



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA
MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER
MÓDULO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**CALIDAD DEL AIRE INTERIOR: MÉTODOS
ANALÍTICOS DE EVALUACIÓN**

Autora: SARA GARCÍA MORENO

Tutor: ANTONIO ZAPARDIEL PALENZUELA

**FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS
JUNIO 2019**

ÍNDICE

LISTA DE SIGLAS	2
ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS	5
1 INTRODUCCIÓN	6
1.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA CALIDAD DEL AIRE EN AMBIENTES CERRADOS	6
1.2. EFECTOS EN LA SALUD	8
1.3. NORMATIVA	9
2 OBJETIVOS	11
3 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA CALIDAD DEL AIRE INTERIOR	12
3.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE INTERÉS	12
3.1.1 Compuestos orgánicos volátiles en productos interiores	14
3.2 SEGUIMIENTO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN AMBIENTES INTERIORES	16
4 ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	20
4.1 MUESTREO	23
4.1.1 Sin preconcentración	23
4.1.1.1. Muestreo en tiempo real	23
4.1.2 Con preconcentración	26
4.1.2.1. Aire total	27
4.1.2.2. Tubos / Cartuchos adsorbentes	31
4.1.2.3. Microextracción en fase sólida	38
4.1.2.4. Extracción con membranas	39
4.2 MÉTODOS DE DESORCIÓN / EXTRACCIÓN	40
4.2.1 Desorción térmica	40
4.2.2 Extracción con disolventes	42
4.3 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN	43
4.3.1 Cromatografía de gases	43
4.3.2 Cromatografía líquida	45
5 ESTUDIOS RECIENTES PARA COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOCS)	46
6 CONCLUSIONES	50
7 BIBLIOGRAFÍA	51

LISTA DE SIGLAS

ASHRAE:	Sociedad Americana de Ingenieros de Calefacción, Refrigeración y Aire Acondicionado (<i>The American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers</i>).
ASTM:	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (<i>American Society for Testing and Materials</i>).
BOE:	Boletín Oficial del Estado.
BTEX:	Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos.
CIB:	Consejo Internacional de la Construcción (<i>Conseil International du Bâtiment</i>).
CIMS:	Espectrómetro de Masas de Ionización Química (<i>Chemical Ionization Mass Spectrometry</i>).
CLIMPAQ:	Investigaciones de Laboratorio de Materiales, Contaminación y Calidad del Aire (<i>Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality</i>).
CO:	Monóxido de Carbono (<i>Carbon Monoxide</i>).
CSIC:	Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
DNPB:	2,4-dinitrofenilhidracina (<i>2 4-dinitrophenylhydrazine</i>).
ECA:	Acción Colaborativa Europea (<i>European Collaborative Action</i>).
ECD:	Detectores de Captura de Electrones (<i>Electron Capture Detector</i>).
MS:	Espectrómetro de Masas (<i>Mass spectrometry</i>).
EPA:	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection agency</i>).
ETS:	Humo de Tabaco Ambiental (<i>Environmental Tobacco Smoke</i>).
FID:	Detector de Ionización de Llama (<i>Flame Ionization Detector</i>).
FLEC:	Celda de Emisión de Campo y Laboratorio (<i>Field and Laboratory Emission Cell</i>).
FPD:	Detector de Fotometría de Llama (<i>Flame Photometric Detector</i>).
FTIR:	Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>).
GC:	Cromatografía de Gases (<i>Gas Chromatograph</i>).
HCN:	Cianuro de Hidrógeno (<i>Hydrogen Isocyanide</i>).
HPLC:	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>).
HRGC:	Cromatografía de Gases de Alta Resolución (<i>High Resolution Gas Chromatography</i>).

HRMS:	Espectrometría de Masas de Alta Resolución (<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>).
IAQ:	Calidad del Aire Interior (<i>Indoor Air Quality</i>).
IR:	Radiación infrarroja (<i>Infrared Radiation</i>).
ISO:	Organización Internacional de Normalización (<i>International Organization for Standardization</i>).
IT:	Instrucción Técnica.
LCD:	Pantalla de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>).
LD:	Límite de Detección.
MD:	Multidetector.
MESI:	Sistema de Membrana Acoplado a un Cromatógrafo de Gases (<i>Membrane Extraction with Sorbent Interface</i>).
MIMS:	Sistema de Membrana Acoplado a un Espectrómetro de Masas (<i>Membrane Inlet Mass Spectrometry</i>).
MS:	Espectrometría de Masas (<i>Mass Spectrometry</i>).
NIOSH:	Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (<i>National Institute for Occupational Safety</i>).
NMOC:	Compuestos Orgánicos Diferentes al Metano (<i>Nonmethane Organic Compound</i>).
NO:	Óxido Nítrico (<i>Nitric Oxide</i>).
NOx:	Óxidos de Nitrógeno (<i>Nitrogen Oxides</i>).
OMS:	Organización Mundial de la Salud.
OSHA:	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (<i>Occupational Safety and Health Administration</i>).
PAN:	Poliacrilonitrilo (<i>Polyacrylonitrile</i>).
PAS:	Espectroscopia fotoacústica (<i>Photoacoustic Spectroscopy</i>).
PCBs:	Policlorobifenilos (<i>Polychlorinated Biphenyl</i>).
PDMS:	Polidimetilsiloxano (<i>Polydimethylsiloxane</i>).
PID:	Detector de Fotoionización (<i>Photoionization Detector</i>).
PLOT:	Columna Capilar de Capa Porosa Tubular Abierta (<i>Porous Layer Open Tubular</i>).
POM:	Materia Orgánica Particulada (<i>Particulate Organic Matter</i>).
ppb:	Partes por Billón (<i>Parts Per Billion, 10⁻⁹</i>).
ppm:	Partes por Millón (<i>Parts Per Million, 10⁻⁶</i>).
ppt:	Partes por Trillón (<i>Parts Per Million, 10⁻¹²</i>).

PTR:	Reacciones de Transferencia de Protones (<i>Proton Transfer Reaction</i>).
RITE:	Reglamento de Instalaciones Térmicas en los Edificios.
SPME:	Microextracción en Fase Sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>).
SSV:	Volúmenes de Muestreo Seguros (<i>Safe Sampling Volume</i>).
SVOCs:	Compuestos Orgánicos Semivolátiles (<i>Semi-Volatile Organic Compounds</i>).
TCD:	Detector de Conductividad Térmica (<i>Thermal conductivity Detector</i>).
TD:	Desorción Térmica (<i>Thermal Desorption</i>).
TO:	Productos Orgánicos Tóxicos (<i>Toxic Organics</i>).
TOF:	Tiempo de Vuelo (<i>Time of Flight</i>).
TVOCs:	Total de Compuestos Orgánicos Volátiles (<i>Total Volatile Organic Compounds</i>).
UE:	Unión Europea.
UNE:	Una Norma Española.
U.S.:	Estados Unidos (<i>United States</i>).
VOCs:	Compuestos Orgánicos Volátiles (<i>Volatile Organic Compounds</i>).
VVOCs:	Compuestos Orgánicos Muy Volátiles (<i>Very Volatile Organic Compounds</i>).
WCOT:	Columna Tubular de Paredes Cubiertas (<i>Wall Coated Open Tubular</i>).

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de contaminantes del aire interior.....	8
Tabla 2.	Clasificación de los contaminantes orgánicos en interiores.....	13
Tabla 3.	Familias químicas de VOCs detectadas con mayor frecuencia en interiores.....	13
Tabla 4.	Lista de VOCs en ambientes interiores y sus posibles fuentes de emisión.....	15
Tabla 5.	Ejemplos de habitaciones para estudios de VOCs y sus aplicaciones químicas detectadas con mayor frecuencia en interiores.....	19
Tabla 6.	Métodos del Compendio de la EPA de U.S.	21
Tabla 7.	Sorbentes sólidos empleados en el muestreo de VOCs.....	33
Tabla 8.	Tubos adsorbentes para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles.	34
Tabla 9.	Comparación de los métodos de muestreo con preconcentración de VOCs	37
Tabla 10.	Ejemplos de análisis de carbonilos mediante DNPH.	43
Tabla 11.	Estudios en interiores de VOCs.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$) de los VOCs más comúnmente identificados presentes en el aire interior.	14
Figura 2.	Diseño de un estudio para el control de la calidad del aire interior (IAQ).	16
Figura 3.	Modelo de habitación para el control de la calidad del aire	18
Figura 4.	Esquema de un proceso analítico VOCs para el control del aire interior.....	20
Figura 5.	Diagrama de flujo de las etapas analíticas para el análisis de VOCs.....	22
Figura 6.	Nariz electrónica.....	24
Figura 7.	Monitor multigas fotoacústico.....	25
Figura 8.	Ejemplo de bolsas Tedlar® de muestreo de aire.	28
Figura 9.	Ejemplo de los diferentes modelos de canister	30
Figura 10.	Derivatización de las muestras de aire en los cartuchos DNPH.....	36
Figura 11.	Diagrama de análisis con microextracción en fase sólida, cromatografía de gases, espectrometría de masas.....	39
Figura 12.	Tubo relleno de varios adsorbentes. Direcciones de flujo de acondicionamiento, toma de muestra y desorción.	41
Figura 13.	Instrumentación para la desorción térmica.....	41

1 INTRODUCCIÓN

La calidad del aire interior (IAQ) hace referencia a la adecuación del aire dentro los edificios, especialmente en lo que se refiere a la salud y la comodidad de los ocupantes del edificio. Se aplica principalmente en edificios de oficinas, edificios públicos (colegios, hospitales, teatros, restaurantes, etc.) y viviendas particulares. Comprender y controlar los contaminantes comunes en interiores puede ayudar a reducir el riesgo de problemas de salud.

La calidad del aire en el interior de un edificio es función de una serie de parámetros que incluyen la composición del aire exterior, la distribución espacial, el diseño del sistema de aire acondicionado, las condiciones en que este sistema trabaja y se revisa y la presencia de fuentes contaminantes y su magnitud.

Idealmente, el aire del interior de un edificio no debe contener contaminantes en concentraciones superiores a aquellas que pueden perjudicar la salud o causar una falta de confort a sus ocupantes. Estos contaminantes incluyen los que pueden estar presentes en el aire exterior que se introducen en el edificio y los originados por las actividades interiores, el mobiliario, los materiales de construcción, los recubrimientos de superficies y los tratamientos del aire. Las situaciones de riesgo más frecuentes para sus ocupantes son: la exposición a sustancias tóxicas, radioactivas e irritantes, la inducción de infecciones o alergias, las condiciones termohigrométricas no confortables y los malos olores.

1.1. **FACTORES QUE AFECTAN A LA CALIDAD DEL AIRE EN AMBIENTES CERRADOS**

La mala calidad del aire es en muchos casos consecuencia de alguno(s) de los factores siguientes:

- **Ventilación inadecuada**

La ventilación inadecuada es principalmente debida a:

- Humedad y temperatura del aire relativamente extremas u oscilantes.
- Mala filtración del aire como consecuencia de un mantenimiento inadecuado o debido a un mal diseño del sistema de filtración.
- Indebida distribución y, consecuentemente, una mezcla incompleta con el aire exterior, que provocan estratificaciones del aire y diferencias de presión entre los distintos espacios y zonas del edificio.
- Insuficiente suministro de aire fresco, como consecuencia de una elevada recirculación del aire.

- **Contaminación interior**

Este tipo de contaminación puede tener como origen: el trabajo, el individuo, los gases de combustión (tabaco, cafeterías, laboratorios, etc.), la utilización inapropiada de productos (pesticidas, desinfectantes, limpieza, etc.) o la contaminación cruzada procedente de otras zonas poco ventiladas que se difunden hacia lugares próximos y los afectan.

- **Contaminación exterior**

Está demostrado que, al aumentar la concentración de contaminantes en el aire exterior, aumenta también su concentración en el interior del edificio, aunque más lentamente, e igual ocurre cuando disminuye. Por ello se dice que los edificios presentan un efecto de escudo. El aire que se introduce al interior procede de: contaminación de vehículos, productos utilizados en trabajos de construcción y mantenimiento (asfalto, por ejemplo) y aire contaminado previamente desechado al exterior, que vuelve a entrar a través de las tomas de aire acondicionado. Otro origen puede ser las infiltraciones a través del basamento (vapores de gasolinas, emanaciones de cloacas, fertilizantes, insecticidas, incluso dioxinas y radón).

- **Contaminación biológica**

En los edificios de oficinas no suele ser frecuente este tipo de contaminación, pero en ciertos casos (laboratorios) puede provocar una situación sanitaria delicada. Esta contaminación proviene de hongos, ácaros del polvo, etc.

- **Contaminación debida a materiales empleados en la construcción**

La utilización de materiales inadecuados, así como con defectos técnicos puede ser una causa habitual de la contaminación del aire interior.

Los principales contaminantes que se encuentran en el aire interior de viviendas, oficinas, locales de ocio, etc., aparecen reflejados en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de contaminantes del aire interior.

Químicos	Monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas, ozono, óxido de azufre, formaldehído, benceno, naftaleno, dióxido de nitrógeno, humo del tabaco (aldehídos, cianuro de hidrógeno, cetonas, nitrilos, nitrosaminas, nicotina, arsénico, cadmio...), VOCs, etc.
Materiales de Construcción	Fibra de vidrio, asbestos.
Productos de consumo	Pinturas, barnices, plásticos, disolventes, fibras textiles, cosméticos, repelentes de insectos, productos de limpieza.
Agentes biológicos	Ácaros del polvo, virus, hongos, mohos, caspa, pelo de mascotas.
Combustiones interiores	Estufas, chimeneas, velas, cocina de gas.

1.2. EFECTOS EN LA SALUD

Los efectos en la salud de los contaminantes del aire interior pueden experimentarse o bien de manera inmediata o bien en un largo plazo de tiempo.

- **Efectos inmediatos**

Algunos efectos en la salud pueden aparecer poco después de una exposición única o exposiciones repetidas en un corto periodo de tiempo a un contaminante. Estos incluyen irritación de los ojos, nariz y garganta, dolores de cabeza, mareos y fatiga. Tales efectos inmediatos suelen ser a corto plazo y tratables. A veces, el tratamiento es simplemente eliminar la exposición de la persona a la fuente de la contaminación, si se puede identificar. Poco después de la exposición a algunos contaminantes del aire interior, los síntomas de algunas enfermedades como el asma pueden aparecer, agravarse o empeorar.

La probabilidad de reacciones inmediatas a los contaminantes del aire interior depende de varios factores, como la edad y las afecciones médicas preexistentes. En algunos casos, si una persona reacciona a un contaminante depende de la sensibilidad individual, que varía enormemente de una persona a otra. Algunas personas pueden volverse sensibles a los contaminantes biológicos o químicos después de exposiciones repetidas o de alto nivel.

Ciertos efectos inmediatos son similares a los de los resfriados u otras enfermedades virales, por lo que a menudo es difícil determinar si los síntomas son el resultado de la exposición a la contaminación del aire interior. Por esta razón, es importante prestar atención a la hora y el lugar en que aparecen los síntomas. Si los síntomas se desvanecen o desaparecen cuando una persona está lejos del área, por ejemplo, se debe hacer un esfuerzo

para identificar las fuentes de aire en el interior que pueden ser causas posibles. Algunos efectos pueden empeorar por un suministro inadecuado de aire del exterior que ingresa al interior o por las condiciones de calefacción, enfriamiento o humedad que prevalecen en el interior.

- **Efectos a largo plazo**

Otros efectos en la salud pueden aparecer ya sea años después de la exposición o solo después de largos o repetidos períodos de exposición. Estos efectos, incluyen algunas enfermedades respiratorias, enfermedades cardíacas y cáncer. Es importante tratar de mejorar la calidad del aire interior en el hogar, incluso si los síntomas no se notan.

Si bien los contaminantes que se encuentran comúnmente en el aire interior pueden causar muchos efectos dañinos, existe una incertidumbre considerable acerca de qué concentraciones o períodos de exposición son necesarios para producir problemas de salud específicos. Las personas también reaccionan de manera muy diferente a la exposición a los contaminantes del aire interior. Se necesita más investigación para comprender mejor qué efectos en la salud ocurren después de la exposición a las concentraciones promedio de contaminantes que se encuentran en los hogares y cuáles se producen a partir de las concentraciones más altas que ocurren durante cortos períodos de tiempo.

1.3. NORMATIVA

Algunas organizaciones internacionales, como el Consejo Internacional de Investigación de Edificios (CIB) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), organizaciones privadas como la Sociedad Americana de Ingenieros de Calefacción, Refrigeración y Aire Acondicionado (ASHRAE), países como Estados Unidos y Canadá, entre otros, están estableciendo normas y directrices de exposición. Por otro lado, la Unión Europea (UE), a través del Parlamento Europeo, ha presentado una resolución sobre la calidad del aire en espacios de interior, donde se establece la necesidad de que la Comisión Europea proponga, lo antes posible, directivas específicas que incluyan:

- Una lista de sustancias que deben prohibirse o regularse, tanto en la construcción como en el mantenimiento de edificios.
- Normas de calidad aplicables a los diferentes tipos de ambientes de interior;
- Protocolos de procedimiento para la gestión y mantenimiento de las instalaciones de aire acondicionado y ventilación.
- Normas mínimas para el mantenimiento de edificios abiertos al público.

La modificación del Reglamento de Instalaciones Térmicas de la Edificación publicada en el BOE el 5 abril de 2013 RITE (R.D. 238/2013 de 5 de abril de 2013), en la Instrucción Técnica (IT) 3.3 que describe los Programas de mantenimiento que han de implantarse en las instalaciones sujetas a RITE (>70 kW, independientemente de su fecha de puesta en marcha) incluye dos operaciones de mantenimiento relativas a calidad de aire interiores:

- Revisión de la red de conductos según criterio de la norma UNE 100012: t.
- Revisión de la calidad ambiental según criterios de la norma UNE 171330: t.

