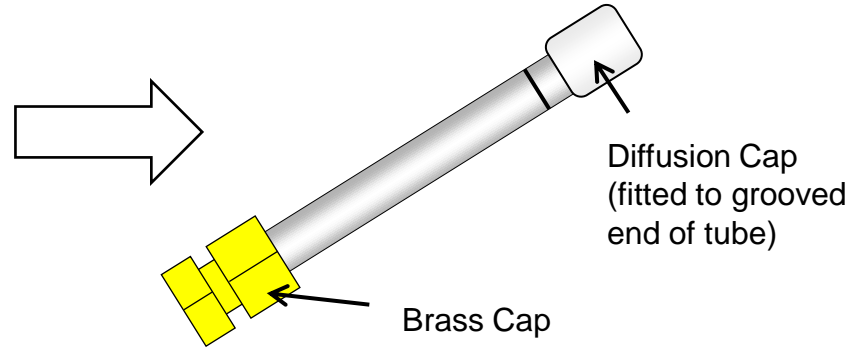
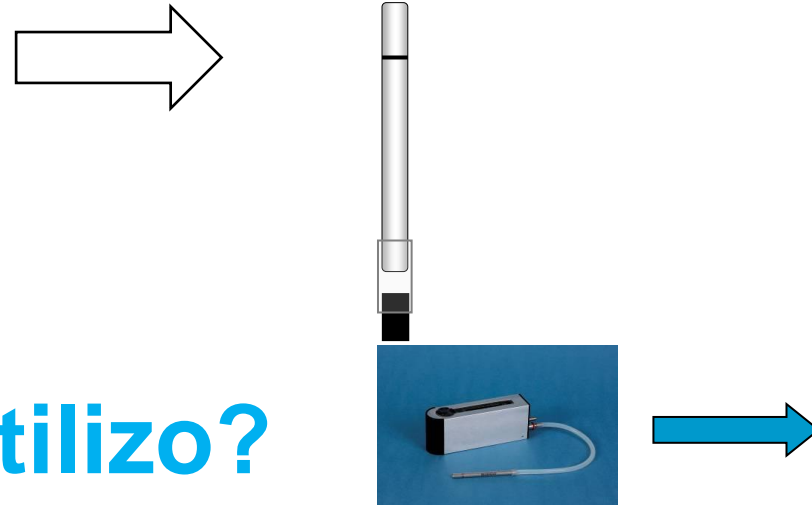


Tubos adsorbentes : Técnicas de Muestreo

- Muestreo Pasivo



- Muestreo Activo



Protocolos de Captación en tubo:

- La toma de muestra manual de aire o vapores procedentes de la muestra pueden ser captados utilizando una jeringa (BioVOC) o una bomba de captación (EasyVOC)

BioVOC



EasyVOC

Para análisis manual del headspace de (múltiples) volúmenes ~100ml en cada embolada

- Muestreo electrónico para una mejor precisión en grandes volúmenes



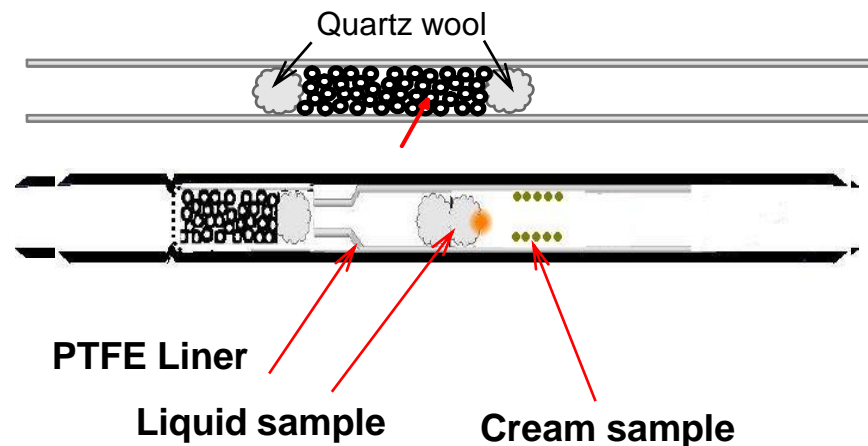
FLEC : Bomba MFC, de flujo constante

Desorción Térmica Directa (tubo)

- Adecuada para volúmenes de muestra pequeños



- Una cantidad conocida de muestras sólida, se posiciona dentro del tubo de vidrio y se retiene con lana de cuarzo
- Las muestras líquidas se inyectan directamente en la lana de cuarzo
- Las muestras tipo pasta/gel se insertan directamente o con ayuda de un micro inserto de PTFE
- Muestra directamente desorbida con el sistema UNITY 2 TD
- Preparación muy simple para el análisis de VOC/SVOC



Captación Activa (Con Bomba)

Bombeo de aire a través del tubo de captación a un flujo conocido durante un cierto tiempo

