

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 013—2022

工作场所空气中三甲苯磷酸酯（全部异构体）的溶剂解吸-高效液相色谱法

Tricresyl phosphate (all isomers) in workplace air by solvent desorption-high performance liquid chromatography

2022-06-06 发布

2022-06-06 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有广州市职业病防治院、佛山市职业病防治所、深圳市职业病防治院和惠州市职业病防治院。

本技术指南主要起草人：袁静、阙冰玲、张子群、杨展鸿、戎伟丰、吴邦华、林佐侃、胡嘉雯、蒙瑞波、何嘉恒、陈纠、陈冠林、何俊涛、刘云富。

工作场所空气中三甲苯磷酸酯（全部异构体） 的溶剂解吸-高效液相色谱法

46 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素三甲苯磷酸酯（全部异构体）的溶剂解吸-高效液相色谱法。

本技术指南适用于工作场所空气中蒸气态和气溶胶态的三甲苯磷酸酯（全部异构体）浓度测定。

47 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学物质的测定方法

GBZ/T 300.1 工作场所空气有毒物质测定 第1部分：总则

48 原理

工作场所空气中的蒸气态和气溶胶态三甲苯磷酸酯（全部异构体）用GDH-4空气采样管采集，经乙腈洗脱解吸后，解吸液经C₁₈色谱柱分离，以紫外检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

49 仪器设备与材料

4.1 GDH-4 空气采样管，内装直径 11.0 mm、孔径 0.8 μm 超细玻璃纤维滤纸和前、后两段 20~40 目硅胶（前、后段填装量分别为 200 和 100 mg）。

4.2 空气采样器：满足 1.0~5.0 L/min 的流量。

4.3 样品瓶：2 mL，10 mL，瓶盖垫片内衬为聚四氟乙烯材质。

4.4 精密微量注射器：10 μL、50 μL、100 μL、250 μL、500 μL。

4.5 容量瓶：2 mL、10 mL。

4.6 有机相针式过滤器：孔径为 0.45 μm。

4.7 漩涡振荡器：满足 2000rpm 的转速。

4.8 高效液相色谱仪：具紫外检测器或二极管阵列检测器。

50 试剂

5.1 三甲苯磷酸酯（全部异构体）（ $C_{21}H_{21}O_4P$ ），色谱纯（20℃时，1 μ L 液体的质量为 1.16 mg）。

5.2 乙腈（ C_2H_3N ），色谱纯。

5.3 标准储备溶液：准确吸取 100 μ L 三甲苯磷酸酯（全部异构体）置于 10 mL 容量瓶（装有少量乙腈），用乙腈溶解并定容至 10 mL，制备质量浓度为 11.60 mg/mL 标准储备溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

5.4 标准应用溶液：准确吸取 200 μ L 的三甲苯磷酸酯（全部异构体）标准储备溶液至 2 mL 容量瓶，用乙腈定容至刻度，配制成浓度为 1160.00 mg/L 的三甲苯磷酸酯（全部异构体）标准应用溶液。

51 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.2 短时间采样

以 5.0 L/min 流量，采集 15 min 空气样品。

6.3 长时间采样

以 1.0 L/min 流量，采集 2 h~8 h 空气样品。

6.4 样品空白

打开 GDH-4 空气采样管两端，并立即封闭，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

6.5 采样后，立即封闭 GDH-4 空气采样管两端，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。室温下，样品可稳定保存 3d。

52 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

ac) 色谱柱：150mm $\times$ 2.1mm $\times$ 2.7 μ m， C_{18} 色谱柱；

ad) 波长：210 nm；

ae) 柱温：30℃；

af) 流动相：水/乙腈=20/80；

ag) 流量：0.40 mL/min；

ah) 进样量：5.0 μ L。

7.2 标准的配制与测定

取不少于 6 只 1 mL 容量瓶，分别准确吸取一定体积的三甲苯磷酸酯（全部异构体）标准应用溶液至容量瓶，用乙腈定容至刻度，得到质量浓度范围为 0.00~116.00 μ g/mL 标准系列。参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以测得的峰面积或峰高值对相应的三甲苯磷酸酯（全部异构体）浓度（ μ g/mL）计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

