tube.** Usually 100 mesh stainless steel gauzes and retaining springs are used in stainless steel tubes and unsilanized, preconditioned glass or quartz wool in glass tubes.
- **Correct conditioning procedures.** See Table 2 and Section 10.2.
- **Bed separation.** If a single tube is to be packed with two or three different sorbents, these must be kept in discreet beds separated by ~3 mm length plugs of unsilanized, preconditioned glass or quartz wool or glass fiber disks and arranged in order of increasing sorbent strength from the sampling end of the tube. Do not use sorbents of widely different maximum temperatures in one tube or it will be difficult to condition the more stable sorbents without exceeding the maximum recommended temperature of the less stable sorbents.

[Note: Silanized glass or quartz wool may be used for labile species such as sulfur or nitrogen containing compounds but should not be taken to temperatures above 250°C.]

- **Compression of bed.** The sorbent bed must not be compressed while packing the tube. Compression of the sorbent can lead to excessive tube impedance and may produce "fines".

10.1.2.2 Tubes packed with porous polymer sorbents (Chromosorbs®, Porapak® and Tenax®) should be repacked after 100 thermal cycles or if the performance criteria cannot be met. Tubes packed with carbonaceous sorbents such as Spherocarb®, Carbotrap™, Carbopack™, Carbosieve™ SIII and Carboxens® should be repacked every 200 thermal cycles or if the safe sampling volume validation procedure fails.

10.2 Conditioning and Storage of Blank Sorbent Tubes

10.2.1 Sorbent Tube Conditioning.

10.2.1.1 The success of sorbent tube sampling for ppb and sub-ppb level air monitoring is largely dependent on artifact levels being at significantly lower levels (<10%) than the masses of analytes collected during air monitoring. A summary of recommended conditioning parameters for various individual sorbents and multibed tubes is given in Table 2. 1/4 inch O.D. sorbent tubes may be adequately conditioned using elevated temperatures and a flow of ultra-pure inert gas. Washing or any other preconditioning of the bulk sorbent is not usually necessary. Appropriate, dedicated tube conditioning hardware should be used for tube conditioning unless the thermal desorption system offers a separate tube conditioning mode.

10.2.1.2 The tube conditioning temperatures and gas flows recommended in Table 2 should be applied for at least 2 hours when a tube is packed with fresh adsorbent or when its history is unknown.

Sorbent tubes which are:

- desorbed to completion during routine analysis (as is normally the case)
- stored correctly (see Section 10.2.2)
- re-issued for air sampling within 1 month (1 week for Chromosorb®, Tenax® and Porapak® porous polymers)
- and are to be used for atmospheres with analytes at the 10 ppb level or above

do not usually require any reconditioning at all before use. However, tubes to be used for monitoring at lower levels should be both reconditioned for 10-15 minutes using the appropriate recommended conditioning parameters and put through a "dummy" analysis using the appropriate analytical conditions to obtain blank profiles of each tube before they are issued for sampling.

10.2.1.3 Analytical system conditioning procedures are supplied by system manufacturers. Generally speaking, both system and sorbent tube conditioning processes must be carried out using more stringent conditions of temperature, gas flow and time than those required for sample analysis - within the maximum temperature constraints of all the materials and equipment involved.

10.2.2 Capping and Storage of Blank Tubes.

10.2.2.1 Blank tubes should be capped with ungreased, Swagelok®-type, metal screw-caps and combined PTFE ferrules. The screw caps should be tightened by hand and then an extra 1/4 turn with a wrench. If uncoated aluminum foil is required, tubes should be wrapped individually.

10.2.2.2 Batches of blank, sealed tubes should be stored and transported inside a suitable multi-tube container.

10.3 Record Keeping Procedures for Sorbent Tubes

Sample tubes should be indelibly labeled with a unique identification number as described in Section 8.1.2. Details of the masses and/or bed lengths of sorbent(s) contained in each tube, the maximum allowable temperature for that tube and the date each tube was packed should be permanently recorded. A record should also be made each time a tube is used and each time the safe sampling volume of that tube is retested so that its history can be monitored. If a tube is repacked at any stage, the records should be amended accordingly.

10.4 Pump Calibration and Tube Connection

10.4.1 Tube Deployment

10.4.1.1 Once at ambient temperature, remove the tubes from the storage container, uncap and connect them to the monitoring pumps as quickly as possible using clean, non-outgassing flexible tubing. Multi-bed sorbent tubes must be orientated so that the air sample passes through the series of sorbents in order of increasing sorbent strength (i.e., weaker sorbent first). This prevents contamination of the stronger adsorbent with less volatile components.

10.4.1.2 In all cases the sampling end of the tube must be clearly identified and recorded.

10.4.1.3 A typical sampling configuration for a distributed volume pair of sampling tubes is shown in Figure 4.

10.4.2 Pump Calibration

10.4.2.1 Pumps should be calibrated according to the manufacturer's instructions, preferably at the monitoring location immediately before sampling begins or, alternatively, in a clean environment before the tubes and pumps are transported to the monitoring site. The apparatus required is described in Section 8.1.6. Details of the pump flow rate delivered with a given identified tube and the flow rate, stroke rate or pressure selected on the pump itself should be recorded together with the date.

10.4.2.2 The pump flow rate should be retested at the end of each sampling period to make sure that a constant pump rate was maintained throughout the sample collection period. The flow rate measured at the end of sampling should agree within 10% with that measured at the start of the sampling period for the sample to be considered valid and the average value should be used.

10.5 Locating and Protecting the Sample Tube

The sampling points of individual sorbent tubes or sequential tube samplers should not be unduly influenced by nearby emission sources unless the emission source itself is specifically being monitored. Common sense generally determines the appropriate placement. Field notes on the relative location of known emission sources should be part of the permanent record and identified on the FTDS. Some shelter or protection from high winds (see Section 8.1.7) other extreme weather conditions and high levels of particulates is required for the sample tube if it is to be left unattended during the monitoring period.

10.6 Selection of Pump Flow Rates and Air Sample Volumes

10.6.1 Flow Rate Selection

10.6.1.1 For 1/4 inch O.D. tubes, 50 mL/min is the theoretical optimum flow rate (31). However, negligible variation in retention volume will in fact be observed for pump flow rates varying from 5 to 200 mL/min. Pump flow rates above 10 mL/min are generally used in order to minimize errors due to ingress of VOCs via diffusion. Flow rates in excess of 200 mL/min are not recommended for standard 1/4-inch sample tubes unless for short term (e.g. 10 minute) monitoring (21).

[Note: High sampling flow rates can be used longer term for high boiling materials such as low level, vapor phase polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air.]

10.6.1.2 One and four liter air sample volumes are recommended for this method if consistent with anticipated safe sampling volumes. Adjustments of the flow rates to accommodate low safe sampling volumes should be made by proportionally reducing both rates with the qualification that the lower flow rate result is no less than 300 mL total volume. The 300 mL sample gives adequate detection limits (<0.5 ppb per analyte) with

full scan mass spectrometry detection for ambient air applications (see Table 4). Sensitivity is generally enhanced at least ten-fold if conventional GC detectors or selected ion monitoring are applied. However; the pump flow rate, sampling time and consequently air volume selected may be varied to suit the requirements of each individual air monitoring exercise.

10.6.1.3 Typical example pump flow rates include:

- 16 mL/min to collect 1 L air samples in 1 hour
- 67 mL/min to collect 4 L air samples in 1 hour
- 10 mL/min to collect 1800 mL air samples over 3 hours
- 40 mL/min to collect 7200 mL air samples over 3 hours

10.6.2 Pump Flow Rate Selection

10.6.2.1 The pump flow rate used is dependent upon:

- **Safe sampling volume constraints.** The flow rate must be adjusted (within the allowed range) to ensure that, for the chosen sample collection time, SSVs are not exceeded for any target analyte
- **Time weighted average monitoring requirements.** If long-term - 3, 8 or even 24 hour - time weighted average data are required, the pump flow rate must be adjusted to ensure SSVs are not exceeded during the sample collection period.
- **GC detection limits.** Within the constraints of safe sampling volumes and pump flow rate limits, air volumes selected for trace level (ambient) air monitoring, should be maximized such that the largest possible analyte masses are collected.

10.6.2.2 Typical VOC concentrations and the associated analyte masses retained from a range of different air sample volumes in various atmospheres are presented in Table 4.

10.7 Sampling Procedure Verification - Use of Blanks, Distributed Volume Pairs, Back-Up Tubes, and Distributed Volume Sets

10.7.1 Field and Laboratory Blanks

10.7.1.1 Laboratory blanks must be identically packed tubes, from the same batch, with similar history and conditioned at the same time as the tubes used for sample collection. At least two are required per monitoring exercise. They must be stored in the laboratory in clean controlled conditions (<4°C) throughout the monitoring program and analyzed at the same time as the samples-- one at the beginning and one at the end of the sequence of runs.

10.7.1.2 Field blanks are the same as laboratory blanks except that they are transported to and from the monitoring site, are uncapped and immediately resealed at the monitoring site, but do not actually have air pumped through them. One field blank tube is taken for every ten sampled tubes on a monitoring exercise and no less than two field blanks should be collected, however small the monitoring study. The field blanks should be distributed evenly throughout the set of sampled tubes to be analyzed. Guidance on acceptable performance criteria for blanks is given in Section 13.

