



Fosforan trifenylu

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej¹

Triphenyl phosphate

Determination in workplace air with gas chromatography

JAKUB SMUGA

e-mail: jakub.smuga@imp.lodz.pl

WIKTOR WESOŁOWSKI

<https://orcid.org/0000-0003-4047-0798>

MAŁGORZATA KUCHARSKA

<https://orcid.org/0000-0001-6885-123x>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS 115-86-6

Streszczenie

Fosforan trifenylu (FTF) jest bezbarwnym ciałem stałym o delikatnym zapachu przypominającym fenol. Związek jest stosowany jako środek zmniejszający palność przy produkcji elementów elektrycznych i samochodowych oraz jako niepalny plastyfikator używany do produkcji kliszy fotograficznej. Ponadto jest składnikiem płynów hydraulicznych i olejów smarowych, pracujących w warunkach ekstremalnych ciśnień. Fosforan trifenylu jest obecnie stosowany jako zamiennik bisfenolu A w opakowaniach z tworzyw sztucznych i innych, znalazł również zastosowanie w kosmetykach. Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania fosforanu trifenylu w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana metoda oznaczania fosforanu trifenylu polega na adsorpcji par tej substancji na żywicy XAD-2, desorpcji przy użyciu mieszaniny dichlorometan–acetonitryl (1: 1) i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS), wyposażony w niepolarną kolumnę kapilarną HP-5MS (o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm). Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia fosforanu trifenylu w badanym zakresie stężeń (10,0 ÷ 200,0 μg/ml) mają charakter liniowy. Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczanie fosforanu trifenylu w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności substancji współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania normy PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania fosforanu trifenylu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: fosforan trifenylu, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V 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 II.PB.02 pt. „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

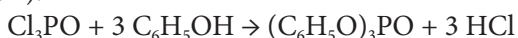
Abstract

Triphenyl phosphate (TPP) is a colorless solid with a slight phenol-like odor. It is used as a flame retardant in the production of electrical and automotive components and as a non-flammable plasticizer used in the production of photographic film. In addition, it is a component of hydraulic fluids and lubricating oils operating under extreme pressure. TPP is currently used as a substitute for Bisphenol A in plastic and other packaging, and has also been used in cosmetics. The aim of the research was to develop and validate method of determination of triphenyl phosphate in workplace air. The developed method of TPP determination consists in adsorption of the vapors of this substance on XAD-2 resin, extraction with a dichloromethane-acetonitrile mixture and chromatographic analysis of the solution obtained in this way. The study was performed by gas chromatograph coupled with mass spectrometer (GC-MS), equipped with a non-polar HP-5MS capillary column (length 30 m, diameter 0.25 mm and the film thickness of the stationary phase 0.25 μm). Indications of the mass spectrometer operating in SIM mode as a function of TPP concentration in the tested concentration range (10.0–200.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$) are linear. The analytical method described in this paper enables determination of TPP in air at workplaces in the presence of comorbid substances. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedure for determination of chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482. Developed method of determination of triphenyl phosphate at workplaces has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: triphenyl phosphate, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Fosforan trifenyli (FTF) jest bezbarwnym ciałem stałym o delikatnym zapachu przypominającym fenol (ATSDR 2015; ECHA 2022). Związek ten otrzymuje się w wyniku reakcji fenolu z tlenochlorkiem fosforu (Ashford 1994; Nakamura 1991):



Jednym z pierwszych zastosowań fosforanu trifenyli było użycie go jako środka zmniejszającego palność przy produkcji elementów elektrycznych i samochodowych oraz jako niepalnego plastifikatora przy wytwarzaniu octanu celulozy, służącego do produkcji klisz fotograficznych (Nakamura 1991). Jest również składnikiem płynów hydraulicznych lub olejów smarowych pracujących w warunkach ekstremalnych ciśnień. Płyny hydrauliczne zawierające jako główny składnik fosforan trikrezylu i/lub fosforan trifenyli są stosowane przez siły powietrzne Stanów Zjednoczonych od lat 70. XX wieku (David, Seiber 1999). Fosforan trifenyli jest obecnie stosowany jako zamiennik bisfenolu A (BPA) w opakowaniach z tworzyw sztucznych, przy produkcji sztywnej pianki poliuretanowej i technicznych tworzyw termoplastycznych, takich jak polifenylene-polistyren wysokoudarowy i mieszanek akrylonitryl-styren-butadien (Weil 2001).

Fosforan trifenyli znalazł również zastosowanie w kosmetykach, m.in. w lakierach i emaliach do malowania paznokci (Burnett 2018).

W fabryce produkującej fosforan trifenyli zmierzono średnie stężenia badanej substancji na stanowiskach pracy na poziomie 3,5 mg/m^3 , natomiast stężenia chwilowe oznaczono na poziomie 14 ÷ 40 mg/m^3 .