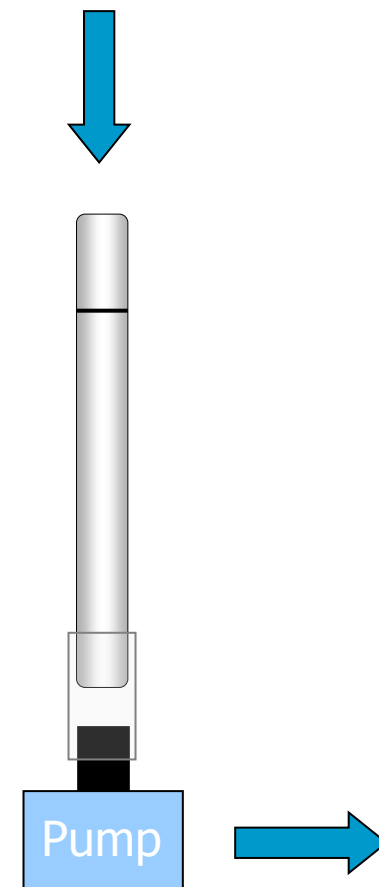
Flujo = 20 – 100 ml/min

x (*tiempo*) =

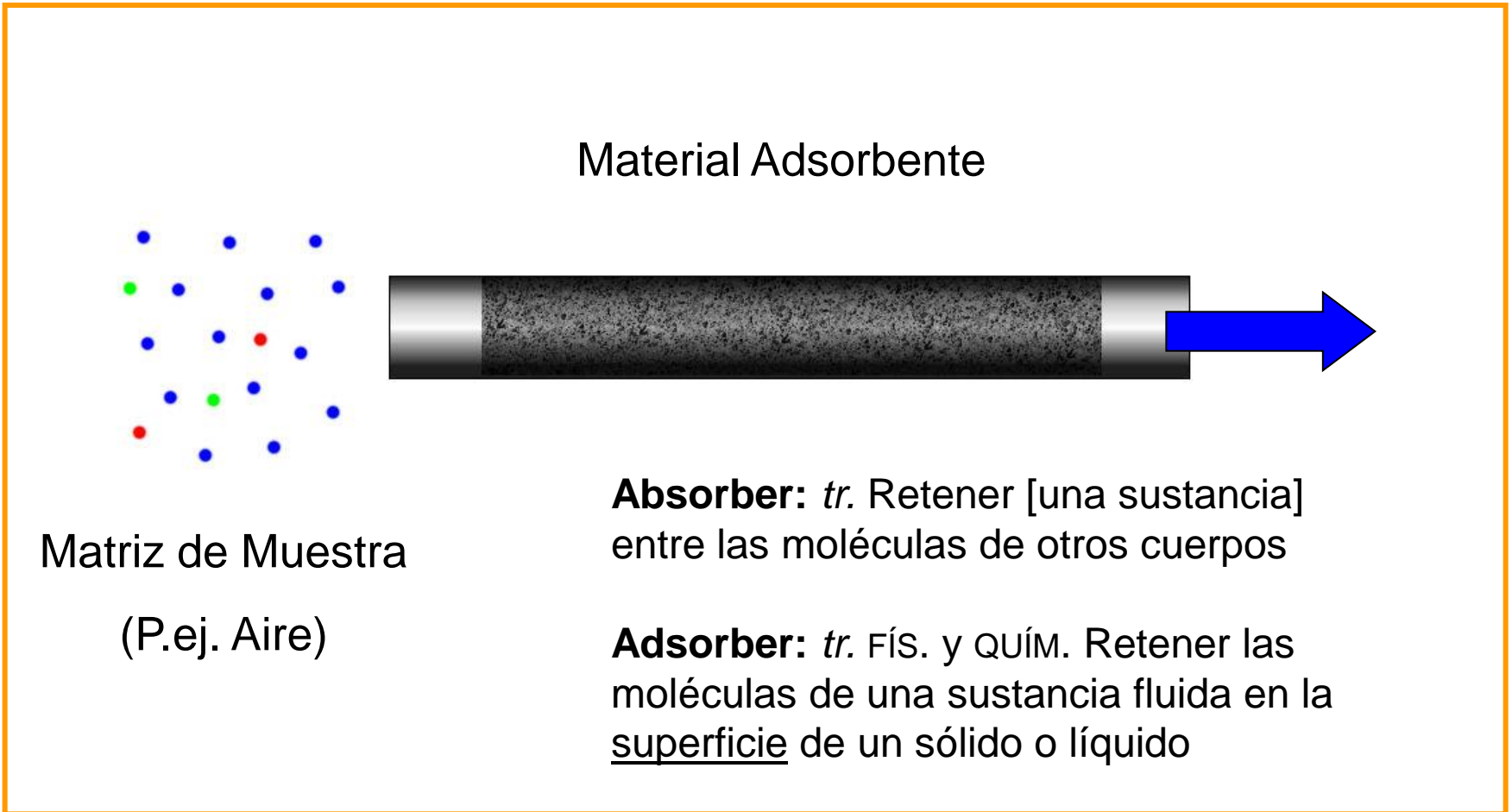
Volumen = 0,5 L – 100 L

Técnica mucho más rápida que la captación pasiva (por difusión)

Importante No se deben exceder los volúmenes de ruptura para los compuestos a ser retenidos en el adsorbente empleado

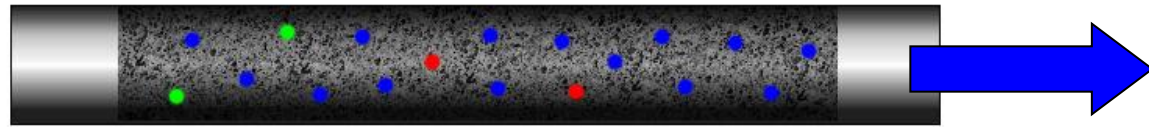


Desorción Térmica de Tubos – Funcionalidad



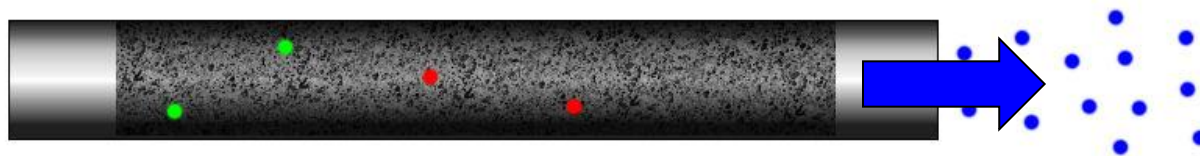
Desorción Térmica de Tubos

La muestra (p.ej aire) pasa a través de adsorbente



Los compuestos de interés son adsorbidos sobre la superficie del adsorbente

Desorción Térmica de Tubos



Los gases más ligeros como el nitrógeno pasan a través de adsorbente.

Los compuestos de interés quedan retenidos

Easy-VOC™

La forma más fácil de muestreo de COVs en aire

Toma de muestra para tubos de captación: Muestreo fiable de volúmenes de 50 o 100 ml (o múltiples del mismo volumen)

El Kit contiene : Bomba manual y 10 tubos adsorbentes preacondicionados y tapados

Características principales

- Fácil utilización – ideal para personal sin experiencia
- Efectos de Humedad – **Despreciable**
- Volumen de ruptura? – **Minimizado**
- Calibración? – **No es requerida**



Easy-VOC *Ideal para desgasificación de sólidos, aire interior, aire de ambiente de trabajo y emisiones en chimeneas.*

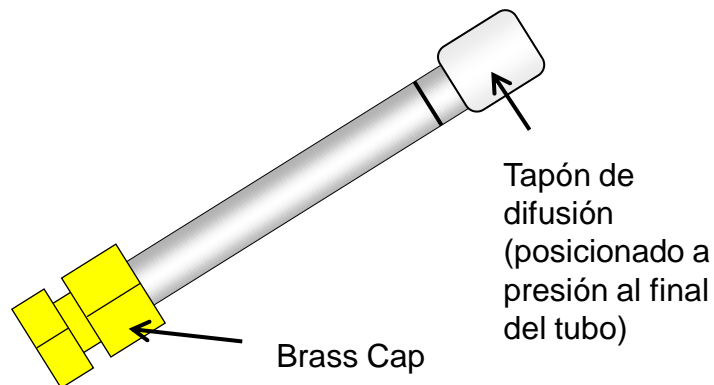
El complemento perfecto para detectores GC muy sensibles

Captación Pasiva (difusiva)

Muestreo por técnica de Difusión = un método simple y económico de captación de muestras para aquellas aplicaciones que requieran un gran número de captaciones requeridas en diferentes campañas de monitorización medioambiental

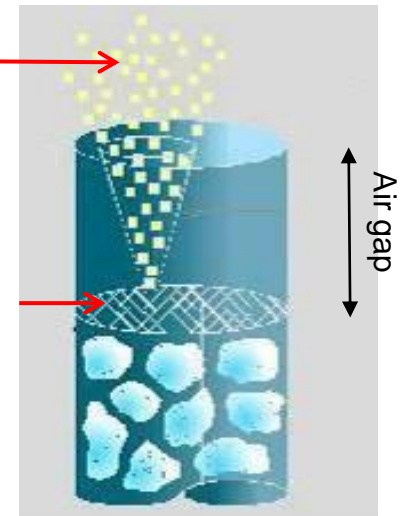
Los vapores migran a través de espacio de aire (gap), desde el extremo del tubo a la superficie del adsorbente con un coeficiente de difusión constante “uptake rate”

La difusión es un proceso lento, típicamente se muestre durante varios días



Concentración de vapores en el ambiente

Concentración cero de vapores en la superficie del adsorbente



Quando se debe utilizar muestreo por difusión?