10.7.2 Distributed Volume Pairs

10.7.2.1 When monitoring for specific analytes using a validated sorbent tube but in an uncharacterized atmosphere, it is advisable to collect distributed volume tube pairs - e.g. 1 and 4 L samples - in parallel at every monitoring location as described in Section 6. If single tube sampling is used to reduce analysis costs, a reduction in the quality assurance associated with this method has to be assumed.

10.7.2.2 Back-up tubes (identical to those used for sample collection) should be used to investigate situations in which distributed volume pairs do not agree within acceptable tolerance. To use back-up tubes, a second identical sampling tube is placed in series with a primary (front) tube. The purpose of the backup tube is to capture compounds that pass through the primary tube because of breakthrough. Analysis of the backup tube may indicate unexpected breakthrough or give evidence of channeling of sample through the tube because of loose packing.

10.7.2.3 A significant volume of literature exists on the use of distributed volume sets to determine the occurrence of nonlinearities when different sample volumes are taken from the same sample air mix. Ideally, the quantity of material collected scales linearly with sample volume. If this is not the case, then one of a number of problems has occurred. The 4-tube distributed volume developed by Walling, Bumgardner, and co-workers (32,33) is a method by which sample collection problems can be investigated.

10.8 Determining and Validating Safe Sampling Volumes (SSV)

10.8.1 Field Test Method for Tube Breakthrough.

10.8.1.1 If SSV information is not readily available for the analytes under test on the sorbent tube selected, or if the safe sampling volumes need validating - the following field experiment may be used. Link at least 12 of the sorbent tubes under test together in series to give 6 pairs of tubes. Use inert, preferably Swagelok®-type 1/4-inch metal unions with PTFE fittings. The sampling end of the back up tube should be connected to the exit end of the front tube in each of the pairs. The tube pairs are then connected to calibrated monitoring pumps and used to simultaneously sample at least 3 different air volumes at pump flow rates between 10 and 200 mL/min with 2 replicates at each air sample volume.

10.8.1.2 The experiment should be carried out in the atmosphere to be monitored and, if possible, under worst-case conditions (i.e., highest natural humidity and highest typical VOC concentrations). The sampling points of all the tube pairs should be placed close together to ensure that, as far as possible, tubes are all sampling the same atmosphere. The sampling location selected should be well ventilated. Both the front and back-up tubes of each tube pair should subsequently be analyzed using thermal desorption - capillary GC.

10.8.1.3 If more than 5% of one or more of the target analytes is observed on any of the back-up tubes, breakthrough is shown to have occurred at that sample volume. For practical purposes, the BV for a given sorbent/analyte combination is usually considered to be the sample volume at which there is 5% breakthrough of that analyte onto the back-up tube. The SSV for that analyte/sorbent combination is then taken as two thirds (~66%) of the BV.

10.8.2 Chromatographic Test of Tube Retention Volume for Individual Analytes

10.8.2.1 Inject 0.5 mg of each analyte into a stoppered ~1L volume glass flask fitted with a septum. Check that all the analyte has evaporated.

10.8.2.2 Connect the sample tube under test to a 1/4 inch injection port inside a GC oven. Use 530 μ m, uncoated fused silica capillary tubing, or other appropriate narrow bore tubing, to connect the other end of the sample tube to a FID detector. Use 1/4 inch fittings with graphite ferrules to connect to the sample tube itself.

10.8.2.3 Set a nitrogen carrier gas flow of 50 mL/min through the tube.

10.8.2.4 Inject a 0.1 mL sample of the vapor phase standard onto the tube using a gas syringe. Adjust the GC oven temperature so that the analyte peak elutes on the FID between 1 and 20 minutes.

10.8.2.5 Repeat the experiment 4 or 5 times using different GC oven temperatures. Try to ensure that at each of the GC temperatures selected, the peak elutes within 1-20 minutes.

[Note: Use the time from injection to peak crest as the retention time. This may have to be measured manually, depending on the type of integrator available.]

10.8.2.6 Inject a sample of methane to measure the delay time of the system and subtract this from the analyte retention times determined.

10.8.2.7 Use the flow of nitrogen carrier gas and corrected retention times to calculate the analyte retention volumes at different sorbent temperatures.

10.8.2.8 A graph of \log_{10} retention volume vs. $1/\text{temp(K)}$ should produce a straight line plot which can be readily extrapolated to ambient temperatures. Use this plot to obtain the retention volume.

A SSV for the analyte on that sorbent tube is then derived by halving the calculated retention volume at ambient temperature. When required, this experiment should be carried out for the least well retained compound(s) of interest.

10.9 Resealing Sorbent Tubes After Sample Collection

Sampled tubes should be recapped with the metal, Swagelok®-type caps and combined PTFE ferrules, rewrapped in the aluminum foil (if appropriate) and replaced in the storage container immediately after sampling. They should not be removed from the sampling container until they are in the laboratory and about to be analyzed.

10.10 Sample Storage

Samples should be refrigerated at $<4^{\circ}\text{C}$ in a clean environment during storage and analyzed within 30 days of sample collection (within one week for limonene, carene, *bis*-chloromethyl ether and labile sulfur or nitrogen-containing volatiles). Samples taken on tubes containing multiple sorbent beds should be analyzed as soon as possible after sampling unless it is known in advance that storage will not cause significant sample recovery errors (see also Section 7.1.3 concerning artifacts).

11. Analytical Procedure

11.1 Preparation for Sample Analysis

Follow the description given in Compendium Method TO-15 for set up of the GC/MS analytical system including column selection, MS tune requirements, calibration protocols, etc.

11.2 Predesorption System Checks and Procedures

The following sample and system integrity checks and procedures must be carried out manually or automatically before thermal desorption:

- **Dry purge.** Dry purge the batch of sampled, back-up and field blank tubes (do not purge lab blanks).
- **Cap.** Cap tubes with PTFE 'analytical' caps and place on instrument carousel.
- **Leak test the tubes.** Each tube must be stringently leak tested at the GC carrier gas pressure, without heat or gas flow applied, before analysis. Tubes which fail the leak test should not be analyzed, but should be resealed and stored intact. On automated systems, the instrument should continue to leak test and analyze subsequent tubes after a given tube has failed. Automated systems should also store a record of which tubes in a sequence have failed the leak test in battery-protected system memory until the error is acknowledged by an operator. These measures prevent sample losses and help ensure data quality.

- **Leak test the sample flow path.** All parts of the sample flow path should be stringently leak tested before each analysis without heat or gas flow applied to the sample tube. An automatic sequence of tube desorptions and GC analyses should be halted if any leak is detected in the main sample flow path.
- **Purge air.** Purge air from the tube and sample flow path at ambient temperature using carrier gas immediately before tube desorption. It helps to dry the sample and prevents analyte and sorbent oxidation thus minimizing artifact formation, ensuring data quality and extending tube lifetimes. The focusing trap should be in-line throughout the carrier gas purge to retain any ultra-volatile analytes “desorbed” from the tube prematurely.
- **Check GC/MS analytical system ready status.** The “ready” status of the GC, detector(s), data processor and all parts of the analytical system should be automatically checked by the thermal desorption device before each tube desorption. It should not be possible to desorb a tube into the analytical system if it is not ready to accept and analyze samples.
- **Internal standard.** Introduce a gas phase internal standard onto the sorbent tube or focusing trap before primary (tube) desorption, as an additional check of system integrity (optional).

A series of schematics illustrating these steps is presented in Figure 3, Steps (a) through (f).

11.3 Analytical Procedure

11.3.1 Steps Required for Reliable Thermal Desorption.

11.3.1.1 A stepwise summary of the complete thermal desorption procedure is as follows:

- Predesorption system checks (see Section 11.2).
- Introduction of a fixed volume gas phase internal standard (optional) [see Figure 3, Step (d)].
- Desorption of the sorbent tube (typically 200-300°C for 5-15 minutes with a carrier gas flow of 30-100 mL/min - see Table 2) and refocusing of the target analytes on a focusing trap held at near- ambient or subambient temperatures [see Figure 3, Step (e)].

[Note: Analytes should be desorbed from the tube in “backflush” mode, i.e., with the gas flow in the reverse direction to that of the air flow during sampling].

- Splitting the sample as it is transferred from the tube to the focusing trap (Optional). This is only required to prevent column or detector overload due to excess water accumulation or during the analysis of high concentration/large volume air samples or when using ultra-sensitive detectors such as the ECD [see Figure 3, Step (e)].
- Rapid desorption of the focusing trap (typically 40 deg/sec. to a top temperature of 250-350°C, with a “hold” time of 1-15 mins at the top temperature and an inert/carrier gas flow of 3-100 mL/min) and transfer of the analytes into the analytical column [see Figure 3, Step (f)].

[Note: Components should normally be desorbed from the focusing trap in “backflush” mode, i.e., with the gas flow through the ‘cold’ trap in the reverse direction to that used during analyte focusing.]

- Splitting the sample as VOCs are transferred from the focusing trap to the analytical column. (Optional). This is only required to prevent column or detector overload due to excess water accumulation or during the analysis of high concentration/large volume air samples or when using ultra-sensitive detectors such as the ECD [See Figure 3, Step (f)].
- Desorbing the focusing trap initiates the GC run. [See Figure 3, Step (f)].