Se trata de llevar a cabo por tanto dos tipos de revisiones que permiten, por una parte, asegurar que los sistemas de climatización se encuentran en correctas condiciones higiénicas según Norma UNE 100012 y por otra que la calidad del aire que respiran los usuarios es satisfactoria de acuerdo a los requisitos de la Norma UNE 171330.

A continuación, se resume la normativa correspondiente a la legislación Nacional relacionada con la Calidad del Aire Interior:

- Real Decreto 1027/2007 de 20 de Julio, por el que se aprueba el Reglamento de Instalaciones Térmicas en los Edificios (RITE).
- Real Decreto 1054/2002 de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas.
- Real Decreto 255/2003 de 28 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos.
- Real Decreto 865/2003, de 4 de julio, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis.
- Real Decreto 1406/1989, de 10 de noviembre por el que se imponen limitaciones a la comercialización y al uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos.
- Real Decreto 396/2006, de 31 de marzo, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud aplicables a los trabajos con riesgo de exposición al amianto.
- Ley 28/2005, de 26 de diciembre, de medidas sanitarias frente al tabaquismo y reguladora de la venta, el suministro, el consumo y la publicidad de los productos del tabaco.

Otra de las normativas utilizadas en los estudios de aire interior es:

- La Norma UNE-EN 15251:2007 que es la primera norma europea que incluye criterios para los cuatro factores ambientales del interior: confort térmico, calidad del aire, iluminación y acústica.

2 OBJETIVOS

Como se ha puesto en evidencia en la introducción, los materiales, las actividades rutinarias, los agentes biológicos, etc., que se encuentran en espacios cerrados pueden afectar a nuestra salud, provocando diversas enfermedades.

De entre todos los compuestos que afectan a la calidad del aire interior, en este trabajo se han seleccionado para su estudio los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), ya que es uno de los grupos más amplios y que más interés generan. Los VOCs se consideran contaminantes atmosféricos por el daño a la salud y al ambiente que estos compuestos pueden causar, debido en gran parte a sus propiedades generales como su volatilidad, carácter no iónico y reducido peso molecular, que los hacen sustancias que pueden ser absorbidas fácilmente por todas las vías en el ser humano, es decir, por inhalación, por ingestión o cutánea.

El objetivo principal de este trabajo se centra en presentar los diferentes métodos existentes de muestreo, preconcentración, extracción/desorción y detección de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en ambientes interiores. Para alcanzar este objetivo general es preciso implementar un plan de trabajo que logre diversos objetivos específicos que seguidamente se indican.

- Realizar una revisión bibliográfica para conocer cuáles son los compuestos tóxicos más característicos, los métodos analíticos aplicados para su análisis y ver las tendencias más actuales de su investigación.
- Identificar las técnicas analíticas más empleadas y para qué tipo de muestras son más adecuadas.
- Mostrar ejemplos de los estudios más recientes de VOCs, indicando los métodos empleados.

3 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA CALIDAD DEL AIRE INTERIOR

El término compuestos orgánicos volátiles (VOCs) engloba todas aquellas sustancias de base carbono presentes en la atmósfera con una presión de vapor igual o superior a 0.01 kPa a 293.15 K, de acuerdo con la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de las emisiones de VOCs debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.

Además del elemento carbono pueden contener uno o varios de los siguientes elementos: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno. Se excluyen del término VOCs los óxidos de carbono, los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos y el metano, que es tratado aparte. Generalmente tienen hasta 12 átomos de carbono.

3.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE INTERÉS

Los VOCs pueden clasificarse de diversas maneras, y cada una de ellas tiene fines diferentes. La primera clasificación incluye las características físicas, como es el punto de ebullición. Mientras que en la segunda se clasifica por familias. La primera se emplea principalmente para la elección de técnicas de análisis, mientras que la segunda permite la caracterización y clasificación de los efectos sobre la salud.

Los compuestos orgánicos del aire en interiores generalmente se clasifican en cuatro amplias categorías que han sido definidas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como se muestra en la Tabla 2 (OMS, 1989).

- 1) Compuestos orgánicos muy volátiles (VVOCs): al ser tan volátiles su medición es muy difícil. Se encuentra principalmente en la atmósfera y no en superficies y materiales. Estos tienen punto de ebullición de 0 a 50-100 °C.
- 2) Compuestos orgánicos volátiles (VOCs): son aquellos compuestos que tienen carbono, poseen un punto de ebullición inferior a 260 °C a la presión de 101.3 kPa
- 3) Compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs): compuestos que se vaporizan en el aire a temperatura ambiente
- 4) Materia orgánica particulada (POMs): materia orgánica con un tamaño de entre 0.053 mm y 2 mm de tamaño.

Tabla 2. Clasificación de los contaminantes orgánicos en interiores (Página web : [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tom o2/44.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tom%202/44.pdf)).

Descripción	Abreviatura	Rango de ebullición (°C)	Método de muestreo	Ejemplo de compuestos
Compuestos orgánicos muy volátiles (gaseosos)	VVOCs	<0 de 50-100	Adsorción en carbón vegetal	Propano, butano y clorometano
Compuestos orgánicos volátiles	VOCs	50-100 a 240-260	Tubos de adsorción, Tenax	D-Limoneno, formaldehído, tolueno, acetona, etanol, hexanol y 2-propanol
Compuestos orgánicos semivolátiles	SVOCs	240-260 a 380-400	Adsorción en espuma de poliuretano o XAD-2	Pesticidas (DDT, clordano, ftalatos, PCBs y PBB)
Compuestos orgánicos asociados a partículas o materia orgánica particulada	POMs	>380	Filtros de recogida	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)

Una segunda forma de considerar los VOCs es agruparlos según sus familias químicas, independientemente de su peso molecular y tamaño. Esta clasificación se realiza principalmente en nueve grupos de compuestos como se muestra en la Tabla 3. La mayoría de los compuestos son empleados como solventes.

Tabla 3. Familias químicas de VOCs detectadas con mayor frecuencia en interiores (Report nº 14, Sampling organic strategies for volatile compounds (VOCs) in indoor air, 1995).

Familia Química	Compuestos frecuentemente detectados
Alcanos	n-hexano, n-decano
Cicloalcanos y alquenos	Ciclohexano, metilciclohexano
Hidrocarburos aromáticos	Benceno, tolueno, xilenos, 1,2,4-trimetilbenceno
Hidrocarburos halogenados	Diclorometano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, 1,4-diclorobenceno
Terpenos	Limoneno, α -pineno, 3-careno
Aldehídos	Formaldehído, acetaldehído, hexanal
Cetonas	Acetona, butanona
Alcoholes, Alcoxi	Isobutanol, 2-etoxietanol
Ésteres	Etanoato de etilo, acetato de butilo, acetato de 2-etoxietilo

El formaldehído y el acetaldehído, aunque se analizan mediante métodos analíticos diferentes, se han incluido en este trabajo debido a su relevante papel como contaminantes orgánicos del aire interior.

En la Figura 1 se indica la presencia de los VOCs más comúnmente identificados y su concentración máxima en las muestras de aire interior.

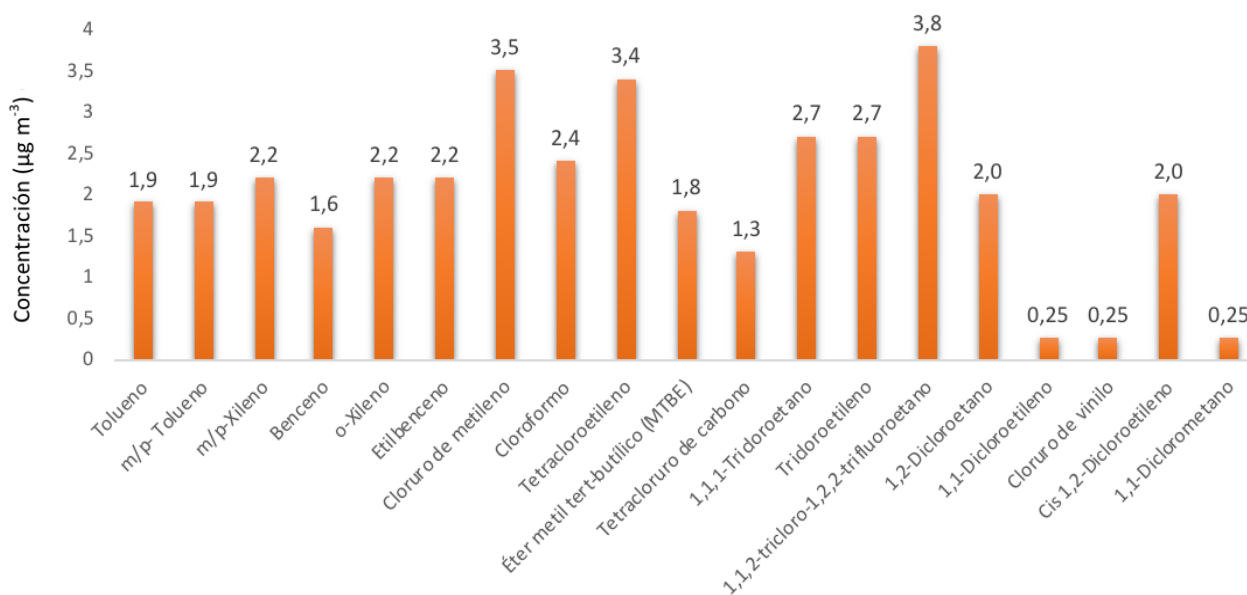


Figura 1. Concentración (µg m⁻³) de los VOCs más comúnmente identificados presentes en el aire interior (Adaptado y modificado de USEPA, (2011) informe nº 530-R-10-001).

3.1.1 Compuestos orgánicos volátiles en productos interiores

La importancia de la calidad del aire en ambientes interiores, especialmente en edificios industriales, residencias, escuelas, hospitales, mercados, restaurantes, etc., y su impacto en la salud humana y el medio ambiente ha ido adquiriendo mayor relevancia (Kataoka et al., 2012). Entre la gran variedad de contaminantes que existen en ambientes interiores, los VOCs son muy conocidos por sus efectos tóxicos y nocivos (Wolkoff, 2018).

Existen varias fuentes de VOCs de diferentes tipos y naturaleza (por ejemplo, adhesivos, alfombras, pinturas, impresoras, productos de limpieza, etc.) que se han estudiado ampliamente debido a su posible impacto en la calidad del aire interior. Los tipos y la naturaleza de los VOCs emitidos desde diferentes fuentes interiores se dan en la Tabla 4.

Tabla 4. Lista de VOCs en ambientes interiores y sus posibles fuentes de emisión (Ki-Hyun, et al., 2018).

Fuente	Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs)	Referencia
Adhesivo	Tolueno, xilenos, estireno, etilbenceno, formaldehído, butil éter, vinil ciclohexano, ácido 2-propenoico y propilenglicol.	Bemstein et al., 2008 Mendell et al.,2007
Alfombra	Formaldehído, 4-fenilciclohexeno, acetato de vinilo estireno, dodecanol y acetaldehído.	Mendell et al.,2007
Pintura	Tolueno, benceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno, estireno, etilbenceno, 2 metilhexano, ciclohexano, 2,4 dimetiletano, metilciclopentano, n-heptano, metil ciclohexano y n-octano.	Can et al.,2015 Mendell et al.,2007
Impresoras	Formaldehído, estireno, etilbenceno, xilenos, benceno, 2-etil-1-hexanol y tolueno, etc.	Barrese et al.,2014 Lee et al.,2006
Productos de limpieza	Limoneno, isopropanol, butoxietanol, 1,4 diclorobenceno, etanol, tolueno, decano, fenol, 1-propanol, o-xileno y clorobenceno.	Kwon y Jo,2007
Productos de pulverización para el hogar	Propano, acetaldehído, butiraldehído, metiletilcetona, alcohol etílico, iso-valeraldehído, benceno, valeraldehído, metil isobutil cetona, tolueno, alcohol isobutílico, p-xileno, m-xileno, etileno acetal, o-xileno y estireno.	Rahman y Kim, 2014
Textiles	Formaldehído, acrilonitrilo, acetaldehído, tolueno, o-xileno, 1,2,4-trimetil benceno, etilbenceno, m-xileno y p-xileno.	Igielska et al., 2002
Revestimiento en paredes	Naftaleno, metil pirrolidinona, estireno, fenol, formaldehído, acetaldehído, tetradecano, tolueno, o-xileno, 1,2,4-trimetil-benceno, etilbenceno, m-xileno y p-xileno	Lim et al.,2014
Carbón de barbaoca	Benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, estireno, formaldehído, acetaldehído, acroleína, acetona, propionaldehído, crotonaldehído, butiraldehído, benzaldehído y valeraldehído.	Kabir et al.,2010
Muebles	Formaldehído, acetaldehído, benceno, benzaldehído, tolueno, tetracloroetileno, xileno, trimetil benceno, diclorobenceno, etilbenceno, butoxietanol, estireno, acetato de butilo, hexanal y ciclohexanona.	Buliany Fragassa, 2016 Liu et al.,2013 Ho et al.,2011
Persianas	Ácido etilhexanoico, decanol, dodeceno, etilhexanol y naftaleno.	Bemstein et al., 2008 Mendell et al.,2007
Adhesivos para el suelo	Acetato de vinilo, 1,2-propanodiol, 2-etilhexanol, 2-(2-butoxiatoxi) etanol, 4-fenilciclohexeno, 2-(2-butoxiatoxi) acetato de etilo, β -cariofileno, α -humuleno, longifoleno, formaldehído y acetaldehído.	Yu y Crump,2003
Productos de limpieza	Compuestos perfluorados, etanol, metanol, tolueno, estireno y limoneno.	Lucattini et al. 2018 Dinh et al.,2015

Actividades de cocina	Acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isovaleraldehído, tolueno, estireno, p-xileno, butanona, metil isobutil cetona, acetato de butilo, alcohol isobutílico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isovalérico y ácido valérico.	Kabir and Kim,2011 Kim et al.,2011 Kim and Kim, 2014
Productos de cuidado personal	Ambientador y gel de baño: alcohol, aldehído, terpeno, ácido orgánico, hexano, benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, estireno, α -pineno, canfeno, β -pineno, β -mircene, n-decano y 3-careno.	Dinh et al.,2015 Weschlery Carslaw, 2018

3.2 SEGUIMIENTO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN AMBIENTES INTERIORES

En este apartado se comentará brevemente los pasos a seguir a la hora de realizar un estudio de VOCs y cuáles son las habitaciones más empleadas para medir la calidad del aire interior.

En la Figura 2, que se muestra a continuación, proporciona un esquema de un proceso general de toma de decisiones que se puede usar para ayudar a diseñar y realizar un estudio de aire interior cuya finalidad es la determinación de VOCs.

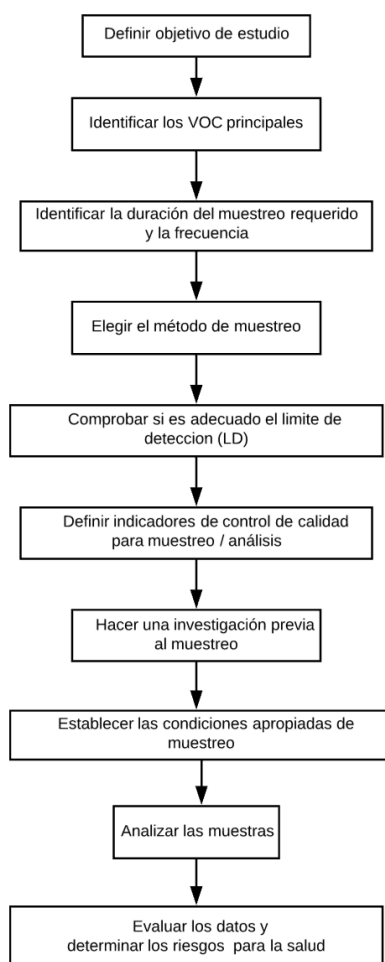


Figura 2. Diseño de un estudio para el control de la calidad del aire interior (IAQ).

En términos de planificación del estudio de muestreo de aire interior, existen tres pasos generales que deben tomarse durante la fase de planificación del estudio:

- Definir los objetivos del estudio.
- Identificar los contaminantes de interés que se quieren analizar.
- Determinar la duración del muestreo requerido.

Para llevar a cabo un estudio planificado con los pasos anteriormente explicados, es necesario el empleo de habitaciones para medir la calidad del aire interior (IAQ) con el fin de evaluar el impacto de las actividades cotidianas. A medida que se desarrollan nuevos productos en el mercado (cosmética, tabaco, materiales, etc.) es necesario determinar su seguridad para el posible empleo en interiores. El uso de una habitación con control ambiental es, por lo tanto, clave en el proceso de evaluación del aire en interiores.

En la Figura 3 se muestra un ejemplo de una habitación en la cual se puede estudiar mediante la variación de diferentes parámetros y métodos de muestreo la calidad del aire interior, y de esa manera poder determinar los productos químicos que pueden existir en el interior cuando se desarrolla una actividad determinada.

Los números identificados en la Figura 3 corresponden a las siguientes descripciones:

- 1) Área que ayuda a minimizar la entrada de aire exterior en el interior de la sala.
- 2) Métodos online para medir algunos de los componentes en el aire como son: monóxido de carbono (CO), óxidos nítricos (NO) u óxidos de nitrógeno (NOx).
- 3) El aire interior de la sala se muestrea a través de diferentes tipos de colectores, conocidos como trampas (ejemplo tubos de adsorción para VOCs). Cada tipo de trampas captura un grupo específico de compuestos químicos que deben medirse. Los compuestos químicos atrapados se extraen en el laboratorio y los niveles se miden utilizando HPLC o GC acoplado a MS.
- 4) Se pueden crear diferentes condiciones ambientales con el sistema de ventilación y variando el número de ocupantes para que coincidan con los flujos de aire definidos por la normativa UNE-EN 15251:2007.