分别将前段复合吸附剂（包含超细玻璃纤维滤纸和前段硅胶）和后段硅胶置于10 mL样品瓶中，分别加入5 mL乙腈，置于旋涡振荡器中振荡5 min，经有机相针头式过滤器过滤后，用测定标准系列的操作条件测定样品溶液，测得样品峰面积或峰高值后，由回归方程得三甲苯磷酸酯（全部异构体）的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

若样品溶液中三甲苯磷酸酯（全部异构体）浓度超过测定范围，可用乙腈稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

53 计算

8.1 按式（1）将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积（ V_{20} ）：

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_{20} —样品的标准采样体积，单位为升（L）；

V —样品的采样体积，单位为升（L）；

t —样品采集时的空气温度，单位为温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）；

P —样品采集时的空气大气压强度，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中三甲苯磷酸酯（全部异构体）的浓度：

$$\rho = \frac{\rho_1 v}{D_1 V_{20}} + \frac{\rho_2 v}{D_2 V_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ —空气中三甲苯磷酸酯（全部异构体）的浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；

ρ_1, ρ_2 —测得前段复合吸附剂（包含超细玻璃纤维滤纸和前段硅胶）、后段硅胶解吸液中三甲苯磷酸酯（全部异构体）的质量浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

v —样品解吸液的体积，单位为毫升（mL）；

V_{20} —标准采样体积，单位为升（L）；

D_1, D_2 —与样品前段复合吸附剂（包含超细玻璃纤维滤纸和前段硅胶）、后段硅胶中三甲苯磷酸酯（全部异构体）剂量相当的解吸效率。

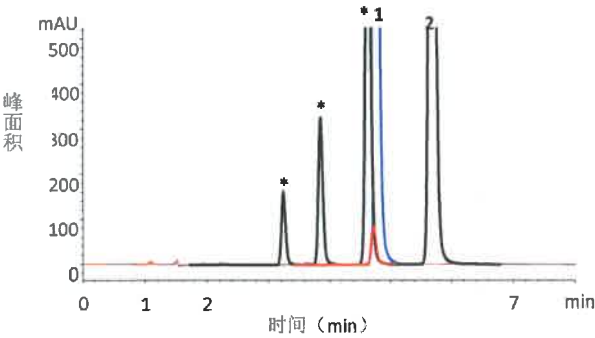
8.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ ρ_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

54 说明

9.1 本技术指南按照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。

9.2 本技术指南的定量下限为0.07 $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为0.07 $\mu\text{g/mL}$ ~116.00 $\mu\text{g/mL}$ ，最低定量浓度为2.92 $\mu\text{g/m}^3$ （以采集120 L空气计）；相对标准偏差为1.80%~3.77%，吸附容量大于0.32 mg，平均采样效率为99.63%~100.00%，前段复合吸附剂（包含超细玻璃纤维滤纸和前段硅胶）平均解吸效率为91.47%~100.01%，后段硅胶平均解吸效率为93.24%~99.08%。应测定每批GDH-4空气采样管的空白和解吸效率。

9.3 在本技术指南的仪器操作参考条件下，三甲基磷酸酯 3 种同分异构体均具有相同的保留值，现场空气中可能共存的磷酸三丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等化学物质不干扰测定（在本技术指南的仪器操作参考条件下，磷酸三丁酯不出峰）。三甲基磷酸酯（全部异构体）与共存物的色谱分离图见图 1。



注：1 为邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯；2 为三甲基磷酸酯（全部异构体）；* 为三甲基磷酸酯（全部异构体）杂质干扰

图 1 三甲基磷酸酯（全部异构体）色谱分离图