

Oznaczanie benzenu w powietrzu

(mgr inż. Marta Glinka)

1. Wstęp

Zanieczyszczenia powietrza są konsekwencją obecności w atmosferze toksycznych związków chemicznych. Ze względu na genezę powstania, wyróżnia się naturalne oraz antropogeniczne zanieczyszczenia powietrza. Źródłem naturalnych zanieczyszczeń są na przykład erupcje wulkanów (popioły, siarka, chlorki), procesy trawienne zwierząt (metan), a także naturalne pożary lasów (dinitlenek siarki). Antropogeniczne zanieczyszczenia powietrza są spowodowane głównie nadmierną industrializacją oraz spalaniem paliw kopalnych.

Ze względu na wysoką toksyczność, szczególnie niebezpiecznymi zanieczyszczeniami powietrza są lotne związki organiczne (LZO), takie jak benzen oraz jego podstawione pochodne. Benzen (C_6H_6) jest to transparentna, lotna oraz palna ciecz o charakterystycznym zapachu. Benzen uwalniany jest do atmosfery zarówno na skutek procesów naturalnych, jak również antropogenicznych:

Naturalne źródła benzenu:

- pożary lasów
- erupcje wulkanów

Antropogeniczne źródła benzenu:

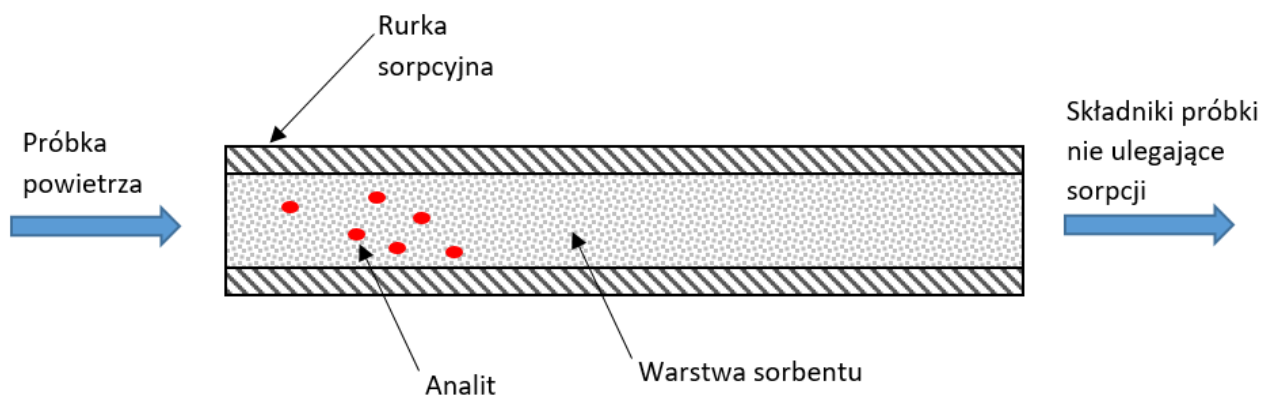
- spalanie paliw / przetwarzanie produktów pochodzenia naftowego
- dym tytoniowy
- materiały budowlane (na przykład farby)
- przemysł (na przykład produkcja gum, plastiku, rafinacja ropy)

Chroniczna ekspozycja na benzen powoduje białaczkę oraz przyczynia się do zmian mutagennych. Z kolei krótkotrwałe narażenie na wysokie stężenia benzenu wywołuje działanie psychoaktywne, uszkodzenie centralnego układu nerwowego, a także podrażnienia błon śluzowych. Dodatkowo, szczególnie niebezpieczna jest obecność benzenu we krwi oraz krwi pępowinowej, jak również jego zdolność do gromadzenia się w łożysku u kobiet w ciąży. Dlatego też, poziom stężenia benzenu w powietrzu jest regulowany prawnie i monitorowany przez wyznaczone jednostki państwowe. Jednakże, pomimo restrykcji, benzen jest ciągle wykorzystywany w przemyśle jako dodatek do paliw samochodowych, barwników, środków smarowych oraz jako odczynnik do syntez (np. do otrzymywania użytecznych przemysłowo substancji chemicznych, takich jak nitrobenzen).

Według raportu Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Gdańsku z 2016 r., w aglomeracji trójmiejskiej nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnego stężenia benzenu w powietrzu (to jest $\geq 5 \mu g/m^3$ powietrza atmosferycznego). Największe stężenie benzenu odnotowano w Starogardzie Gdańskim (ok. $4,2 \mu g/m^3$ powietrza atmosferycznego), co może być konsekwencją obecności dużego zakładu farmaceutycznego na tym terenie.