“Diffusive sampling”

Muestreo por Difusión es fácil y simple de utilizar–

no requiere de equipos especiales (bombas , etc.) – el muestreo empieza en el momento que sustituimos el tapón del tubo de captación con el cabezal adecuado para el muestreo por difusión. Al final del muestreo el cabezal de difusión se sustituye de nuevo por el tapón para almacenar el tubo hasta su análisis. Se anota el tiempo total de muestreo

La concentración atmosférica se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Atmospheric concentration (ppm)} = \frac{\text{mass compound collected on tube (ng)}}{\text{Uptake rate (U) x Sampling time (min)}}$$

Quando se debe utilizar muestreo por difusión?

- ✓ Se conoce el compuesto que se quiere estudiar
- ✓ Existe un coeficiente de difusión conocido para este compuesto
- ✓ La atmosfera a controlar no está intensamente contaminada con un amplia gama de otros compuestos orgánicos a concentraciones más grandes
- ✓ La concentración de analito en la atmosfera es tal que el tiempo deseado de muestreo (entre 4-8 horas (ocupacional) y entre 1 at 4 semanas (medioambiental)) resultará en una masa en el tubo que esté por encima del límite de detección del método TD / GC(-MS).
- ✓ Si se buscan varios compuestos de la misma volatilidad

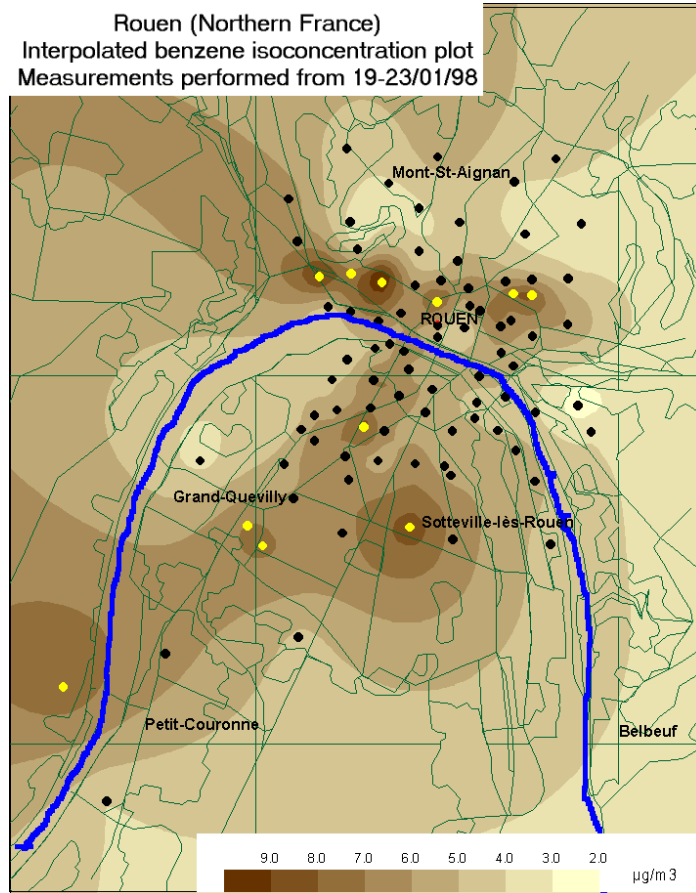
- ✗ Se utiliza un tubo con múltiples adsorbentes
- ✗ Se muestrea una atmósfera desconocida completamente
- ✗ Muestreo de dos o más compuestos de diferente volatilidad (e.j. acetona y tolueno).
- ✗ No hay valores de “uptake rates” conocidos

Utilización de tubos Adsorbentes para muestreo por difusión de aire exterior

Mapa de concentraciones de polución ambiental urbana con sistemas de muestreo por difusión (pasiva)



- 100 puntos de captación – **puntos negros**
- **Puntos amarillos** = alta polución



Aplicaciones típicas: Monitorización industrial de emisiones en aire por muestreo pasivo. Control perimetral



Monitoring guidelines (sorbents, uptake rates, sampling volumes, etc.) available from standard methods (and from Agilent)



Agilent Technologies

Soluciones en Desorción Térmica (TD)



TD-100™



UNITY 2™

Una plataforma universal de desorción térmica de un tubo

Permite todas las aplicaciones de TD en una sola plataforma (análisis de C2-C40 y compuestos reactivos).

Actualizaciones sin restricciones (por ejemplo, 100 tubos de automatización, canisters, en línea).

SecureTD-Q™: Re-colección cuantitativa de todo el flujo de split para repeticiones del análisis.

Amplio intervalo de concentración (>ppts hasta %).

Compatible con tubos etiquetados RFID (**tagged**) o tubos sin etiquetar.

TD-100™

TD sistema automatizado para 100 tubos etiquetados con RFID o sin etiquetar

Incorpora todas las ventajas del **UNITY 2** y un **muestreador automático** en la misma unidad

Capacidad hasta **100 tubos absorbentes**

Incluye la **re-colección** automática estándar

Etiquetado RFID (**TubeTAG™**) lectura / escritura para el seguimiento de la historia del tubo

Se integra completamente con el control neumático electrónico (**EPC**) para fijar los tiempos de retención

Air Server™ 3

Monitorización online de 3 canales aire/gas

Aplicaciones:

- Precursores de Ozono
- Olores en aire ambiente
- Freones en emisiones industriales

ULTRA 2™

Añade un muestreador automático de 100 tubos a los sistemas UNITY 2, Air Server y CIA 8