- 5) Lugar donde se instalan o bien los ocupantes o bien las máquinas (por ejemplo, para los test de tabaco), que emplean los materiales de los que se quiere saber su efecto en el aire interior.



Figura 3. Modelo de habitación para el control de la calidad del aire (Mitova et al., 2016).

En la Tabla 5 se enumeran algunos ejemplos de habitaciones de control y sus aplicaciones. Tanto el FLEC, como la habitación para Investigaciones de Laboratorio de Materiales, Contaminación y Calidad del Aire (CLIMPAQ) son dos habitaciones con diseños especiales. El FLEC es circular y está hecha de acero inoxidable con un volumen de 0.035 L, que incluye una tapa y una cámara inferior. El CLIMPAQ está hecho de paneles de vidrio para ventanas con un volumen de 50.9 L, y otros materiales principales de la superficie son acero inoxidable. Un ventilador interno hace circular el aire sobre el material testado con algunas rejillas metálicas en la dirección del flujo. Por lo tanto, el porcentaje de intercambio de aire y la velocidad del aire sobre la superficie del material de prueba se pueden ajustar de forma independiente.

Tabla 5. Ejemplos de habitaciones para estudios de VOCs y sus aplicaciones químicas detectadas con mayor frecuencia en interiores (Toxicity of Building Materials, 2012).

Modelo de habitación	Aplicación	Estándar / Referencia
Habitación pequeña: 0,02 m ³	Determinación de la liberación de formaldehído.	ISO/CD 12460, 2007
Habitación pequeña: 0,03 m ³	Determinación de los parámetros característicos de emisión de formaldehído y otros VOCs a partir de materiales de construcción.	Xiong et al., 2011
Habitación pequeña: 0,05 m ³	-Medición de las características de adsorción /desorción de VOCs de los materiales de construcción típicos. -Medición y simulación de la emisión de VOCs de los materiales. -Estudio de algunos factores ambientales en la adsorción de VOCs.	An et al., 1999 Yang et al., 2001 Huang et al., 2006
Habitación pequeña dual: 0,0184 m ³	Medición de los coeficientes de difusión de VOCs y estudio de las similitudes entre el vapor de agua y la difusión de VOCs.	Xu et al., 2009
Habitación pequeña dual: 0,05 m ³	Medición de los coeficientes de partición y difusión de VOCs en materiales de construcción.	Bodalal et al., 2000
FLEC	-Determinación de VOCs de productos / materiales de interior. -Caracterización de emisiones de VOCs en materiales de construcción.	ASTM D 7143-05,2 005 Zhang and Niu, 2003
CLIMPAQ	Pruebas de emisión de materiales y productos en un entorno controlado.	Gunnarsen et al., 1994
DUAL CLIMPAQ	Medición de los parámetros de difusión de VOCs en materiales de construcción.	Meininghaus et al., 2000
Habitación 1 m ³	Determinación de la liberación de formaldehído.	ISO/CD 12460, 2007
Habitación grande: 20 m ³	-Determinación de la liberación de formaldehído. -Determinación de las emisiones de VOCs de materiales / productos interiores.	EN-717-1, 2004 ASTM D6670-01, 2001
Habitación grande: 20 m ³	Medición de VOCs de alfombras nuevas.	Little et al, 1994
Habitación grande: 30 m ³	Determinación de los parámetros característicos de emisión del formaldehído y otros VOCs de los muebles.	Yao et al., 2011

4 ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

A la hora de decidir los métodos analíticos empleados para la determinación de VOCs, es importante tener en cuenta cuales van a ser los VOCs de interés, cuál va a ser el tipo de muestreo para poder recolectarlos y si es necesario una preconcentración previa al análisis.

En general, todas estas etapas serán comentadas con detalle en los apartados siguientes.

Todos los métodos de análisis de VOCs constan de las siguientes etapas, que aparecen resumidas en la Figura 4:

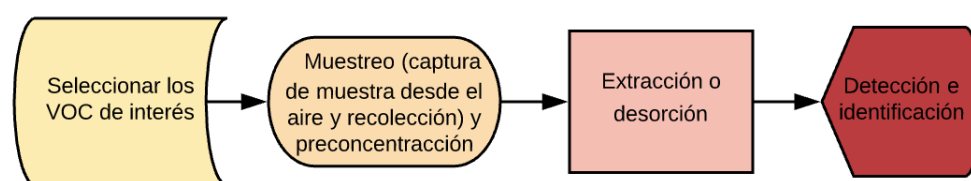


Figura 4. Esquema de un proceso analítico VOCs para el control del aire interior.

No todos los profesionales del medio ambiente trabajan de manera similar el muestreo de aire, y los métodos analíticos difieren de un laboratorio a otro. Por este motivo, los métodos analíticos y de muestreo de aire para VOCs, han sido desarrollados y publicados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA), la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) y el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH). Más allá de las agencias gubernamentales, los laboratorios comerciales desarrollan sus propios protocolos para satisfacer las necesidades especiales de los clientes y promover nuevas tecnologías.

La medida de los VOCs presentes en el interior requiere de sistemas de instrumentación altamente avanzados que exigen la competencia del operador y un proceso mínimo de pasos para reducir los errores analíticos (Schripp et al., 2014).

Los factores importantes que intervienen en el proceso de muestreo en interiores son: los VOCs procedentes del aire exterior, la temperatura, la dirección del viento, la tasa de intercambio de aire, la humedad, la presión atmosférica, el tiempo de muestreo, la duración, etc. (Panagiotaras et al., 2014). El análisis cualitativo y cuantitativo de los VOCs presentes en las muestras de aire interior se realiza mediante técnicas de muestreo activo o pasivo.

Los métodos TO (método TO-1 a TO-17) se desarrollaron en un principio para estudios del aire en espacios abiertos, pero pueden adaptarse fácilmente para su uso en la realización de estudios del aire interior. Los métodos TO-14, TO-15 y TO-17 son los que se utilizan

mayoritariamente para el muestreo y análisis del aire interior. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (U.S. EPA) ha reunido un compendio de métodos para el seguimiento de los VOCs y los tóxicos en el aire ambiente los cuales se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Métodos del Compendio de la EPA de U.S. (Asian Journal of Atmospheric Environment, Vol. 12, No. 4, 289-310, 2018).

Método compendio N°	Tipo de compuestos	Tipo de muestreo	Metodología analítica
TO-12	Compuestos orgánicos volátiles	Tenax® sólido	GC / MS
TO-22	Compuestos orgánicos volátiles	Tamiz molecular	GC / MS
TO-32	Compuestos orgánicos volátiles	Cryotrap	GC / FID
TO-4A	Pesticidas / PCBs	Espuma de poliuretano	GC / MD
TO-52	Aldehídos / Cetonas	Impinger	HPLC
TO-62	Fosgeno	Impinger	HPLC
TO-72	Anilinas	Adsorbente	GC / MS
TO-82	Fenoles	Impinger	HPLC
TO-9A	Dioxinas	Espuma de poliuretano	HRGC / HRMS
TO-10A	Pesticidas / PCBs	Espuma de poliuretano	GC / MD
TO-11A	Aldehídos / cetonas	Adsorbente	HPLC
TO-122	Compuestos orgánicos diferentes al metano	Canister u on-line	FID
TO-13A	Aromático policíclico	Espuma de poliuretano	GC / MS
TO-14A	Compuestos orgánicos volátiles (no polares)	Canister de tratamiento especial	GC / MS y GC / MD
TO-15	Compuestos orgánicos volátiles (polares / no polares)	Canister de tratamiento especial	GC / MS
TO-16	Compuestos orgánicos volátiles	Monitorización de ruta abierta	FTIR
TO-17	Compuestos orgánicos volátiles	Adsorbente simple o multi-lechos	GC / MS, FID, etc.

En la Figura 5 se puede observar las etapas de la Figura 4 pero de manera más detallada y haciendo referencia a todos los apartados que se irán comentando posteriormente:

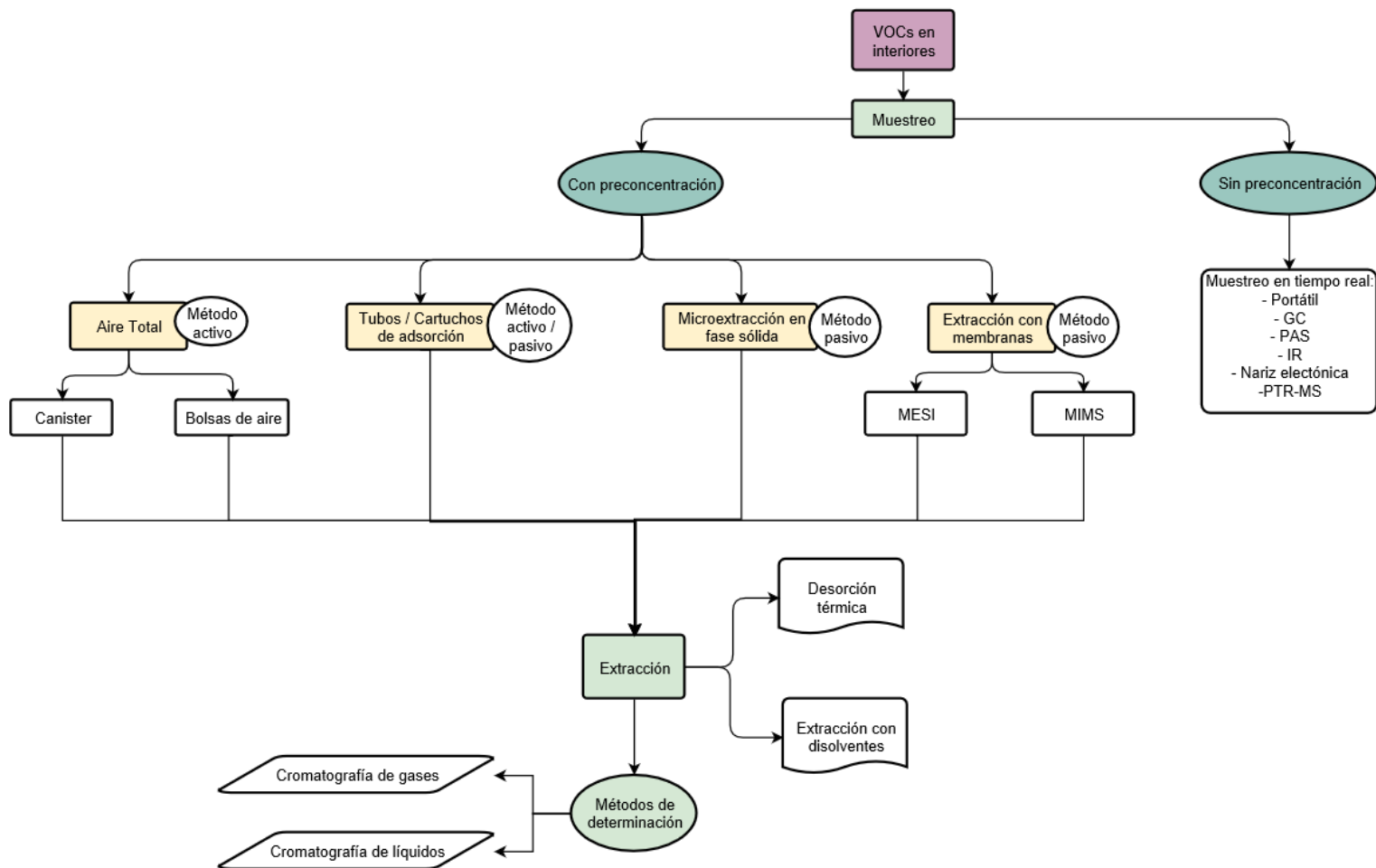


Figura 5. Diagrama de flujo de las etapas analíticas para el análisis de VOCs.

4.1 MUESTREO

No existe una técnica única para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles. Por ello el investigador debe familiarizarse con los diversos métodos de selección y muestreo y aplicarlos de acuerdo con las necesidades específicas del proyecto. La toma de muestra es una etapa decisiva, ya que condiciona el resto de etapas del análisis. Son muy pocas las técnicas que permiten el análisis directo sin preconcentración y aunque el método de muestreo no implique la concentración de la muestra, las muestras suelen preconcentrarse antes del análisis. A continuación, se describen las técnicas de muestreo sin y con preconcentración.

4.1.1 Sin preconcentración

En este apartado se comentará los avances e instrumentos empleadas en el análisis de VOCs en tiempo real que es el único método que no requiere de la etapa de preconcentración.

4.1.1.1. Muestreo en tiempo real

El uso de los cromatógrafos portátiles se ha ido incrementado gracias a que los avances han permitido que las dimensiones, peso y consumo de estos equipos se reduzcan (Sanchez y Sacks; 2007). Los métodos de medición directa incorporan el muestreo de aire, así como la detección y cuantificación in situ de compuestos químicos. Estas técnicas pueden proporcionar información tanto sobre las concentraciones en tiempo real (instantáneas) como sobre los promedios ponderados en el tiempo. Por ejemplo, para la detección de compuestos tóxicos en zonas industriales o residenciales en situaciones en las que los niveles de concentración sean elevados o supongan un riesgo para la población.

Para la medida de VOCs se han desarrollado cromatógrafos portátiles que proporcionan bajos límites de detección y buena reproducibilidad, con la ventaja añadida de evitar pérdidas por evaporación de los compuestos más volátiles en la etapa de transporte de las muestras. La desventaja es que el valor de concentración obtenido suele ser un valor instantáneo, no un promedio representativo del periodo de muestreo.

Generalmente, la medición directa se realiza mediante el uso de cromatografía de gases portátil (GC), espectroscopia fotoacústica (PAS), radiación infrarroja (IR) y, más recientemente, mediante nariz electrónica (Figura 6) y PTR-MS (Yuan et al., 2017) sin necesidad de preconcentrar la muestra. En los últimos años se han puesto a punto algunos equipos portátiles GC-MS para la medida de VOCs, pero todavía se encuentran en fase de

desarrollo; ya que además de que requieren mucho tiempo para la realización de los análisis son menos manejables que los cromatógrafos portátiles equipados con otro tipo de detectores (Mulligan et al., 2006; Zhong et al., 2009).

Uno de los instrumentos más actuales y que se encuentra aún en fase de investigación es la llamada nariz electrónica.



Figura 6. Nariz electrónica (Santos et al., 2012).

El funcionamiento de la nariz electrónica se compone de 4 bloques bien definidos:

- Un primer bloque en donde se lleva a cabo la transducción. El elemento principal es un array de sensores químicos o de gas. Este array suele estar formado por un número determinado de sensores.
- Un segundo bloque de adquisición y conversión de señal a un formato digital.
- Un tercero que corresponde al procesado.
- Por último, un cuarto en donde se procede a la presentación de resultados, esta parte en su versión más básica podría estar formada por una sencilla pantalla de cristal líquido (LCD).

Los instrumentos de medición en tiempo real utilizados para el muestreo de los compuestos orgánicos volátiles facilitan la adquisición rápida de datos y son especialmente útiles para la evaluación rápida de los terrenos contaminados y para la detección de VOCs. Sin embargo, debido a que la logística exige que el equipo en cuestión sea portátil, algunos de ellos son relativamente caros y no siempre ofrecen límites de detección tan bajos como los

obtenidos por los instrumentos de laboratorio convencionales (Santos et al., 2002). Además, a menudo es necesario "calibrar" o "entrenar" el equipo con los analitos de interés. Por ejemplo, la nariz electrónica se entrena especialmente mediante procedimientos quimiométricos mientras que el PAS se calibra con un VOCs particular (por ejemplo, tolueno) y los demás componentes de la muestra de aire se determinan como equivalentes de ese VOCs. Las mediciones obtenidas de esta manera proporcionan poca o ninguna información cualitativa sobre el constituyente de la muestra de aire. Por ejemplo, Li y colaboradores (Li et al., 2005) midieron continuamente los compuestos orgánicos volátiles totales (TVOCs) en un microambiente interior con un monitor multigas fotoacústico (Figura 7), pero aparte del formaldehído, los otros constituyentes de las muestras fueron desconocidos.



Figura 7. Monitor multigas fotoacústico (LumaSense Technologies® INNOVA 1512).

Existen varios tipos de cromatógrafos de gases portátiles para las mediciones directas de VOCs, entre los que se incluyen cromatógrafos de gases con programación de temperatura y presión a alta velocidad y un espectrómetro de movilidad de iones (Santos et al., 2002). Además, se dispone de espectrómetros de masas portátiles de tiempo de vuelo (TOF) (Syage et al., 2001). Según Santos y Galceran (Santos y Galceran, 2002) los cromatógrafos de gases portátiles proporcionan mediciones casi en tiempo real, muestreos interactivos y una solución rápida al problema que se plantea en el momento de la investigación. Sin embargo, suelen ser caros y sólo son capaces de alcanzar límites de detección del orden de microgramos por metro cúbico.

Otro de los métodos más actuales de medida continua y a tiempo real de VOCs y basado en la espectrometría de masas es la técnica Espectrometría de Masas con Reacción de Transferencia de Protones (Proton-Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS), desarrollada en los años 90 y puesta a punto para la medida de VOCs en continuo. Debido a su elevada sensibilidad, no es necesario preconcentrar la muestra para medir concentraciones en el rango de 1 ppb. Su alta resolución temporal hace que sea una técnica ideal para la monitorización de compuestos traza a tiempo real, por ejemplo, los BTEX, acetona y

acetaldehído. La técnica tiene la desventaja de no permitir la medida de isómeros de la misma masa (Warneke et al., 2005). Para solucionar este problema, puede acoplarse un cromatógrafo de gases al PTR-MS, con el inconveniente de que los límites de detección son mayores; por lo que se hace necesario preconcentrar la muestra antes del análisis (Gouw et al., 2003).