W badaniu epidemiologicznym przeprowadzonym na 32 pracownikach nie zaobserwowano niekorzystnych skutków zdrowotnych nawet u osób narażonych przez 10 lat na pary i pyły substancji (Sutton i in. 1960). Natomiast na podstawie wyników badań przeprowadzonych wśród 26 ochotników, stosujących lakier do malowania paznokci o zawartości 0,97% ww. fosforanu trifenyli stwierdzono prawie 7-krotny wzrost metabolitu badanej substancji (fosforanu difenyli) w moczu w porównaniu ze stężeniem przed narażeniem (Mendelsohn i in. 2016). Nie obserwowano jednak żadnych negatywnych skutków zdrowotnych stosowania fosforanu trifenyli. Panel ekspertów CIR (Cosmetic Ingredient Review) stwierdził, że stosowanie fosforanu trifenyli w kosmetykach jest bezpieczne (Burnett 2018).

Fosforan trifenyli nie ma klasyfikacji zharmonizowanej zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008

z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 ze zm. (rozporządzeniem Komisji (WE) nr 790/2009).

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla fosforanu trifenylu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 10 mg/m^3 . Brak było podstaw do ustalenia warto-

ści najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), (Szparaga i in. 2023).

Celem prac badawczych było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania fosforanu trifenylu w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiary stężeń tego związku, a następnie dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Założenia opracowanej metody

Fosforan trifenylu (FTF) występuje w środowisku pracy w mieszaninie z innymi fosforanami alkilowymi, aromatycznymi, a także takimi mieszanymi, jak np. fosforan dibutylofenylu lub butylodifenylu. Takie zróżnicowane narażenie można spotkać szczególnie w miejscach, gdzie są używane płyny hydrauliczne stosowane w lotnictwie (ECC 2015). W dostępnym piśmiennictwie opisano metody oznaczania fosforanu trifenylu w próbkach środowiskowych, w tym w środowisku pracy, a także w próbkach biologicznych i żywności (Lebel i in. 1981; Lenhart, Lemm 1993; Lombardo, Egry 1979; Louvet i in. 1995). Przy ocenie narażenia zawodowego do poboru próbek powietrza najczęściej stosowano filtry: celulozowe, z włókna szklanego oraz kwarcowe (Li i in. 2018; Rosenberger i in. 2021; Streicher 1994). Do wymywania badanej substancji używano głównie octanu etylu lub eteru dietylowego. Analizy chromatograficzne prowadzono metodą chromatografii gazowej przy użyciu kolumn niepolarnych, zaś do detekcji stosowano spektrometr mas oraz detektor płomieniowo-fotometryczny. Estill i in. (2021) opisali badania wykonane w gabinetach kosmetycznych podczas nakładania lakierów na paznokcie. Fosforan trifenylu oznaczano w powietrzu, w moczu pracowników oraz w próbkach pyłu. próbki powietrza pobierano na kolumnie z filtrem szklanym oraz dwoma warstwami żywicy XAD-2. Analizę ekstraktów wykonywano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej w połączeniu z tandemową spektrometrią mas

z fotojonizacją przy ciśnieniu atmosferycznym (UPLC-APPI-MS/MS).

Bazując na ww. doniesieniach i doświadczeniu własnym, w celu oznaczenia badanej substancji w warunkach narażenia zawodowego na poziomie zgodnym z proponowaną wartością NDS założono pobieranie próbek na żywicę XAD-2, desorpcję mieszaniną dichlorometanu i acetonitrylu (1: 1), a następnie oznaczenie metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem kolumny kapilarnej w połączeniu ze spektrometrią mas.

Aparatura

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD), (Agilent Technologies) oraz dozownikiem typu podział/bez podziału (*split/splitless*). Zastosowano polarną kolumnę kapilarną HP-5MS o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm (J&W). Program komputerowy aparatu umożliwia automatyczne sterowanie chromatografem i spektrometrem oraz opracowywanie wyników pomiarów z wykorzystaniem wzorcowej biblioteki widm masowych NIST2011 z suplementem z 2013 (NIST).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory niskoprzepływowe typu Pocket Pump (SKC, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną firmy Sartorius, a do wymywania substancji – łaźnię ultradźwiękową.