Esta combinación ofrece una versatilidad y productividad máxima

CIA 8™

Monitorización online de 8 canales aire/gas, canisters o bolsas

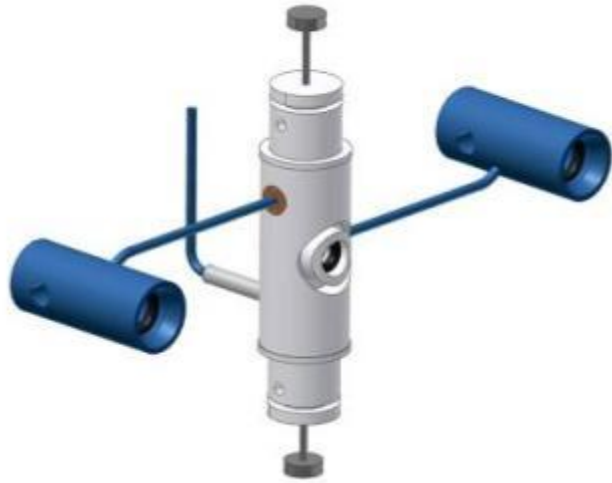
Adición de Estandar Interno

Complimiento de la Norma TO-15



TT24-7 – twin trap CWA analysis

Tecnología de desorción térmica



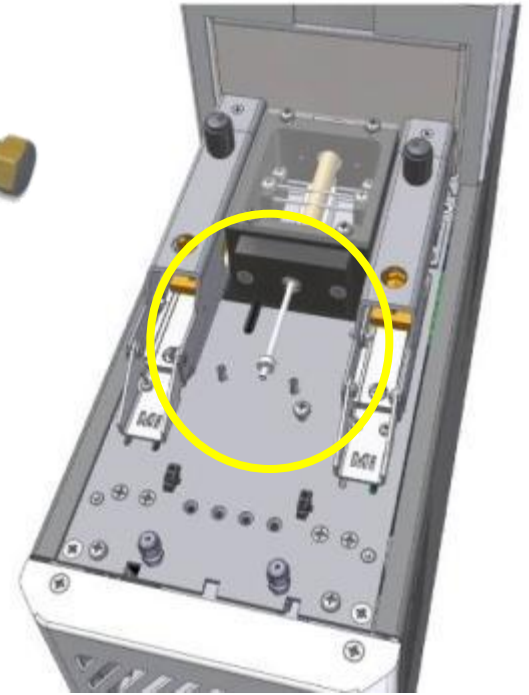
SecureTD-Válvula de desorción térmica patentada que permite la recolección de muestras



TubeTAG™ (RFID) Etiquetas para tubos TD electrónicas

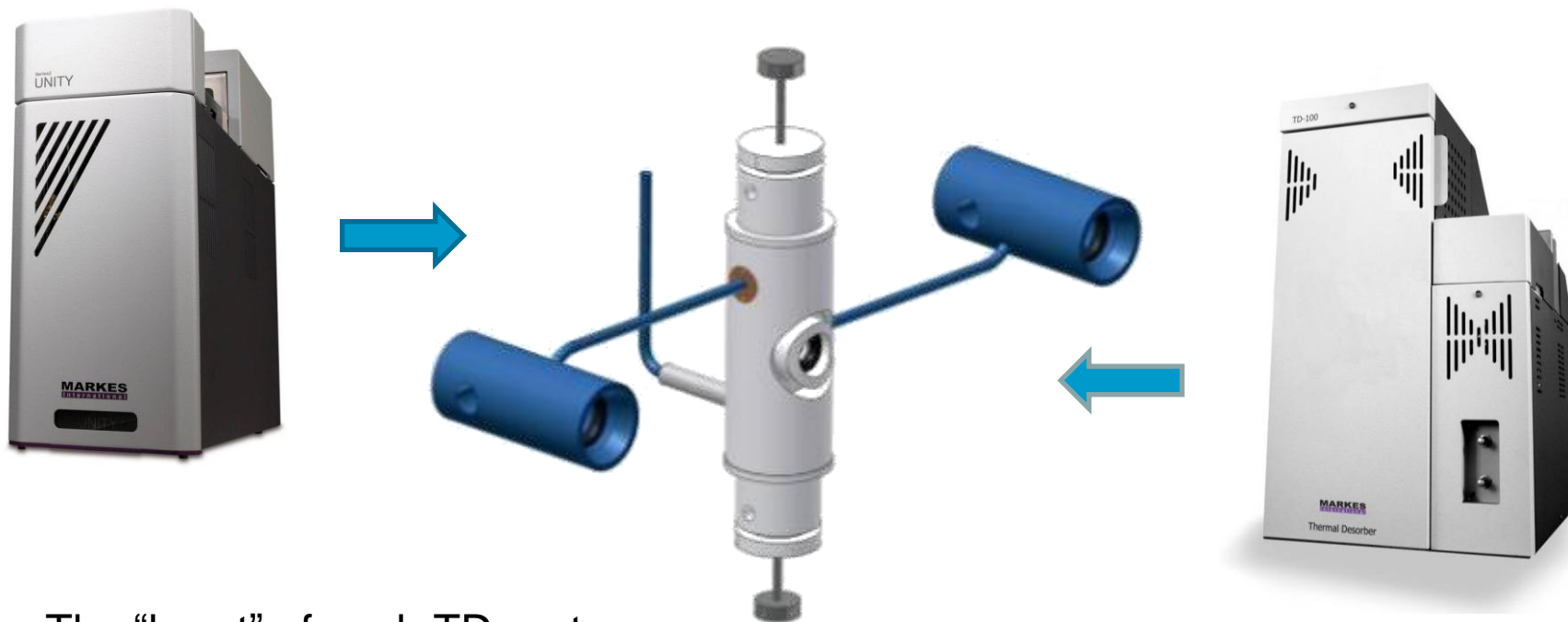


DiffLok™ proporcionan automatización sin problemas de pérdidas



La trampa fría eléctrica más eficiente "líder mundial"

El corazón del equipo TD. Diseño de válvula inerte (PTFE)



