Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2026, nr 2(128), s. 99–113 DOI: 10.54215/PiMOSP/4.128.2026
Nadesłano: 24.10.2025 r.
Przyjęto do druku: 02.04.2026 r.
https://www.ciop.pl/pimosp_strona PRACA ORYGINALNA

Metoda oznaczania benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy[1]

Benzene determination method in the air at workplaces

PAWEŁ WASILEWSKI
https://orcid.org/0000-0001-6735-4207
e-mail: pawas@ciop.pl

DOROTA KONDEJ
https://orcid.org/0000-0001-9033-1273

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS: 7446-09-5

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań oznaczania benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Benzen jest łatwopalną cieczą, której pary mają zdolność tworzenia wybuchowych mieszanin z powietrzem. Substancja ta wykazuje działanie rakotwórcze i mutagenne oraz stanowi istotne zagrożenie dla zdrowia w przypadku narażenia drogą inhalacyjną. Opracowana metoda polega na absorpcji par benzenu na węglu aktywnym, ekstrakcji pochłoniętego związku disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej uzyskanego roztworu. Znowelizowana metoda umożliwia oznaczanie benzenu w zakresie stężeń od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), obowiązującego od 5 kwietnia 2026 r. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia związane ze zdrowiem oraz bezpieczeństwem i higieną pracy, będące przedmiotem badań w obszarze nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: benzen, substancja rakotwórcza, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

The article presents the results of research on the determination of benzene in the air at workplaces. Benzene is a flammable liquid whose vapors can form explosive mixtures with air. Benzene is carcinogenic, mutagenic, and poses a hazard when inhaled. The developed method involves the adsorption of benzene vapors on activated carbon, the extraction of the adsorbed compound with carbon disulfide, and the chromatographic analysis of the resulting solution. The revised method

[1] Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy", finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.03 pt: „Opracowanie 9 znowelizowanych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy". Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

allows for the determination of benzene in the range of 1/10 to 2 of the NDS value, which take effect on April 5, 2026. The scope of this article covers issues related to health and occupational safety and hygiene, which are the subject of research in the fields of health sciences and environmental engineering.

Keywords: benzene, carcinogen, gas chromatography, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Paweł Wasilewski, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: pawas@ciop.pl

WPROWADZENIE

Benzen (nr CAS: 71-43-2) jest łatwopalną, bezbarwną lub jasnożółtą cieczą o charakterystycznym słodkawym zapachu. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i bardzo szybko odparowuje do powietrza. Masa molowa benzenu wynosi 78,11 g/mol, temperatura topnienia to 5,5°C, temperatura wrzenia wynosi 80,1°C, prężność par w temperaturze 20°C wynosi 101 hPa. Pary benzenu tworzą z powietrzem mieszaniny o właściwościach wybuchowych. Ze względu na swoją strukturę benzen jest bardzo stabilnym związkiem organicznym. Reakcje addycji z udziałem benzenu wymagają wysokiej temperatury, wysokiego ciśnienia oraz zastosowania specjalnych katalizatorów. Do najczęściej zachodzących reakcji benzenu należą reakcje substytucji, takie jak alkilowanie, halogenowanie i nitrowanie (Chemicalbook 2025; CHEMPYŁ 2025; GESTIS 2025; PubChem 2025).

Benzen jest naturalnym składnikiem ropy naftowej i występuje w benzynie, a jego śladowe ilości można znaleźć w dymie papierosowym. Naturalne źródła benzenu obejmują emisje gazów z wulkanów i pożarów lasów. Benzen jest uwalniany do powietrza podczas wiercenia i wydobycia ropy naftowej i gazu. Może również powstawać w wyniku rozkładu materiałów organicznych na składowiskach odpadów i być uwalniany do powietrza (*Kumari* i in. 2024).

W przemyśle benzen wytwarzany jest przede wszystkim w procesach rafinacji ropy naftowej. Kluczowe znaczenie ma reforming katalityczny lekkich frakcji naftowych, podczas którego, z wykorzystaniem katalizatorów biofunkcyjnych (np. zeolitu ZSM-5 modyfikowanego Pt, Ga lub Zn), zachodzi dehydroaromatyzacja węglowodorów alifatycznych, prowadząca do powstania mieszaniny benzenu, toluenu i ksylenów (*Miller* i in. 2022a). Istotną metodą jego otrzymywania jest również kraking parowy, gdzie benzen powstaje jako produkt uboczny w procesie wytwarzania olefin (*Wang* i in. 2024). W ostatnich latach rozwijane są alternatywne metody otrzymywania benzenu, oparte na surowcach odnawialnych i odpadach. Przykładem jest wykorzystanie ligniny, będącej składnikiem biomasy drzewnej lub roślin energetycznych. Badania wykazały, że katalityczna piroliza ligniny nad zeolitem HZSM-5 daje benzen w wydajności około 4 ÷ 5% masowo, a w wersji dwustopniowej (piroliza do biooleju, a następnie kraking) około 3% (*Miller* i in. 2022b).