Odczynniki i materiały

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.:

- fosforan trifenyli (Sigma-Aldrich),
- dichlorometan (J.T.Baker),
- acetonitryl (J.T.Baker)

oraz takie materiały, jak:

- naczynka (wialki) szklane o pojemności 2 ml,

- strzykawki szklane do cieczy o pojemności: 10; 50; 100; 500 i 1000 μ l,
- kolby pomiarowe klasy A o pojemności: 1; 5 i 100 ml,
- rurki sorpcyjne z żywicą XAD-2 (100/50 mg) o długości około 60 mm, średnicy wewnętrznej 5 mm, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdzielania chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik fosforanu trifenyli (FTF) oddzielony od substancji współwystępujących, a także od pików rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na niepolarniej kolumnie HP-5MS w następujących warunkach pracy aparatury:

Parametry pracy kolumny HP-5MS:

a) temperatura programowana:

- czas izotermi początkowej 1 min
- temperatura izotermi początkowej 160°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 270°C
- czas izotermi końcowej 2,5 min
- strumień objętości helu 1,1 ml/min

b) ciśnienie:

regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 μ l
- temperatura 280°C
- podział próbki (*split*) 50: 1
- pojemność dozownika 900 μ l.

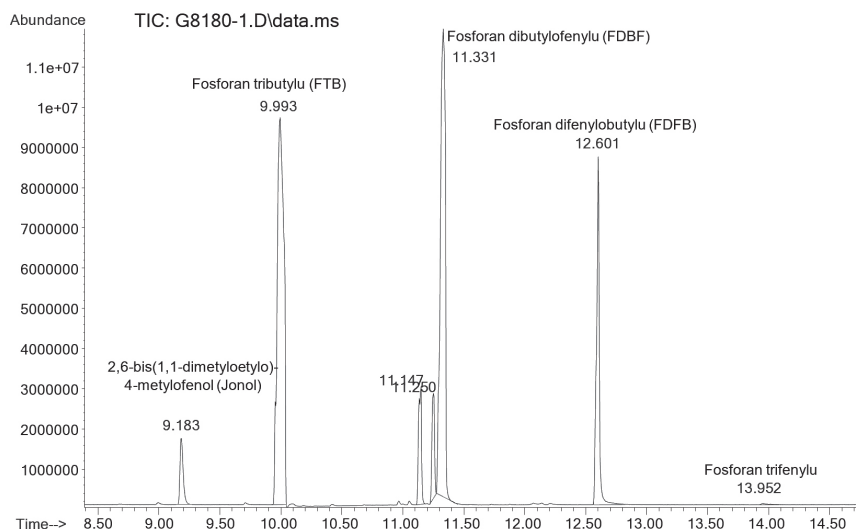
Parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 270°C

- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadropolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy m/z: 170; 215; 233; 325; 326; 327 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”

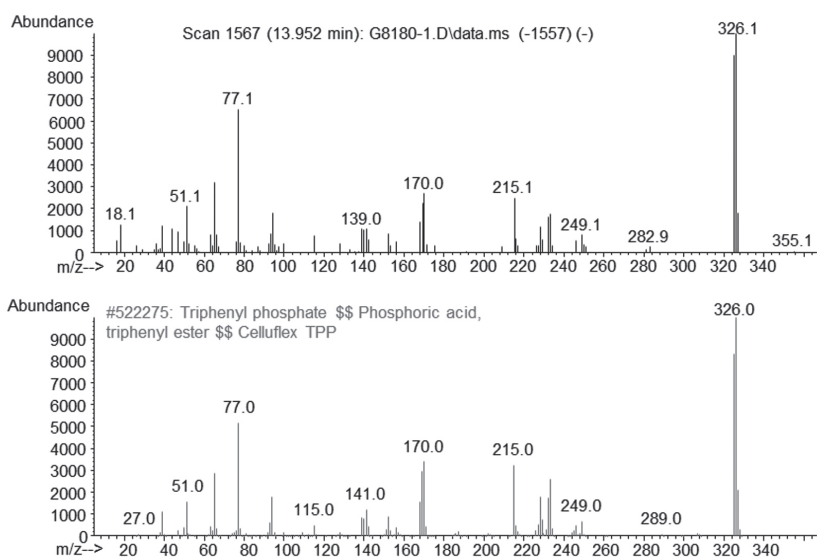
Chromatogram roztworu fosforanu trifenyli w obecności substancji współwystępujących (ECC 2015) przedstawiono na rycinie 1, natomiast widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011 przedstawiono na rycinie 2.

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla fosforanu trifenyli wobec takich substancji współwystępujących, jak: fosforan tributylu, fosforan dibutylofenyli, fosforan difenyllobutyli, dichlorometan i acetonitryl (ryc. 1). Dodatkowo zastosowanie spektrometru mas umożliwi identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego widma mas (ryc. 2) w mieszaninie innych substancji.