The “heart” of each TD system

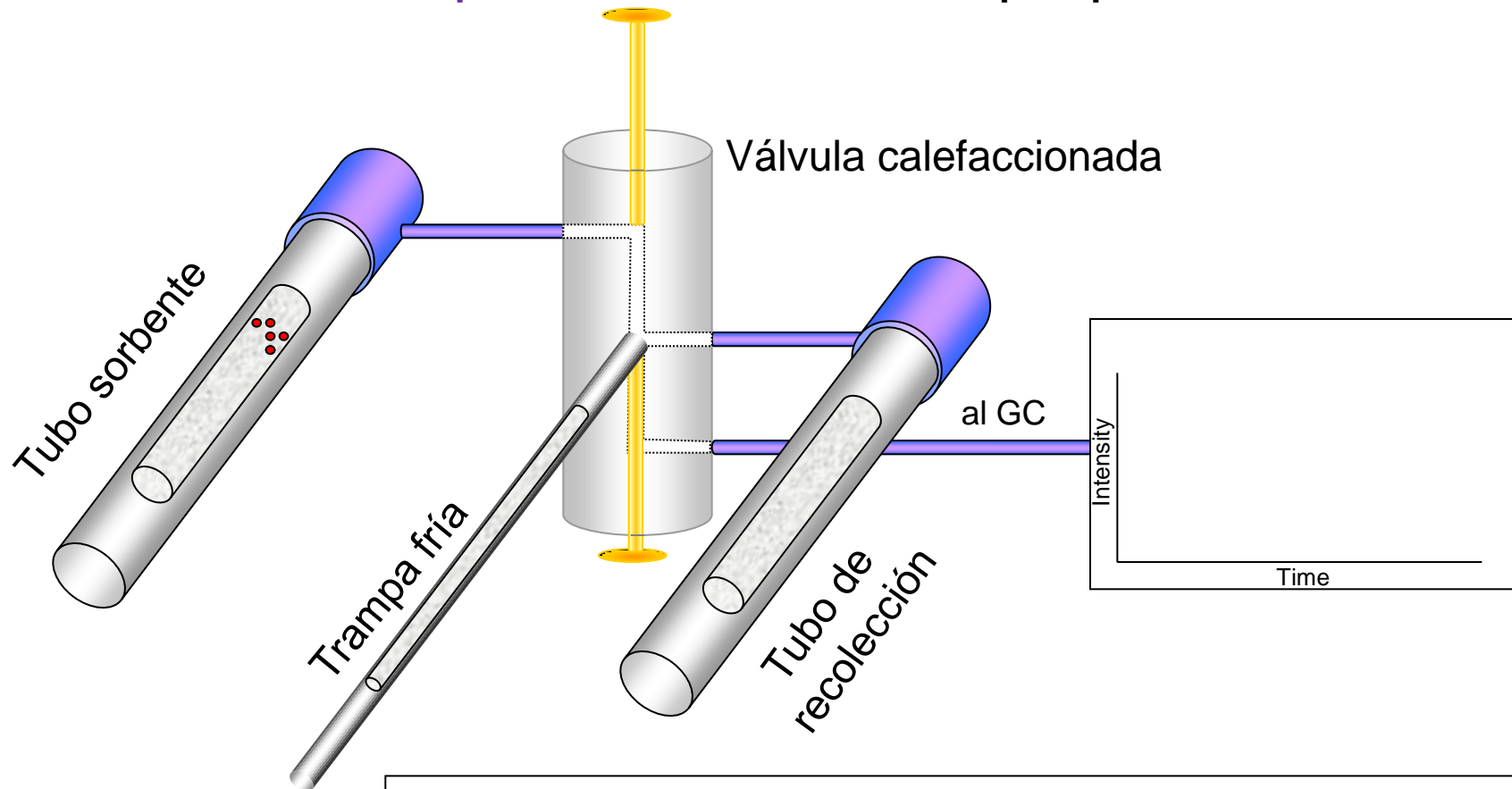
Highly inert, uniformly heated, low dead volume

Allows quantitative split re-collection: SecureTD-Q™

Compatible with active, low volatility compounds at trace levels eg CWA

Sistema de Recolección de muestra

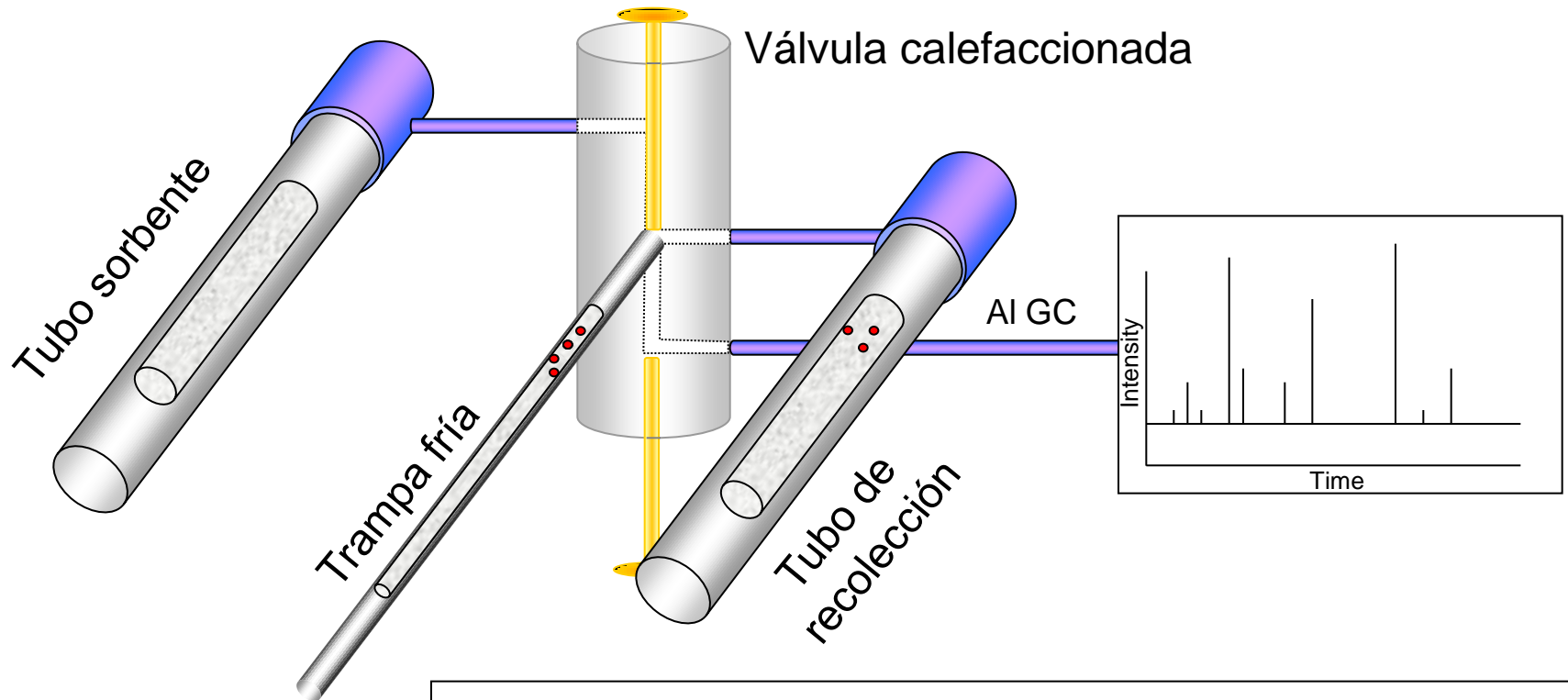
Etapa 1: Primera desorción con split opcional



- La válvula patentada y calefaccionada inerte y con bajo volumen: Permite la recuperación cuantitativa de compuestos de alta y baja volatilidad, así como de compuestos reactivos.