Los instrumentos de medición directa se utilizan más que en análisis de VOCs en las medidas del monóxido de carbono y del dióxido de carbono. El inconveniente, como con todas las técnicas analíticas, es que, para algunas situaciones, estos monitores no son lo suficientemente específicos o sensibles en términos de capacidad de detección.

4.1.2 Con preconcentración

En este caso la preconcentración va ligada a la etapa de muestreo, la cual es necesaria para la obtención de los VOCs deseados. Los métodos más utilizados son los siguientes:

- Muestreo de aire total: método activo. La preconcentración se realiza nada más haber terminado el muestreo.
- Tubos adsorbentes: método activo o pasivo. La preconcentración va ligada al muestreo.
- Microextracción en fase sólida: método pasivo. La preconcentración va ligada al muestreo.
- Extracción con membranas; método pasivo. La preconcentración va ligada al muestreo.

El **muestreo activo** consiste en extraer un volumen específico de aire usando una bomba a través de un tubo adsorbente sólido con un caudal de aire constante, de manera que se concentran selectivamente sobre el adsorbente los compuestos de interés presentes en el aire (Som et al., 2007), el bombeo también puede realizarse a través de bolsas de aire o de recipientes canister. En sus diversas formas, es la técnica más común utilizada para el muestreo de VOCs en interiores.

El **muestreo pasivo** (Desauziers, 2004) consiste en adsorbentes sólidos normalmente contenidos en un tubo delgado. La sección transversal del tubo, la distancia entre la abertura del tubo y la superficie del adsorbente determina la tasa de muestreo de la muestra pasiva.

Los muestreadores pasivos son bastante económicos, ligeros, fáciles de operar y pueden montarse en casi todas partes o llevarse en persona para su monitoreo personal. El muestreo se realiza durante largos periodos de tiempo en estudios a gran escala y

posteriormente los VOCs se desorben en el laboratorio. Sin embargo, la elección de los sorbentes sólidos es limitada.

Otra limitación que presenta es que la cantidad de aire que se muestrea del compuesto de interés debe ser conocida o estimada con suficiente precisión. Por ejemplo, para niveles de detección comparables a los del muestreo activo con un índice de flujo de 50 L/min, el tiempo de muestreo pasivo debe ser dos veces la duración del muestreo de aire con una bomba. Si no se conoce la tasa de muestreo de una sustancia, las estimaciones se pueden obtener utilizando los coeficientes de difusión del analito de interés en el aire.

Además, estos muestreadores presentan otras limitaciones como la falta de aire, que normalmente no se encuentra cuando se usa una bomba de muestreo de aire.

Uno de los métodos de muestreo más empleados es el monitoreo de aire de 3M y SKC cuyas características se presentan a continuación:

- Equipo: monitor de aire (con la membrana protectora intacta durante el muestreo).
- Captura de medios: carbón vegetal.
- Límites de volumen de aire: 2–30 litros.
- Desorción: sulfuro de carbono.
- Estándar de referencia: tolueno (variable en cada laboratorio).
- Análisis: GC / FID (C3 – C17; en su mayoría compuestos orgánicos no polares con punto de ebullición <220 ° C).
- Límite de detección: 246 ng/muestra; 309 µg/m³ (o 82 ppbv tolueno) basado en una muestra de cuatro horas con un 3M 3520 (según el Método 111 de OSHA).

4.1.2.1. Aire total

El muestreo de aire total es un tipo de muestreo activo ya que se emplean bombas para captar una cantidad suficiente de aire en un recipiente como una bolsa de polímero (Tedlar®, Teflón o Mylar) (Pandit et al., 2001) o un recipiente de acero inoxidable, llamado canister (SUMMA®) (Lee et al., 2001). El atractivo de usar el muestreo de aire total es que la recolección de muestras es relativamente simple y rápida. Además, el analista tiene la oportunidad de monitorizar una amplia variedad de VOCs polares y no polares de una muestra y de llevar a cabo un análisis replicado de la misma.

Como regla general, el muestreo de aire total es apropiado cuando los compuestos a analizar son químicamente estables y tienen presiones de vapor superiores a 0,1 torr a 25 °C

y 760 mm Hg (condiciones ambientales estándar de la EPA). El rendimiento de un compuesto dado en una muestra de aire total depende de sus propiedades químicas, la matriz de la muestra y el grado de inercia del recipiente de la muestra.

Una de las deficiencias asociadas con el uso de este método de muestreo incluye el alto costo de la compra y los inconvenientes del transporte de los recipientes. A pesar de estos inconvenientes, es el método preferido para el muestreo y almacenamiento de hidrocarburos muy volátiles (por ejemplo, compuestos C2-C4) y compuestos reactivos como terpenos y aldehídos. Hsieh (Hsieh et al., 2003) demostró que la vida media de 56 VOCs, incluidos varios alcanos altamente reactivos en el SUMMA de sílice y Tedlar, fueron generalmente superiores a 30 días.

- **Bolsas de aire**

Las bolsas para la toma de muestras de aire ambiente son equipos especiales de muestreo contruidos de material sintético (por ejemplo, Tedlar[®], ALTEF[®] y Supel[™]). En la Figura 8 aparecen las bolsas más empleadas a la hora de realizar un muestreo de VOCs.



Figura 8. Ejemplo de bolsas Tedlar[®] de muestreo de aire (Restek Air).

Las bolsas Tedlar consisten en dos capas de fluoruro de polivinilo selladas juntas en los bordes y una válvula de muestreo. Dado que el material Tedlar[®] es inerte para la mayoría de las sustancias, puede usarse para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles reactivos y más estables siempre que todos los componentes de muestreo (incluida la válvula) no sean metálicos.

El tiempo de retención para la mayoría de los compuestos en las bolsas de Tedlar[®] varía según el compuesto, pero es significativamente menor que para los recipientes tipo canister, la estabilidad de los analitos y gases es de 1 a 3 días. Algunas agencias reguladoras

imponen sus propios criterios de tiempo de muestreo, que pueden ser más conservadoras que los generalmente aceptados por la industria. Hay que tener en cuenta que este tipo de bolsas se deben acondicionar antes de usarse, deben purgarse con nitrógeno para reducir los contaminantes que pudieran existir.

Las bolsas Tedlar vienen en una variedad de tamaños desde <1L hasta 30L. En términos generales, las bolsas Tedlar son menos costosas y fáciles de manejar y transportar, pero tienen un tiempo de retención corto y son frágiles.

- **Canister**

Por último, el muestreo con canister es relativamente reciente pero muy extendido. Los canister son recipientes de acero inoxidable de diferentes capacidades volumétricas (entre 6-15L), cuyo interior se encuentra teflonado o electropulido. En ellas se introduce la totalidad del aire mediante vacío o con ayuda de bombas. Este tipo de muestreo se emplea principalmente para VOCs apolares o poco reactivos, ya que en caso de ser polares o de elevado peso molecular pueden dar lugar a reacciones secundarias en el interior del canister.

Este muestreo se puede realizar de dos formas: a presión subatmosférica o a sobrepresión. Durante el muestreo a sobrepresión la muestra se toma durante un periodo de tiempo largo (entre 12-24h). Mediante este sistema de bombeo se consigue finalmente, llenar y presurizar el canister hasta presiones superiores al ambiente.

Durante el muestreo con canister a sobrepresión, se elige un dispositivo de control de flujo para mantener un flujo constante en el recipiente durante el período de muestra deseado. Este caudal se determina de modo que el recipiente se llene a aproximadamente 88.1 kPa para el muestreo a presión subatmosférica o aproximadamente a una atmósfera por encima de la presión ambiente. El caudal se puede calcular por:

$$F = \frac{P \cdot V}{T \cdot 60}$$

Dónde:

F = caudal (cm³/min)

P = presión final del canister

V = volumen del canister (cm³)

T = Tiempo de muestreo (horas)

En el caso de que se produjera un aumento de la presión del canister, debería aplicarse un factor de dilución (DF)

$$DF = \frac{Y_a}{X_a}$$

Dónde:

X_a = Presión del recipiente (kPa, psia) absoluta antes de la dilución.

Y_a = Presión del recipiente (kPa, psia) absoluta después de la dilución.

Hay tres tipos diferentes de canister en uso, los cuales se diferencian en el modo en el que se inertiza la superficie interior del recipiente para evitar que se adhieran los analitos. Los tres tipos existentes son: Recubrimiento de sílice (Silonite™), SUMMA® y acero inoxidable sin recubrimiento. En la Figura 9 aparece un modelo canister con información de los diferentes modelos existentes.

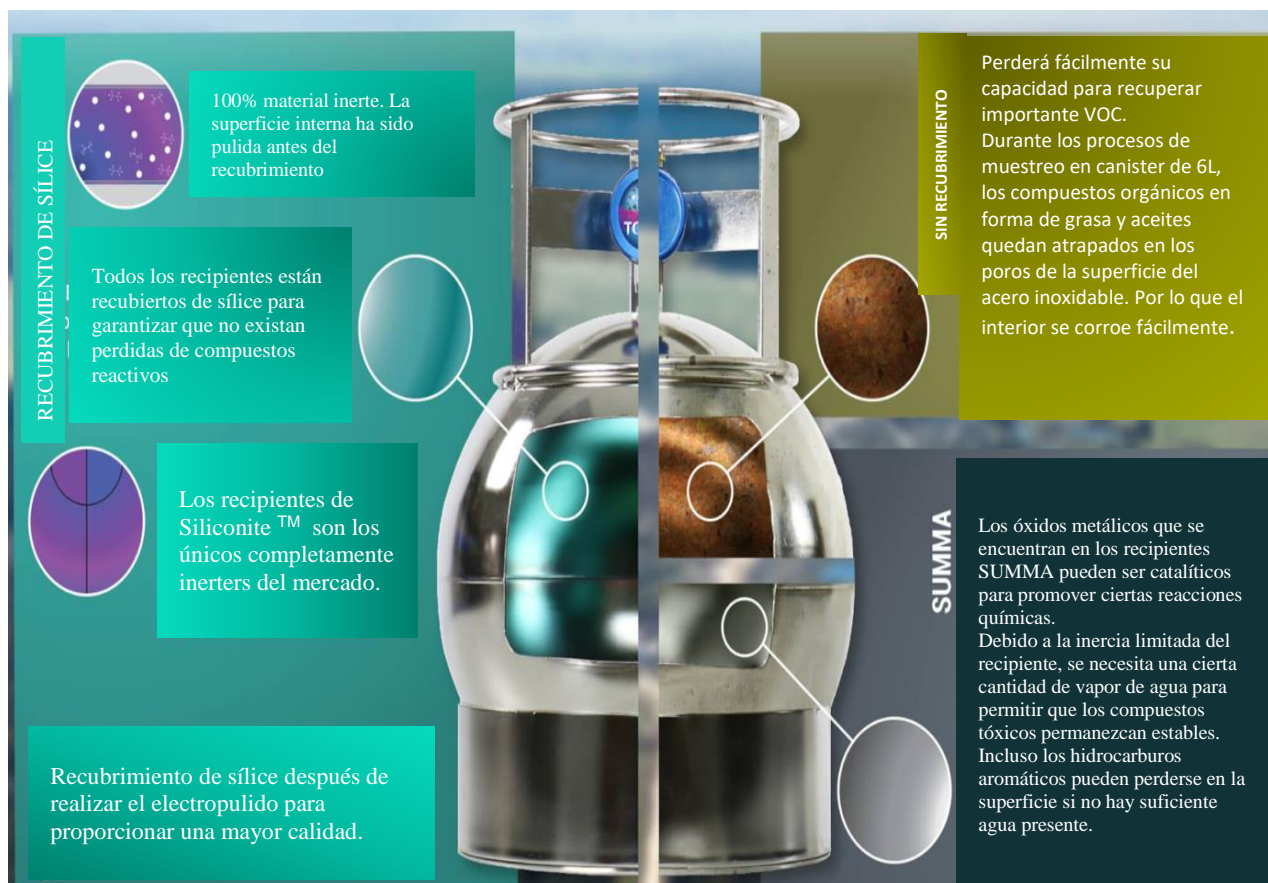


Figura 9. Ejemplo de los diferentes modelos de canister (Página web <https://www.entechinst.com>).

Preconcentración en bolsas de polímeros y canister

En el caso del muestreo de aire total la etapa de preconcentración se lleva a cabo una vez finalizado el muestreo y mediante una criogénesis, siendo uno de los métodos típicos de enriquecimiento de VOCs para muestras de aire. Se han publicado aplicaciones en las que esta técnica se combina con el muestreo tipo canister para el análisis de ambientes interiores (Hsieh et al., 2006).

La preconcentración de las muestras recolectadas en canister y bolsas poliméricas se logra al pasar cantidades conocidas de las muestras a través de tubos capilares estrechos que se encuentran a temperaturas de entre -150 y -170 °C gracias a líquidos criogénicos (Lee et al., 2001; Guo et al., 2003). A continuación, los tubos se calientan rápidamente para liberar los analitos en una unidad de crioenfriado (Pandit et al., 2001). El procedimiento permite excelentes recuperaciones para muchos VOCs, pero las recuperaciones de muestras almacenadas en bolsas Tedlar son generalmente inferiores a las almacenadas en canister (Hsieh et al., 2003). Las desventajas de este procedimiento incluyen el alto coste del líquido criogénico y la susceptibilidad del tubo de transferencia a la obstrucción.

La eliminación o el control del vapor de agua es esencial para una adecuada preconcentración criogénica (Ochiai et al., 2003). Pero, debido a las desventajas logísticas que presenta la criogénesis, se buscan sistemas de refrigeración más convenientes. Por ejemplo, los dispositivos de enfriamiento con efecto Peltier (se crea un flujo de calor, el cual se adsorbe en una unión y se desprende en la otra, produciendo un efecto de refrigeración) se incorporan en la preconcentración criogénica (Chang et al., 2009). Las temperaturas alcanzadas con estos sistemas están típicamente dentro del rango de +10 a -30°C. En estas circunstancias, la preconcentración criogénica sólo es posible en combinación con agentes adsorbentes.

4.1.2.2. Tubos / Cartuchos adsorbentes

Los bajos niveles de concentración en que muchos de los VOCs se encuentran en aire ambiente, hace que sea necesaria la preconcentración de la muestra antes del análisis. Además, la humedad presente en el aire ambiente puede interferir de manera importante en los análisis.

La preconcentración de muestras activas y pasivas se realiza en tubos empaquetados con adsorbentes. Es una técnica muy empleada en la preparación de muestras VOCs en el aire.

El muestreo en adsorbentes sólidos es útil tanto para la detección de VOCs totales como para la identificación de componentes. Los dos métodos más utilizados son el Método NIOSH 1500 y el Método EPA-17.

En la bibliografía (Dettmer y Engewald, 2002) se han publicado excelentes revisiones sobre el uso de adsorbentes para el muestreo del aire en general y de los VOCs en interiores en particular. Los adsorbentes más populares para el muestreo de VOCs en interiores pueden clasificarse en tres grandes categorías: adsorbentes a base de polímeros porosos (por ejemplo, Tenax y Chromosorb), adsorbentes a base de carbón (carbón activado, trampas de carbohidratos, anasorb, carboxenos y carbosieve R) y geles de sílice.

La cantidad de VOCs retenidos en un adsorbente se determina en gran medida por la longitud del tubo y la masa de adsorbente. Por lo tanto, un tubo estándar tiene una longitud de 16 cm, un diámetro exterior de 6 mm y contiene entre 0,1–1 g del (de los) sorbente (s) (Wu, 2002). Algunos parámetros que deben considerarse al elegir el método de sorbente más adecuado para un estudio particular incluyen la hidrofobicidad, la termoestabilidad y la capacidad de carga del sorbente (Dettmer y Engewald, 2002). Cuanta menos agua retiene el adsorbente, menos interferencia se experimenta durante el análisis; Cuanto más estable es el adsorbente, más robusto es durante la desorción térmica del analito.

Cuando un solo adsorbente no es lo suficientemente eficaz para capturar una amplia gama de VOCs, se emplean combinaciones de adsorbentes para aumentar la gama de compuestos que pueden ser muestreados con confianza. En consecuencia, los tubos multi-lechos están compuestos por Anasorb GCB1, Carbotrap y CarbopackB se han empleado en algunos métodos validados. De manera similar, los adsorbentes de multi-lechos que consisten en CarbopackC, CarbopackB y Carbosieve R (Wu, 2002); y CarbopackB y Carbosieve SIII (Zuraimi et al., 2003) se han utilizado para atrapar una amplia diversidad de VOCs de interior. A pesar de que este tipo de tubos con adsorbentes mixtos presentan algunas ventajas se conocen algunas desventajas. La presencia de adsorbentes mixtos en el mismo tubo puede diferir en su temperatura óptima de desorción y una alta cantidad de humedad también puede causar problemas.

Baltussen et al. (Baltussen et al., 1998) describieron la versatilidad del poli(dimetilsiloxano) líquido (PDMS) como un material adsorbente para los VOCs. Además, también tiene varias ventajas sobre otras formas de adsorbentes comúnmente utilizadas para el muestreo de aire en interiores. Por ejemplo, Baltussen et al. (Baltussen et al., 1998) demostraron que:

- 1) Es más inerte que otros adsorbentes comunes y, por lo tanto, evita la generación de compuestos secundarios por reacción con los analitos.