- All volatiles should be stripped from the sorbent tubes during the thermal desorption process leaving them clean and ready for reuse. The tubes should be resealed to ensure they are kept clean and ready for immediate reuse while the sequence of tube desorptions and analyses is completed.

11.3.2 GC/MS Analytical Procedure

11.3.2.1 Once the GC run has been initiated by desorption of the focusing trap, the chromatographic procedure continues as described in Compendium Method TO-15.

11.3.2.2 The precision of the analytical system should be tested using six standard tubes all loaded with a mid-concentration-range standard. This procedure should be carried out whenever the thermal desorption - GC/MS analytical method is changed and should be repeated once every tenth series of samples run with an analytical method or once every three months, whichever happens first. The report produced from the most recent precision test should be included with the final batch report generated for each series of samples.

12. Calibration of Response

Descriptions of how to load tubes from standard atmospheres, concentrated gas phase standards or liquid standards are given in Sections 9.2 and 9.3. Once the tubes are desorbed to the focusing trap and into the analytical GC/MS system the calibration procedure becomes identical to that presented in Section 3 of Compendium Method TO-15. The guidance given in Section 3 of Compendium Method TO-15 concerning multi-level calibration procedures and calibration frequencies should be followed for this Compendium method. It is also advisable to analyze a single level calibrant (i.e. tubes loaded with analyte masses in the mid-range of those expected to be collected during sampling) approximately every tenth sample during an analytical sequence, as a check on system performance. All samples processed that exceed the calibration range will require data qualifiers to be attached to the analytical results.

13. Quality Assurance

13.1 Validating the Sample Collection Procedure

13.1.1 Blanks.

13.1.1.1 Artifact levels on laboratory and field blanks should be at the low or sub-nanogram level for carbonaceous sorbents and Tenax® and at the double digit ng level for Porapak®, Chromosorb® Century series sorbents and other porous polymers as described in Section 7.1. If artifact levels are considerably above this, careful attention must be paid to the tube conditioning and storage procedures described in Sections 10.2.1 and 10.2.2. Artifact peaks which are 10% or more of the area of average component peaks should be marked as artifacts in the final data reports. When monitoring unknown atmospheres, special care must be taken to distinguish between sorbent artifacts and analytes, using the MS to identify components which are significant in both blank and sampled tubes.

13.1.1.2 If the same profile/pattern of VOCs is observed on the field blanks as on the sampled tubes and if the level of these components is 5% or more of the sampled volatiles, careful attention must be paid to the method of sealing the tubes and other storage procedures in future studies. If the profile of volatiles on the field blanks matches that of the sampled tubes and if the areas of the peaks on the field blank are 10% or more of sampled tube levels, the sampled tube data are invalidated.

13.1.2 Routine Checking of Sorbent Tube Safe Sampling Volumes.

13.1.2.1 The SSVs of sorbent tubes should be retested annually or once every 20 uses (whichever happens first) using one of the procedures described in Section 10.8.

13.1.2.2 If the SSV of a tube (i.e., half the RV or two thirds of the BV) falls below the normal air sample collection volume for the analytes in question, the tube should be repacked with fresh adsorbent and reconditioned.

13.2 Performance Criteria for the Monitoring Pump

Records of the pump flow rate delivered against the pump flow rate, stroke rate or pressure selected on a pump should be reviewed at least once per three months. If the performance of any pump has been found to have changed significantly over that time; for example if completely different pump settings are required to deliver the same pump flow rate, the pump should be serviced by the manufacturer or their approved agent.

Sampling pump errors can normally be presumed to be in the order of 5% (8). If the pump sampling flow rate measured at the end of sample collection varies more than 10% from that measured at the beginning of sample collection, then that sample is invalidated.

14. Performance Criteria for the Solid Adsorbent Sampling of Ambient Air

14.1 Introduction

There are four performance criteria which must be met for a system to qualify under Compendium Method TO-17. These criteria closely parallel those of Compendium Method TO-15, *"The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)"*. These criteria are:

- A method detection limit ≤ 0.5 ppb.
- Duplicate (analytical) precision within 20% on synthetic samples of a given target gas or vapor in a typical target gas or vapor mix in humidified zero air.
- Agreement within 25% for distributed volume pairs of tubes taken in each sampling set.
- Audit accuracy within 30 percent for concentrations normally expected in contaminated ambient air (0.5 to 25 ppb). Either mass spectrometry as emphasized here, or specific detectors can be used for analysis. Details for the determination of each of the criteria follow.

14.2 Method Detection Limit

The procedure chosen to define the method detection limit is that given in the Code of Federal Regulations (40CFR136 Appendix B). The method detection limit is defined for each system by making seven replicate measurements of a concentration of the compound of interest near the expected detection limit (within a factor of five), computing the standard deviation for the seven replicate concentrations, and multiplying this value by 3.14 (the Student's t value for 99 percent confidence for seven values).

14.3 Analytical Precision of Duplicate Pairs

The measure of analytical precision used for this method is the absolute value of the relative difference between two identical samples (same flow rate over the same time period from with a common inlet to the sample volume). The analytical precision is expressed as a percentage as follows:

$$\text{Analytical Precision} = \left(\frac{[|X1 - X2|]}{X} \right) 100$$

where:

X1 = A measurement value taken from one of the two tubes using in sampling.

X2 = A measurement value taken from the second of two tubes using in sampling.

X = Average of X1 and X2.

The analytical precision is a measure of the precision achievable for the entire sampling and analysis procedure including the sampling and thermal desorption process mentioned above and the analytical procedure that is same as the TO-15 analytical finish, although specific detector systems can also be used.

14.4 Precision for the Distributed Volume Pair

The measure of precision used for this method is the absolute value of the relative difference between the distributed volume pair expressed as a percentage as follows:

$$\text{percent difference} = \left(\frac{[|X1 - X2|]}{X} \right) 100$$

where:

X1 = One measurement value (e.g., for a defined sample volume of 1 L).

X2 = Duplicate measurement value (e.g., for a defined sample volume of 4 L taken over the same time period as the first sample).

X = Average of the two values.

There are several factors that may affect the precision of the measurement as defined above. In fact any factor that is nonlinear with sample volume may be significant enough to violate the constraint placed on distributed volume pair precision. These factors include artifact formation, compound reactions on the sorbent, breakthrough of target compounds, etc.

14.5 Audit Accuracy

A measure of audit accuracy is the degree of agreement with audit standards. Audit accuracy is defined as the relative difference between the measurement result and the nominal concentration of the audit compound:

$$\text{Audit Accuracy, \%} = \left[\frac{(\text{Spiked Value} - \text{Observed Value})}{(\text{Spiked Value})} \right] \times 100$$

The choice of audit standard is left to the analyst.

15. References

1. Riggan, R. M., *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Methods TO-1 and TO-2*, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, EPA 600/4-84-041, April 1984.
2. Winberry, W. T. Jr., et al., *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-14, Second Supplement*, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, EPA 600/4-89-018, March 1989.
3. Schmidbauer, N., and Oehme, M., "Comparison of Solid Adsorbent and Stainless Steel Canister Sampling for Very Low ppt-concentrations of Aromatic Compounds ($\geq C_6$) in Ambient Air From Remote Areas," *Fresenius Z Anal. Chem.*, 331, pp 14-19, 1988.
4. Cicciooli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Sparapini, R., and Frattoni, M., "Identification and Determination of Biogenic and Anthropogenic VOCs in Forest Areas of Northern and Southern Europe and a Remote Site of the Himalaya Region by High-resolution GC-MS," *J. of Chrom.*, 643, pp 55-69, 1993.
5. Hafkenscheid, T., Peters, R., NMI, The Netherlands, Private Communications to E. Woolfenden of Perkin Elmer Corp., Norwalk, Conn.
6. Cicciooli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., DiPalo, C., Brachetti, A., and Liberti, A., "GC Evaluation of the Organic Components Present in the Atmosphere at Trace Levels with the Aid of Carbopack™ B for Preconcentration of the Sample," *J. of Chrom.*, 351, pp 433-449, 1986.
7. MDHS 72 (Volatile Organic Compounds in Air), "Laboratory Method Using Pumped Solid Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography," *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, UK Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
8. Vandendriessche, S., and Griepink, B., "The Certification of Benzene, Toluene and m-Xylene Sorbed on Tenax TA in Tubes," *CRM-112 CEC, BCR, EUR12308 EN*, 1989.
9. Lindquist, F., and Balkeren, H., "Stability of Chlorinated Hydrocarbons on Tenax," CEC Commissioned Report From TNO, The Netherlands, Rpt. No. R90/268, 1990.
10. Bianchi, A. P., and Varney, M. S., "Sampling and Analysis of VOCs in Estuarine Air by GC-MS," *J. of Chrom.*, 643, pp 11-23, 1993.
11. Tipler, A., "Water Management in Capillary Gas Chromatographic Air Monitoring Systems," in *Proceedings of the Air and Waste Management Association Conference: Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, May 1994.