Sistema de Recolección de muestra

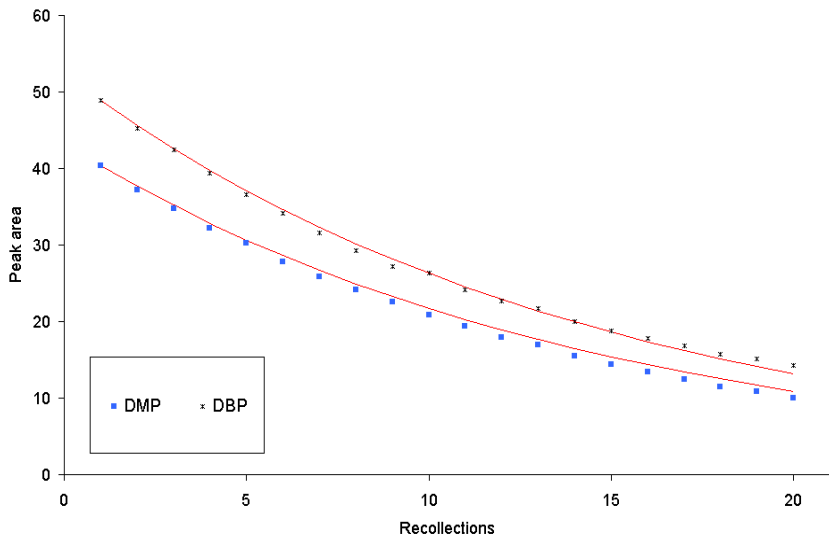
Etapa 2: Desorción de la segunda trampa con opción de split en la salida



- Con la repetición de los análisis del tubo de recolección es más fácil validar las recuperaciones de analitos en el camino de muestra del TD

Sistema de Recolección (SecureTD-Q™)

Validación métodos de rutina



2 µL solución de aftarato en metanol con split 21:1

20 recolecciones

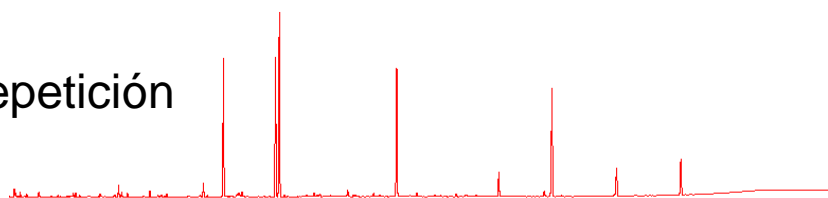
Los puntos muestran cada determinación y la línea la tendencia

Demostrada la recuperación cuantitativa

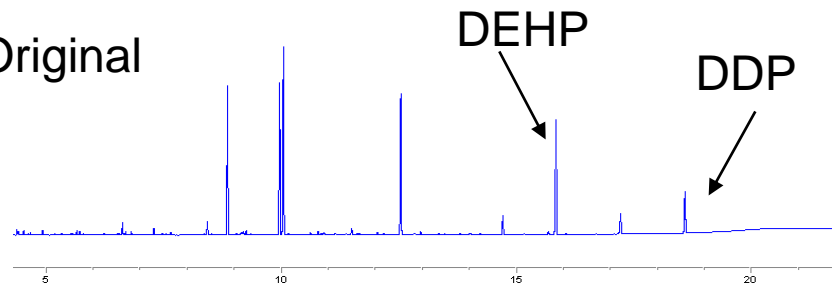
Demostración cuantitativa recuperación compuestos pesados

- Repetición de la desorción de una mezcla de aftaratos– di-ethyl y di-n-decylphthalate
- El análisis repetitivo muestra la recuperación cuantitativa sin tendencia de disminución

Repetición



Original



Monitorización con tubos adsorbentes

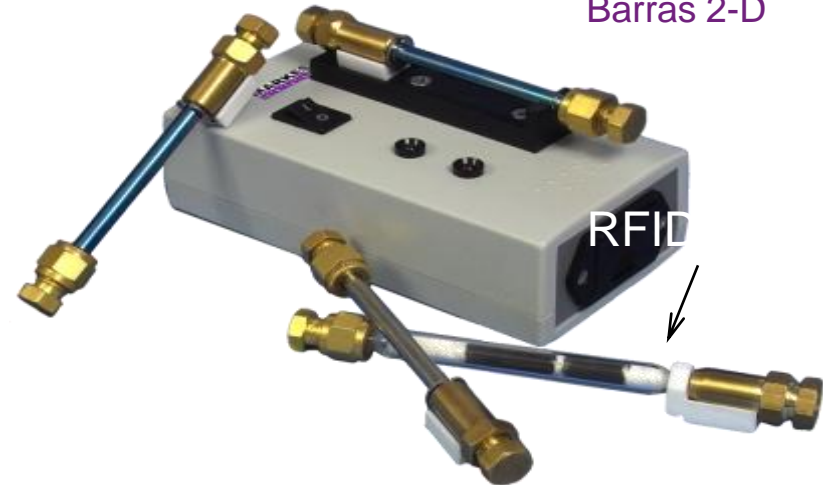
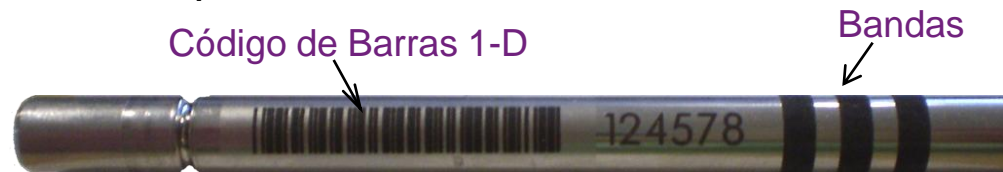
- Realizar el seguimiento de las muestras de TD es vital en entornos regulados

Etiquetado avanzado de los tubos de captación:

