

## Benzen

### Stanovení benzenu

Použití benzenu se v posledních letech výrazně omezuje, přesto se jej stále používá jako suroviny v chemickém průmyslu (výroba barviv, detergentů, syntetických vláken, pryskyřic, plastů, výbušnin, léčiv, insekticidů apod.) a v gumárenském průmyslu. Benzen se rovněž uvolňuje při výrobě koksu.

S ohledem na teplotu bodu varu  $61,7^{\circ}\text{C}$  se jedná o velice těkavou organickou látku.

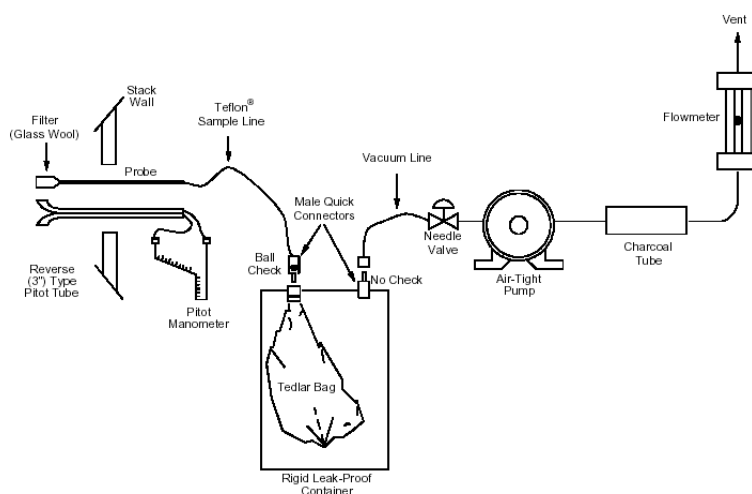
### Manuální metody stanovení

Ke stanovení benzenu v plynných směsích lze použít řady manuálních metod založených na různých principech v závislosti na cílech analýzy a obsahu analytu v odpadním plynu.

Postup odběru vzorků a analýzy benzenu ve volném ovzduší založený na sorpci benzenu v sorpční trubici, tepelné desorpci a stanovení kapilární plynovou chromatografií (referenční metody stanovení benzenu ve venkovním ovzduší Evropské unie pro účely porovnání výsledků měření s určenými ročními limitními hodnotami) je uveden v evropské normě ČSN EN 14662.

Tato evropská norma uvádí několik variant postupu. Jedním z nejpoužívanějších využívá tepelné desorpce analytu z poměrně rozsáhlého souboru doporučených sorbentů (ČSN EN 14662-1). Uvedené metody lze použít ke stanovení benzenu ve venkovním ovzduší v rozmezí  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  až  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve vzorku vzduchu odebraném zpravidla v období 24 hodin. Variantou tohoto postupu je extrakce sorbátu sirouhlíkem s následnou analýzou GC-FID (ČSN EN 14662-2).

Další část této normy uvádí postup difúzního odběru vzorků sorpcí na pevných sorbentech, uvolněním analytu tepelnou desorpcí (ČSN EN 14662-4) nebo extrakcí sirouhlíkem (ČSN EN 14662-5) s následnou analýzou GC-FID.



Obrázek 1 Vzorkovací systém US EPA metody TO-18

Ke stanovení benzenu v odpadních plynech slouží metoda zavedená US EPA: *Method 18 – Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography* (Code of Federal Regulations US EPA 1999). Metoda je určena pro stanovení benzenu v odpadních plynech po odběru intaktního vzorku do tedlarového vaku s následnou analýzou plynovou chromatografií s plamenovým ionizačním detektorem (GC-FID).

Pro stanovení benzenu ve venkovním ovzduší se používá metody založené na záchytu analytu na pevném sorbentu (Tenax) s následnou termickou desorpcí a stanovením plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem (GC-MS) *Method TO-1 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using TENAX<sup>®</sup> adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).

Pro stanovení benzenu ve venkovním ovzduší se dále používá metody založené na záchytu analytu na uhlíkovém molekulární sítu (CMS) s následnou termickou desorpcí a stanovením plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem (GC-MS) *Method TO-2 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).