12. Helmig, D. and Vierling, L., "Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap™ C, Carbosieve™ SIII and Carboxen™ 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases," *Anal. Chem.*, Vol. 67, No 23, pp 4380-4386, 1995.
13. McClenny, W. A., Oliver, K. D. and Daughtrey, E. H., Jr. "Analysis of VOCs in Ambient Air Using Multisorbent Packings for VOC Accumulation and Sample Drying," *J. Air and Waste Management Assoc.*, Vol 45, pp 792-800, 1995.
14. Pankow, J. G., "Technique for Removing Water from Moist Headspace and Purge Gases Containing Volatile Organic Compounds: Application in the Purge with Whole-column Cryotrapping (P/WCC) Method," *Environ. Sci. Technol.*, Vol 25, pp 123-126, 1991.
15. Harper, M., "Evaluation of Solid Sorbent Sampling Methods by Breakthrough Volume Studies," *Ann. Occup. Hyg.*, pp 65-88, 1993.
16. Pollack, A. J., Gordon, S. M., Moschandreas, D. J., McClenny, W. A., and Mulik, J. D., "Evaluation of Portable Multisorbent Air Samplers for Use with an Automated Multitube Analyzer." Project Rpt by Battelle Columbus Operations for U. S. Environmental Protection Agency, Contract No. 68-D0-0007, Sept 1992.
17. Broadway, G. M., and Trewern, T., "Design Considerations for the Optimization of a Packed Thermal Desorption Cold Trap for Capillary Gas Chromatography," *Proc. 13th Int'l Symposium on Capil. Chrom.*, Baltimore, MD, pp 310-320, 1991.
18. Broadway, G. M., "An Automated System for use Without Liquid Cryogen for the Determination of VOC's in Ambient Air," *Proc. 14th Int'l. Symposium on Capil. Chrom.*, Baltimore, MD, 1992.
19. Gibitch, J., Ogle, L., and Radenheimer, P., "Analysis of Ozone Precursor Compounds in Houston, Texas Using Automated Continuous GCs," in *Proceedings of the Air and Waste Management Association Conference: Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, May 1995.
20. MDHS 2 (Acrylonitrile in Air), "Laboratory Method Using Porous Polymer Adsorption Tubes, and Thermal Desorption with Gas Chromatographic Analysis," *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, UK Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
21. MDHS 22 (Benzene in Air), "Laboratory Method Using Porous Polymer Adsorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography," *Method for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, UK Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
22. MDHS 23 (Glycol Ether and Glycol Acetate Vapors in Air), "Laboratory Method Using Tenax Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography," *Method for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, UK Health and Safety Executive, Sheffield, UK.

23. MDHS 40 (Toluene in air), "Laboratory Method Using Pumped Porous Polymer Adsorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography," *Method for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, UK Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
24. MDHS 60 (Mixed Hydrocarbons (C₃ to C₁₀) in Air), "Laboratory Method Using Pumped Porous Polymer and Carbon Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography," *Method for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)*, UK Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
25. Price, J. A., and Saunders, K. J., "Determination of Airborne Methyl Tert-butyl Ether in Gasoline Atmospheres," *Analyst*, Vol. 109, pp. 829-834, July 1984.
26. Coker, D. T., van den Hoed, N., Saunders, K. J., and Tindle, P. E., "A Monitoring Method for Gasoline Vapour Giving Detailed Composition," *Ann. Occup. Hyg.*, Vol 33, No. 11, pp 15-26, 1989.
27. DFG, "Analytische Methoden zur prüfung gesundheitsschadlicher Arbeitsstoffe," *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Verlag Chemie, Weinheim FRG, 1985.
28. NNI, "Methods in NVN Series (Luchtkwaliteit; Werkplekatmasfeer)," Nederlands Normalsatie - Institut, Delft, The Netherlands, 1986-88.
29. "Sampling by Solid Adsorption Techniques," *Standards Association of Australia Organic Vapours*, Australian Standard 2976, 1987.
30. Woolfenden, E. A., "Monitoring VOCs in Air Using Pumped Sampling onto Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-capillary GC Analysis: Summary of Reported Data and Practical Guidelines for Successful Application," *J. Air and Waste Management Assoc.*, Vol. 47, 1997, pp. 20-36.
31. Brown, R. H., and Purnell, C. J., "Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres: The Performance of a Tenax-GC Adsorbent Tube," *J. of Chrom.*, Vol 178, pp 79-90, 1979.
32. Walling, J. F., "The Utility of Distributed Air Volume Sets When Sampling Ambient Air Using Solid Adsorbents," *Atmos. Environ.*, Vol 18, No 4, 855-859, 1984.
33. Walling, J. F., Berkley, R. E., Swanson, D. H. and Toth, F. J., "Sampling Air for Gaseous Organic Chemical Using Solid Adsorbents: Application to Tenax," U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, EPA 600/5-82-059, May 1982.

TABLE 1. GUIDELINES FOR SORBENT SELECTION

Sample Tube Sorbent	Approx. Analyte Volatility Range	Max. Temp., (°C)	Specific Surface Area, (m ² /g)	Example Analytes
CarbotrapC® CarbopackC® Anasorb® GCB2	n-C ₈ to n-C ₂₀	>400	12	Alkyl benzenes and aliphatics ranging in volatility from n-C to n-C .
Tenax® TA	bp 100 °C to 400 °C n-C ₇ to n-C ₃₆	350	35	Aromatics except benzene. Apolar components (bp>100°C) and less volatile polar components (bp>150 °C).
Tenax GR	bp 100 °C to 450 °C n-C ₇ to n-C ₃₀	350	35	Alkyl benzenes, vapor phase PAHs and PCBs and as above for Tenax TA.
Carbotrap® CarbopackB® Anasorb® GCB1	(n-C ₄) n-C ₅ to n-C ₁₄	>400	100	Wide range of VOCs; inc., ketones, alcohols, and aldehydes (bp>75 °C) and all apolar compounds within the volatility range specified. Plus perfluorocarbon tracer gases.
Chromosorb® 102	bp 50 °C - 200 °C	250	350	Suits a wide range of VOCs incl. oxygenated compounds and haloforms less volatile than methylene chloride.
Chromosorb 106	bp 50 °C - 200 °C	250	750	Suits a wide range of VOCs incl. hydrocarbons from n-C to n-C . Also good for volatile oxygenated compounds
Porapak Q	bp 50 °C - 200 °C n-C ₅ to n-C ₁₂	250	550	Suits a wide range of VOCs including oxygenated compounds.
Porapak N	bp 50 °C - 150 °C n-C ₄ to n-C ₈	180	300	Specifically selected for volatile nitriles; acrylonitrile, acetonitrile and propionitrile. Also good for pyridine, volatile alcohols from EtOH, MEK, etc.
Spherocarb*	-30 °C - 150 °C C ₃ to n-C ₈	>400	1,200	Good for very volatile compounds such as VCM, ethylene oxide, CS and CH Cl . Also good for volatile polars e.g. MeOH, EtOH and acetone.
Carbosieve SIII® Carboxen 1000® Anasorb® CMS*	-60 °C to 80 °C	400	800	Good for ultra volatile compounds such as C C hydrocarbons, volatile haloforms and freons.
Zeolite Molecular Sieve 13X**	-60 °C to 80 °C	350		Used specifically for 1,3- butadiene and nitrous oxide.
Coconut Charcoal* (Coconut charcoal is rarely used)	-80 °C to 50 °C	>400	>1,000	Rarely used for thermal desorption because metal content may catalyze analyte degradation. Petroleum charcoal and Anasorb® 747 are used with thermal desorption in the EPA's volatile organic sampling train (VOST), Methods 0030 and 0031.

* These sorbents exhibit some water retention. Safe sampling volumes should be reduced by a factor of 10 if sampling a high (>90%) relative humidity.

** Significantly hydrophilic. Do not use in high humidity atmospheres unless silicone membrane caps can be fitted for diffusive monitoring purposes.

CarbotrapC™, CarbopackC™, Carboxen™, Carboxieve SIII™ and Carbosieve SIII™ are all trademarks of Supelco, Inc., USA; Tenax® is a trademark of Enka Research Institute; Chromosorb® is a trademark of Manville Corp.; Anasorb® is a trademark of SKC, Inc.; Porapak® is a trademark of Waters Corporation.

TABLE 2. GUIDELINES FOR SORBENT USE

Sample Tube Sorbent	Maximum Temp., (°C)	Hydrophobic (?)	Temp. and Gas Flow for Conditioning	Temp. and Min. Gas Flow for Desorption	Recommended Focusing Trap Packing
CarbotrapC® CarbopackC® Anasorb® GCB2	>400	Yes	350 °C and 100 mL/min	325 °C and 30 mL/min	Tenax® or Carbopack C®
Tenax® TA	350	Yes	330 °C and 100 mL/min	300 °C and 30 mL/min	Tenax®
Tenax GR	350	Yes	330 °C and 100 mL/min	300 °C and 30 mL/min	Tenax®
Carbotrap® CarbopackB® Anasorb® GCB1	>400	Yes	350 °C and 100 mL/min	325 °C and 30 mL/min	Tenax or Carbopack B®
Chromosorb® 102	250	Yes	250 °C and 100 mL/min	225 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or Chrom. 102
Chromosorb 106	250	Yes	250 °C and 100 mL/min	250 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or Chrom. 106
Porapak Q	250	Yes	250 °C and 100 mL/min	225 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or Porapak Q
Porapak N	180	Yes	180 °C and 100 mL/min	180 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or Porapak N
Spherocarb*	>400	No	400 °C and 100 mL/min	390 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or Spherocarb
CMS such as CSIII® Carboxen 1000® Anasorb® CMS*	400	No	350 °C and 100 mL/min	325 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or CMS alone
Zeolite Molecular Sieve 13X**	350	No	330 °C and 100 mL/min	300 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap or CMS alone
Tenax / CB : comb. Tube Type 1 (see Sect. 9.1.3)	350	Yes	330 °C and 100 mL/min	300 °C and 30 mL/min	Tenax
Carb B / CMS* comb. Tube Type 2 (see Sect. 9.1.3)	400	No	350 °C and 100 mL/min	325 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap
Carb. 300 type*, comb. Tube Type 3 (see Sect. 9.1.3)	400	No	350 °C and 100 mL/min	325 °C and 30 mL/min	Dual-bed CB plus CMS trap

* These sorbents exhibit some water retention. Safe sampling volumes should be reduced by a factor of 10 if sampling a high (>90%) relative humidity. Significantly hydrophilic. Do not use in high humidity atmospheres unless silicone membrane caps can be fitted for diffusive monitoring purposes.