Benzen jest jednym z podstawowych surowców aromatycznych wykorzystywanych w przemyśle chemicznym. Stosowany jest jako rozpuszczalnik, półprodukt oraz surowiec do syntezy wielu substancji chemicznych. Benzen jest wykorzystywany do syntezy takich związków, jak etylobenzen (prekursor styrenu), kumen (prekursor fenolu i acetonu), anilina czy cykloheksan (surowiec do otrzymywania kwasu adypinowego). Pochodne te są kluczowe w produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, żywic, detergentów oraz substancji czynnych w farmacji (*Lee* i in. 2022). Benzen jest stosowany jako rozpuszczalnik tłuszczów, wosków, żywic, olejów, farb drukarskich, farb, tworzyw sztucznych i gumy. Jest również dodawany do benzyny bezołowiowej w celu zwiększenia jej liczby oktanowej (*Szymańska* i in. 2022).

W Unii Europejskiej benzen sklasyfikowano jako substancję ciekłą łatwopalną (kat. 2), rakotwórczą (kat. 1A), mutagenną (kat. 1B), działającą toksycznie na narządy docelowe przy narażeniu powtarzanym (kat. 1), stanowiącą zagrożenie spowodowane aspiracją (kat. 1), powodującą poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy (kat. 2) oraz działanie żrące/drażniące na skórę (kat. 2). Substancji tej przypisano następujące zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia (Rozporządzenie… 2008):

– H225: Wysoce łatwopalna ciecz i pary

- H350: Może powodować raka
- H340: Może powodować wady genetyczne
- H372: Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie
- H304: Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią
- H319: Działa drażniąco na oczy
- H315: Działa drażniąco na skórę.

W Polsce obowiązująca do dnia 4 kwietnia 2026 r. wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy – wynosi 1,6 mg/m^3. Od dnia 5 kwietnia 2026 r. zacznie obowiązywać nowa wartość, czyli 0,66 mg/m^3 (0,2 ppm). Substancja oznaczona jest notacją „skóra", co wskazuje, że wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne jak przy narażeniu drogą oddechową (Rozporządzenie… 2018).

W Polsce obowiązuje norma PN-Z-04016-10:2005 dotycząca oznaczania zawartości benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Przedstawiona w niej metoda polega na adsorpcji par benzenu na węglu aktywnym, desorpcji związku disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii gazowej. Najmniejsze stężenie benzenu, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi 0,5 mg/m^3.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy, zgodnej z wymaganiami dotyczącymi procedur oznaczania czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy, określonymi w normie PN-EN 482. Opracowana metoda umożliwi oznaczanie benzenu w zakresie stężeń od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), obowiązującego od 5 kwietnia 2026 r., tj. od 0,066 mg/m^3 do 1,32 mg/m^3.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura i sprzęt

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy 7890A z detektorem spektrometrii mas 5975C firmy Agilent Technologies, wyposażony w kolumnę RTX-5 SilMS firmy Resteko o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm oraz chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 7890A ze spektrometrem mas model Agilent Technologies 5975C, z biblioteką widm masowych Wiley 8th Edition (prod. Agilent) i kolumną HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 µm.

Podczas pobierania próbek powietrza stosowano aspiratory Gilian LFS (prod. Sensidyne, USA). Próbki do analizy przygotowano, używając wytrząsarkę mechaniczną model WL-2000 (prod. JWElectronic, Polska). Wykorzystywano wagę analityczną Sartorius TE214S (prod. Sartorius Corporation, USA).

Odczynniki i materiały

W badaniach używano następujących odczynników: benzen (prod. Sigma-Aldrich, USA), disiarczek węgla o obniżonej zawartości benzenu (prod. Supelco, USA), związki współwystępujące w powietrzu, takie jak: toluen, *n*-heksan, styren, etylobenzen, *p*-ksylen, *o*-ksylen, *m*-ksylen (prod. Sigma-Aldrich, USA). Do pobierania próbek powietrza zastosowano rurki szklane wypełnione węglem aktywnym na bazie łupin orzecha (ang. *Coconut Shell Charcoal*, 100/50 mg, prod.SKC, USA).

Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

W procesie opracowywania metody oznaczania benzenu dobrano parametry analizy chromatograficznej tak, aby zapewnić jego rozdzielenie od substancji współwystępujących. Do oznaczania benzenu zastosowano warunki przedstawione w metodzie OSHA 5000, natomiast dla obu technik eksperymentalnie dostosowano niektóre parametry, takie jak temperatura pieca, w celu rozdzielenia i skrócenia czasu analizy. Poniżej przedstawiono warunki pracy GC-FID oraz GC-MS w trybie monitorowania wybranego jonu (SIM).