Rycina 1. Chromatogram roztworu „Skydrol”, gdzie pik o czasie retencji t_R : 9,99 min – fosforan trybutylu; 11,33 min – fosforan dibutylofenylu; 12,60 min – fosforan difenylbutylu; 13,95 min – fosforan tryfenylu

Figure 1. Chromatogram of the „Skydrol” solution, where the peak retention time t_R : 9.99 min – tributyl phosphate; 11.33 min – dibutylphenyl phosphate; 12.60 min – diphenylbutyl phosphate; 13.95 min – triphenyl phosphate



Rycina 2. Widmo mas pik t_R 13,95 min (u góry rysunku) oraz widmo fosforanu tryfenylu (FTF, u dołu) z wzorcowej biblioteki mas

Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 13.95 min (at the top of the figure) and the triphenyl phosphate's (TPP, at the bottom) spectrum from the reference mass library

Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza pobierano na rurki sorpcyjne wypełnione żywicą XAD-2. W celu określenia współczynnika desorpcji badaną substancję naniesiono na sorbent i eluowano za pomocą mieszaniny dichlorometanu i acetonitrylu (1: 1). Do badań przygotowano rurki sorpcyjne składające się w I sekcji ze 100 mg, zaś w II sekcji – 50 mg żywicy XAD-2. Wyniki badań desorpcji na trzech poziomach stężeń (10,0;

100,0 i 200,0 $\mu\text{g/ml}$) przedstawiono w tabeli 1. Przed wykonaniem analizy chromatograficznej każdą próbkę umieszczano na 15 min w łaźni ultradźwiękowej w celu zwiększenia odzysku. Wyniki te potwierdzają, że zastosowany układ pochłaniania na żywicy XAD-2 i desorpcja przy użyciu mieszaniny dichlorometan–acetonitryl (1: 1) zapewnia dobry odzysk pochłoniętego fosforanu tryfenylu. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 1,00 (tab. 1).

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji fosforanu trifenylu (FTF) z żywicy XAD-2 z zastosowaniem mieszaniny dichlorometan-acetonitryl (1:1)

Table 1. Determination of the coefficient of triphenyl phosphate (TPP) desorption from XAD-2 resin with a dichloromethane-acetonitrile mixture (1:1)

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików FTF* w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg			Średnia	
	10	100	200		
Roztwory po desorpcji	I	422 446	8 835 408	23 680 663	
	II	419 460	8 473 038	23 394 143	
	III	422 506	8 824 340	23 394 591	
Średnia		421 471	8 710 929	23 489 799	
Odchylenie standardowe, SD		1742	206 094	165 293	
Współczynnik zmienności, CV		0,41%	2,37%	0,70%	1,16%
Roztwory porównawcze	I	403 936	8 711 542	22 697 221	
	II	436 692	8 718 961	24 209 722	
	III	414 843	8 910 439	23 593 661	
Średnia		418 490	8 780 314	23 500 201	
Odchylenie standardowe, SD		15 450	135 395	435 621	
Współczynnik zmienności, CV		3,69%	1,54%	1,85%	2,36%
Współczynnik desorpcji		1,01	0,99	1,00	1,00

Objaśnienie: * sumaryczne pole powierzchni pików dla wszystkich monitorowanych jonów („total area”).

W kolejnym etapie badania wyznaczono maksymalną objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg żywicy XAD-2, na które naniesiono (do I warstwy) 100,0 µg fosforanu trifenylu, przepuszczono znane objętości powietrza.

Oznaczano zawartość fosforanu trifenylu w I warstwie sorbentu (wraz z watką szklaną) i obliczano współczynnik desorpcji fosforanu trifenylu po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego fosforanu trifenylu (FTF) z sorbentu

Table 2. Influence of the volume of the permeated air on the elution of the absorbed triphenyl phosphate (TPP) from the sorbent

Badane parametry / Numer serii (100 µg FTF/próbkę)	Pole powierzchni pików FTF* po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0	10	20	30	50
I	14 656 984	14 113 800	13 395 240	12 571 019	13 190 937
II	13 982 366	13 937 831	12 935 947	13 453 462	13 202 649
III	14 136 263	14 167 717	14 305 712	13 549 555	13 131 230
IV	14 823 262	15 261 580	14 910 300	12 492 496	13 346 933
V	14 759 302	14 151 043	13 652 628	13 365 274	13 338 882
VI	14 832 615	15 371 915	13 608 009	14 051 614	13 183 059
Średnia	14 531 799	14 500 648	13 801 306	13 247 237	13 232 282
Standardowe odchylenie, SD	341 856	638 373	701 070	603 620	89 141
Współczynnik zmienności, CV	2,35%	4,40%	5,08%	4,56%	0,67%
Wydajność desorpcji	100,0%	99,8%	95,0%	91,2%	91,1%

Objaśnienie: * sumaryczne pole powierzchni pików dla wszystkich monitorowanych jonów („total area”).