Do analityki zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego wykorzystywane są różne techniki analityczne oraz sposoby pobrania próbek do badań. W przypadku próbek środowiskowych, stężenia analitów (oznaczanych związków chemicznych) często znajdują się poniżej granicy detekcji, dlatego przed wykonaniem oznaczenia należy wzbogacić próbkę. Jednym ze sposobów wzbogacania próbek powietrza atmosferycznego jest wykorzystanie rurek sorpcyjnych. Istota metody polega na przepuszczeniu przez rurkę znanej objętości powietrza (rys.1). Rurki zawierają

wypełnienie, w postaci specjalnego sorbentu, zdolnego do selektywnego zatrzymywania analitów na jego powierzchni. Do oznaczania benzenu z powietrza, wykorzystuje się wypełnienia takie jak węgiel aktywowany lub Tenax (porowaty polimer bazujący na tlenku 2,6-difenylo-p-fenyleny).



Rys. 1. Schemat rurki sorpcyjnej.

Rurka sorpcyjna z zaadsorbowanymi analitami umieszczana jest w desorberze termicznym. Desorpcja termiczna jest jedną z technik wprowadzania próbki do chromatografu gazowego, polegającą na ogrzewaniu rurki sorpcyjnej. Pod wpływem wysokiej temperatury anality ulegają desorpcji, a następnie wraz ze strumieniem gazu nośnego transportowane są do kolumny chromatograficznej, gdzie ma miejsce dalsza analiza.

Zasady chromatografii gazowej

Chromatografia jest to technika umożliwiająca rozdzielanie mieszanin na poszczególne składniki (bądź grupy składników o określonych właściwościach fizykochemicznych), a następnie ich detekcję. Rozdzielanie ma miejsce wewnątrz kolumny chromatograficznej, zawierającej wypełnienie w postaci sorbentu (faza stacjonarna). Próbka (badana mieszanina) rozpuszczana jest w płynie (faza ruchoma / eluent) i transportowana (eluowana) wzdłuż kolumny. Składniki mieszaniny ze względu na różne powinowactwo do fazy stacjonarnej i ruchomej poruszają się z różną prędkością.

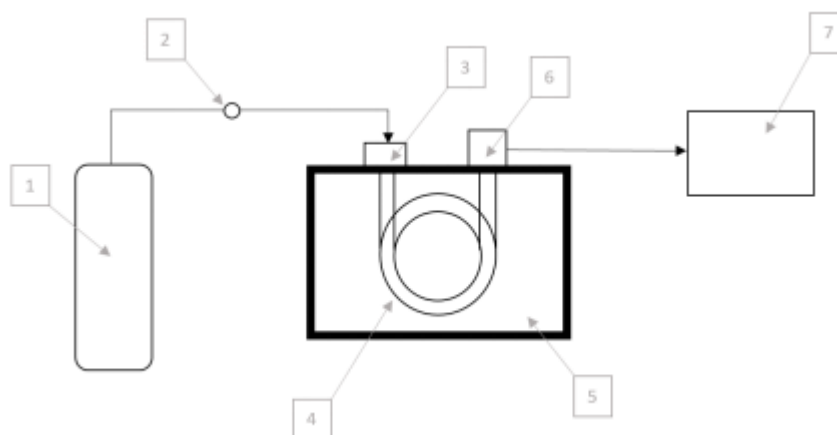
Ze względu na stan skupienia fazy ruchomej, wyróżnia się dwie główne techniki chromatograficzne: chromatografię cieczową (LC, ang. Liquid Chromatography), gdzie eluentem jest ciecz oraz chromatografię gazową (GC, ang. Gas Chromatography), gdzie eluentem jest gaz.

Chromatografia cieczowa wykorzystywana jest głównie do oznaczania związków chemicznych o niskiej lotności oraz niskiej stabilności termicznej. Znajduje szerokie zastosowanie w analizie próbek biologicznych, środowiskowych, jak również jest użytecznym narzędziem do rozdzielania związków chiralnych czy do oznaczania rozkładu masy cząsteczkowej polimerów.

Chromatografia gazowa wykorzystywana jest do oznaczania lotnych związków chemicznych, charakteryzujących się wysoką stabilnością termiczną.