Warunki oznaczania benzenu z wykorzystaniem GC-FID:

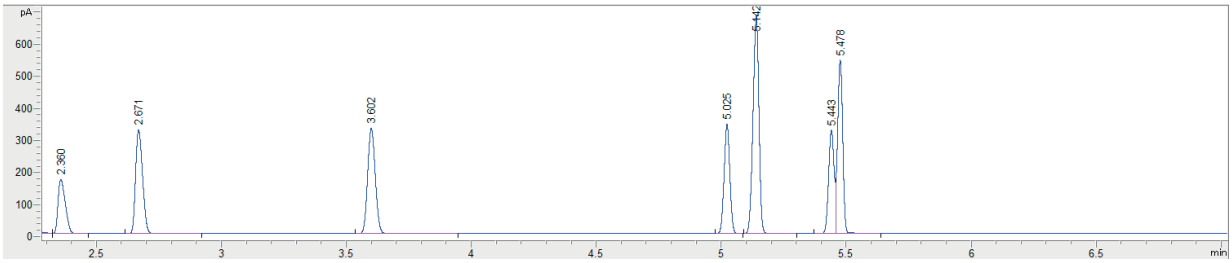
- kolumna kapilarna: HP-5, 30 m x 320 µm x 0,25 µm
- temperatura pieca programowana: 60°C (4 min), Δt 25°C/min do 190°C (9,2 min)
- temperatura komory nastrzykowej: 250°C
- temperatura detektora: 300°C

- przepływ gazu nośnego (azot) 25 ml/min
- przepływ wodoru 30 ml/min
- przepływ powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 5: 1
- objętość nastrzyku 2 µl.

Warunki oznaczania benzenu z wykorzystaniem GC-MS:

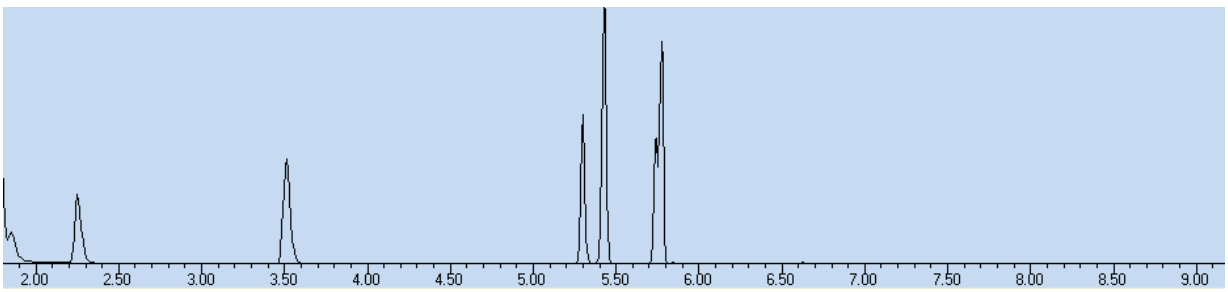
- kolumna kapilarna RTX-5 silMS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
- temperatura pieca programowana 50°C (4 min), Δt 25°C/min do 190°C (9,2 min)
- temperatura komory nastrzykowej 280°C
- temperatura linii transferowej 280°C
- przepływ gazu nośnego 1 mL/min
- objętość nastrzyku 1 µL
- dzielnik próbki 10: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony [m/z] 51 i 78.

Sprawdzono, że benzen może być oznaczany w ustalonych powyżej warunkach w obecności toluenu, *n*-heksanu, styrenu, etylobenzenu, *p*-ksylenu, *o*-ksylenu, *m*-ksylenu. Uzyskane chromatogramy przedstawiono na rycinach 1a i 1b.



Rycina 1a. Chromatogram mieszaniny substancji w warunkach pracy chromatografu z wykorzystaniem GC-FID: 1 – *n*-heksan (2,46 min); 2 – benzen (2,67 min); 3 – toluen (3,60 min); 4 – etylobenzen (5,03 min); 5 – *m*–ksylen i *p*-ksylen (5,14 min); 6 – styren (5,44 min); 7 – *o*-ksylen (5,48 min)

Figure 1a. Chromatogram of a mixture of substances under the working conditions of the chromatograph using GC-FID: 1 – *n*-hexane (2.46 min); 2 – benzene (2.67 min); 3 – toluene (3.60 min); 4 – ethylbenzene (5.03 min); 5 – *m*-xylene and *p*-xylene (5.14 min); 6 – styrene (5.44 min); 7 – *o*-xylene (5.48 min)



Rycina 1b. Chromatogram mieszaniny substancji w warunkach pracy chromatografu z wykorzystaniem GC-MS w trybie SIM: 1 – *n*-heksan (1,93 min); 2 – benzen (2,26 min); 3 – toluen (3,57 min); 4-etylobenzen (5,31 min); 5 – *m*–ksylen i *p*-ksylen (5,43 min); 6 – styren (5,72 min); 7 – *o*-ksylen (5,78 min)

Figure 1b. Chromatogram of a mixture of substances under the working conditions of the chromatograph using GC-MS in SIM mode: 1 – *n*-hexane (1.93 min); 2 – benzene (2.26 min); 3 – toluene (3.57 min); 4 – ethylbenzene (5.31 min); 5 – *m*-xylene and *p*-xylene (5.43 min); 6 – styrene (5.72 min); 7 – *o*-xylene (5.78 min)

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W powietrzu na stanowiskach pracy benzen występuje w formie gazowej. W metodzie przyjęto sposób pobierania próbek powietrza zgodnie z metodyką opisaną w opracowaniach (*Domański* 2011; *Madej*, *Jeżewska* 2000; NIOSH 1501; OSHA 1005 oraz OSHA 5000). Do pobierania próbek powietrza zastosowano rurki zawierające dwie warstwy węgla aktywnego 100/50 mg. Rurki sorpcyjne połączono z aspiratorem o przepływie 1,5 l/h, pobierając powietrze przez 6 h (co odpowiada objętości 9 l).