W omawianej metodyce analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie 10 l powietrza do badań. Wydajność desorpcji wynosi w takim przypadku 99,8%. Zwiększenie objętości powietrza do 20 l nadal nie powoduje dużych strat wymywania substancji z sorbentu (do 5%), jednak pobranie 30 lub 50 l próbki powietrza powoduje już prawie 10-procentowe straty analitu. W związku z powyższym można zwiększyć zalecaną objętość pobieranego powietrza co najwyżej dwukrotnie. Próbkę powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482 opracowywana metoda powinna obejmować zakres stężeń co najmniej $1/10 \div 2$ NDS. Przy założeniach pobierania próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 10 mg/m^3 , zakres oznaczanych stężeń powinien wynosić $10,0 \div 200,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$. W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono sześć roztworów fosforanu trifenylu (FTF) w mieszaninie dichlorometan–acetonitryl (1: 1).

Stężenie fosforanu trifenylu w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 150,0 i 200,0 $\mu\text{g/ml}$, co przy ww. założeniach odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie $1,0 \div 20,0 \text{ mg/m}^3$.

Wykonano trzy serie roztworów wzorcowych, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 i na rycinie 3.

Z uzyskanych danych (tab. 3, ryc. 3) wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia fosforanu trifenylu mają charakter liniowy. Wyrażony w procentach współczynnik zmienności (CV) dla trzech serii kalibracyjnych wynosi 8,20%, a współczynnik regresji $r = 0,9992$. Dolna granica badanego zakresu stężeń wynosi $10,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$, co przy wyżej opisanych założeniach pobierania próbek i desorpcji odpowiada stężeniu fosforanu trifenylu w powietrzu $1,0 \text{ mg/m}^3$, czyli $1/10$ proponowanej wartości NDS.

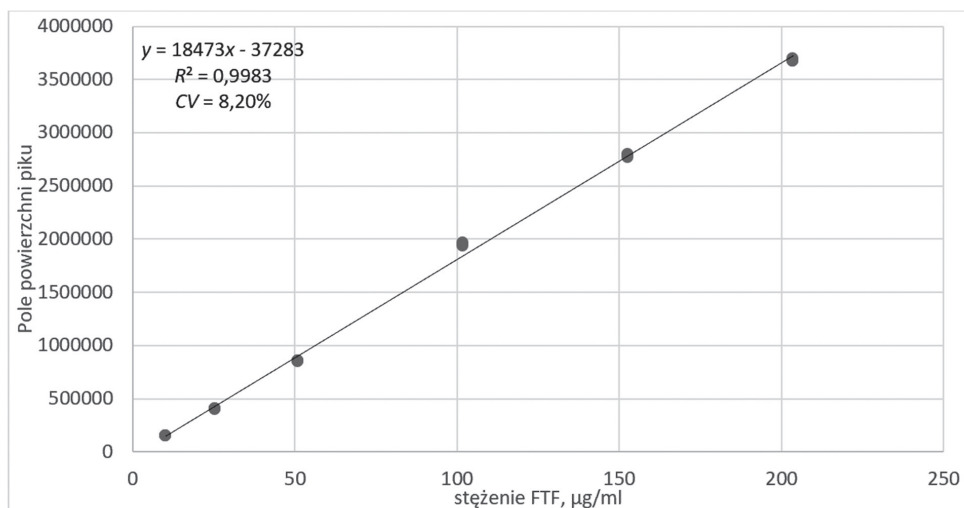
W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych fosforanu trifenylu w mieszaninie dichlorometan–acetonitryl (1: 1) na trzech poziomach stężeń: 10,0; 100,0 i 200,0 $\mu\text{g/ml}$. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 2,87; 0,92 i 2,57%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 2,12%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 3. Badanie liniowości metody oznaczania fosforanu trifenylu (FTF)

Table 3. Linearity testing of the triphenyl phosphate (TPP) determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików FTF* w roztworach o stężeniu, $\mu\text{g/ml}$					
	10	25	50	100	150	200
I	156 072	408 109	851 309	1 937 321	2 796 395	3 677 182
II	154 096	408 537	860 131	1 954 974	2 770 624	3 695 749
III	156 038	400 100	854 771	1 965 339	2 789 800	3 675 182
Średnie pole powierzchni pików	155 402	405 582	855 404	1 952 545	2 785 606	3 682 704
Współczynnik kalibracji	15 265	15 936	16 806	19 180	18 242	18 088
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, <i>SD</i>	111,1	186,7	87,3	139,2	87,7	55,7
Współczynnik zmienności, <i>CV</i>	0,73%	1,17%	0,52%	0,73%	0,48%	0,31%
Średni współczynnik kalibracji = 17 253						
Średnie odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, <i>S</i> = 1414						

Objaśnienie: * pole powierzchni pików dla wybranych jonów (jonu głównego i potwierdzającego).