Pro stanovení benzenu ve venkovním ovzduší se také používá metody založené na kryogenní prekoncentraci analytu a stanovením plynovou chromatografií s detekcí FID nebo ECD (GC-FID/ECD) *Method TO-3 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using cryogenic preconcentration techniques and gas chromatography with flame ionization and electron capture detection* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).

Pro stanovení benzenu ve venkovním ovzduší se používá metody založené na záchytu analytu v kanistrech z korozi-vzdorné oceli s následnou termickou desorpcí a stanovením plynovou chromatografií s různými typy detektorů (GC-MD) *Method TO-14A Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).

Pro stanovení benzenu ve venkovním ovzduší se používá metody založené na záchytu analytu v kanistrech z korozi-vzdorné oceli s následnou termickou desorpcí a stanovením plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem (GC-MS) *Method TO-15 Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).

Pro stanovení benzenu ve venkovním ovzduší se používá metody založené na záchytu analytu na vhodném sorbentu s následnou termickou desorpcí a stanovením plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem (GC-MS) *Method TO-17 Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes* (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).

Pro manuální stanovení benzenu v pracovním ovzduší slouží metoda založená na zachycení analytu adsorpcí na pevných uhlíkatých sorbentech. Vzorek se po extrakci sirouhlíkem analyzuje plynovou chromatografií na stacionární fázi dimethylpolysiloxanu pomocí plamenového ionizačního detektoru (FID) (NIOSH method 1500 1994), (NIOSH 1501 1994).

Další metodou pro stanovení benzenu v pracovním ovzduší využívající plynové chromatografie a plamenového ionizačního detektoru (FID) je metoda určená pro orientační stanovení těkavých organických látek (NIOSH 2549 1994).

Kromě uvedené metody lze použít i dalších chromatografických metod (Lee a kol. 1979), (Ciccioli a kol. 1992), (Zenkevich a Khonukhova 1992), (Ciccioli a kol. 1993), (Hoekman 1993), (Ciccioli a kol. 1994), (Barrefors a kol. 1996), (Helmig a kol. 1996), (Zenkevich 1998), (Martos a kol. 1997), (Zenkevich 19987), (Hassoun a kol. 1999), (Lee a kol. 2002), (Restek 1999), (Cooke a kol. 2001), (Xu a kol. 2003), (Wang a kol. 2004).

### **Instrumentální *on-line* metody stanovení**

Instrumentální metody stanovení benzenu využívají s ohledem na poměrně velké hodnoty absorpčních koeficientů v převážné míře infračervené absorpční spektrometrie. Kromě uvedených metod lze použít rovněž metody FTIR spektrometrie, např. *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999). Jedná se o spolehlivou metodu stanovení, kterou lze kromě benzenu *on-line* sledovat současně celou řadu dalších analytů.

Této metodě odpovídá postup určený pro analýzu pracovního ovzduší (NIOSH method 3800 1994).

Postup automatizovaného odběru vzorků a analýzy benzenu ve volném ovzduší založený na sorpci benzenu v sorpční trubici, tepelné desorpci a stanovení kapilární plynovou chromatografií s FID detektorem (referenční metody stanovení benzenu ve venkovním ovzduší Evropské unie pro účely porovnání výsledků měření s určenými ročními limitními hodnotami) je uveden v evropské normě ČSN EN 14662 (ČSN EN 14662-3).

### **Normované metody stanovení**

Pro stanovení benzenu v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů neexistují evropské a mezinárodní normované metody stanovení. Existuje pouze US EPA: *Method 18 – Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography* (Code of Federal Regulations US EPA 1999) uvedená v části „Manuální metody stanovení“.

---

### **Literatura**

[Barrefors G.](#), [Björkqvist S.](#), [Ramnäs O.](#) a [Pettersson G.](#): *Gas chromatographic separation of volatile furans from birchwood smoke*, J. Chromatogr. A. 753(1996) 151-155.

[Ciccioli P.](#), [Cecinato A.](#), [Brancaleoni E.](#), [Frattoni M.](#) a [Liberti A.](#): *Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography - mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> hydrocarbons involved in photochemical smog formation*, J. Hi. Res. Chromatogr. 15(1992)75-84.

[Ciccioli P.](#), [Brancaleoni E.](#), [Cecinato A.](#), [Sparapani R.](#) a [Frattoni M.](#): *Identification and determination of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds in forest areas of Northern and Southern Europe and a remote site of the Himalaya region by high-resolution gas chromatography-mass spectrometry*, J. Chromatogr. 643(1993)55-69.