TubeTAG

Grabado por laser

- Código de barras 1D
- Código de barras 2D
- Bandas
- Código numérico

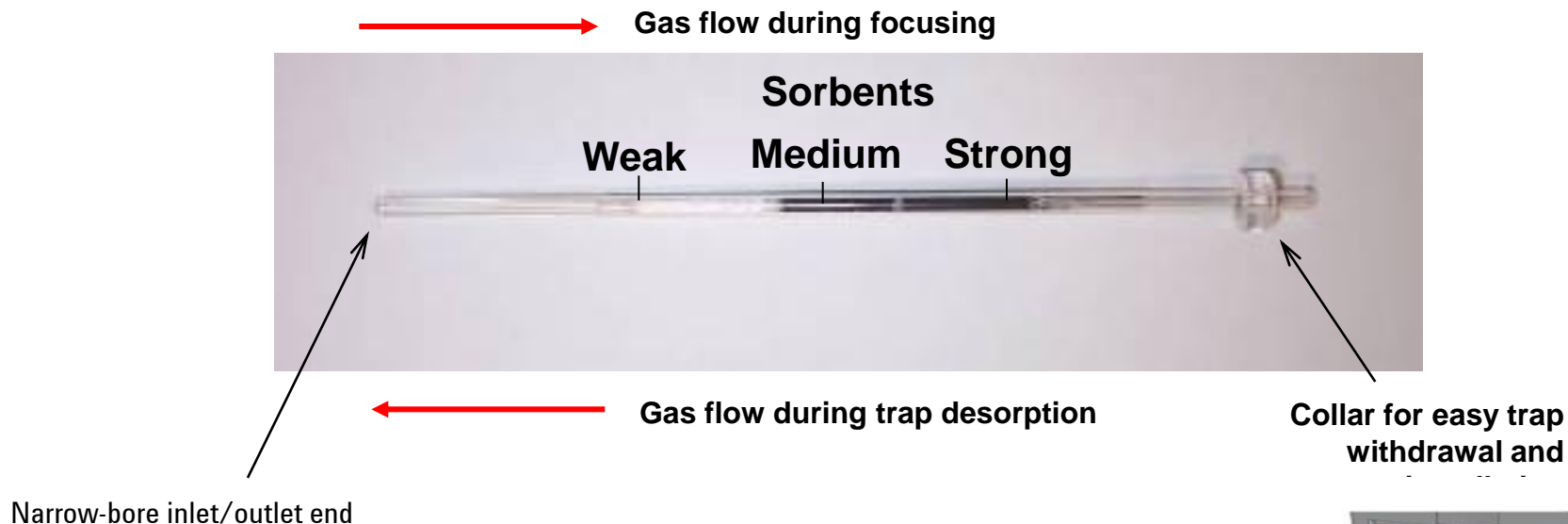


TagScribe / ULTRA + TD100



Trampa de Focalización por refrigeración eléctrica tipo Peltier

- The heart of preconcentration



- ✓ Inert and high thermal conductivity
- ✓ Maximum trapping efficiency: -30°C & 4 sorbents
- ✓ Simultaneous VOC & SVOC analysis
- ✓ Split or Splitless injection - Maximum sensitivity



De VVOC a SVOC en un mismo método

'Air toxics' analysis on sorbent tubes: US EPA Method TO-17

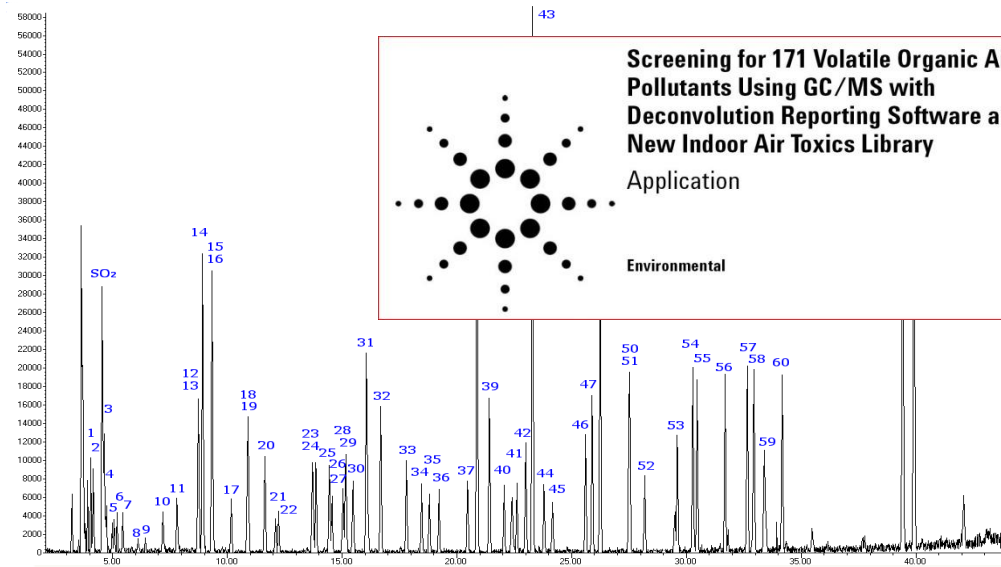
VVOC compounds

1	Propylene	22	Cis-1,2-Dichloroethylene
2	Dichlorodifluoromethane	23	Methyl ethyl ketone
3	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	24	Ethyl acetate
4	Methyl chloride	25	Tetrahydrofuran
5	1,2-Dichloroethane	26	Chloroform
6	1,3-Butadiene	27	1,1,1-Trichloroethane
7	Vinyl chloride	28	Cyclohexane
8	Methyl bromide (bromomethane)	29	Carbon tetrachloride
9	Chloroethane	30	Benzene
10	Trichlorotrifluoroethane (Freon® 113)	31	<i>n</i> -Heptane
11	Ethanol	32	Trichloroethylene
12	1,2,-Dichloroethylene	33	1,2-Dichloropropane
13	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	34	1,4-Dioxane
14	Acetone	35	Bromodichloromethane
15	Carbon disulfide	36	Trans-1,3-dichloropropene
16	Isopropyl alcohol	37	Methyl isobutyl ketone
17	Methylene chloride	38	Toluene
18	Tert-butyl methyl ether	39	Cis-1,3-Dichloropropene
19	<i>n</i> -Hexane	40	Trans-1,2-Dichloroethylene
20	1,1-Dichloroethane	41	1,1,2-Trichloroethane
21	Vinyl acetate	42	Tetrachloroethylene

43	Methyl <i>n</i> -butyl ketone
44	Dibromochloromethane
45	1,2-Dibromoethane
46	Chlorobenzene
47	Xylene
48	Xylene
49	Xylene
50	Styrene
51	Tribromomethane
52	1,1,2,2-Tetrachloroethane
53	1,2,4-Trimethylbenzene
54	1,3,5-Trimethylbenzene
55	1-Ethyl-4-methyl benzene
56	Ethylbenzene
57	1,2-Dichlorobenzene
58	1,3-Dichlorobenzene
59	Chloromethylbenzene (alpha)
60	1,4-Dichlorobenzene
61	1,2,4-Trichlorobenzene
62	Hexachloro-1,3-butadiene

SVOC compounds

- **Splitless** desorption of 'Air Toxics' tube loaded with 1 L of 1 ppb std
- Multi bed sorbent tubes
- Multi bed sorbent trap
- Backflush desorption



Pueden retenerlo todo los tubos de captación?