Rycina 3. Krzywa kalibracyjna fosforanu trifenylu (TFP) w zakresie 10,0 ÷ 200,0 µg/ml

Figure 3. Triphenyl phosphite (TFP) calibration curve in the 10.0–200.0 µg/ml range

Tabela 4. Wyniki badania precyzji metody oznaczania fosforanu trifenylu (TFP)

Table 4. The results of the precision study of the triphenyl phosphite (TFP) determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików TFP* w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	10	100	200
I	403 936	8 711 542	22 697 221
II	436 692	8 718 961	24 209 722
III	414 843	8 910 439	23 593 661
IV	425 086	8 835 408	24 395 356
V	433 704	8 873 038	23 680 663
VI	422 446	8 824 340	23 394 591
Średnia	422 785	8 812 288	23 661 869
Odchylenie standardowe, SD	12 136	81 072	607 476
Współczynnik zmienności, CV, %	2,87	0,92	2,57
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego, %	2,12		

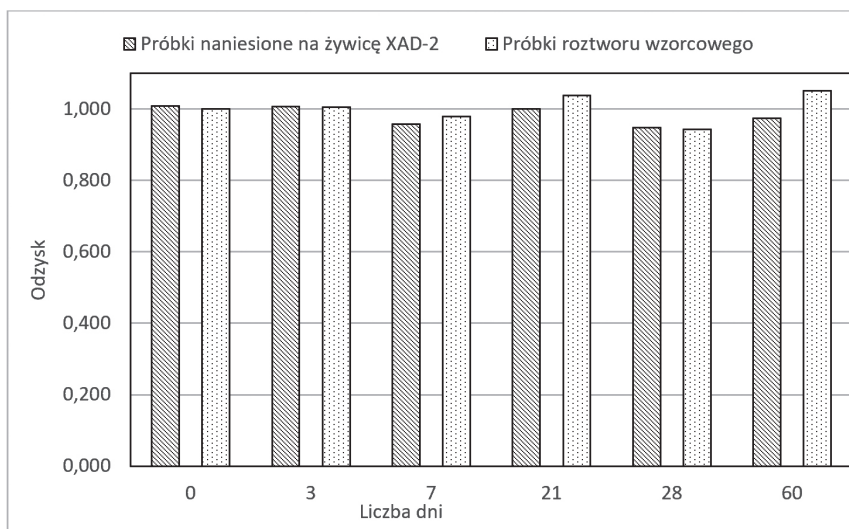
Objaśnienie: * sumaryczne pole powierzchni pików dla wszystkich monitorowanych jonów („total area”).

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych żywicą XAD-2 w ilości: I warstwa 100 mg i II warstwa 50 mg nanoszono (do I warstwy) roztwór fosforanu trifenylu, tak aby jego zawartość w rurce wynosiła 100,0 µg. Rurki umieszczano w chłodziarce (temp. około +4°C) i analizowano w określonych odstępach czasowych, tj. po: 1, 3, 7, 21, 28 i 60 dniach. Każdorazowo z próbkami postępowano analogicznie jak w przypadku sprawdzania współczynnika desorp-

cji i porównywano z roztworami o takim samym stężeniu (100 µg/ml) przygotowanymi w dniu wykonywania analizy.

Dodatkowo zbadano trwałość roztworu wzorcowego podstawowego (o stężeniu 10 mg/ml) przechowywanego również w chłodziarce. W tym celu w określonych odstępach czasu przygotowywano roztwory o stężeniu 100,0 µg/ml, rozcieńczając odpowiednio roztwór z chłodziarki, i porównywano z analogicznym roztworem przygotowanym na bieżąco. Wyniki badań zestawiono na rycinie 4.



Rycina 4. Badanie trwałości próbek fosforanu tryfenylu (FTF) i podstawowego roztworu wzorcowego fosforanu tryfenylu (FTF) o stężeniu 10 mg/ml przechowywanych w chłodziarce (4°C)

Figure 4. Stability testing of triphenyl phosphate (TPP) samples and the standard solution of triphenyl phosphate (TPP) at a concentration of 10 mg/ml stored in a refrigerator (4°C)

Jak wynika z danych przedstawionych na rycinie 4, zarówno pobrane próbki powietrza, jak i roztwór wzorcowy podstawowy o stężeniu 10 mg/ml można przechowywać w chłodziarce nawet przez 60 dni.

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji fosforanu tryfenylu (FTF) dla ślepych prób. Wyniki badań zebrano w tabeli 5.

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (2004) i normie PN-EN 482. Obliczenia przeprowadzono na podstawie pomiaru sygnałów tła o czasie retencji badanej substancji. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 0,064 i 0,212 µg/ml.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 10,0 ÷ 200,0 µg/ml (1,0 ÷ 20,0 mg/m³ dla próbki powietrza 10 l)
- granica wykrywalności 0,064 µg/ml
- granica oznaczalności 0,212 µg/ml
- współczynnik korelacji $r = 0,9992$
- niepewność rozszerzona metody (obliczona przy poziomie ufności ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k = 2$) 18,68%.