CB is short for Carbopack B and CMS is short for carbonized molecular sieve.

Carbotrap™, Carbopack™, CarbopackB™, Carboxen™ and Carboxisieve SHH™ are all trademarks of Supelco, Inc., USA; Tenax® is a trademark of Enka Research Institute; Chromosorb® is a trademark of Manville Corp.; Anasorb® is a trademark of SKC, Inc.; Porapak® is a trademark of Waters Corporation.

TABLE 3 - LIST OF COMPOUNDS WITH BREAKTHROUGH VOLUMES >5L USING
THE AIR TOXICS TUBE STYLE 2 LISTED IN SECTIONS 6.1.2 AND 9.1.3
OF COMPENDIUM METHOD TO-17

*[Note: The following list of compounds was determined to have breakthrough volumes of greater than 5 liters of trace levels in humidified zero air for humidities of 20%, 65% and 90% RH at 25°C. The tests were performed immediately prior to the publication of this document at the Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC as a result of activities leading up to the publication of this document. Compounds with an * were not tested at 90% RH.]*

Halocarbon 114	1,2-Dichloroethane
1,3,5-Trimethylbenzene	*Methyl Acetate
Halocarbon 11	Trichloroethene
1,2,4-Trimethylbenzene	*Methyl tert-Butyl Ether
Halocarbon 113	1,2-Dichloropropane
Dichlorobenzenes	*Methyl Ethyl Ketone
1,1-Dichloroethene	cis-1,3-Dichloropropene
1,2,4-Trichlorobenzene	*Ethyl Acrylate
Methylene Chloride	Toluene
Hexachloro-1,3,-butadiene	*Methyl Acrylate
1,1 Dichloroethane	Trans-1,3-Dichloropropene
*1,3 Butadiene	*Methyl Isobutyl Ketone
cis-1,2-Dichloroethene	*Furfural
*Acetonitrile	Tetrachloroethene
Chloroform	1,2-Dibromoethane
*Acetone	Chlorobenzene
1,1,1-Trichloroethane	Ethylbenzene
*2-Propanol	m-Xylene
Carbon tetrachloride	p-Xylene
*Acrylonitrile	o-Xylene
Benzene	1,1,2,2-Tetrachloroethane
*Isoprene	

TABLE 4. MASS OF AN ANALYTE 'X' COLLECTED FROM 1, 2 OR 10 L AIR SAMPLES AT DIFFERENT ATMOSPHERIC CONCENTRATIONS (ASSUMING 'X' HAS A MOLAR WEIGHT OF 100 g)

Sample type	Typical concentration	Mass collected in 1 L sample volume	Mass collected in 2 L sample volume	Mass collected in 10 L sample volume
Fenceline/severe urban area	10-250 ppb	40-1,000 ng	80 ng-2 μ g	0.4-10 μ g
Indoor air sampling	1-100 ppb	4-400 ng	8-800 ng	40 ng-4 μ g
Avg. exposure to benzene	~3 ppb	11 ng	22 ng	110 ng
Normal urban area	1-10 ppb	4-40 ng	8-80 ng	40-400 ng
Normal rural area	0.1-1 ppb	0.4-4 ng	0.8-8 ng	4-40 ng
Forested area	0.25-2.5 ppb	1-10 ng	2-20 ng	10-100 ng
Mt. Everest/K2 site	0.025-7.5 ppb	0.1-30 ng	0.2-60 ng	1-300 ng
Arctic on an ultraclean day	15-50 ppt	60-200 pg	0.12-0.4 ng	0.6-2 ng

**COMPENDIUM METHOD TO-17
FIELD TEST DATA SHEET (FTDS)**

I. GENERAL INFORMATION

PROJECT: _____ DATE(S) SAMPLED: _____
 SITE: _____ TIME PERIOD SAMPLED: _____
 LOCATION: _____ OPERATOR: _____
 INSTRUMENT MODEL NO.: _____ CALIBRATED BY: _____
 PUMP SERIAL NO.: _____ RAIN: ____ YES ____ NO

ADSORBENT CARTRIDGE INFORMATION:

	Tube 1	Tube 2
Type:	_____	_____
Adsorbent:	_____	_____
Serial No.:	_____	_____
Sample No.:	_____	_____

II. SAMPLING DATA

Tube Identification	Sampling Location	Ambient Temp., °F	Ambient Pressure, in Hg	Flow Rate (Q), mL/min		Sampling Period		Total Sampling Time, min.	Total Sample Volume, L
				Tube 1	Tube 2	Start	Stop		

III. FIELD AUDIT

	Tube 1	Tube 2
Audit Flow Check Within 10% of Set Point (Y/N)?	pre- _____	pre- _____
	post- _____	post- _____

CHECKED BY: _____
 DATE: _____

Figure 1. Compendium Method TO-17 Field Test Data Sheet.

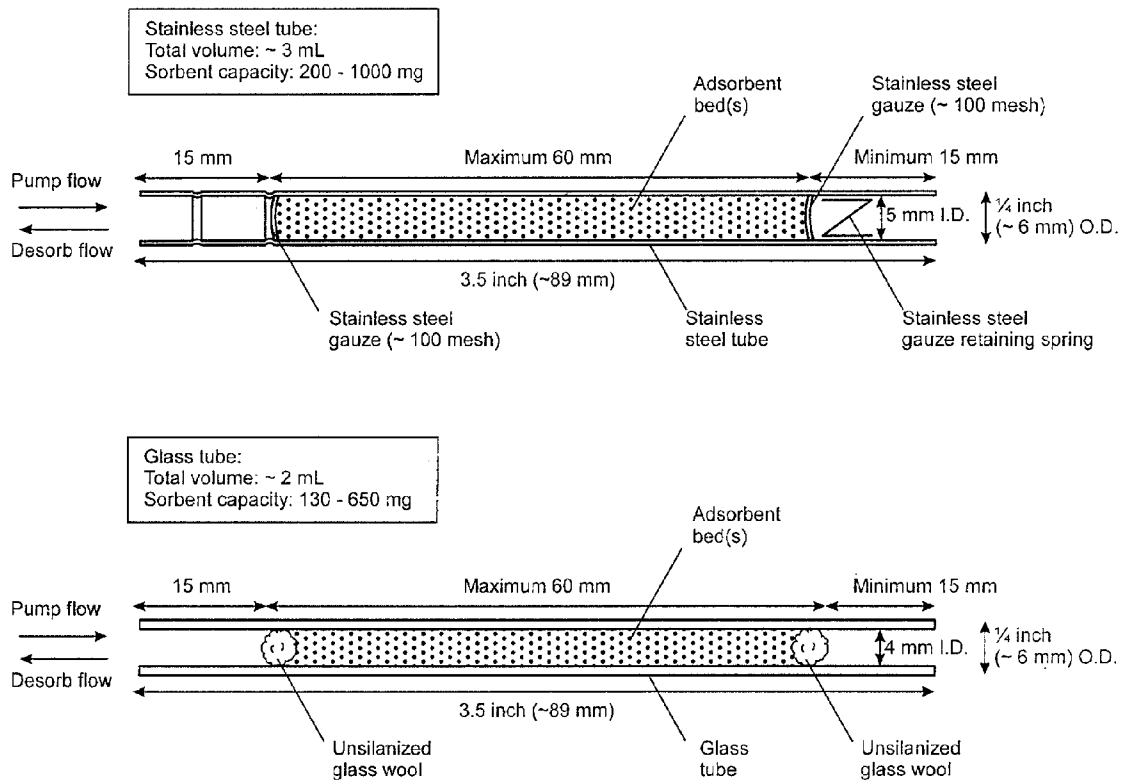
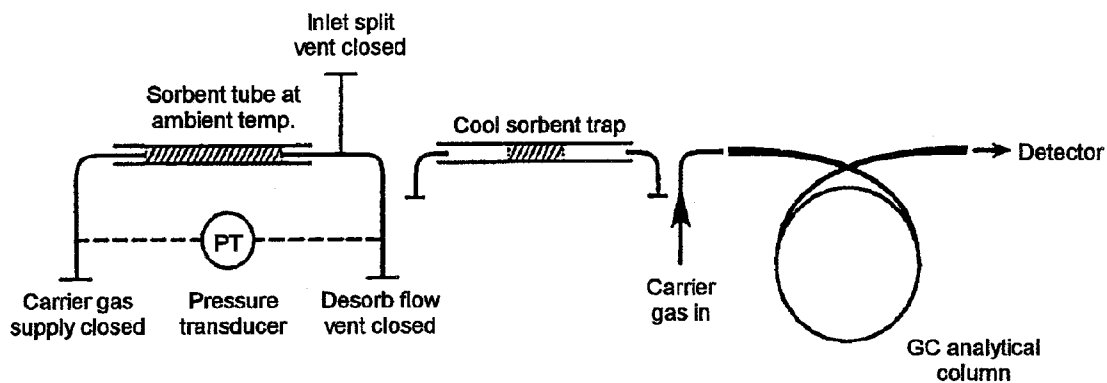
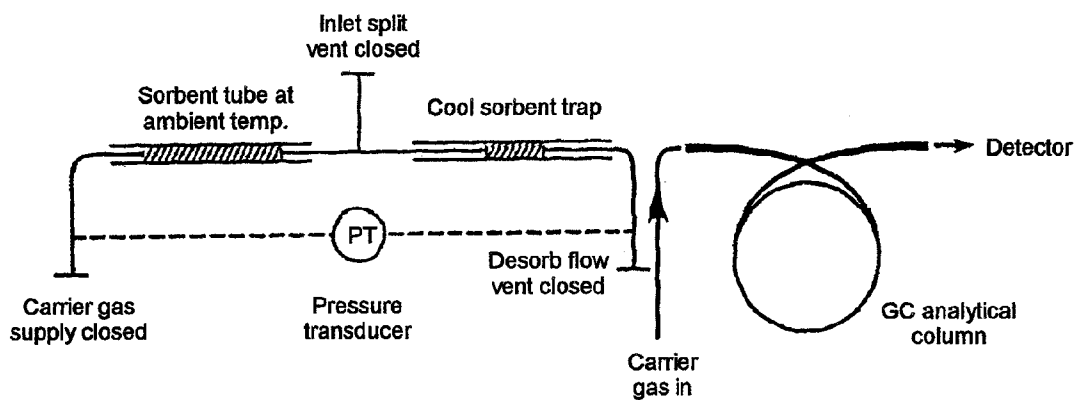