[Ciccioli P.](#), [Cecinato A.](#), [Brancaleoni E.](#), [Brachetti A.](#), [Frattoni M.](#) a [Sparapani R.](#): *Composition and Distribution of Polar and Non-Polar VOCs in Urban, Rural, Forest and Remote Areas*, Eur. Commission EUR, 1994, 549-568.

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air – second edition, US EPA 1999.

[Cooke K.M.](#), [Hassoun S.](#), [Sanders S.M.](#) a [Pilling M.J.](#): *Identification and quantification of volatile organic compounds found in a eucalyptus forest during FIELDVOC'94 in Portugal*, *Chemosphere Global Change Science* 3(2001)249-257.

ČSN EN 14 626-1 *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení benzenu - Část 1 Odběr vzorku prosáváním sorpční trubici s následnou tepelnou desorpčí a analýzou plynovou chromatografií*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 14 626-2 *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení benzenu - Část 2 Odběr vzorku prosáváním sorpční trubici s následnou desorpčí rozpouštědlem a analýzou plynovou chromatografií*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 14 626-3 *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení benzenu - Část 3 Automatizovaný odběr vzorku prosáváním sorpční trubici a analýza plynovou chromatografií*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 14 626-4 *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení benzenu - Část 4 Difúzní vzorkování s následnou tepelnou desorpčí a analýzou plynovou chromatografií*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 14 626-5 *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení benzenu - Část 5 Difúzní vzorkování s následnou desorpčí rozpouštědlem a analýzou plynovou chromatografií*, ČNI Praha 2006.

[Hassoun S.](#), [Pilling M.J.](#) a [Bartle K.D.](#): *A catalogue of urban hydrocarbons for the city of Leeds: atmospheric monitoring of volatile organic compounds by thermal desorption-gas chromatography*, *J. Environ. Monitor.* 1(1999)453-458.

[Helmig, D.](#), [Pollock W.](#), [Greenberg J.](#) a [Zimmerman P.](#): *Gas chromatography mass spectrometry analysis of volatile organic trace gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii*, *J. Geophys. Res.* 101(1996)14697-14710.

[Hoekman S.K.](#): *Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions*, *J. Chromatogr.* 639(1993)239-253.

[Lee J.-H.](#), [Hwang S.M.](#), [Lee D.W.](#) a [Heo G.S.](#): *Determination of volatile organic compounds (VOCs) using tedlar bag/solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/GC/MS) in ambient and workplace air*, *Bull. Korean Chem. Soc.* 23(2002)488-496.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M. a Novotny M.: *Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, *Anal. Chem.* 51(1979)768-773.

[Martos P.A.](#), [Saraullo A.](#) a [Pawliszyn J.](#): *Estimation of air/coating distribution coefficients for solid phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. Application to the sampling and analysis of total petroleum hydrocarbons in air*, *Anal. Chem.* 69(1997)402-408.

NIOSH method 1500, *Hydrocarbons, BP 36°-216°C*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 1501, *Hydrocarbons, aromatic*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 2549, *Volatile organic compounds (screening)*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 3800, *Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

Restek, *Restek International*, 1999 Product Guide, 1(1999)578-591.

[Wang S.-F.](#), [Liu B.-Z.](#), [Sun K.-J.](#) a [Su Q.-D.](#): *Gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis of phenylalanine*, J. Chromatogr. A. 1025(2004)255-261.

Xu X., van Stee L.L.P., Williams J., Beens J., Adachour M., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.T a Lelieveld J.: *Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere*, Atmos. Chem. Phys. 3(2003)665-682.

Zenkevich I.G.: *Informational Maintenance of Gas Chromatographic Identification of Organic Compounds in Ecoanalytical Investigations*, Z. Anal. Chem. 51(1996)1140-1148.

[Zenkevich I.G.](#): *Non-Traditional Criteria for Gas-Chromatographic and Chromato-Mass-Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Zh. Anal. Khim. 53(1998)828-835.

Zenkevich I.G a Khonukhova S.V.: *Gas Chromatographic Identification of Ecologically Safe Freones*, Vestn. St. Petersburg Univ. (Rus.) 1(1992)66-70.