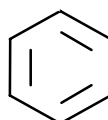


mgr MARIA MADEJ
mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Benzen – metoda oznaczania



Numer CAS: 71-43-2

Benzen jest bezbarwną, łatwo palną cieczą o charakterystycznym, aromatycznym zapachu i właściwościach wybuchowych. Jego pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem, ponieważ są cięższe od powietrza gromadzą się przy powierzchni ziemi oraz w dolnych partiach pomieszczeń. Benzen rozpuszcza się bez ograniczeń w etanolu, eterze etylowym, kwasie octowym, acetonie i toluenie. Rozpuszcza się także w chloroformie, czterochlorku węgla, disiarczku węgla i olejach.

Benzen i jego homologi otrzymuje się przez destylację produktów suchej destylacji węgla lub ropy naftowej. Stosowny jest w wielu gałęziach przemysłu jako rozpuszczalnik lub surowiec wyjściowy do dalszej syntezy. W przemyśle stosuje się przeważnie benzen techniczny Benzol o temperaturze wrzenia $80 \div 100$ °C. Zawiera on $70 \div 80\%$ benzenu, a pozostała część to toluen, ksylen oraz inne zanieczyszczenia. Służy do wytwarzania wielu pochodnych benzenu, np. aniliny, nitrobenzenu, styrenu (przez etylobenzen), fenolu, dichlorobenzenu i innych.

Możliwość zatruć występuje przede wszystkim w przemyśle gumowym, chemicznym, farmaceutycznym, podczas produkcji farb i lakierów, a ostatnio w przemyśle tworzyw sztucznych.

Benzen jest substancją rakotwórczą. Działa toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową i kontaktu ze skórą oraz po spożyciu. Stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie narażenia długotrwałego.

W Polsce wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla benzenu podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. (Dz. U. nr 79, poz. 513) wynoszą odpowiednio: NDS – 10 mg/m^3 , NDSCh – 40 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

2. Oznaczalność metody

Najmniejsze stężenie benzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi około $0,5 \text{ mg/m}^3$.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par benzenu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

Podczas analizy należy:

- a) stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a.,
- b) stosować dokładność ważenia do $0,0002 \text{ g}$,
- c) wykonać wszystkie czynności, podczas których używa się tego rozpuszczalnika, pod sprawnie działającym wyciągiem, ze względu na toksyczne właściwości disiarczku węgla.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Stosując tę metodę należy przygotować:

- a) benzen,
- b) disiarczek węgla,
- c) roztwór wzorcowy podstawowy benzenu: do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 50 mg benzenu, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla i dokładnie wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 5 mg substancji. Przygotowany roztwór szczelnie zamknięty i przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 14 dni,
- d) roztwory wzorcowe robocze: do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: $0,02$; $0,05$; $0,1$; $0,2$; $0,4$ i $1,6 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego podstawowego wg pkt. 5c), dopełnić do kreski disiarczkiem węgla wg pkt. 5b) i wymieszać. Zawartość substancji w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio ok: $0,01$; $0,025$; $0,05$; $0,1$; $0,2$ i $0,8 \text{ mg}$. Obliczyć dokładną zawartość związku w 1 ml każdego roztworu. Przygotowane roztwory szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 14 dni,
- e) roztwór do badania współczynnika desorpcji: do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 400 mg substancji, dopełnić do kreski disiarczkiem węgla wg pkt. 5b) i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 40 mg benzenu. Przygotowany roztwór szczelnie zamknięty i przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 14 dni,
- f) gazy sprężone do chromatografu: hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu,
- g) węgiel aktywny o uziarnieniu $0,7 \div 1,0 \text{ mm}$. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 150°C ,

h) włókno szklane. Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwukrotnie etanolem przez około 30 min i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Aparatura i przyrządy

Do wykonania oznaczenia niezbędna jest następująca aparatura oraz przyrządy:

a) chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek,

b) kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdział benzenu od disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumna kapilarna o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową, o grubości filmu 0,52 μm ,

c) mikrostrzykawkę do cieczy o pojemności 10 i 1000 μl ,

d) naczynka szklane do desorpcji o pojemności 3 ml kapslowane lub z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi oraz zaworem umożliwiającym pobranie roztworu bez ich otwierania,

e) pompa ssąca umożliwiająca pobranie powietrza ze stałym przepływem 20 l/min,

f) szklane rurki pochłaniające o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg pkt. 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurki szklanej wg pkt. 6f) wsypać węgiel aktywny przygotowany wg pkt. 5g) w taki sposób, aby utworzyły się dwie warstwy: krótsza z 50 mg i dłuższa z 100 mg węgla, rozdzielone przegródkami z włókna szklanego wg pkt. 5h). Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-89/Z-04008/07. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą należy przepuścić 20 l badanego powietrza przy stałym przepływie nie większym niż 20 l/h. Rurki z pobranymi próbkami przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 7 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział benzenu od disiarczku węgla oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny podanej w pkt. 6b), oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny	80 °C
– temperatura dozownika	200 °C
– temperatura detektora	250 °C
– przepływ helu przez kolumnę	1,8 ml/min
– przepływ wodoru	45 ml/min
– przepływ powietrza	450 ml/min
– dzielnik próbki	20 : 1.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć za pomocą mikrostrzykawki wg pkt. 6c) 1 μl roztworów wzorcowych roboczych wg pkt. 5d). Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia, strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem.

Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać trzykrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość benzenu w 1 ml roztworów wzorcowych w miligramach, a na osi rzędnych powierzchnie pików wg wskazań integratora.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek wg pkt. 6d). Następnie dodać strzykawką wg pkt. 6c) po 1 ml disiarczku węgla wg pkt. 5b), próbówki szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg pkt. 9. Z każdego roztworu należy wykonać trzykrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż 5% tej wartości.

Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość substancji w roztworze. W taki sam sposób wykonać oznaczanie benzenu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wyniki należy traktować jako orientacyjne.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg pkt. 6d) dodać węgiel aktywny wg pkt. 5g) w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 100 mg. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do badania współczynnika desorpcji wg pkt. 5e). W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko sorbent. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg pkt. 6c) po 1 ml disiarczku węgla wg pkt. 5b) i tak postępować, jak z próbkami badanymi wg pkt. 11.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 1,0 ml disiarczku węgla po 5 μ l roztworu do desorpcji.

Współczynnik desorpcji dla benzenu (d) obliczyć za pomocą wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików benzenu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji benzenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików benzenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla benzenu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbentów.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia benzenu (X) w badanym powietrzu obliczyć za pomocą wzoru, w mg/m^3 :

$$X = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 1000}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

m_1 – masa benzenu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mg,

m_2 – masa benzenu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mg,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w l,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg pkt. 12.

PIŚMIENNICTWO

1. NIOSH (1994). Manual of analytical methods. 4 ed. Method No 1500-1501, Cincinnati, Ohio.

MARIA MADEJ, ANNA JEŻEWSKA

Benzene – determination method

S u m m a r y

The method is based on the adsorption of benzene vapours on active charcoal, desorption with carbon disulfide and GC analysis of the obtained solution.

The determination limit of the method is $0,5 \text{ mg/m}^3$.