Pomiary przeprowadzano w następujący sposób: rurkę sorpcyjną z węglem aktywnym połączono z pipetą gazową do pobierania próbek, w której umieszczono strzykawkę zawierającą benzen. Co kilka minut naciskano tłoczek strzykawki, aby na końcówce igły zebrał się benzen, który następnie odparowywał i był przeciągany przez rurkę z węglem aktywnym. Drugi koniec rurki sorpcyjnej, od strony krótszej warstwy węgla, połączono z aspiratorem. Powietrze przepuszczano przez rurkę ze stałym strumieniem o przepływie 1,5 l/h przez 6 h (9 l). Następnie przesypano oddzielnie obie warstwy węgla aktywnego do naczynek i desorbowano benzen przy użyciu 1 ml disiarczku węgla przez 30 min na wytrząsarce mechanicznej. Równolegle wykonano w ten sam sposób badania próbki ślepej, którą stanowił czysty węgiel aktywny desorbowany 1 ml disiarczku węgla.

Roztwory po desorpcji pobierano znad węgla aktywnego z wykorzystaniem szklanej pipety jednorazowej, a następnie poddawano analizie z wykorzystaniem GC-FID i GC-MS. Następnie od otrzymanego wyniku dla próbki ślepej odejmowano wyniki uzyskane dla analizowanych próbek powietrza. Roztwory analizowano metodami GC-FID oraz GC-MS z zastosowaniem wcześniej opisanych parametrów dla danej metody i wykazano, że benzen nie przechodzi do drugiej warstwy w ilości większej niż 10%, nawet przy stężeniach analitu w powietrzu przekraczających wartość 2 NDS. Wyniki eksperymentu przedstawiono w tabelach 1a i 1b.

Tabela 1a. Badanie pochłaniania benzenu metodą GC-FID
Table 1a. Benzene absorption test using GC-FID

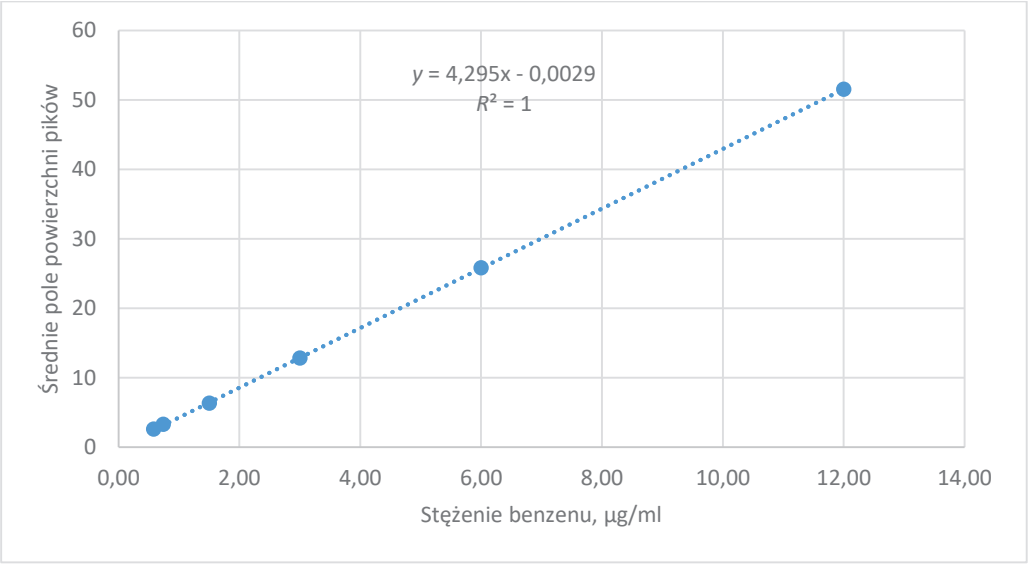
Numer próbnika	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w odniesieniu do NDS	Powierzchnia pików po przepuszczeniu powietrza		Przejście benzenu do drugiej warstwy, %
				I warstwa węgla aktywnego	II warstwa węgla aktywnego	
1	1,5	6	2 NDS	46,1	0	0,00
2	1,5	6	2 NDS	48,4	0	0,00

Tabela 1b. Badanie pochłaniania benzenu metodą GC-MS w trybie SIM
Table 1b. Benzene absorption test using GC-MS in SIM mode