Tabela 5. Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności fosforanu trifenylu (FTF)
Table 5. Determination of the detection and quantification limit of triphenyl phosphate (TPP)

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (pola powierzchni pików*), (n = 10)
	10 691
	11 122
	11 145
	11 117
	11 147
	10 185
	10 601
	11 297
	10 565
1 1411	
Średnie pole powierzchni pików	10 928
Odchylenie standardowe	392
Współczynnik zmienności, %	3,59%
Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej	18 422
Granica wykrywalności, µg/ml	0,064
Granica oznaczalności, µg/ml	0,212

Objaśnienie: * pole powierzchni pików dla wybranych jonów (jonu głównego i potwierdzającego).

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania fosforanu trifenylu (FTF) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia fosforanu trifenylu w badanym zakresie stężeń (10,0 ÷ 200,0 µg/ml) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par fosforanu trifenylu z powietrza należy stosować żywicę XAD-2 umieszczoną w rurkach szklanych w ilości 100/50 mg. Fosforan trifenylu desorbowany jest z żywicy przy użyciu mieszaniny dichlorometan-acetonitryl (1: 1), a współczynnik desorpcji wynosi 1,00. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość nawet przez 60 dni. Metoda,

w wersji przedstawionej w załączniku, umożliwia oznaczanie fosforanu trifenylu w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 1,0 mg/m³, czyli 1/10 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla fosforanu trifenylu wobec: fosforanu tributylu, fosforanu dibutylofenylu i fosforanu difenylobutylu. Zastosowana do opracowania metody niepolarna kolumna HP-5MS o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 µm, umożliwia oddzielenie fosforanu trifenylu od rozpuszczalników, takich jak dichlorometan i acetonitryl. Dodatkowo analiza z zastosowaniem spektrometru mas i praca w trybie SIM zapewniają identyfikację badanej substancji w mieszaninie wieloskładnikowej.

PIŚMIENICTWO

- Ashford D. (1994). Ashford's dictionary of industrial chemicals. Wavelength Publications Ltd., London.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2015). Toxicological profile for phosphate ester flame retardants, https://www.atsdr.cdc.gov/sites/toxzine/docs/phosphate_ester_flame_retardants_toxzine.pdf [dostęp: listopad 2022].
- Burnett Ch.L. (2018). Safety assessment of triphenyl phosphate as used in cosmetics. CIR Expert Panel Final Report, <https://www.cir-safety.org/sites/default/files/tripho062018FR.pdf> [dostęp: listopad 2022].
- David M., Seiber J. (1999). Analysis of organophosphate hydraulic fluids in U.S. Air Force Base Soils. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 36, 235–241.
- Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydanie trzecie poprawione. IMP, Łódź.
- ECC, Eastman Chemical Company (2015). Safety data sheet. Skydrol® LD4 Fire Resistant Hydraulic Fluid, <http://www.aviaoil.com.ua/pdf/skydrol.ld-4.msds.eng.pdf> [dostęp: listopad 2022].
- ECHA, European Chemicals Agency (2022). Triphenyl phosphate, <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15972> [dostęp: listopad 2022].
- Estill C.F., Mayer A., Slone J. i in. (2021). Assessment of triphenyl phosphate (TPhP) exposure to nail salon workers by air, hand wipe, and urine analysis. Int. J. Hyg. Environ. Health 231, 113630.
- Lebel G.L., Williams D.T., Benoit F.M. (1981). Gas chromatographic determination of trialkyl/aryl phosphates in drinking water following isolation using macroreticular resin. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64, 991–998.
- Lenhart W., Lemm E. (1993). Determination and occurrence of triarylphosphates in different waters. Vom Wasser 81, 93–103.
- Li L., Zhang B., Guan Y. i in. (2018). Detecting triphenyl phosphate in workplace air by gas chromatography. China Occupat. Med. 6, 88–90.
- Lombardo P., Egly I.J. (1979). Identification and gas-liquid chromatographic determination of aryl phosphate residues in environmental samples. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 62(1), 47–51. PMID: 422504.
- Louvet A., Lavedrine B., Flieder F. (1995). Size exclusion chromatography and mass spectrometry of photographic bases in cellulose nitrate degradation. J. Photogr. Sci. 43(1), 30–35.
- Mendelsohn E., Hagopian A., Hoffman K. i in. (2016). Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate. Environ. Int. 86, 45–51.
- Nakamura A. (1991). Triphenyl phosphate. Environmental health criteria 111. WHO, Geneva.
- PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.
- Rosenberger W., Schuchardt S., Hebisch R. i in. (2021). MAK Commission. Triphenyl phosphate, isopropylated (isopropylated phenyl phosphates, IPPhP) – determination of isopropylated phenyl phosphates in the workplace air using gas chromatography (GC-MS). Air Monitoring Method – Translation of the German version from 2020. MAK Collect. Occup. Health Saf. 6(1), Doc019.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31.12.2008 r. Dz. Urz. WE L 353, 1–1355, z późn. zm.
- Streicher R.P. (1994). Triphenyl phosphate: method 5038. NIOSH – Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- Sutton W.L., Terhaar C.J., Miller F.A. i in. (1960). Studies on the industrial hygiene and toxicology of triphenyl phosphate. Arch. Environ. Health 1, 33–46.
- Szparaga M., Czerczak S., Kupczewska-Dobecka M. (2023). Fosforan trifenylu. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny. Środow. Pr. 1(115), 91–113.
- Weil E.D. (2001). Flame retardants, phosphorus. [W:] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Inc.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FOSFORANU TRIFENYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania fosforanu trifenyłu (FTF) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie fosforanu trifenyłu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczenia opisywanych w procedurze, wynosi 1,0 mg/m³.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części, zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