Figure 2. Example of construction of commercially available adsorbent tubes.

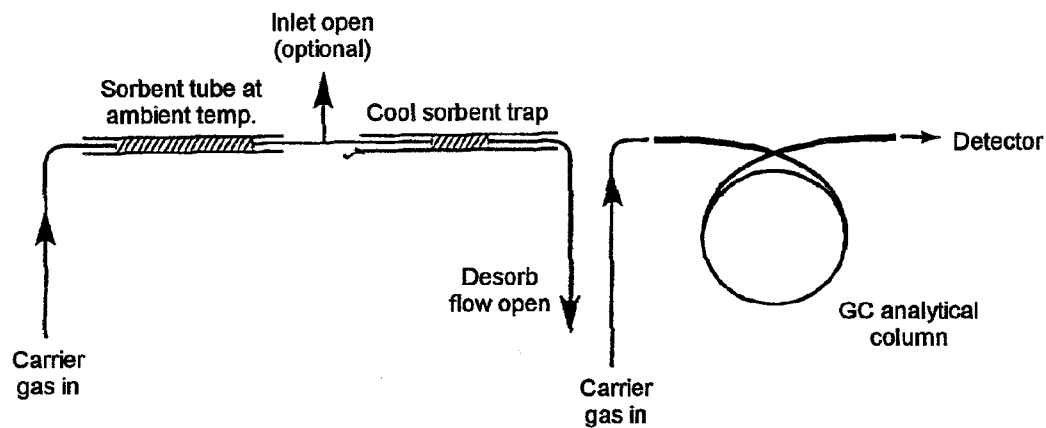


(a) Tube leak check.

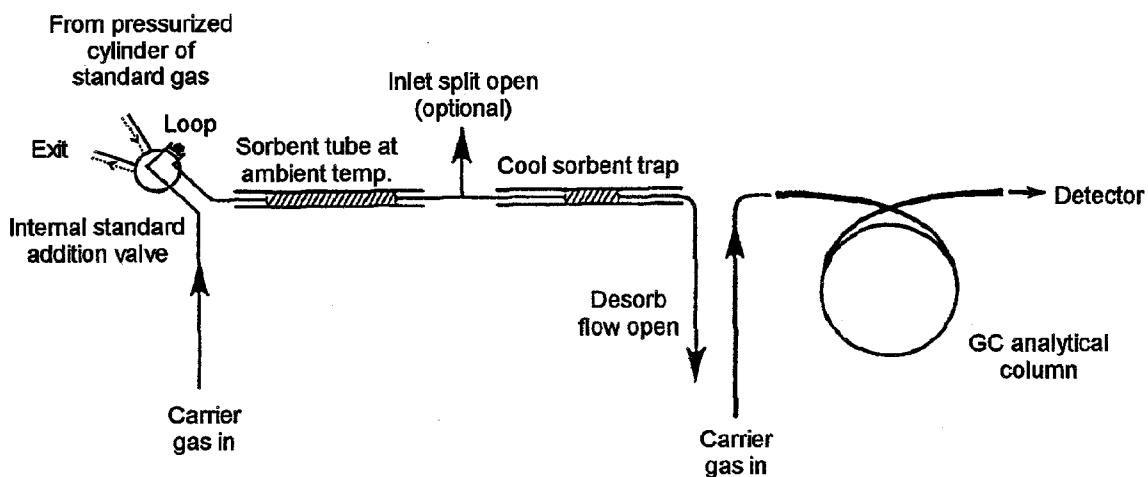


(b) Leak check sample flow path.

Figure 3. Sequence of operations to thermally desorb the sample from the sorbent tube and transfer to the gas chromatograph: (a) tube leak test and (b) leak check flow path.

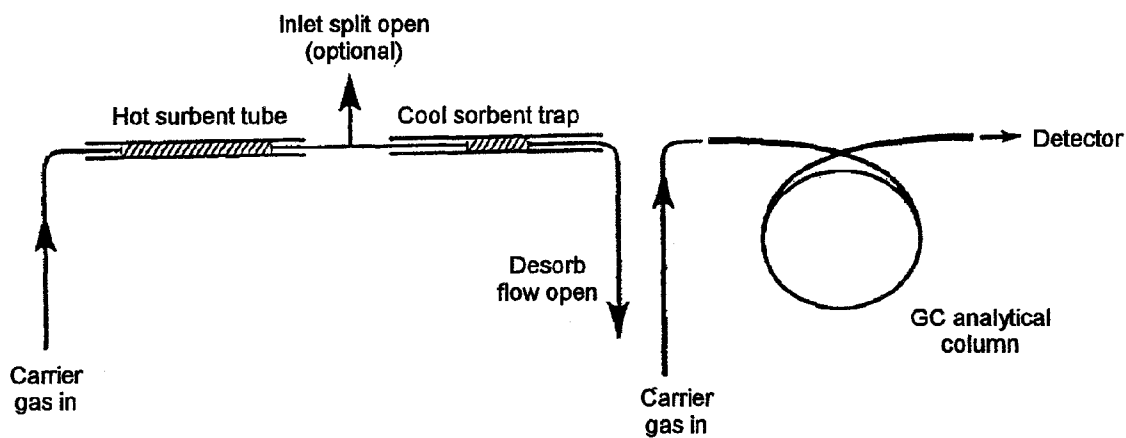


(c) Purge to remove air.

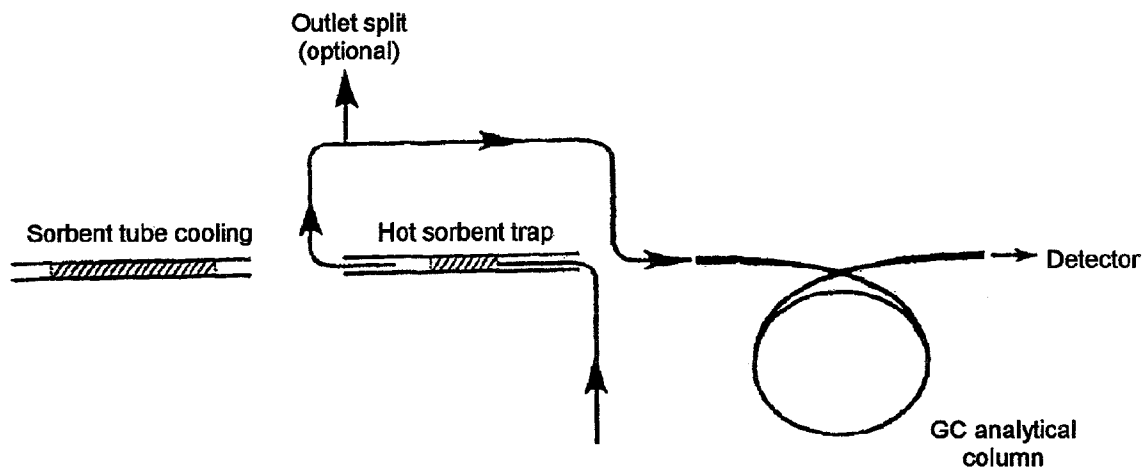


(d) Gas phase internal standard addition to sample tube.