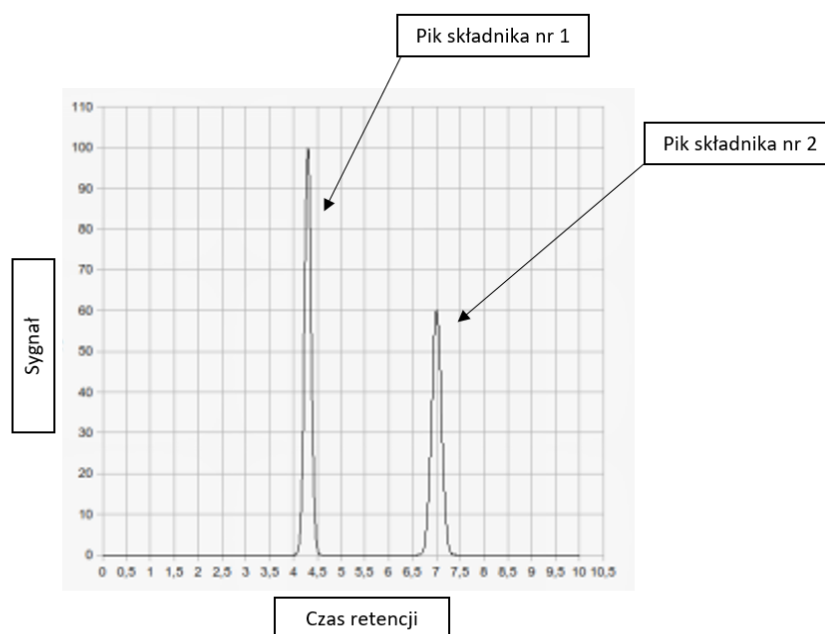
Gaz o wysokiej czystości (faza ruchoma), zwany też gazem nośnym przepływa przez dozownik, kolumnę chromatograficzną, a następnie przez detektor. Próbkę wprowadza się do dozownika za pomocą specjalnej strzykawki chromatograficznej bądź z wykorzystaniem zewnętrznego urządzenia dozującego. Dozownik ogrzewany jest, w celu przeprowadzenia analitów

do fazy gazowej. Następnie anality transportowane są w strumieniu gazu nośnego do kolumny chromatograficznej (rys. 2).



Rys. 2. Schemat chromatografu gazowego; 1 – zbiorniki z gazem nośnym, 2 – przepływomierz, 3 – dozownik, 4 – kolumna chromatograficzna, 5 – termostat, 6 – detektor, 7 – rejestrator danych.

Rozdzielone składniki mieszaniny po opuszczeniu kolumny trafiają do detektora. Detektor reaguje na każdy analit i generuje sygnał elektryczny, którego intensywność jest proporcjonalna do stężenia. Dane są rejestrowane i zapisywane w postaci chromatogramu. Chromatogram przedstawia zależność intensywności odpowiedzi detektora od czasu analizy (rys. 3).



Rys. 3. Przykład chromatogramu.

Chromatografia gazowa jest jedną z technik analitycznych, umożliwiających wykonanie analizy jakościowej i ilościowej podczas jednego procesu. Stężenie analitu obliczane jest na podstawie pola powierzchni piku.

2. Część doświadczalna

Sprzęt laboratoryjny i odczynniki:

- strzykawka o objętości 100 ml
- strzykawka chromatograficzna o objętości 10 μ l
- rurka sorpcyjna (sorbent: Tenax)
- chromatograf gazowy
- desorber termiczny
- metanol
- benzen

Procedura laboratoryjna:

1) Wykonanie krzywej kalibracyjnej w zakresie od 0,5 do 150 μ g/m³

Rurkę sorpcyjną umieścić w statywie i podłączyć przepływ gazu obojętnego (ok. 50 ml/min). Przygotowany roztwór wzorcowy benzenu w metanolu pobrać wprowadzić do rurki sorpcyjnej z wykorzystaniem strzykawki chromatograficznej. Odczekać 5 min. Rurkę umieścić w desorberze termicznym i poddać analizie chromatograficznej. Czynność powtórzyć dla pięciu stężeń roztworów wzorcowych.

2) Analiza próbek powietrza

a) analiza powietrza atmosferycznego: przez rurkę sorpcyjną należy przepuścić 20 objętości strzykawki (20 x 100 ml). Następnie rurkę umieścić w desorberze i wykonać analizę chromatograficzną;

b) analiza powietrza w parkingu podziemnym: przez rurkę sorpcyjną należy przepuścić 10 objętości strzykawki (10 x 100 ml). Następnie rurkę umieścić w desorberze i wykonać analizę chromatograficzną.

Sprawozdanie

W sprawozdaniu zamieścić:

- krótki wstęp teoretyczny (dotyczący właściwości benzenu i metod jego oznaczania w powietrzu atmosferycznym),
- przebieg ćwiczenia,
- obliczenia stężeń benzenu w badanych próbkach (wyrażone w μ g/m³) i odniesienie uzyskanych rezultatów do panujących rozporządzeń Inspektoratu Ochrony Środowiska,
- wnioski.

Sprawozdanie należy dostarczyć do prowadzącego najpóźniej tydzień po zajęciach.