- 2) Es más eficiente para atrapar compuestos polares como los ácidos orgánicos.
- 3) Requiere temperaturas de desorción térmica más bajas que otros adsorbentes.

A pesar de estas ventajas, el PDMS no es tan utilizado en los tubos adsorbentes para el muestreo de VOCs en interiores como es el Tenax; sin embargo, se está empleando con mayor frecuencia como material de revestimiento de fibra en microextracción en fase sólida (SPME) (Harper, M., 2000).

La selección de un buen adsorbente debe realizarse cuidadosamente ya que es una parte esencial de la estrategia de medición y muestreo. En la Tabla 7 aparece una descripción general de los adsorbentes sólidos, disponibles y más comúnmente utilizados en estudios de aire en el ambiente y en interiores para el muestreo de VOCs.

Tabla 7. Sorbentes sólidos empleados en el muestreo de VOCs (Página web http://www.inive.org/medias/eca/eca_report14.pdf)

Adsorbente	Técnica de desorción	Compuestos	Comienzo en el punto de ebullición (°C)	Principales ventajas y desventajas
Carbotrap	Térmica	-La mayoría de VOCs no polares.	>60	-Baja señal de background.
Carbón activado	Térmica	-VOCs ligeramente polares.	>50	-Posible reacción con algunos compuestos.
Peropak Q	Térmica	-La mayoría de VOCs no polares. -VOCs ligeramente polares.	>60	-Alta señal de background. -Baja estabilidad térmica.
Peropak S o R,N	Térmica	-Terpenos moderadamente polares	>40	-Alta señal de background. -Baja estabilidad térmica.
Tamices moleculares (Carboxen 563, 564, Carbosieve-s-III)	Térmica	-VOCs polares y no polares	≥80	-Adsorción de agua.
Tenax TA	Térmica	-La mayoría de VOCs no polares. -Terpenos. -VOCs ligeramente polares. -Aldehídos >C5-Ácidos <C3	>60	-Baja señal de background. -Muy investigado. -Se crean algunos productos de descomposición.

Al seleccionar un adsorbente, se deben considerar las recuperaciones de los diferentes VOCs. La recuperación depende del volumen, las reacciones químicas de los compuestos muestreados sobre el adsorbente y la eficiencia de desorción. Los grandes volúmenes dependen de la temperatura y pueden verse influidos por efectos de desplazamientos específicos.

- **Muestreo activo**

El muestreo activo sobre adsorbentes sólidos es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de VOCs en el aire, incluidos los hidrocarburos alifáticos, olefínicos, aromáticos y clorados. Este muestreo consiste en extraer un volumen específico de aire usando una bomba a través de un tubo adsorbente sólido con un caudal de aire constante, de manera que se concentran selectivamente sobre el adsorbente los compuestos de interés presentes en el aire (Som et al., 2007). Se realiza generalmente cuando se necesitan promedios a corto plazo. Se prefieren las muestras a corto plazo cuando se espera un aumento o concentraciones variables y se necesita una resolución temporal.

En la Tabla 8 aparecen los principales tubos adsorbentes para el muestreo de los diferentes VOCs existentes:

Tabla 8. Tubos adsorbentes para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles.

	<u>CARBONILOS</u>	<u>TVOCs</u>	<u>VOCs</u>
			
Modelos / Casas Comerciales	<ul style="list-style-type: none"> - Tubo ORBO™-555 - Radiello, RAD165 - DSD-DNPH - Cartucho S10 - Cartucho S10L - Tubo Orbo-DNPH - Orbo-24 - Set Pak Waters 	<ul style="list-style-type: none"> - Markes ULTRA-UNITY - PerkinElmer - Shimadzu - Restek 	<ul style="list-style-type: none"> - Anasorb - XAD - Chormosorb - Poropak
Adsorbente	2,4-dinitrofenilhidrazina	<ul style="list-style-type: none"> - Tenax TA - Tenax GR - Carbopack B - Carbopack C 	<ul style="list-style-type: none"> - Gel de sílice - Carbón activo
Métodos	<ul style="list-style-type: none"> - ISO 16000-3 	<ul style="list-style-type: none"> - US EPA TO-17 - ASTM D6196 - ISO 16017 - ISO 16000-6 - NIOSH 2549 	<ul style="list-style-type: none"> - NIOSH 1024 - NIOSH 1051
Compuestos retenidos	<ul style="list-style-type: none"> - Formaldehído - Acroleína - Acetaldehído 	Mezcla de VOCs	<ul style="list-style-type: none"> - Tolueno - Isopreno - Acrilonitrilo - Benzeno - 1,3-Butadieno

Dado que los adsorbentes no poseen capacidades ilimitadas para retener las muestras, se debe tener cuidado de no muestrear demasiado aire en el adsorbente, ya que de lo contrario se producirá una saturación. Las muestras representativas sólo se obtienen cuando se emplea el volumen apropiado de aire y un adsorbente del tamaño que minimiza el avance.

Para minimizar los errores debidos a la saturación de la muestra, debe controlarse escrupulosamente el volumen total de la muestra recogida y debe analizarse un segundo lecho de adsorbente dispuesto en serie con el primero. Cuando la cantidad de un VOCs en particular en el segundo tubo es superior al 5% de la cantidad del primero, el avance de la muestra está implícito (US Environmental Protection Agency, 1999). Mientras que los volúmenes de muestreo seguros (SSV) sugeridos por el método TO-17 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) para varios VOCs es una guía útil para el muestreo, se debe tener cuidado con los SSV al aplicarlos, ya que los volúmenes de saturación están influenciados por factores ambientales, como la humedad.

A pesar de su uso generalizado en el muestreo de VOCs en interiores, la captura por adsorción no proporciona información sobre:

- Todos los VOCs presentes en el aire muestreado, ya que algunos VOCs no están atrapados por el (los) adsorbente(s) o son demasiado reactivos para permanecer en la superficie del adsorbente
- Las variaciones temporales en las concentraciones de los VOCs que se están captando.

Método específico para carbonilos

La mayoría de las clases de VOCs que se encuentran en ambientes interiores son muestreados en adsorbentes, pero los VOCs altamente reactivos como los compuestos carbonílicos son muestreados de manera generalmente activa por reacciones químicas con el adsorbente.

El método DNPH se usa ampliamente para determinar compuestos carbonílicos, como: formaldehído, acetaldehído, acroleína, y crotonaldehído.

Hay bibliografía en la que a estos compuestos no los considera dentro del grupo de los VOCs ya que el método analítico empleado para medir su concentración es distinto al usado con los VOCs ordinarios.

El método está recogido en varias normas (ISO 16000-3, 2011; ASTM D5197-03, 2003) y se fundamenta en la reacción específica entre los compuestos carbonílicos y el agente

de derivatización más empleado la 2,4-dinitrofenilhidracina (DNPH) que recubre un adsorbente de gel de sílice, que forma derivados de hidrazona estables por adición nucleófila de DNPH con el grupo carbonilo en presencia de un fuerte catalizador ácido.

Cuando los compuestos carbonílicos de la muestra de aire se adsorben en los cartuchos de DNPH-Silica, se derivatizan según el siguiente esquema (Figura 10).

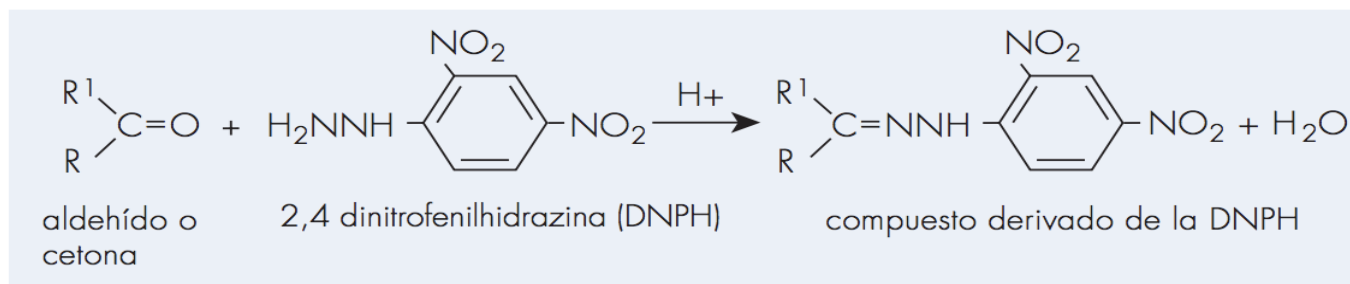


Figura 10. Derivatización de las muestras de aire en los cartuchos DNPH (Análisis de formaldehído en aire, www.waters.com)

- **Muestreo pasivo**

Los adsorbentes utilizados para el muestreo pasivo son idénticos a los descritos para el muestreo activo. La única diferencia es que, si bien las muestras se bombean a través de los adsorbentes en el activo, se difunden en los adsorbentes en el pasivo.

Las tasas de captación difusiva de VOCs que se encuentran comúnmente en el aire interior en diferentes sorbentes varían de aproximadamente $0,8$ a $15 \text{ ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. En consecuencia, el muestreo pasivo es en general relativamente más lento que el muestreo activo y puede ocurrir durante varias horas o días. Sin embargo, es un método de muestreo popular, particularmente para la evaluación de la exposición personal. Brown et al. (Brown et al., 2002) usaron tubos de difusión con Tenax TA para monitorear VOCs en 876 hogares ingleses, Schneider et al. (Schneider et al., 2001) lo usó para medir niveles de benceno, tolueno y xilenos en interiores y exteriores en ciudades alemanas, mientras que Son et al. (Son et al., 2003) lo empleó para la medición de VOCs en Corea. Al igual que en el muestreo activo, los adsorbentes químicos recubiertos (ej. 2,4 dinitrofenilhidrazonas) también se emplean para el muestreo pasivo de compuestos carbonílicos (Kozziel et al 2001; Lee et al 2002).

La adsorción pasiva de los contaminantes de la fase gaseosa en la superficie del adsorbente a través del movimiento del aire se basa en la Primera Ley de Fick. La cantidad, M , del analito transportado por difusión en el tiempo, t (s), cuando el gradiente de

concentración es lineal y la eficiencia de recolección es del 100%, puede describirse mediante la ecuación siguiente:

$$M = U \times t = \frac{DA}{L} C_0 t$$

Donde:

U: Tasa de adsorción (mol / seg)

D: Coeficientes de difusión molecular del analito (cm²/s)

A: sección transversal de la trayectoria de difusión (cm²)

L: la longitud total de la trayectoria de difusión (cm)

C₀: concentración de analito en el medio examinado (mol/cm³)

Las tasas de adsorción son específicas para cada producto químico objetivo y deben ser validadas y/o facilitadas por el proveedor del muestreador.

Para resumir los muestreos explicados anteriormente se presenta la Tabla 9 en la que aparece una comparativa de los tres tipos de muestreos comentados en los apartados anteriores.

Tabla 9. Comparación de los métodos de muestreo con preconcentración de VOCs (Tabla modificada de: Indoor Air Quality: The Latest Sampling and Analytical Methods, Third Edition)

	Muestreo con bolsas	Muestreo con canister	Muestreo con tubos adsorbentes
Tipo de medio	Muestra de aire	Muestra de aire	Adsorbente
Sensibilidad	ppb- ppm	ppt-ppb	ppb-ppm
Técnica	Activa	Activa	Activa /Pasiva
Analito	Amplia gama de VOCs	Amplia gama de VOCs	Adsorbente específico
Frecuencia de uso	Uso único	Reutilizable	Adsorbente: Uso único TVOCs: Reutilizable
Estabilidad	48 horas	30 días	Varía según análisis
Volumen de la muestra	0,5-100 litros	0,4-15 litros	Varía según análisis
Tiempo de muestreo	De minutos a horas	De segundos a días	Minutos a días

4.1.2.3. Microextracción en fase sólida

La microextracción en fase sólida (SPME) es una técnica de preconcentración que, aunque fue inicialmente desarrollada para la absorción de compuestos orgánicos volátiles en disoluciones acuosas, ha sido adaptada para poder preconcentrar muestras de aire ambiente.

Es una técnica de tipo pasivo ya que no utiliza ningún tipo de bombeo, y combina el muestreo con la preconcentración, seguido de la extracción como se muestra en la Figura 11.

Las aplicaciones de SPME para el análisis de VOCs incluyen hidrocarburos aromáticos (Tumbiolo et al., 2004), organofosforados (Isetun et al., 2005), clorobencenos (Barro et al., 2004), aldehídos (Poli et al., 2010; Tsai et al., 2002), pesticidas (Sanusi et al., 2003), monoterpenes (Yassaa et al., 2007), componentes químicos en el humo de tabaco ambiental (Pandey et al., 2010), alérgenos de fragancia (Lamas et al., 2010) y productos de pirólisis de biomasa (Torri et al., 2009). El principio de la técnica SPME es el equilibrio de analito entre la matriz y una fase sólida o líquida.

Es una técnica relativamente barata y más rápida que la adsorción en tubos rellenos de adsorbente. Su principal aplicación es la determinación de VOCs *insitu* (Dewulf et al., 2006). Las desventajas que presenta son: que la muestra concentrada en la fibra no se puede almacenar durante más de una hora, puesto que pueden producirse pérdidas y que los compuestos muy volátiles pueden no ser retenidos. Incluso, puede llegar a ser necesario trabajar por debajo de la temperatura ambiente (Mangani et al., 2003). Por tanto, no es posible utilizar este método para el muestreo y análisis de VOCs en línea. Además, no es sencillo seleccionar el método de calibración adecuado para llevar a cabo la cuantificación de manera fiable (Ouyang y Pawliszyn, 2006).

La técnica SPME consta de tres pasos. En primer lugar, la muestra se coloca en el vial de muestreo (en el caso de muestras líquidas o sólidas, queda un poco de volumen de gas por encima) y el vial se cierra herméticamente, la muestra se incuba durante un período de tiempo específico a una temperatura determinada. El dispositivo para la toma de muestra consiste en una fibra de sílice fundida recubierta por una fase estacionaria polimérica, que se expone a la muestra. Durante el segundo paso, los analitos son absorbidos en la fibra. El frasco se equilibra a una temperatura constante durante el tiempo de extracción. El tercer paso es la desorción de los VOCs de la fibra SPME en un puerto de inyector caliente de un cromatógrafo de gases (Figura 11).

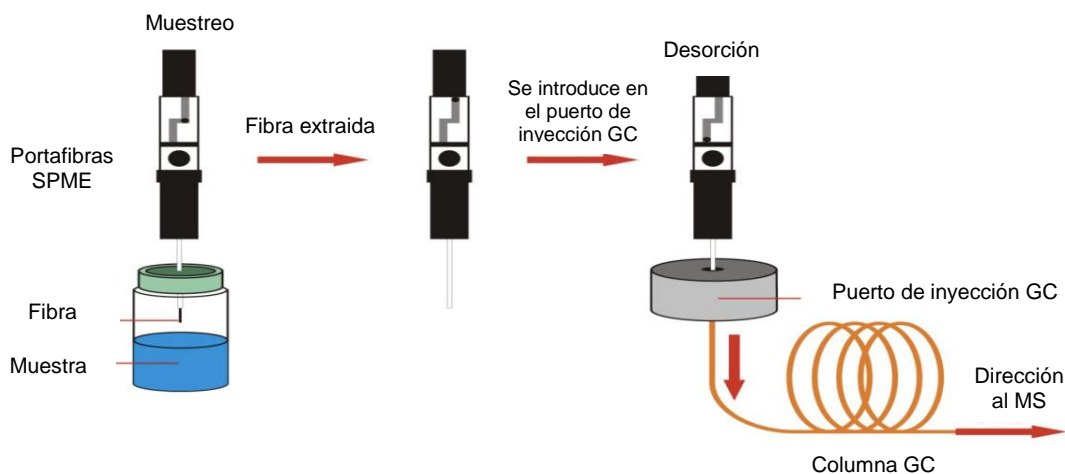


Figura 11. Diagrama de análisis con microextracción en fase sólida, cromatografía de gases, espectrometría de masas (Schmidt y Podmore, 2015).

4.1.2.4. Extracción con membranas

La extracción con membranas es un método de preconcentración que permite la automatización y la portabilidad, con alta sensibilidad, y no requiere el uso de disolventes. En este método, los analitos se transfieren de una fase donante a una fase receptora a través de un dispositivo de una o varias membranas, en el que puede distinguirse entre membranas porosas y no porosas (impregnadas con disolventes).

Las técnicas de membranas más importantes para la toma de muestras de VOCs son el sistema de membrana acoplado a un espectrómetro de masas (MIMS) y el sistema de membrana acoplado a un cromatógrafo de gases (MESI), que utiliza principalmente membranas de silicona. Permiten el transporte selectivo de compuestos orgánicos volátiles no polares y evitan que el vapor de agua ingrese al instrumento analítico.

En MIMS, los analitos penetran selectivamente a través de la membrana en la fuente de iones de un espectrómetro de masas. Las aplicaciones ambientales de MIMS, con especial interés en el análisis de VOC, han sido revisadas por Ketola et al. (Ketola et al., 2002). Debido a la introducción y el enriquecimiento integrados de la muestra, y al tiempo de análisis relativamente corto (unos pocos minutos), MIMS permite un alto rendimiento de la muestra.

En MESI, los analitos gaseosos generalmente se extraen mediante membranas de caucho de silicona. Una corriente de gas inerte que fluye dentro del módulo transporta los compuestos extraídos a una trampa criogénica o de sorción. Después de la desorción térmica, los analitos se separan por GC (Jakubowska et al., 2005).