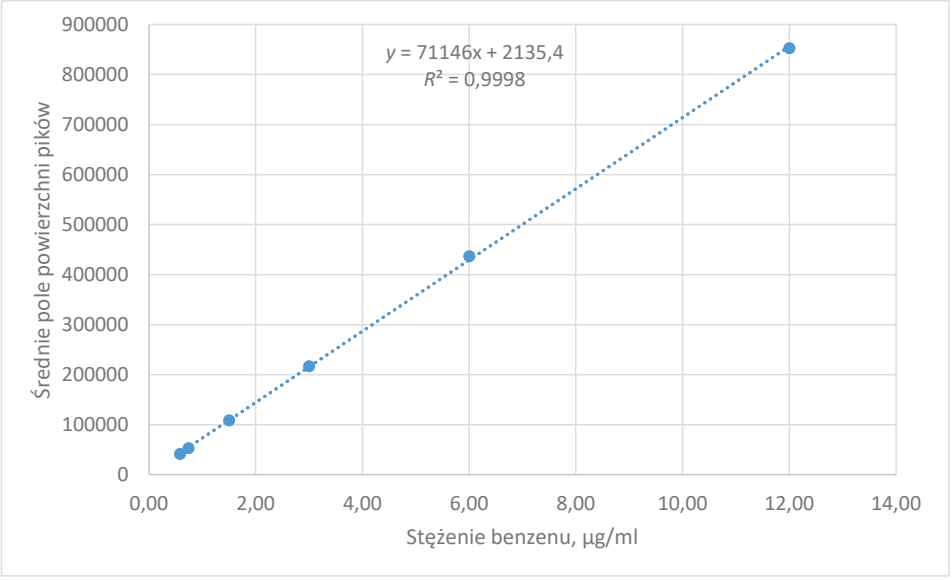
Numer próbnika	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w odniesieniu do NDS	Powierzchnia pików po przepuszczeniu powietrza		Przejście benzenu do drugiej warstwy, %
				I warstwa węgla aktywnego	II warstwa węgla aktywnego	
1a	1,5	6	2 NDS	730 352	0	0,00
2a	1,5	6	2 NDS	827 814	0	0,00

Kalibracja aparatury pomiarowej

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej wykorzystano sześć roztworów wzorcowych roboczych. Roztwory te przygotowano, dodając do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml kolejno: 58 µl; 74 µl; 150 µl; 300 µl; 600 µl i 1200 µl roztworu wzorcowego podstawowego benzenu o stężeniu 0,1 mg/ml i uzupełniono disiarczkiem węgla do kreski. W ten sposób otrzymano roztwory o stężeniach: 0,58 µg/ml; 0,74 µg/ml; 1,50 µg/ml; 3,00 µg/ml; 6,00 µg/ml; 12,00 µg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów do krzywej kalibracyjnej, które poddano analizie chromatograficznej w uprzednio ustalonych warunkach. Wstrzykiwano po 2 µl (GC-FID) oraz po 1 µl (GC-MS) roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężenia w roztworach wzorcowych (ryc. 2a i 2b). Dla GC-FID otrzymano liniową funkcję o wzorze: $y = 4{,}295x - 0{,}0029$; o współczynniku korelacji $R = 1$, natomiast dla GC-MS otrzymano liniową funkcję o wzorze: $y = 71146x + 2135{,}4$; o współczynniku korelacji $R = 0{,}9999$.



Rycina 2a. Krzywa wzorcowa oznaczania benzenu dla GC-FID
Figure 2a. Calibration curve for benzene determination by GC-FID



Rycina 2b. Krzywa wzorcowa oznaczania benzenu dla GC-MS
Figure 2b. Calibration curve for benzene determination by GC-MS

Precyzja

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano roztwór podstawowy benzenu o stężeniu 0,1 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów modelowych (n = 8) na trzech następujących poziomach stężeń: 0,58 µg/ml; 6,00 µg/ml i 12,00 µg/ml, co odpowiada: 0,1, 1 i 2 wartości NDS. Każdy pomiar przeprowadzono w takich samych warunkach jak podczas wykonywania oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie otrzymanych powierzchni pików, obliczonych przez program do obsługi chromatografu, obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynnik zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynosi odpowiednio: 1,89; 1,82 i 0,91% dla GC-FID oraz 3,88; 2,98; 2,57% dla GC-MS.

Badanie stopnia desorpcji

W celu wyznaczenia współczynnika desorpcji benzenu z węgla aktywnego przeprowadzono badania na trzech poziomach stężeń. W tym celu dla każdego poziomu na sześć rurek pochłaniających, zawierających pierwszą warstwę sorbentu (100 mg), naniesiono odpowiednio: 6,0 µl roztworu podstawowego benzenu o stężeniu 0,1 mg/ml (0,1 NDS), 5,0 µl roztworu o stężeniu 1,2 mg/ml (1 NDS) i 10,0 µl roztworu o stężeniu 1,2 mg/ml (2 NDS). Rurki pochłaniające pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na 60 min. Następnie benzen z warstwy węgla desorbowano przy użyciu 1 ml roztworu disiarczku węgla przez 30 min na wytrząsarce. Uzyskane w ten sposób roztwory znad węgla aktywnego poddawano analizie chromatograficznej. Dodatkowo, dla każdego poziomu przygotowano po trzy roztwory porównawcze o stężeniach: 0,60 µg/ml; 6,00 µg/ml; 12,00 µg/ml. Wyniki badań wydajności desorpcji przedstawiono w tabelach 2a i 2b. Średni współczynnik desorpcji benzenu wynosił 1,01 dla metody GC-FID oraz 0,95 dla metody GC-MS.