Figure 3 (cont). Sequence of operations to thermally desorb the sample from the sorbent tube and transfer to the gas chromatograph: (c) purge to remove air and (d) gas phase internal standard addition to sample tube.



(e) Primary (tube) desorption.



(f) Secondary (trap) desorption.

Figure 3 (cont). Sequence of operations to thermally desorb the sample from the sorbent tube and transfer to the gas chromatograph: (e) primary (tube) desorption and (f) secondary (trap) desorption.

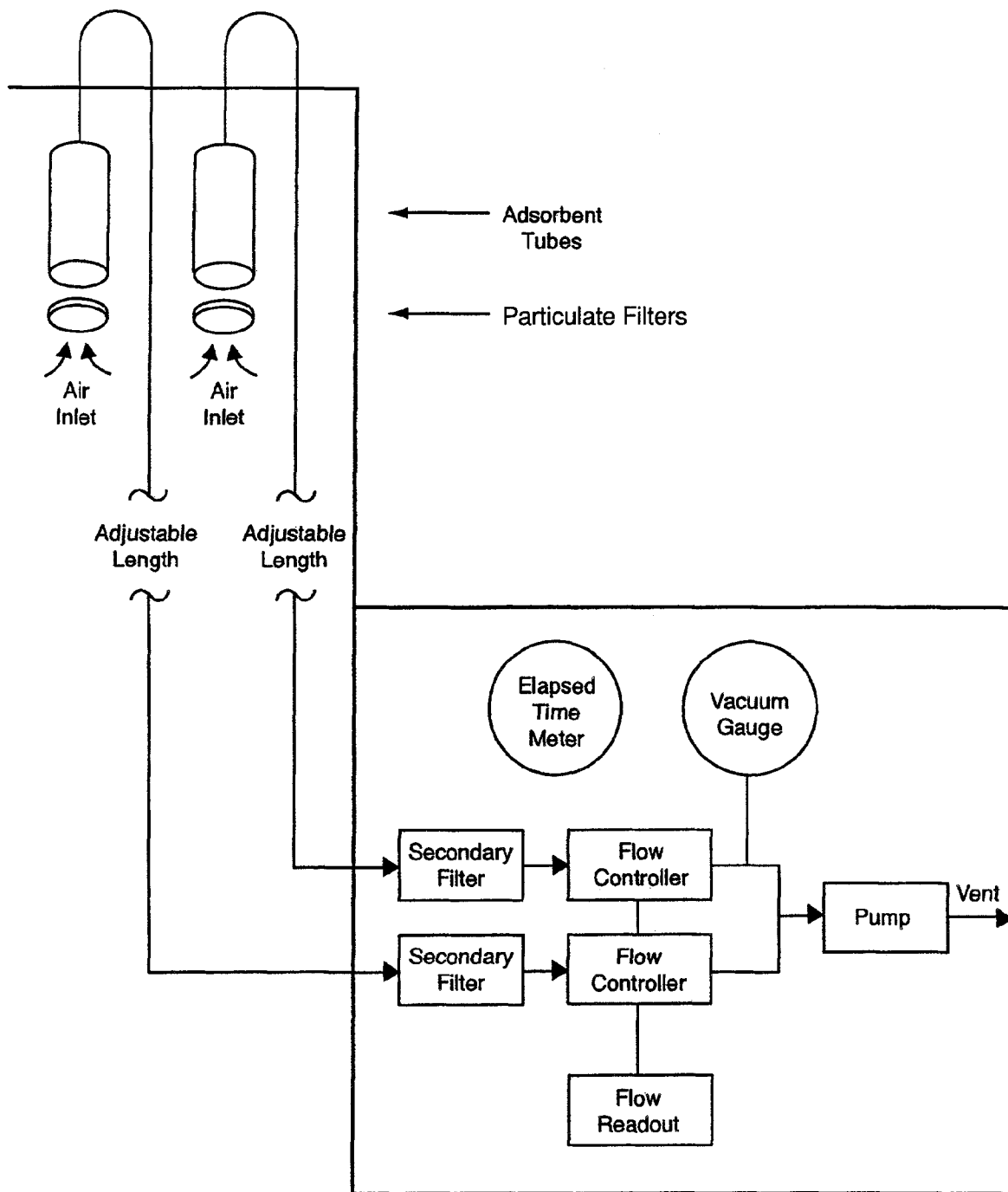


Figure 4. Example of distributive air volume using adsorbent tube technology.

APPENDIX 1.

The following list includes safe sampling volume data generated by the UK Health and Safety Executive (4) on single sorbent bed 1/4 inch O.D. stainless steel tubes and compatible with a thermal desorption - capillary GC analytical procedure. It is provided as a resource to readers only. The recommendation for Tube Style 2 is based on the specific tube referenced in Section 6.1.2 and Table 3. Where tubes are not listed with safe sample volumes they have not been tested and their inclusion represents a suggestion only. Application to air sampling is subject to criteria listed in Section 14 of Compendium Method TO-17.

[*Note: Combination tubes 1, 2, and 3 referenced in this Appendix are those adsorbent tubes described in Section 9.1.3.*]

Compound	Suitable sorbents and SSV's where available
----------	---

Hydrocarbons

This procedure is suitable for all aliphatic, aromatic and cyclic hydrocarbons less volatile than ethane and more volatile than n-C20. These include:

n-Butane	CS III, C 1000, Combination Tubes 2 or 3 or Spherocarb (SSV 820L).
n-Pentane	CS III, C 1000, Spherocarb (SSV 30,000L), Combination Tubes 2 or 3 or Chromosorb 106 (SSV 5.5L).
n-Hexane	Carbopack™ B, Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 30L).
Benzene	Carbopack™ B, Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 26L) or Tenax (SSV 6L).
n-Heptane	Carbopack™ B, Tenax (SSV 17L), Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 160L).
Toluene	Carbopack™ B, Tenax (SSV 38L), Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 80L).
n-Octane	Carbopack™ B, Tenax (SSV 700L) Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 1000L).
Ethylbenzene	Carbopack™ B, Tenax (SSV 180L), Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 360L).
all Xylenes	Carbopack™ B, Tenax (SSV 300L), Combination Tubes 1, 2, 3 or Chromosorb 106 (SSV 770L).
n-Nonane	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 700L), Combination Tubes 1, 2 or 3 or Chromosorb 106 (SSV 7000L).
Styrene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 300L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Isopropylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 480L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
n-Propylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 850L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1-Methyl-3-ethylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1000L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1-Methyl-4-ethylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1000L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.

Compound	Suitable sorbents and SSV's where available
1,3,5-Trimethylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1800L), Combination Tubes 1, 2 or 3 or Chromosorb 106 (SSV 2800).
Methylstyrene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1200L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methyl-2-ethylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1000L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1,2,4-Trimethylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1800L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
n-Decane	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 2100L), Combination Tubes 1, 2 or 3 or Chromosorb 106 (SSV 37,000L).
1,2,3-Trimethylbenzene	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 1800L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
n-Undecane	Carbopack™ C/B, Tenax (SSV 12,000L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
n-Dodecane	Carbopack™ C, Tenax (SSV 63,000L) or Combination Tubes 1 or 3.

Halogenated Hydrocarbons including PCBs

This procedure is suitable for all aliphatic, aromatic and cyclic halogenated hydrocarbons more volatile than n-C20. Examples include:

Dichloromethane	CS III, C 1000, Spherocarb (SSV 200L) or Combination Tubes 2 or 3.
1,2-Dichloroethane	CS III, C 1000, Spherocarb, Chrom. 106 (SSV 17L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 5.4L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1,1,1-Trichloroethane	Spherocarb (SSV 8,000L), Chrom. 106 (SSV 8L), Carbopack™ B, or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Carbontetrachloride	Chrom. 106 (SSV 22L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 6.2L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Trichloroethylene	Chrom. 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 5.6L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1,1,2-Trichloroethane	Chrom. 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 34L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Tetrachloroethylene	Chrom. 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 48L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Chlorobenzene	Chrom. 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 26L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1,1,1,2-Tetrachloroethane	Chrom. 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 78L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
1,1,2,2-Tetrachloroethane	Chrom. 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 170L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.

Compound	Suitable sorbents and SSV's where available
----------	---

Alcohols

This procedure is suitable for alcohols more volatile than n-C20 and sufficiently stable to be analyzed by conventional GC techniques. Examples include:

Methanol	CSIII, C1000, Spherocarb (SSV 130L) or Combination Tubes 2 or 3.
Ethanol	CSIII, C1000, Spherocarb (SSV 3500L) or Combination Tubes 2 or 3.
n-Propanol	Porapak N (SSV 20L), Chrom 106 (SSV 8L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Isopropanol	Chrom 106 (SSV 44L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
n-Butanol	Chrom 106 (SSV 50L), Carbopack™ B, Porapak N (SSV 5L), Tenax (SSV 5L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
iso-Butanol	Chrom 106 (SSV 30L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 2.8L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Octanol	Tenax (SSV 1400L), Carbopack™ C or Combination Tubes 1 or 3.