Las técnicas de extracción con membrana son adecuadas para el muestreo pasivo durante períodos prolongados, por ejemplo, para el control de la calidad del aire en interiores. Sin embargo, un obstáculo es la necesidad de calibrar cada compuesto individualmente (Zabiegala et al., 2006), este problema se puede contrarrestar, por un lado, encontrando correlaciones entre las constantes de calibración de los muestreadores de permeabilidad pasivos equipados con membranas polidimetilsiloxano (PDMS), y por otro, con las propiedades físico-químicas y los índices de retención programados de temperatura lineal de varios grupos de compuestos orgánicos. Debido a estas correlaciones, pueden estimarse las constantes de calibración para analitos con constantes de calibración experimental desconocidas, de modo que los muestreadores pasivos de permeabilidad puedan utilizarse con la misma eficacia que, por ejemplo, los tubos de sorción, preservando al mismo tiempo todas las ventajas del muestreo pasivo.

Un ejemplo de extracción con Muestra de Membrana Waterloo (WMS™), que es un muestreador de permeación pasivo que monitorea concentraciones medias ponderadas en el tiempo de compuestos orgánicos volátiles (VOC). El WMS™ puede ser una alternativa de bajo costo para los recipientes SUMMA. Desarrollado originalmente en la Universidad de Waterloo, Canadá, el WMS™ ha sido investigado durante años y se ha desarrollado por SIREM desde 2010.

4.2 MÉTODOS DE DESORCIÓN / EXTRACCIÓN

Una vez realizado el muestreo y la preconcentración de los VOCs, deben emplearse métodos de extracción / desorción para su posterior análisis.

4.2.1 Desorción térmica

La desorción térmica (TD) es una alternativa muy sensible a los procedimientos convencionales de recogida de muestras para compuestos volátiles y semivolátiles, como los tubos de desorción por disolventes. Es más eficiente que otros métodos de extracción y permite la concentración selectiva de los analitos diana, lo que lo hace ideal para el análisis de nivel de trazas por cromatografía de gases (GC/MS) en una amplia gama de aplicaciones.

La desorción térmica bajo flujo de gas inerte consiste en hacer pasar un flujo de gas a través del tubo de relleno en sentido opuesto al flujo de la toma de muestras (Figura 12) a una temperatura tal que se desorban los compuestos de interés para recuperar la muestra preconcentrada en una única desorción. A continuación, los analitos se concentran en una trampa fría antes de entrar en la columna analítica, lo que da lugar a respuestas más altas y a picos más estrechos y simétricos. Esto se logra conectando una unidad de desorción térmica con un GC/MS.

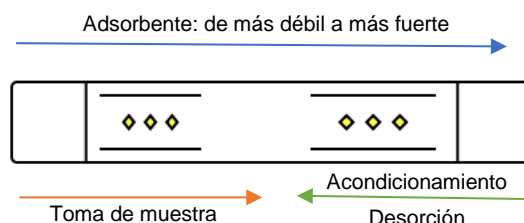


Figura 12. Tubo relleno de varios adsorbentes. Direcciones de flujo de acondicionamiento, toma de muestra y desorción (Adsorbent Resins Guide, 2009).

La desorción térmica de gases, véase la Figura 13, ha sido ampliamente utilizada en el análisis de TVOCs en el aire interior en muchos estudios (Saarela et al. 2003), también hay informes sobre el dispositivo utilizado para medir las concentraciones de TVOCs (Guo et al. 2003).

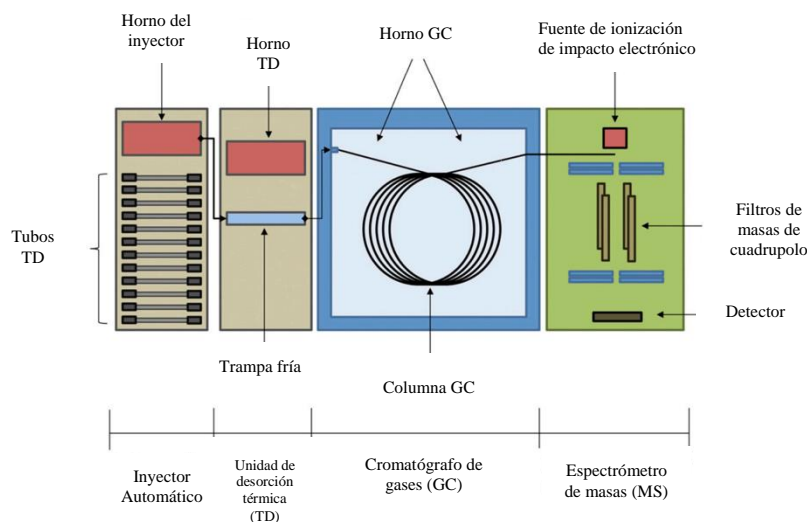


Figura 13. Instrumentación para la desorción térmica (Dusan et al., 2015).

4.2.2 Extracción con disolventes

El acetonitrilo se utiliza frecuentemente para la desorción de 2,4 dinitrofenilhidrazonas de compuestos carbonílicos recogidos en gel de sílice mientras que el CS₂ se utiliza para muestras recogidas en carbón vegetal y el diclorometano para muestras recogidas en Anasorb 747. El disulfuro de carbono es particularmente adecuado para la desorción de compuestos no polares, pero sin embargo es menos satisfactorio para los compuestos polares. Para superar esta deficiencia, se añaden al CS₂ cosolventes polares como la N,N-dimetilformamida, el dimetilsulfóxido y el etanol para aumentar la recuperación de los analitos polares (Harper, M., 2000). Además, el uso de CS₂ presenta otros inconvenientes, entre los que se incluyen los siguientes:

- Reacciona con aminas y clorocarbonos volátiles.
- Es inadecuado cuando se utilizan detectores de electrones (por ejemplo, detectores de captura de electrones, ECDs).
- Es tóxico.
- Tiene un olor desagradable (Harper, M., 2000).

En comparación con la desorción térmica, la extracción con disolventes presenta una serie de deficiencias. Por ejemplo, los VVOCs se pierden cuando la muestra líquida se reconcentra antes de su análisis. Además, los picos de los disolventes pueden solaparse con los picos de los VVOCs. Una comparación realizada entre las eficiencias de desorción térmica y la de los disolventes mostró que, con pocas excepciones, la extracción con disolventes subestima sistemáticamente varias clases típicas de VOCs que se encuentran en el aire interior. Según Dettmer y Engewald (Dettmer y Engewald, 2002), la desorción por disolventes conduce a una pérdida considerable de sensibilidad analítica.

Como se ha comentado anteriormente en el trabajo los carbonilos se analizan mediante un método diferente a los VOCs. En la Tabla 10 aparecen algunos estudios de carbonilos en donde se emplea el DNPH para reaccionar con los compuestos deseados.

Tabla 10. Ejemplos de análisis de carbonilos mediante DNPH.

VOCs	Lugar	Extracción /Adsorbente	Tiempo de muestreo	Detección	Referencia
Formaldehído Acetaldehído	IAQ Suecia	DSD-DNPH / acetonitrilo	-	HPLC	Matsumoto et al., 2002
Formaldehído Acetaldehído	Casas de Corea del Sur	Depurador de ozono + cartucho DNPH / acetonitrilo	-	HPLC	Hyun-Tae et al., 2017
Formaldehído Acetaldehído	Roma	DNPH / acetona	1 hora	HPLC	Possanzini et al., 2002
Formaldehído Acetaldehído	Pensilvania	DNPH / acetona	1 hora	HPLC	Grosjean et al., 2001
Formaldehído Acetaldehído	Rio de Janeiro	DNPH / acetona	2-3 horas	HPLC	Grosjean et al., 2002
Formaldehído Acetaldehído	Guangzhou	DNPH / acetona	2-3 horas	HPLC	Feng et al., 2005
Formaldehído Acetaldehído	Austin	DNPH / acetona	4-6 horas	HPLC	Clements et al., 2009

4.3 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN

La selección del método apropiado para el análisis de VOCs depende de factores como el tipo de VOCs, el rango de concentraciones en la matriz, la temperatura y la humedad durante el muestreo, el tipo de muestra, las interferencias, la sensibilidad, la precisión y el coste del método (Wang y Austin, 2006).

4.3.1 Cromatografía de gases

Los análisis de VOCs en interiores se suelen realizar mediante cromatografía de gases (GC), que se combina con detectores tales como los de ionización de llama (FID), conductividad térmica (TCD), captura de electrones (ECD), nitrógeno-fósforo, fotometría de llama (FPD), fotoionización (PID) y espectrometría de masas (MS). De estas técnicas, la GC/MS proporciona la información cualitativa y cuantitativa más concluyente, aunque también la combinación con FID y con ECD permite la identificación de compuestos con propiedades

muy diferentes. No obstante, el GC/MS sigue siendo la técnica más utilizada para la caracterización de los VOCs en interiores (Santos et al 2002).

En la cromatografía de gases (GC) los compuestos diana se separan dentro de una columna que contiene una fase estacionaria líquida adsorbida a la superficie de un material sólido inerte por una fase móvil gaseosa inerte. La temperatura de la columna se controla para obtener una buena separación y resolución de los analitos. Los analitos se separan en función de sus diversas propiedades físicas, como la polaridad, el peso molecular, la estructura, etc. Cada componente de la mezcla del cromatógrafo puede presentarse como pico espectral en el espectro.

La elección de la columna cromatográfica adecuada es esencial para la correcta separación de VOCs en muestras de aire interior, siendo las más utilizadas las capilares, generalmente con un soporte de sílice fundida y/o alúmina. La fase estacionaria, que debe tener capacidad de separar los componentes de la mezcla de manera selectiva, puede tratarse de una capa fina que recubre la pared interna de la columna cromatográfica (WCOT) o una fase porosa (PLOT) (Dewulf y Van Langenhove, 2002).

Para la separación de VOCs, en columnas cromatográficas WCOT, la fase estacionaria más utilizada es el dimetilpolidimetilsiloxano, en las que pueden separarse correctamente hidrocarburos entre 4 y 10 átomos de carbono. Para la separación de hidrocarburos más ligeros, suelen utilizarse columnas cromatográficas PLOT en las que la fase estacionaria es alúmina desactivada con KCl o Na_2SO_4 (Dettmer et al., 2000).

Comercialmente hay disponibles muchas columnas cromatográficas, pero no es sencillo encontrar la más adecuada para analitos con volatilidades muy diferentes, como son los VOCs presentes en las muestras de aire ambiente. Por este motivo, para aumentar el número de compuestos que se pueden separar se suele utilizar una combinación de dos o más columnas de GC con diferentes polaridades, pero el coste aumenta, ya que suele ser necesario el uso de dos o más detectores (Monod et al., 2001; Wang et al., 2004). La programación de la temperatura también es a menudo necesaria para lograr una separación aceptable de los analitos. A continuación, se resume un programa de temperatura típico que se ha utilizado para separar diferentes clases de VOCs en interiores:

- 1) Mantener a 40°C durante 1 minuto.
- 2) Aumentar a 15°C min⁻¹ a 105°C.
- 3) Mantener a 105°C durante 5 minutos.
- 4) Aumentar a 20°C min⁻¹ a 245°C.
- 5) Mantener a 245°C durante 5 minutos (Zuraimi et al., 2003).

Se suelen utilizar columnas con diámetros de 0,25 a 0,53 mm y longitudes de 25 a 100 m para VOCs en interiores (Zuraimi et al., 2003; Righi et al., 2002; Son et al., 2003). La elección de las dimensiones de las columnas depende de las propiedades del compuesto a separar.

En la revisión de la aplicación de la GC en el análisis ambiental, Santos et al (Santos et al 2002) sugirieron que las perspectivas futuras del análisis de la GC incluyen el uso creciente de:

- GC/MS con capacidades de iones positivos y negativos y sensibilidades tan bajas como partes por cuatrillón.
- GC de alta velocidad - con tamaños y capacidades reducidas para proporcionar monitoreo casi en tiempo real.
- GC multidimensional - que aumenta notablemente las capacidades de separación de las dos columnas utilizadas.
- GC-TOF-MS - con capacidades de escaneo del orden de 500 escaneos por segundo.

4.3.2 Cromatografía líquida

En HPLC, los líquidos se utilizan como fases móviles que permiten a un analista controlar las características de sorción con mayor precisión. La fase móvil puede ser polar, por ejemplo, acetonitrilo, o no polar, por ejemplo, hexano. La capacidad de manipular la polaridad de la fase móvil proporciona una herramienta muy poderosa para el químico analítico y permite un mejor control sobre la resolución y el tiempo de retención. Los gradientes se pueden configurar para explotar aún más la polaridad en las fases móviles líquidas que, en consecuencia, permiten el uso de una columna empaquetada. Una de las ventajas de utilizar una columna empaquetada es que se puede colocar más volumen de muestra en la columna, lo que significa que la capacidad de la columna es mayor. Esto puede ser importante cuando se desea un límite de detección bajo.

El HPLC en el análisis de VOCs en interiores, se utiliza principalmente para el análisis de los derivados de compuestos de carbonilo de bajo peso molecular como el formaldehído (Zorn et al., 2002), siendo la 2,4-dinitrofenilhidracina (DNPH) el agente de derivación más utilizado, que forma hidrazonas que pueden analizarse mediante HPLC y detección de UV-vis o fluorescencia (Dutta et al., 2009). Alternativamente, los cartuchos impregnados de gel de sílice, florisil u octadecil silano son ampliamente usados para recolectar compuestos carbonílicos del aire (Fujita et al., 2003, Hellén et al., 2006). Después de la elución con acetonitrilo se pueden obtener límites de detección muy bajos (LODs) mediante análisis

HPLC-MS (Hellén et al., 2006). Aunque la sensibilidad de estos métodos es en su mayor parte suficiente, consumen mucho tiempo y no son fácilmente aplicables a las mediciones en continuo.

Sin embargo, Motyka et al., (Motyka et al., 2006) describieron un nuevo método en continuo para la determinación de formaldehído en el aire. Se separa del aire por absorción en una película húmeda al pasar a través de un separador (denudador) de difusión cilíndrico. El formaldehído en el separador (denudador) se detecta en línea empleando un método de flujo de quimioluminiscencia basado en una reacción de formaldehído y ácido gálico con peróxido de hidrógeno en una solución alcalina.

5 ESTUDIOS RECIENTES PARA COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOCs)

Se han realizado numerosos estudios para medir el nivel de VOCs en interiores, en viviendas y oficinas en los últimos 10 años, y se han revisado algunos resultados de dichos estudios. La Tabla 11, muestra un resumen de la información obtenida en esta revisión realizada.

Hoy en día, la técnica analítica más empleada es la cromatografía de gases para la mayoría de los VOCs acoplada a un espectrómetro de masas, aunque en algunos casos, aunque con menos frecuencia se acopla a detectores de ionización de llama (FID). El método del HPLC solo se emplea como se ha indicado anteriormente en el trabajo para el análisis de compuestos carbonílicos.

Respecto al tipo de muestreo, observando la tabla se puede confirmar que tanto el de tipo activo como el de tipo pasivo se emplean en la misma proporción, no siendo ninguno de ellos el más habitual. Otro dato que se puede sacar de las tablas es que el tratamiento de las muestras mayoritariamente se suele realizar mediante desorciones térmicas.

La mayoría de estos análisis se centran en estudios de aire en ambientes interiores de oficinas, edificios, casas, cocinas, etc. Respecto al lugar de realización, la mayoría de los estudios se han realizado en Estados Unidos y los países europeos, aunque en los últimos 10 años también han surgido algunos resultados significativos de Japón, Canadá, Hong Kong, Australia, Brasil y China.

Tabla 11. Estudios en interiores de VOCs.