Tabela 2a. Wydajność odzysku benzenu z węgla aktywnego dla GC-FID
Table 2a. Benzene recovery efficiency from activated carbon for GC-FID

Numer próbki	Średnia powierzchnia pików roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
	stężenie 0,1 NDS				stężenie 1 NDS			stężenie 2NDS
1	2,72	2,67	1,02	1,03	26,20	23,90	1,10	1,03	46,20	49,20	0,94	0,96
2	2,87		1,07		24,60		1,03		47,80		0,97	
3	2,74		1,02		24,00		1,00		47,90		0,97	
4	2,72		1,02		25,30		1,06		45,60		0,93	
5	2,80		1,05		24,00		1,00		48,80		0,99	
6	2,73		1,02		23,60		0,99		47,20		0,96	
Średnia absorbancja			2,7640		Średnia absorbancja		24,6170		Średnia powierzchnia piku		47,2500	
Odchylenie standardowe, S			0,0612		Odchylenie standardowe, S		0,9766		Odchylenie standardowe, S		1,1794	
Współczynnik zmienności, *v*, %			2,21		Współczynnik zmienności, *v*, %		3,97		Współczynnik zmienności, *v*, %		2,50	

Tabela 2b. Wydajność odzysku benzenu z węgla aktywnego dla GC-MS
Table 2b. Benzene recovery efficiency from activated carbon for GC-MS

Numer próbki	Średnia powierzchnia pików roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
	stężenie 0,1 NDS				stężenie 1 NDS				stężenie 2NDS			
1	44 754	48 606	0,92	0,99	421 293	411 719	1,02	0,94	796 253	852 162	0,93	0,95
2	47 403		0,98		374 101		0,91		808 452		0,95	
3	48 925		1,01		385 740		0,94		828 719		0,97	
4	46 869		0,96		406 210		0,99		759 137		0,89	
5	49 776		1,02		365 933		0,89		839 131		0,98	
6	50 703		1,04		379 124		0,92		838 548		0,98	
Średnia absorbancja				48 071,2500	Średnia absorbancja			388 733,5000	Średnia powierzchnia piku			811 706,6670
Odchylenie standardowe, S				2 166,0556	Odchylenie standardowe, S			20 980,1119	Odchylenie standardowe, S			30 902,9100
Współczynnik zmienności, *v*, %				4,51	Współczynnik zmienności, *v*, %			5,40	Współczynnik zmienności, *v* %			3,81

Badanie trwałości roztworów

Trwałość roztworów badano w zależności od czasu ich przechowywania w chłodziarce. Do badań pozostawiono w chłodziarce roztwór benzenu w disiarczku węgla o stężeniu 6 µg/ml. Wyniki trwałości roztworów po 1, 3, 7 i 15 dniach przechowywania w chłodziarce przedstawiono w tabeli 3. Uzyskane wyniki wskazują, że roztwory benzenu przechowywane w temperaturze około 4°C są trwałe przez 3 dni.

Badanie trwałości próbek powietrza

W pracy badano również trwałość pobranych próbek powietrza w zależności od czasu ich przechowywania. Zbadano próbki węgla aktywnego, na które naniesiono po 5 µl roztworu do odzysku o stężeniu 1,2mg/ml, a nastepnie przechowywano je w chłodziarce. Benzen desorbowano na wytrząsarce przy użyciu 1 ml disiarczku węgla przez 30 min. Otrzymany roztwór analizowano chromatograficznie. Próbki benzenu zatrzymanego na węglu aktywnym są trwałe do 15 dni. Wyniki badania trwałości próbek benzenu przedstawiono w tabeli 4.

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz 10 niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji benzenu określonym w próbach ślepych, przygotowanych niezależnie w trzech seriach.

Dane walidacyjne dla metody oznaczania benzenu przedstawiono w tabeli 5.

Opracowana metoda spełnia wymagania określone dla procedur oznaczania stężeń substancji w powietrzu na stanowiskach pracy.

Tabela 3. Wyniki badania trwałości roztworów benzenu dla GC-FID
Table 3. Results of the stability test of benzene solutions for GC-FID

Numer roztworu	Czas przechowywania, liczba dni	Powierzchnia pików dla danego roztworu	Średnia	Zmiana powierzchni po przechowywaniu, %
1	0	34,1	33,8833	0,00
2		33,7		
3		33,9		
1	1	35,1	34,2667	1,13
2		34,7		
3		33,0		
1	3	34,9	34,3667	1,43
2		34,9		
3		33,3		
1	7	37,1	36,9500	9,05
2		37,5		
3		36,3		
1	15	41,6	42,5000	25,43
2		43,1		
3		42,9		

Tabela 4. Wyniki badania trwałości próbek benzenu dla GC-FID
Table 4. Results of the stability test of benzene samples for GC-FID

Numer próbki	Czas przechowywania, liczba dni	Powierzchnia pików dla danej próbki	Średnia	Zmiana powierzchni po przechowywaniu, %
1	0	24,20	24,2500	0,00
2		24,55		
3		24,00		
1	1	25,20	23,9000	1,44
2		24,40		
3		22,10		
1	4	24,55	23,7500	2,06
2		23,70		
3		23,00		
1	7	23,40	23,3667	3,64
2		23,10		
3		23,60		
1	15	22,85	23,6167	2,61
2		24,00		
3		24,00		

Tabela 5. Parametry walidacyjne metody oznaczania benzenu
Table 5. Validation parameters for the benzene determination method

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy metody	0,066 ÷ 1,32 mg/m^3
Ilość pobranego powietrza	9 l
Zakres krzywej wzorcowej	5,0 ÷ 120,0 µg/ml
GC-FID	
Granica wykrywalności	0,103 µg/ml
Granica oznaczalności	0,308 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,25%

cd. tab. 5 / Table 5 cont.