✓ Adecuado para compuestos $C_{3/4}$ a C_{40}

✗ NO válido para compuestos “ultra” volátiles CF_4 , C_2H_2 , H_2S

- Atrapar los compuestos a temperatura ambiente no es suficiente, muchos adsorbentes requieren refrigeración para atrapar/conservar estos compuestos
- Las muestras se quieren analizar on-line o almacenar en canisters

Muestreo en cánisters/on-line

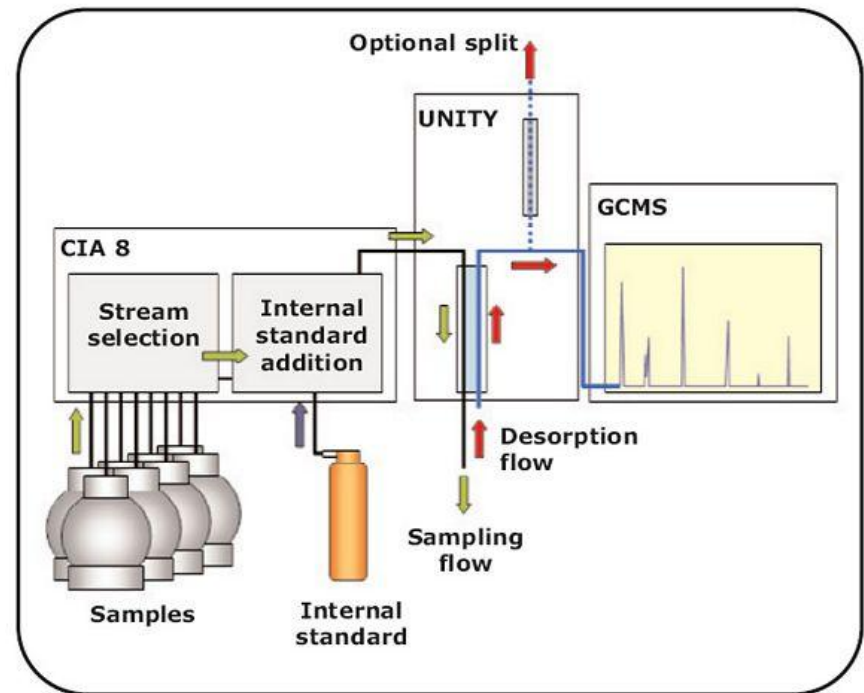


Los cánisters también se pueden usar para captar muestras de compuestos ultra volátiles

Nuevo sistema CIA de Agilent's

Proporciona:

- La solución para el análisis en línea de compuestos ultra volátiles en cánisters
- El mismo funcionamiento que sistemas online



Ventajas clave del sistema de desorción térmica con tecnología Markes

Todas las aplicaciones en una única plataforma – C_2 hasta $n-C_{40}$ y compuestos reactivos.

Capacidad y versatilidad –tubos y canisters/online

Sin enfriamiento criogénico – minimiza los costes de operación y mejora la fiabilidad

SecureTD-Q que permite repetir el análisis y su validación

TubeTAG para una mejor trazabilidad de las muestras

EPC - control electrónico de los flujos de *split/desorb*



Los equipos TD de Agilent cumplen con los requerimientos de los métodos internacionales estandarizados

National and International standard methods for thermal desorption:

ISO EN 16017 Pumped or diffusive sampling of ambient, indoor and workplace air, plus materials emissions

ASTM D-6196 – Pumped or diffusive sampling of ambient, indoor and workplace air, plus materials emissions

EN 14662 benzene in ambient air

Various occupational-hygiene related standards including **NIOSH 2549 (US)** and **MDHS 72/80 (UK)**

US EPA Methods for ambient 'Air Toxics' TO-17 (tubes)

PR EN 13649 Stack emission gas sampling method

TD functions/requirements for compliance with standard methods:

No-flow, ambient temperature **leak test**

Dry purge in sampling direction

Pre-purge of air to vent to prevent oxidation

Inert flow path –for compatibility with reactive compounds like mercaptans

Wide temperature range for compatibility with very volatiles and semi-volatiles

Cryogen-free cold trap, desorbed rapidly in backflush mode

Tubes sealed throughout autosampler operation

Quantitative repeat analysis for method & data validation (ASTM D-6196-03)

Nuevo método de muestreo para emisiones en chimeneas

- Old version used charcoal tubes and CS₂ solvent extraction only
- New version will incorporate Sorbent tubes and Thermal Desorption

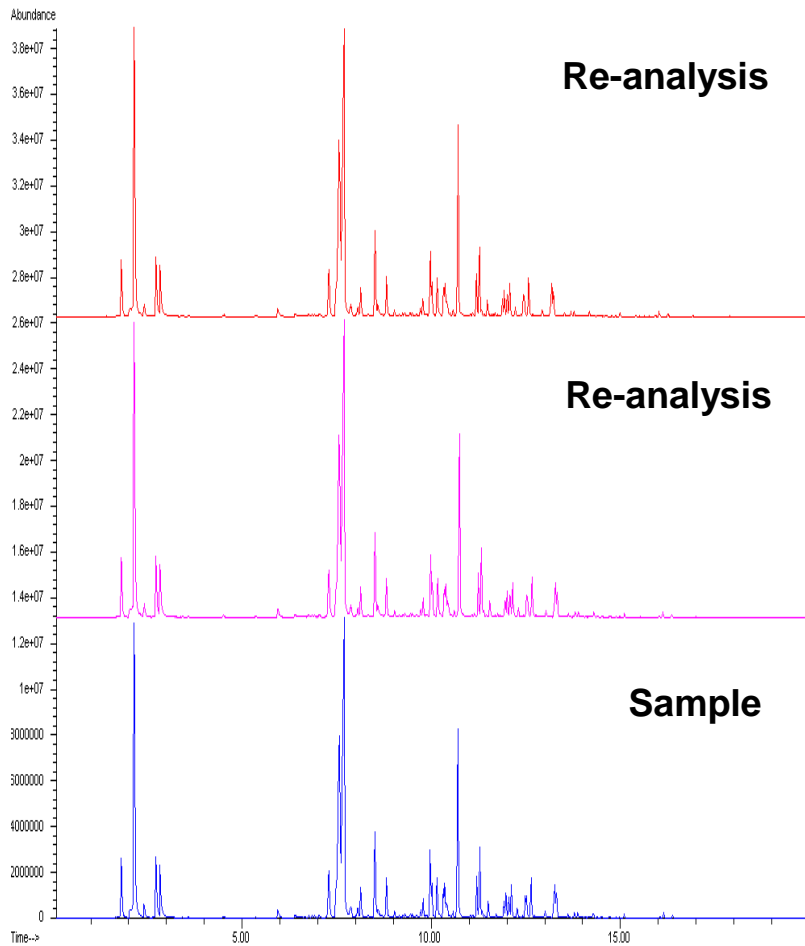
The advantages of thermal desorption versus conventional solvent extraction include:

- **10³ - 10⁴ fold better sensitivity**
- **Automation – lower running costs**
- **Re-usable tubes**
- **Compatible with solid, liquid, gas.**
- **No solvent interference**
- **No environmental health & safety risk**
- **Reliable, >95% desorption efficiency**



Agilent TD systems offer SecureTD-Q (quantitative sample re-collection for repeat analysis) which overcomes the 1-shot limitation of traditional TD systems

La TD no es únicamente adecuada para el análisis de trazas: Muestras de emisiones industriales altamente concentradas



- Pumped sampling of 1 L stack gas with TD-GC/MS analysis
- Sample splitting during both primary (tube) and secondary (trap) desorption.
Total split ratio: **3000:1**
- **Quantitative re-collection of both splits allows repeat analysis for confirmation**