Lugar / País	Compuestos	Muestreo	Tiempo de muestreo	Tratamiento de la muestra	Método analítico	LOD	Reference
n.e	5 VOCs	Activo / tubos adsorción	2 h	Desorción térmica	GC/MS y GC/FID	0.5-0.8 µg / m ³	Lee et al., 2006
Oficina / Singapore	11 VOCs	CabopackB y Carbosieve SIII	n.e	Desorción térmica	GC-MS	n.e	Zuraimi et al., 2003
Cocinas / India	7 VOCs	Bolsa tedlar	n.e	Criogénesis	GC-FID	n.e	Pandit et al., 2001
Alemania	n.e	Pasivo	2 Semanas	n.e	n.e	n.e	Topp et al., 2004
n.e	Tolueno	Pasivo	7,5 h	Microextracción en fase sólida	TD, GC/FID	0.11 µg / m ³	Mocho et al., 2007
Edificios / China	43 VOCs	Canister	n.e	Método TO-14	GC-MS	n.e	Chao et al., 2001
Japón	n.e	Activo	24 h	n.e	n.e	n.e	Park y Ikeda 2006
Librería / Italia	5 VOCs	Carbotrap 300	n.e	Desorción térmica	GC-FID	n.e	Righi et al., 2002
n.e	Benceno, Tolueno	Activo / tubos adsorción	n.e	Extracción con disolventes	GC/EI-MS/MS	n.e	Sinha et al., 2006
n.e	57 VOCs	Activo / tubos adsorción	n.e	Desorción térmica	GC-MS	0.001-97 ng	Ribes et al., 2007
Casas / Alemania	6 VOCs	Pasivo / Bolsas de aire	n.e	Desorción térmica	GC-FID	n.e	Schneider et al., 2001
Alemania	n.e	Pasivo	4 Semanas	n.e	n.e	n.e	Rehwagen et al., 2003
Casas / Finlandia	30 VOCs	Tubos Tenax	n.e	Desorción térmica	GC-FID / GC-MS	n.e	Edwards et al., 2001
n.e	10 VOCs	Pasivo	n.e	Microextracción en fase sólida	TD, GC/FID y GC/EI-MS	n.e	Larroque et al., 2006
Casas / Corea	10 VOCs	Pasivo / Bolsas de aire	n.e	Desorción térmica	GC-MS	n.e	Son et al., 2003
n.e	38 VOCs	Pasivo/ Canister	8 h	Desorción térmica	GC-MS	0.2 ppb	Wang et al., 2007
n.e	16 VOCs	Activo / tubos adsorción	6 h	Extracción con disolventes	GC-MS	n.e	Vainiotalo et al., 2008

n.e = no especifica

Lugar / País	Compuestos	Muestreo	Tiempo de muestreo	Tratamiento de la muestra	Método analítico	LOD	Reference
Inglaterra	n.e	Activo	24 h	n.e	n.e	n.e	Saborit et al., 2009
Viviendas / Australia	33 VOCs	Tenax TA	n.e	Desorción térmica	GC-MS	n.e	Brown et al., 2002
Casa / Holanda	8 VOCs	Tubos SKC	n.e	Desorción térmica	GC-MS	n.e	Fischer et al., 2000
n.e	57 VOCs	Pasivo / tubos adsorción	5 h	Desorción térmica	GC-MS	0.001-97 ng	Singer et al., 2007
EEUU	n.e	Pasivo	1 Semana	n.e	n.e	n.e	Malkin-Weber et al., 2009
n.e	24 VOCs	Activo / Pasivo	20 min	Microextracción en fase sólida	GC-MS	0.047-12 ng / m ³	Lamas et al., 2010
Casas / Austria	50 VOCs	Carbon activado	n.e	Disulfuro de carbono	GC-MS	n.e	Hutter et al., 2002
n.e	24 VOCs	Activo	20 min	Extracción con disolventes	GC-MS	0.1 - 0.5 µg / m ³	Jo y Kim, 2010
Casas / EEUU	37 VOCs	SUMM canister	n.e	Método TO-14	GC-MS	n.e	Van Winkle et al., 2001
n.e	5 VOCs	Activo / Pasivo / tubos adsorción	4h y 1 día	Extracción con disolventes	GC-MS	0.85 - 1.2 µg / m ³	Scheepers et al., 2010
n.e	18 VOCs	Activo / tubos adsorción	24 h	n.e	GC-MS	0.4 -1.7 ng / m ³	Yoshida, 2009
n.e	6 VOCs	Pasivo / tubos adsorción	n.e	Extracción con líquidos presurizados	GC-MS / HPLC	0.07 - 40 pg	Campos-Candel et al., 2009
n.e	8 VOCs	Activo / Pasivo / tubos adsorción	48 h	Extracción con disolventes	GC-MS	0.044 - 0.178 µg / m ³	Roukos et al., 2009
n.e	9 VOCs	Activo / tubos adsorción	1 día	Extracción con disolventes	GC-MS	3.6 - 54 ng / m ³	Ohura et al., 2009

Brown et al. usaron los tubos empaquetados rellenos con Tenax TA para monitorear VOCs en 876 hogares ingleses, Schneider et al. lo usó para medir niveles de benceno, tolueno y xilenos en interiores y exteriores en ciudades alemanas, mientras que Son et al. lo emplearon para la medición de VOCs en Corea. Como en el muestreo activo, los adsorbentes químicos recubiertos también se emplean para el muestreo pasivo de compuestos carbonilos.

Es importante mencionar que las tasas de emisión varían según las diferentes actividades en interiores. Van Winkle y Scheff asociaron factores de emisión de 1,1,1-tricloroetano de 353, 522, 988, 1,419 y 2,790 $\mu\text{g h}^{-1}$ con la presencia de una lavadora / secadora en un cuarto de servicio, almacenamiento de productos capilares, productos químicos, limpieza periódica en seco y almacenamiento de bolas de naftalina, respectivamente.

En general, la medición directa se logra mediante el uso de cromatografía de gases portátil (GC), espectroscopia fotoacústica (PAS), radiación IR y más recientemente por la llamada nariz electrónica. Se realizaron revisiones de los instrumentos de lectura directa utilizados en el muestreo de compuestos orgánicos. Estos instrumentos de medición en tiempo real facilitan la adquisición rápida de datos y son especialmente útiles para la evaluación rápida de sitios contaminados y para fines de detección.

Los transistores efecto campo basado en los nanotubos de carbono se están utilizando como detectores, debido a su capacidad de detección de VOCs. Se están utilizando detectores hechos de una fibra óptica con una película polimérica de poli[metil (3,3,3 trifluoropropil) siloxano] que opera en la región visible (650 nm) para la detección de diferentes VOCs (Silva et al., 2008). GC / MS se puede usar para identificar y cuantificar VOCs en el aire a niveles de ng / m^3 (Lamas et al., 2010; Yoshida, 2009).

6 CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden sacar del estudio bibliográfico de VOCs en ambientes interiores son las siguientes.

- Generalmente se realizan más estudios en ambientes interiores residenciales que en oficinas. La mayoría de estudios se realizan sobre edificios antiguos, al hacer la comparación sobre edificios nuevos se observa que existen los mismos VOCs, pero en cantidades menores. Esto es consistente con la idea de que las tasas de emisión de VOCs de los materiales de construcción disminuyen con la edad del edificio.
- En comparación con el muestreo de aire total, como son las bolsas Tedlar o el muestreo por canister, el muestreo activo en materiales adsorbentes se usa más ampliamente en estos estudios de calidad del aire interior (IAQ). Solo unos pocos estudios hacen uso de muestreadores de tipo pasivo. De los materiales adsorbentes utilizados, el Tenax es el que se emplea con mayor frecuencia, posiblemente debido a sus ventajas, ha sido utilizado en la caracterización de compuestos aromáticos, alquenos, cicloalcanos, aldehídos, cetonas, ésteres, alcoholes, terpenos, glicol e incluso aminas.
- Solo algunos de los estudios estimaron el TVOCs en interiores. Debido a que se emplean métodos diferentes de TVOCs para estimar diferentes valores, es difícil hacer comparaciones directas entre estudios; sin embargo, parece que los análisis de TVOCs puede variar desde $10 \mu\text{g m}^{-3}$ hasta varios miles de microgramos por metro cúbico en ambientes interiores.
- Para las muestras recolectadas en materiales adsorbentes, se usa habitualmente la desorción térmica, excepto en algunos casos en los que se usan otros tipos de extracciones como las comentadas en el trabajo: extracción con disolventes, microextracción en fase sólidas y la membrana de extracción.
- GC / MS o GC / FID son empleados en la mayoría de los estudios y son claramente los métodos de detección más populares utilizados para la cuantificación de VOCs. Sin embargo, para los compuestos carbonílicos reactivos, como son los aldehídos y las cetonas, el análisis por HPLC de sus productos derivados sigue siendo el método de elección.

7 BIBLIOGRAFÍA

- ✚ Adsorbent Resins Guide. <http://www.sisweb.com/index/referenc/resins.htm>. (Acceso 5 Abril 2019)
- ✚ An, Y., Zhang, J.S., Shaw, C.Y. Measurements of VOCs adsorption/desorption characteristics of typical interior building materials. *HVAC&R Research*. **1999**, 5(4), 297-316.
- ✚ Baltussen, E., David F., Sandra P., Janssen, H., Chramers, C. Retention model for sorptive extraction thermal desorption of aqueous samples: application to the automated analysis of pesticides and polyaromatic hydrocarbons in water samples. *J. Chromatogr. A*. **1998**, 805(1-2), 237-47.
- ✚ Barrese, E., Giofrè, A., Scarpelli, M., Turbante, D., Trovato, R., Lavicoli, S. Indoor pollution in work office: VOCs, formaldehyde and ozone by printer. *Occupation Diseases & Environmental Medicine*. **2014**, 2, 49-55.
- ✚ Barro, R., Ares, S., Garcia-Jares, C., Llupart, M., Cela, R. Development of a sensitive methodology for the analysis of chlorobenzenes in air by combination of solidphase extraction and headspace solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A*. **2004**, 1045, 1-2, 189-196.
- ✚ Bemstein, J.A., Alexis, N., Bacchus, H., Bernstein, I.L., Fritz, P., Horner, E., Li, N., Mason, S., Nel, A., Oullette, J., Reijula, K., Reponen, T., Seltzer, J., Smith, A., Tarlo, S.M. The health effects of nonindustrial indoor air pollution. *Journal of Allergy & Clinical Immunology*. **2008**, 121(3), 585-591.
- ✚ Bodalal, A., Zhang, J.S., Plett, E.G. A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials. *Building and Environment*. **2000**, 35, 101-110.
- ✚ Brown, V.M., Coward, S.K.D., Crump, D.R., Llwellyn, J.W., Mann, H.S., Raw G.J. Indoor air quality in English homes – VOCs. *Proceedings of the 9th international conference on indoor air quality and climate, Monterey, CA, USA*. **2002**, 477.
- ✚ Bulian, F., Fragassa, C. (VOCs emissions from wood products and furniture: A survey about legislation, standards and measures referred to different materials. *FME Transactions*. **2016**, 44, 358-364.
- ✚ Calidad del aire interior. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/44.pdf> (Acceso 23 Marzo 2019)
- ✚ Campos-Candel, A., Llobat-Estelles, M., and Mauri-Aucejo, A. Comparative evaluation of liquid chromatography versus gas chromatography using a beta-cyclodextrin stationary phase for the determination of BTEX in occupational environments. *Talanta*. **2009**, 78, 1286–1292.
- ✚ Can, E., Üzmez, O.O., Dogeroglu, T., Gaga, E.O. Indoor air quality assessment in painting and printmaking department of a fine arts faculty building. *Atmospheric Pollution Research*. **2015**, 6, 1035-1045.

- ✚ Chang, C.C., Wang, J.L., Candice, Lung, S.C., Liu, S.C., Shiu, C.J. Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 1771- 1778.
- ✚ Chao, C.Y., Chan, G.Y. Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 5895.
- ✚ Chen, Y., Koziel, J. A., and Pawliszyn, J. Calibration for on-site analysis of hydrocarbons in aqueous and gaseous samples using solid-phase microextraction. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6485–6493.
- ✚ Clements, A. L., Jia, Y., Denbleyker, A., McDonald-Buller, E., Fraser, M. P., Allen, D. T., Collins, D. R., Michel, E., Pudota, J., Sullivan, D., Zhu, Y. Air pollutant concentrations near three Texas roadways, part II: chemical characterization and transformation of pollutants. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 4523–4534.
- ✚ Desauziers, V. Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* **2004**, 23, 252-260.
- ✚ Dettmer, K., Felix, U., Engewald, W., Mohnke, M. Application of a Unique Selective PLOT Capillary Column for the Analysis of Oxygenated Compounds in Ambient Air. *Chromatographia.* **2000**, 51, 221-227.
- ✚ Dettmer, K., Engewald, W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **2002**, 373, 490-500.
- ✚ Dewulf, J., Van Langenhove, H. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *TrAC Trends in analytical chemistry.* **2002**, 21, 637, 646.
- ✚ Dewulf, J., Huybrechts, T., Van Langenhove, H. Developments in the analysis of volatile halogenated compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* **2006**, 25, 300- 309.
- ✚ Dinh, T.V., Kim, S.Y., Son, Y.S., Choi, I.Y., Park, S.-R., Sunwoo, Y., Kim, J.C. Emission characteristics of VOCs emitted from consumer and commercial products and their ozone formation potential. *Environmental and Science Pollution Research.* **2015**, 22, 9345-9355.
- ✚ Dusan, M., Dan B., Claire, T., Geraint, M., Nigel, M., Vincent, G. Methods in plant foliar volatile organic compounds research. *Applications in Plant Sciences.* **2015**, 3 (12).
- ✚ Dutta, C., Som, D., Chatterjee, A., Mukherjee, A. K., Jana, T. K., Sen, S. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environ Monit Assess.* **2009**, 148, 97–107.
- ✚ Edwards, R.D., Jurvelin, J., Koistinen, K., Saarela, K., Jantunen, M. VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 4829.
- ✚ Entech Instruments. <https://www.entechinst.com> (Acceso 3 Mayo 2019).
- ✚ Feng, Y., Wen, S., Chen, Y., Wang, X., Lu, H., Bi, X., Sheng, G., Fu, J. Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 1789–1800.

- ✦ Fischer, P.H., Hoek, G., van Reeuwijk, H., Briggs, D.J., Lebert, E., van Wijnen, J.H., Kingham, S., Elliott, P.E. (2000) *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 3713.
- ✦ Fujita, E.M., Harshfield, G., Sheetz, L. Performance audits and laboratory comparisons for SCOS97-NARSTO measurements of speciated volatile organic compounds, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 135-147.
- ✦ Grosjean, D., Grosjean, E., Gertler, A.W. On-road emissions of carbonyls from light-duty and heavy-duty vehicles. *Environmental Science & Technology.* **2001**, 35, 45–53.
- ✦ Grosjean, D, Grosjean, E, Moreira LFR. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science & Technology.* **2002**, 36, 1389–95.
- ✦ Guo, H., Lee, S.C., Li, W.M., Cao, J.J. Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 73-82.
- ✦ Gunnarsen, L., Nielsen, P.A., Wolkoff, P. Design and characterization of the CLIMPAQ, chamber for laboratory investigations of materials, pollution and air quality. *Indoor Air.* **1994**, 4, 56-62.
- ✦ Harper, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *J. Chromatogr. A.* **2000**, 885, 129–151.
- ✦ Hellén, H., Hakola, H., Pirjola, L., Laurila, T., Pystynen, K.H. Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C2-C10 volatile organic compounds in urban and residential areas of Finland, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1, 103-8.
- ✦ Hewitt, C.N. *Reactive Hydrocarbons in the atmosphere.* Academic Press. **1999**.
- ✦ Ho, D.X., Kim, K.H., Sohn, J.R., Oh, Y.H., Ahn, J.W. Emission rates of volatile organic compounds released from newly produced household furniture products using a large-scale chamber testing method. *The Scientific World Journal.* **2011**, 11, 1597-1622.
- ✦ Hsieh, C.C., Horng, S.H., Liao P.N. Ability of trace-level volatile organic compounds stored in canisters and tedlar bags. *Aerosol Air Qual Res.* **2003**, 3, 17.
- ✦ Hsieh, L.L., Chang, C.C., Sree, U., Lo, J.G. Determination of volatile organic compounds in indoor air of buildings in nuclear power plants, Taiwan. *Water Air and Soil Pollution.* **2006**, 170, 107-121.
- ✦ Huang, H., Haghghat, F., Blondeau, P. Volatile organic compound (VOCs) adsorption on material: influence of gas phase concentration, relative humidity and VOCs type. *Indoor Air.* **2006**, 16, 236-247.
- ✦ Huang, R. J., and Hoffmann, T. A denuder-impinger system with in situ derivatization followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of gaseous iodine-containing halogen species. *J. Chromatogr. A.* **2008**, 1210, 135–141.
- ✦ Hutter H.P., Moshammer H., Wallner P., Damberger B., Tappler P., Kundi M. (2002) Volatile organic compounds and formaldehyde in bedrooms: results of a survey in Vienna, Austria. *Proceedings of the 9th international conference on indoor air quality and climate.* Monterey, CA, USA. **2002**, p. 239.

- ✚ Hyun-tae, K., Tae-woo, K., Won-hwa, H., Shin-ichi, T. Concentration of Formaldehyde, Acetaldehyde, and Five Volatile Organic Compounds in Indoor Air: The Clean-Healthy House Construction Standard (South Korea), *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*. **2017**, 16:3, 633-639.
- ✚ Igielska, B., Pecka, I., Sitko, E., Nickel, G., Wiglusz, R. Emission of volatile organic compounds from textile floor coverings. **2002**.
- ✚ Isetun, S., and Nilsson, U. Dynamic field sampling of airborne organophosphate triesters using solid-phase microextraction under equilibrium and nonequilibrium conditions. *Analyst*. **2005**, 130, 94–98.
- ✚ Jakubowska, N., Polkowska, Z., Namiesnik, J., Przyjazny, A. Analytical applications of membrane extraction for biomedical and environmental liquid sample preparation. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2005**, 35, 217.
- ✚ Jo, W.K., and Kim, J.D. Personal exposure of graduate students attending the college of natural sciences or social sciences to volatile organic compounds on campus. *Chemosphere*. **2010**, 81, 1272–1279.
- ✚ Kabir, E., Kim, K.H. An investigation on hazardous and odorous pollutant emission during cooking activities. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 188, 443-454.
- ✚ Kabir, E., Kim, K.H., Ahn, J.W., Hong, O.F., Sohn, J.R. Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 174, 492-499.
- ✚ Kataoka, H., Ohashi, Y., Mamiya, T., Nami, K., Saito, K., Ohcho, K., Takigawa, T. Indoor air monitoring of volatile organic compounds and evaluation of their emission from various building materials and common products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. Mustafa Ali Mohd (Ed.). **2012**.
- ✚ Kathleen, H.K. *Indoor Air Quality: The Latest Sampling and Analytical Methods*, 3rd; CRC Press: New York, **2011**.
- ✚ Ketola, R.A., Kotiaho, T., Cisper, M.E., Allen, T.M. Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2002**, 37, 457.
- ✚ Ki-Hyun Kim, Jo-Chun Kim, Jin-Hong Lee, and Hee Nam Song, “Indoor Air Pollution, Sorbent Selection, and Analytical Techniques for Volatile Organic Compounds. *Atmos. Environ.* **2018**, vol. 12, no. 4, pp. 289–310.
- ✚ Kim, K.H., Pandey, S.K., Kabir, E., Susaya, J., Brown, R.J.C. The modern paradox of unregulated cooking activities and indoor air quality. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 195, 1-10.
- ✚ Kim, K.H., Kim, Y.H. Composition of key offensive odorants released from fresh food materials. *Atmos. Environ.* **2014**, 89, 443-452.
- ✚ Koziel, J.A., Naoh, J., Pawliszyn, J. Field Sampling and Determination of Formaldehyde in Indoor Air with Solid-Phase Microextraction and On-Fiber Derivatization. *Environ Sci Technol.* **2001**, 35, 1481.