Parametr	Wartość
Względna niepewność całkowita	11,51%
Niepewność rozszerzona	23,02%
GC-MS	
Granica wykrywalności	0,7566 ng/ml
Granica oznaczalności	2,2698 ng/ml
Całkowita precyzja badania	5,93%
Względna niepewność całkowita	12,82%
Niepewność rozszerzona	25,65%

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Opracowano nową metodę oznaczania benzenu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Zakres metody oznaczania wynosi 0,066 ÷ 1,32 mg/m^3, co odpowiada zakresowi od 1/10 do 2 wartości NDS, obowiązującej od dnia 5 kwietnia 2026 r.

Metoda polega na zatrzymaniu benzenu obecnego na stanowiskach pracy na rurce sorpcyjnej zawierającej węgiel aktywny. Po desorpcji z sorbentu benzen oznacza się ilościowo przy użyciu chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym lub chromatografii gazowej z detektorem spektrometrii mas. Odpowiedni dobór kolumn chromatograficznych oraz właściwych parametrów przeprowadzania analizy dla każdego aparatu umożliwił oznaczanie benzenu w obecności toluenu, *n*-heksanu, styrenu, etylobenzenu, *p*-ksylenu, *o*-ksylenu, *m*-ksylenu.

Opracowana metoda spełnia wymagania normy PN-EN 482 i charakteryzuje się dobrą precyzją oznaczeń. Może być wykorzystywana w laboratoriach higieny pracy do oznaczania zawartości benzenu w powietrzu. Procedurę analityczną oznaczania benzenu w powietrzu zamieszczono w załączniku do artykułu.

PIŚMIENNICTWO

Chemical Book (2025). Benzene. https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6854153_EN.htm [dostęp: 04.07.2025].

CHEMPYŁ (2025). Benzen. https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P276002244014104313432 41&id_czynn_chem=40 [dostęp: 04.07.2025].

Domański W. (2011). Benzen, cykloheksan, etylobenzen, *n*-heksan, metylocykloheksan, toluen – metoda oznaczania, Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 1(67), 35–44.

GESTIS Substance Database (2025). Benzene. https://gestis-database.dguv.de/data?name=010060 [dostęp: 04.07.2025].

Kumari P., Soni D., Aggarwal S.G. (2024). Benzene: A critical review on measurement methodology, certified reference material, exposure limits with its impact on human health and mitigation strategies. Environ. Anal. Health. Toxicol., 39(2), e2024012. DOI: 10.5620/eaht.2024012.

Lee J., Choi Y., Han K. (2022). Benzene: A critical review on measurement methodology, certified reference materials and health impacts. Environ. Anal. Health. Toxicol., 37(4), e2022007. DOI: 10.5620/eaht.2022007.

Miller D., Armstrong K., Styring P. (2022b). Assessing methods for the production of renewable benzene. Sustain. Prod. Consum., 32, 184-197. DOI: 10.1016/j.spc.2022.04.019.

Miller R., Johansson K., Andersson M. (2022a). Catalytic reforming for BTX production: Recent advances in catalyst design. Catalysis Today, 388–389, 112–123. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.10.015.

PN-EN 482:2021 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

PN-Z-04016-10:2005 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym – Część 10: Oznaczanie benzenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

Madej M., Jeżewska A. (2000) Benzen – metoda oznaczania. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 3(25), 41–45.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003). Method 1501 (Issue 3). Hydrocarbons, aromatic. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1991). Method 1005 Styrene.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1998). Method 5000: Benzene. OSHA Analytical Methods Manual. Salt Lake City, UT: OSHA Salt Lake Technical Center.

PubChem (2025). Benzene. https:// https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241 [dostęp: 04.07.2025].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 ze zm.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (tekst mający znaczenie dla EOG). Dz.Urz. L 353 z 31.12.2008 ze zm.

Szymańska J., Frydrych B., Bruchajzer E. (2022). Benzen. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Srodow. Pr. 3(113), 21–117. DOI: 10.54215/PiMOSP/2.113.2022

Wang L., Shiju N. (2024). Benzene as a by-product in steam cracking: Pathways, yields and catalytic improvements. Ind. Eng. Chem. Res. 63(7), 3456–3468. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c04567.

ZAŁĄCZNIK

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BENZENU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości benzenu (nr CAS: 71-43-2) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym lub z detektorem spektrometrii mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie benzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w normie, wynosi 0,066 mg/m^3 (dla próbki powietrza o objętości 9 l).

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu zawartego w badanym powietrzu benzenu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie ważyć z użyciem wagi analitycznej z działką elementarną co najmniej 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się substancje niebezpieczne, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie substancje i roztwory należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Benzen

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla o obniżonej zawartości benzenu.