Esters and Glycol Ethers

This procedure is suitable for all esters and glycol ethers more volatile than n-C20 and sufficiently stable to be analyzed by conventional GC techniques. Examples include:

Methylacetate	Chromosorb 106 (SSV 2.6L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Ethylacetate	Chromosorb 106 (SSV 20L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 3.6L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Propylacetate	Chromosorb 106 (SSV 150L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 18L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Isopropylacetate	Chromosorb 106 (SSV 75L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 6L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Butylacetate	Chromosorb 106 (SSV 730L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 85L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Isobutylacetate	Chromosorb 106 (SSV 440L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 130L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methyl-t-butyl ether	Chromosorb 106 (SSV >6L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
t-Butylacetate	Chromosorb 106 (SSV 160L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methylacrylate	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 6.5L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.

Compound	Suitable sorbents and SSV's where available
Ethylacrylate	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 60L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methylmethacrylate	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 27L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methoxyethanol	Chromosorb 106 (SSV 5L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 3L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Ethoxyethanol	Chromosorb 106 (SSV 75L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 5L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Butoxyethanol	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 35L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methoxypropanol	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 13L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methoxyethylacetate	Chromosorb 106 (SSV 860L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 8L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Ethoxyethylacetate	Chromosorb 106 (SSV 4000L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 15L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Butoxyethylacetate	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Tenax (SSV 150L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.

Aldehydes and Ketones

This procedure is suitable for all aldehydes and ketones more volatile than n-C20 and sufficiently stable to be analyzed using conventional GC techniques. Examples include:

Acetone	CSIII, C1000, Spherocarb, Chrom 106 (SSV 1.5L) or Combination Tubes 2 or 3.
Methylethylketone (2-butanone)	Chromosorb 106 (SSV 10L), Tenax (SSV 3.2L), Porapak N (SSV 50L) Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
n-Butanal	Chromosorb 106, Carbopack™ B, Porapak N (SSV 50L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Methylisobutylketone	Chromosorb 106 (SSV 250L), Tenax (SSV 26L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Cyclohexanone	Chromosorb 106, Tenax (SSV 170L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
3,5,5-Trimethylcyclohex-2-enone	Tenax (SSV 5600L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1 or 3.
Furfural	Tenax (SSV 300L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.

Compound	Suitable sorbents and SSV's where available
----------	---

Miscellaneous VOCs

This procedure is suitable for the analysis of most VOCs in air. It is generally compatible with all organics less volatile than ethane, more volatile than n-C20 and sufficiently stable to be analyzed using conventional GC techniques. Examples include:

Acetonitrile	Porapak N (SSV 3.5L), CSIII, C1000 or Combination Tubes 2 or 3.
Acrylonitrile	Porapak N (SSV 8L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Propionitrile	Porapak N (SSV 11L), Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Maleic anhydride ^a	Tenax (SSV 88L), Chrom. 106, Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Pyridine	Tenax (SSV 8L), Porapak N (SSV 200L) Chrom. 106, Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Aniline	Tenax (SSV 220L), Chrom. 106, Carbopack™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Nitrobenzene	Tenax (SSV 14,000L) Carbopack™ C or Combination Tubes 1 or 3.
Acetic acid	Porapak N (SSV 50L), Carbotrap™ B or Combination Tubes 1, 2 or 3.
Phenol	Tenax (SSV 240L) or combination tube 1.

APPENDIX 2.

LINEARITY TESTING OF ONE SORBENT TUBE/FOCUSING TUBE COMBINATION

Introduction

Automated gas chromatographs such as those used at network monitoring stations for hourly updates of volatile organic compounds (VOCs) have a solid adsorbent concentrator for the VOCs. This unit is comparable to the sorbent tubes being discussed in this document. The table below shows the results of sampling a synthetic mixture of the Compendium Method TO-14 target list in humidified zero air (approximately 70% RH at 25°C). Sampling occurred for 6, 12, and 24 min at a rate of 80 mL/min giving a total sampling volume of 480, 960, and 1920 mL. These results are similar to the determination of safe sampling volume and the amount of material collected should be related linearly to the sample period. The results indicate that breakthrough has not occurred to any appreciable extent at a sampling volume of approximately 2 L for the stated experimental conditions. The response measured is the response of chlorine from an atomic emission detector after chromatographic separation. The sorbent tube mix was Carbotrap™ C/Carbotrap™ B/Carboxen™ 1000 and the focusing tube mix was Tenax-TA/Silica Gel/Amborsorb XE-340/Charcoal. The primary tube was 6 mm O.D. with 4 mm I.D., 110 mm in length. The focusing tube was 6 mm O.D., 0.9 mm I.D., 185 mm in length. The packing lengths for the sorbent tube per sorbent type were: 1.27 cm, 2.86 cm, and 3.18 cm, respectively. The packing lengths for the focusing tube per sorbent type were: 5.08 cm, 2.54 cm, and 1.27 cm.

Linearity test

[Note: Actual sampling volumes were 490, 980, and 1960 instead of 1/2, 1, and 2L as listed for convenience in the table below. The response is obtained as chlorine response on an atomic emission detector. Compounds corresponding to the numbered compounds in the table are identified on the following page.]

Cpd.	1/2 L	1 L	2 L	2L/1L	2L/(1/2L)	1L/(1/2L)	% Diff (2L/0.5L) vs. 4
1	1255.4	2402.9	5337.2	2.22	4.25	1.91	-6.28
2	711.82	1802.2	3087	1.71	4.34	2.53	-8.42
3	2079.4	4853	9386	1.93	4.51	2.33	-12.85
4	978.14	2381.3	4680.1	1.97	4.78	2.43	-19.62
6	1155.7	2357.1	4725.2	2.00	4.09	2.04	-2.22
7	3072.8	6764.4	13662	2.02	4.45	2.20	-11.15
8	2337.3	4356.1	8697.2	2.00	3.72	1.86	6.97
9	3041.7	5986.6	11525	1.93	3.79	1.97	5.28
10	1061.7	2183.6	4296.5	1.97	4.05	2.06	-1.17
11	3800.5	7726.7	15182	1.96	3.99	2.03	0.13
12	2386.9	4877.5	9669	1.98	4.05	2.04	-1.27
13	2455.4	5063.5	9986.6	1.97	4.07	2.06	-1.68
14	3972.6	8118.4	15985	1.97	4.02	2.04	-0.60
15	2430.9	4947.9	9756.1	1.97	4.01	2.04	-0.33
16	6155.4	9247.4	16942	1.83	2.75	1.50	31.19

Cpd.	1/2 L	1 L	2 L	2L/1L	2L/(1/2L)	1L/(1/2L)	% Diff (2L/0.5L) vs. 4
18	4270.4	9233.8	18721	2.03	4.38	2.16	-9.60
19	2494.8	5115.2	10087	1.97	4.04	2.05	-1.08
20	4023.9	8379.4	16672	1.99	4.14	2.08	-3.58
21	1086.8	2295.4	4611.7	2.01	4.24	2.11	-6.08
22	793.33	1670.1	3375.2	2.02	4.25	2.11	-6.36
23	3708.2	7679	15165	1.97	4.09	2.07	-2.24
26	5094	10582	21139	2.00	4.15	2.08	-3.74
27	1265.1	2615.1	5136.9	1.96	4.06	2.07	-1.51
31	4434.9	9176.4	17975	1.96	4.05	2.07	-1.33
36	2320.7	5015.7	9827.3	1.96	4.23	2.16	-5.87
37	441.17	953.09	1894	1.99	4.29	2.16	-7.33
38	1410.7	3015	5895.2	1.96	4.18	2.14	-4.47
39	2338.7	4974.8	9858.8	1.98	4.22	2.13	-5.39
40	2640.9	6269.4	12495	1.99	4.73	2.37	-18.28
41	6796.5	14938	29274	1.96	4.31	2.20	-7.68

There are no values presented in the above table for hydrocarbons and brominated hydrocarbons (compounds numbered 5, 17, 24, 25, 28, 29, 30, 32, 33, 34, and 35) which do not respond to the chlorine detector used to collect this data.

Compendium Method TO-14
Target Compound List (TCL)

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Dichlorodifluoromethane | 22. Trans-1,3-dichloropropene |
| 2. Methyl Chloride | 23. 1,1,2-trichloroethane |
| 3. 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane | 24. Toluene |
| 4. Vinyl Chloride | 25. 1,2-dibromoethane |
| 5. Methyl Bromide | 26. Tetrachloroethene |
| 6. Ethyl Chloride | 27. Chlorobenzene |
| 7. Trichlorofluoromethane | 28. Ethylbenzene |
| 8. 1,1-dichloroethene | 29. m,p-xylene |
| 9. Dichloromethane | 30. Styrene |
| 10. 3-chloropropene | 31. 1,1,2,2-tetrachloroethane |
| 11. 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane | 32. o-xylene |
| 12. 1,1-dichloroethane | 33. 4-ethyltoluene |
| 13. Cis-1,2-dichloroethene | 34. 1,3,5-trimethylbenzene |
| 14. Trichloromethane | 35. 1,2,4-trimethylbenzene |
| 15. 1,2-dichloroethane | 36. m-dichlorobenzene |
| 16. 1,1,1-trichloroethane | 37. Benzyl Chloride |
| 17. Benzene | 38. p-dichlorobenzene |
| 18. Carbon Tetrachloride | 39. o-dichlorobenzene |
| 19. 1,2-dichloropropane | 40. 1,2,4-trichlorobenzene |
| 20. Trichloroethene | 41. Hexachlorobutadiene |
| 21. Cis-1,3-dichloropropene | |