- ✚ Kwon, K.D., Jo, W.K. Indoor emission characteristics of liquid household products using purge and trap method. *Environmental Engineering Research*. **2007**, 12(5), 203-210.
- ✚ Lamas, J. P., Sanchez-Prado, L., Lores, M., Garcia-Jares, C., and Llompарт, M. Sorbent trapping solid-phase microextraction of fragrance allergens in indoor air. *J. Chromatogr. A*. **2010**, 1217, 5307–531.
- ✚ Larroque, V., Desauziers, V., and Mocho, P. Development of a solid phase microextraction (SPME) method for the sampling of VOC traces in indoor air. *J. Environ. Monit.* **2006**, 8, 106–111.
- ✚ Lee, C.W., Dai, Y.T., Chien, C.H., Hsu, D.J. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers. *Environmental Research*. **2006**, 100, 139- 149.
- ✚ Lee, S.C., Li, W.M., Ao, C.H. Investigations of indoor air quality at residential homes in Hong Kong-case study. *Atmos Environ.* **2002**, 36, 225.
- ✚ Lee, S.C., Li, W.M., Chan, L.Y. Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong. *Sci Total Environ.* **2001**, 279, 181.
- ✚ Li, H., Zhang, Y.X., Xu, L. The study of the relationship between the new topological index A_m and the gas chromatographic retention indices of hydrocarbons by artificial neural networks. *Talanta*. **2005**, 67, 741-748.
- ✚ Lim, J., Kim, S., Kim, A. Lee, W., Han, J., Cha, J.-S. Behavior of VOCs and carbonyl compounds emission from different types of wallpapers in Korea. *International Journal of Environmental Research & Public Health*. **2014**, 11, 4326-4339.
- ✚ Little, J.C., Hodgson, A.T., Gadgil, A.J. Modeling emissions of volatile organic compounds from new carpets. *Atmos. Environ.* **1994**, 28(2), 227-234.
- ✚ Liu, X. Y., Pawliszyn, R., Wang, L. M., and Pawliszyn, J. On-site monitoring of biogenic emissions from *Eucalyptus dunnii* leaves using membrane extraction with sorbent interface combined with a portable gas chromatograph system. *Analyst*. **2004**, 129, 55–62.
- ✚ Liu, W.W., Zhang, Y.P., Yao, Y. Labeling of volatile organic compounds emissions from Chinese furniture: Consideration and practice. *Chinese Science Bulletin*. **2013**, 58(28-29), 3499-3506.
- ✚ Lucattini, L., Poma, G., Covaci, A., de-Boer, J., Lamore, M.H., Leonards, P.E.G. A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: Occurrence in consumer products, indoor air and dust. *Chemosphere*. **2018**, 201, 466-482.
- ✚ Ma, W., Liu, X. Y., and Pawliszyn, J. Analysis of human breath with micro extraction techniques and continuous monitoring of carbon dioxide concentration. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 1398–1408.
- ✚ Malkin-Weber, M., Coulter, J., Dixon, T., Hannas, B. and Hassel, S. (2009) Formaldehyde and Relative Humidity in High Performance Homes with Outdoor Air Intakes and Exhaust Ventilation. 9th International Conference & Exhibition Healthy Buildings **2009**, Syracuse, NY, USA, International Society of Indoor Air Quality and Climate (ISIAQ).

- ✚ Mangani, G., Berloni, A., Maione, M. "Cold" solid-phase microextraction method for the determination of volatile halocarbons present in the atmosphere at ultra-trace levels. *J. Chromatogr. A.* **2003**, 988, 167-175.
- ✚ Matsumoto S, et al. Interaction between the N-terminal and middle regions is essential for the in vivo function of HSP90 molecular chaperone. *J Biol Chem.* **2002**, 277(38), 34959-66.
- ✚ Meininghaus, R., Gunnarsen, L., Knudsen, H.N. Diffusion adsorption of volatile organic compounds in building materials-impact on indoor air quality. *Environmental Science and Technology.* **2000**, 34, 3101-3108.
- ✚ Mendell, M.J. Indoor residential chemical emissions as risk factors for respiratory and allergic effects in children: A review. *Indoor Air.* **2007**, 17, 259-277.
- ✚ Mitova, M.I., Campelos, P. B., Goujon-Ginglinger, C. G. Maeder, S., Mottier, N., Rouget, E. G. R., Tharin, M., Tricker, A. R. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* **2016**, 80, 91-101.
- ✚ Mocho, P., Larroque, V., and Desauziers, V. Modelling of toluene solid-phase microextraction for indoor air sampling. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 147–156.
- ✚ Monod, A., Barkley, C. Sive, C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Rowland, F.S. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmos. Environ.* **2001**. 35, 135-149.
- ✚ Morley, M., and Pawliszyn, J. Membrane extraction with a sorbent interface and gas chromatography for the characterization of ethylene in human breath. *IEEE Sens. J.* **2010**, 10, 167–172.
- ✚ Motyka, K., Mikuska, P., Vecera., Z. Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz–Schorigin reaction, *Analytica Chimica Acta.* **2006**, 562, 2, 236-244.
- ✚ Mulligan, C.C., Justes, Noll, R.J., Sanders, N.L., Laughlin, B.C., Cooks, R.G. Direct monitoring of toxic compounds in air using a portable mass spectrometer. *Analyst.* **2006**, 131, 556-567.
- ✚ Ohura, T., Amagai, T., Shen, X. Y., Li, S. A., Zhang, P., and Zhu, L. Z. Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 6352– 6359.
- ✚ Ouyang, G., and Pawliszyn, J. Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. *Trac-Trend. Anal. Chem.* **2006**, 25, 692–703.
- ✚ Pacheco-Torgal, F., Jalali, S., Fucic, A. *Toxicity of building materials.* Woodhead Publishing. 2012
- ✚ Panagiotaras, D., Nikolopoulos, D., Petraki, E., Kottou, S., Koulougliotis, D., Yannakopoulos, P., Kaplanis, S. Comprehensive experience for indoor air quality assessment: A review on the determination of volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Physical Chemistry and Biophysics.* **2014**, 4(5), 1-12.

- ✚ Pandit, G.G., Srivastava, P.K., Mohan Rao, A.M. Monitoring of indoor volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons arising from kerosene cooking fuel. *Sci Total Environ.* **2001**, 279, 159.
- ✚ Pandey, S. K., and Kim, K. H. A review of environmental tobacco smoke and its determination in air. *Trac-Trend. Anal. Chem.* **2010**, 29, 804–819.
- ✚ Park, J.S. and Ikeda, K. Variations of formaldehyde and VOC levels during 3 years in new and older homes, *Indoor Air.* **2006**, 16, 129–135.
- ✚ Poole, S. K., Dean, T. A., Oudsema, J. W., and Poole, C. F. Sample preparation for chromatographic separations: An overview. *Anal. Chim. Acta.* **1990**, 236, 3–42.
- ✚ Possanzini, M., Di Palo, V., Cecinato, A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 3195–201.
- ✚ ¿Qué huele una nariz electrónica?
<https://www.diariovasco.com/tecnologia/investigacion/huele-nariz-electronica-20180203150630-ntrc.html> (Acceso 12 Abril 2019)
- ✚ Rahman, M.M., Kim, K.H. Potential hazard of volatile organic compounds contained in household spray products. *Atmos. Environ.* **2014**, 85, 266-274.
- ✚ Rehwagen, M., Schlink, U. and Herbarth, O. Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor Air.* **2003**, 13, 283–291.
- ✚ Ribes, A., Carrera, G., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M. J., and Guardino, X. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *J. Chromatogr. A.* **2007**, 1140, 44–55.
- ✚ Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M., and Locoge, N. Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air. *J. Chromatogr. A.* **2009**, 1216, 8642–8651.
- ✚ Saarela, K., Tirkkonen, T., Laine-Ylijoki, J., Jurvelin, J., Nieuwenhuijsen, MJ. and Jantunen, M. Exposure of population and microenvironmental distributions of volatile organic compounds concentration in the EXPOLIS study. *Atmos. Environ* **2003**, 37, 5563-5575.
- ✚ Saborit, J.M.D., Aquilina, N.J., Meddings, C., Baker, S., Vardoulakis, S. and Harrison, R.M. Measurement of personal exposure to volatile organic compounds and particle associated PAH in three UK regions, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 4582–4588.
- ✚ Sampling strategies for volatile organic compounds (VOCs) in indoor air. http://www.inive.org/medias/eca/eca_report14.pdf (Acceso 19 Febrero 2019).
- ✚ Sanchez, J.M., Sacks, R.D. Performance characteristics of a new prototype for a portable GC using ambient air as carrier gas for on-site analysis. *Journal of Separation Science.* **2007**, 30, 1052-1060.
- ✚ Santos, F.J., Galceran, M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends Anal Chem.* **2002**, 21, 672.

- ✚ Santos, F.J., Aleixandre, M., Cruz, C. Hand held electronic nose for VOC detection. *Chemical Engineering Transactions*. **2012**, 30, 181-186
- ✚ Sanusi, A., Ferrari, F., Millet, M., and Montury, M. Pesticide vapours in confined atmospheres. Determination of dichlorvos by SPME-GC-MS at the $\mu\text{g m}^{-3}$ level. *J. Environ. Monit.* **2003**, 5(4), 574–577.
- ✚ Scheepers, P. T. J., Konings, J., Demirel, G., Gaga, E. O., Anzion, R., Peer, P. G. M., et al. Determination of exposure to benzene, toluene and xylenes in Turkish primary school children by analysis of breath and by environmental passive sampling. *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 4863–4870.
- ✚ Schmidt, K., Podmore, I. Solid Phase Microextraction (Spme) Method Development in Analysis of Volatile Organic Compounds (Vocs) as Potential Biomarkers of Cancer. *J Mol Biomark Diagn.* **2015**, 6, 253.
- ✚ Schneider, P., Gebefugi, I., Richter, K., Wolke, G., Schnelle, J., Wichmann, H.E., Heinrich, J. Indoor and outdoor BTX levels in German cities. *Sci Total Environ.* **2001**, 267, 41.
- ✚ Schripp, T., Etienne, S., Fauck, C., Fuhrmann, F., Mark, L., Salthammer, T. Application of proton-transferreaction-mass-spectrometry for indoor air quality research. *Indoor Air.* **2014**, 24, 178-189.
- ✚ Senthilnathan, J., Kim, K-H., Kim, J. C., Lee, J. H., & Song, H. N. Indoor air pollution, sorbent selection, and analytical techniques for volatile organic compounds. *Atmos. Environ.* **2018**, 12(4), 289-310.
- ✚ Silva, L. I. B., Rocha-Santos, T. A. P., and Duarte, A. C. Comparison of a gas chromatography-optical fibre (GC-OF) detect or with a gas chromatographyflame ionization detector (GC-FID) for determination of alcoholic compounds in industrial atmospheres. *Talanta.* **2008**, 76, 395–399.
- ✚ Singer, B. C., Hodgson, A. T., Hotchi, T., Ming, K. Y., Sextro, R. G., Wood, E. E., et al. Sorption of organic gases in residential rooms. *Atmos. Environ.* **2007**, 41, 3251–3265.
- ✚ Sinha, S. N., Kulkarni, P. K., Shah, S. H., Desai, N. M., Patel, G. M., Mansuri, M. M., et al. Environmental monitoring of benzene and toluene produced in indoor air due to combustion of solid biomass fuels. *Sci. Total Environ.* **2006**, 357, 280–287.
- ✚ Som, D., Dutta, C., Chatterjee, A., Mallick, D., Jana, T.K., Sen, S. Studies on commuter's exposure to BTEX in passenger cars in Kolkata, India, *Science of the Total Environment.* **2007**, 372, 426-432.
- ✚ Son, B., Breyse, P., Yang, W. Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea. *Environ Int.* **2003**, 29, 79.
- ✚ Topp, R., Cyrus, J., Gebefugi, I., SchnelleKreis, J., Richter, K., Wichmann, H.E. and Heinrich, J. Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and NO₂: correlation of repeated measurements, *J. Environ. Monit.* **2004**, 6, 807–812.
- ✚ Torri, C., and Fabbri, D. Application of off-line pyrolysis with dynamic solidphase microextraction to the GC-MS analysis of biomass pyrolysis products. *Microchem. J.* **2009**, 93, 133–139.

- ✚ Tsai, S. W., and Chang, T. A. Time-weighted average sampling of airborne n-valeraldehyde by a solid-phase microextraction device. *J. Chromatogr. A.* **2002**, 954, 191–198.
- ✚ Tumbiolo, S., Gal, J. F., Maria, P. C., and Zerbinati, O. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 380, 824–830.
- ✚ USEPA. Agencia de protección del medio ambiente de los estados unidos (1999). National Air Toxics Program: The Integrated Urban Strategy Related Material <http://www.epa.gov/EPA-AIR/1999/July/Day-19/a17774.htm> (Acceso 7 Marzo 2019).
- ✚ USEPA. Background indoor air concentrations of volatile organic compounds in north american residences (1990–2005): A Compilation of Statistics for Assessing Vapor Intrusion, report no 530-R-10-001. **2011**.
- ✚ Vainiotalo, S., Vaananen, V., and Vaaranrinta, R. Measurement of 16 volatile organic compounds in restaurant air contaminated with environmental tobacco smoke. *Environ. Res.* **2008**, 108, 280–288.
- ✚ Van Winkle, M.R., Scheff, P.A. Volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and elements in the air of ten urban homes. *Indoor Air.* **2001**, 11, 49.
- ✚ Wang, J.L., Din, G.Z., Chan, C.C. Validation of a laboratory-constructed automated gas chromatograph for the measurement of ozone precursors through comparison with a commercial analogy. *J. Chromatogr. A.* **2004**, 1027, 11-18.
- ✚ Wang, B., Lee, S. C., Ho, K. F., and Kang, Y. M. Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in temples, Hong Kong. *Sci. Total Environ.* **2007**, 377, 52–60.
- ✚ Wang, D.K.W., Austin, C.C. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **2006**, 386, 1089-1098.
- ✚ Warneke, C., de Gouw, J.A., Lovejoy, E.R., Murphy, P.C., Kuster, W.C. Fall. Development of proton-transfer ion trap mass spectrometry: on-line detection and identification of volatile organic compounds in air. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry.* **2005**, 16, 1316–1324.
- ✚ Waters: the science if what's possible. https://www.waters.com/waters/es_ES/ (Acceso 5 Mayo 2019)
- ✚ Weschler, C.J., Carslaw, N. Indoor chemistry. *Environmental Science & Technology.* **2018**, 52, 2419-2428.
- ✚ Wolkoff, P. Indoor air humidity, air quality, and health – An overview, **2018**. 221(3), 376-390.
- ✚ Wu, C.H., Lin, M.N., Feng, C.T., Yang, K.L., Lo, Y.S., Lo, J.G. Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr. A.* **2002**, 996.

- ✦ Xiong, J.Y., Yao, Y., Zhang, Y.P. C-history method: rapid measurement of the initial emittable concentration, diffusion and partition coefficients for formaldehyde and VOCs in building materials. *Environmental Science and Technology*. **2011**, 45, 3584-3590.
- ✦ Xu, J., Zhang, J.S., Grunewald, J., Zhao, J.H., Plagge, R., Quali, A., Allard, F. A study on the similarities between water vapor and VOCs diffusion in porous media by a dual chamber method. *Clean-Soil Air Water*. **2009**, 37, 444-453.
- ✦ Yang, X.D., Chen, Q.Y., Zhang, J.S., Magee, R., Zeng, J., Shaw, C.Y. Numerical simulation of VOCs emissions from dry materials. *Building and Environment*. **2001**, 36, 1099-1107.
- ✦ Yao, Y., Xiong, J.Y., Liu, W.W., Mo., J.H., Zhang, Y.P. Determination of the equivalent emission parameters of wood-bases furniture by applying C-history method. *Atmos. Environ*. **2011**, 45, 5602-5611.
- ✦ Yoshida, T. Simultaneous determination of 18 pyrethroids in indoor air by gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. **2009**, 1216, 5069–5076.
- ✦ Yassaa, N., and Williams, J. Enantiomeric monoterpene emissions from natural and damaged Scots pine in a boreal coniferous forest measured using solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. **2007**, 1141, 138–144.
- ✦ Yu, C.W.F., Crump, D.R. Small chamber tests for measurement of VOCs emissions from flooring adhesives. *Indoor and Built Environment*. **2003**, 12, 299-310.
- ✦ Zabiegala, B.; Partyka, M.; G´orecki, T.; Namiesnik, J. Application of the chromatographic retention index system for the estimation of the calibration constants of permeation passive samplers with polydimethylsiloxane membranes. *J. Chromatogr. A*. **2006**, 1117, 1, 19-30.
- ✦ Zhong, Q., Steinecker, W.H., Zellers, E.T. Characterization of a high-performance portable GC with a chemiresistor array detector. **2009**, 134, 283- 293.
- ✦ Zhang, L.Z., Niu, J.L. Mass transfer of volatile organic compounds from painting material in a standard field and laboratory emission cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **2003**, 46, 2415-2423.
- ✦ Zorn, C., Köhler, M., Weis, N., editors. Underestimation of indoor air concentrations; comparison of Tenax adsorption/thermal desorption with different sorbent/liquid extraction. *Proceedings of the 9th international conference on indoor air quality and climate, Monterey, CA, USA*; **2002**.
- ✦ Zuraimi, M.S., Tham, K.W., Sekhar, S.C. The effects of ventilation operations in determining contributions of VOCs sources in air-conditioned tropical buildings. *Build Environ*. **2003**, 38, 23.