5.3. Roztwór wzorcowy pośredni benzenu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 25 ml odmierzyć około 25 mg benzenu wg punktu 5.1, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie benzenu w roztworze. Stężenie benzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1,0 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 3 dni.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy benzenu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 25 ml odmierzyć 2,5 ml roztworu pośredniego benzenu wg punktu 5.3, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie benzenu w roztworze. Stężenie benzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,1 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 3 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze benzenu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 58 µl; 74 µl; 150 µl; 300 µl; 600 µl i 1200 µl roztworu wzorcowego podstawowego benzenu wg punktu 5.4, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2 i wymieszać. Stężenie benzenu w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 0,58 µg/ml; 0,74 µg/ml; 1,50 µg/ml; 3,00 µg/ml; 6,00 µg/ml i 12,00 µg/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 3 dni.

5.6. Gazy sprężone do chromatografu

Azot jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

5.7. Rurki pochłaniające
Gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 mg i 50 mg), rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym.

6. Aparatura

Stosuje się zwykłą aparaturę laboratoryjną, w szczególności wymienioną poniżej.

6.1. Chromatograf gazowy
Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym z elektronicznym integratorem lub oprogramowaniem komputerowym do sterowania aparatem i zbierania danych pomiarowych.

6.2. Kolumna chromatograficzna
Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielenie benzenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μm.

6.3. Chromatograf gazowy
Chromatograf gazowy z detekcją spektrometrii mas z elektronicznym integratorem lub oprogramowaniem komputerowym do sterowania aparatem i zbierania danych pomiarowych.

6.4. Kolumna chromatograficzna
Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielenie benzenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna RTX-5 silMS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm.

6.5. Pompa ssąca
Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.6. Naczynka do desorpcji
Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.7. Strzykawki do cieczy
Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 μl ÷ 1 ml.

6.8. Wytrząsarka

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.7 przepuścić do 9 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1,5 l/h, wykorzystując pompę wg punktu 6.5.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 15 dni.

8. Warunki pracy chromatografów

Warunki pracy chromatografów należy tak dobrać, aby uzyskać oddzielenie benzenu od innych substancji organicznych występujących w badanym powietrzu, indywidualnie dla stosowanego chromatografu i kolumny chromatograficznej. W przypadku stosowania chromatografu gazowego z detekcją płomieniowo-jonizacyjną wg punktu 6.1, korzystano z kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2. Optymalne warunki oznaczania są następujące:

- temperatura pieca programowana: 60°C (4 min), Δt 25°C/min do 190°C (9,2 min)
- temperatura komory nastrzykowej: 250°C
- temperatura detektora: 300°C
- przepływ gazu nośnego (azot): 25 ml/min
- przepływ wodoru: 30 ml/min
- przepływ powietrza: 400 ml/min
- dzielnik próbki: 5: 1
- objętość nastrzyku: 2 μl.

W przypadku stosowania chromatografu gazowego z detektorem spektrometrii mas wg punktu 6.3, korzystano z kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.4. Optymalne warunki oznaczania dla tej kolumny są następujące:

- temperatura pieca programowana: 50°C (4 min), Δt 25°C/min do 190°C (9,2 min)
- temperatura komory nastrzykowej: 280°C
- temperatura linii transferowej: 280°C
- przepływ gazu nośnego: 1 mL/min

- objętość nastrzyku 1 µL
- dzielnik próbki 10: 1
- gaz nośny hel
- tryb SIM
- monitorowane jony [m/z] 51 i 78.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 µl dla chromatografu wg punktu 6.1 lub po 1 µl dla chromatografu wg punktu 6.3 roztworów wzorcowych roboczych benzenu wg punktu 5.5. Z każdego roztworu wzorcowego wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcowania, odkładając na osi odciętych stężenie benzenu, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie pola powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 7 przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg punktu 5.7 do naczynek do desorpcji wg punktu 6.6. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.7 po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2, naczynka szczelnie zamknąć i wytrząsać 30 min na wytrząsarce wg punktu 6.8. Jednocześnie, w celu sporządzenia roztworu próbki ślepej laboratoryjnej, postępować w identyczny sposób z nieużywaną rurką z węglem aktywnym wg punktu 5.7. Tak otrzymane roztwory analizować chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między poszczególnymi wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej.

Stężenie benzenu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowania, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Do sześciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.6 przesypać węgiel aktywny z dłuższej warstwy (100 mg) rurek pochłaniających wg punktu 5.7. Następnie dodać po 6 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.3. W siódmym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko 100 mg węgla aktywnego. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.7 po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Naczynka szczelnie zamknąć i przeprowadzić desorpcję poprzez wytrząsanie przez 30 min na wytrząsarce.

Jednocześnie wykonać oznaczanie benzenu w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do kolby o pojemności 1 ml po 6 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.3 oraz uzupełnienie do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Współczynnik odzysku dla benzenu (d) obliczyć wg wzoru:

$$d = \frac{(P_d - P_o)}{P_p}$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku benzenu na chromatogramach roztworów po odzysku,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji benzenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku benzenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

12 . Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie benzenu (X) oznaczane w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru:

$$X = \frac{(C - C_b)}{V \cdot \bar{d}} \cdot v$$

w którym:

C – stężenie benzenu w roztworze badanym, w mikrogramach na mililitr,

C_b – stężenie benzenu w roztworze próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,

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

v – objętość disiarczku węgla wykorzystanego do odzysku, w mililitrach,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika odzysku.