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 par fosforanu trifenyłu na żywicy XAD-2, desorpcji mieszaniną dichlorometanu i acetonitrylu oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z uży-

ciem środków ochrony indywidualnej pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

5.1. Fosforan trifenyłu

5.2. Dichlorometan

5.3. Acetonitryl

5.4. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel.

5.5. Roztwór do desorpcji

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzyc 50 ml dichlorometanu wg punktu 5.2 i uzupełnić zawartość kolby do kreski acetonitrylem wg punktu 5.3.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy fosforanu trifenyłu

Kolbę miarową o pojemności 1 ml zważyć, używając wagi wg punktu 6.8, następnie dodać około 10 mg fosforanu trifenyłu (ciało stałe), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem do desorpcji wg punktu 5.5. Obliczyć stężenie fosforanu trifenyłu w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 60 dni.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni fosforanu trifenyłu

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml dodać 500 µl roztworu wzorcowego podstawowego fosforanu trifenyłu wg punktu 5.6, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem do desorpcji wg punktu 5.5. Uzyskany w ten sposób roztwór wzorcowy pośredni ma stężenie około 1000 µg/ml. Obliczyć stężenie fosforanu trifenyłu w roztworze.

Roztwór wzorcowy pośredni przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze fosforanu trifenyłu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do sześciu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7, w mikrolitrach: 10; 25; 50; 100; 150 i 200, następnie uzupełnić do kreski roztworem do desorpcji wg punktu 5.5, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość fosforanu trifenyłu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 10; 25; 50; 100; 150 i 200, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $1,0 \div 20,0 \text{ mg/m}^3$.

Roztwór przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.9. Żywica XAD-2

Stosować żywicę XAD-2. Proponowany sorbent jest gotowy do użytku. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według rozdziału 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności: 1; 5 i 100 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdzielenie fosforanu trifenyłu od dichlorometanu, acetonitrylu i innych fosforanów organicznych występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować szklane mikrostrzykawki z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka szklane o pojemności 2 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

Zaleca się stosowanie pomp ssących do dozymetrii indywidualnej.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 60 mm, o średnicy wewnętrznej 5 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, poli(chlorku winylu).

6.8. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7 umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg żywicy XAD-2 wg punktu 5.9, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg żywicy XAD-2 i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

W miejscu pobierania próbki powietrza przez rurkę pochłaniającą, przygotowaną wg rozdziału 7, przepuścić 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 3 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 60 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie fosforanu trifenyłu od dichlorometanu, acetonitrylu i innych fosforanów organicznych występujących jednocześnie w powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.3 optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

Parametry pracy kolumny HP-5MS:

a) temperatura programowana:

- | | |
|------------------------------------|------------|
| – czas izotermi początkowej | 1 min |
| – temperatura izotermi początkowej | 160°C |
| – szybkość przyrostu temperatury | 20°C/min |
| – izoterma końcowa | 270°C |
| – czas izotermi końcowej | 2,5 min |
| – strumień objętości helu | 1,1 ml/min |

b) ciśnienie: regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 µl,
- temperatura 280°C
- podział próbki (*split*) 50: 1
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 270°C
- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy m/z: 170; 215; 233; 325; 326; 327 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych fosforanu trifenylu wg punktu 5.8. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość fosforanu trifenylu w roztworach wyrażoną w mg, a na osi rzędnych odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8 przesypać dłuższą warstwę żywicy XAD-2 wraz z przegródką z włókna szklanego poprzedzającą tę

warstwę i oddzielnie krótszą warstwę żywicy pochłaniającej z rurki pochłaniającej przygotowanej wg rozdziału 7 do naczynek wg punktu 6.5. Do naczynek dodać po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 15 min. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy żywicy XAD-2 w warunkach wg rozdziału 9. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnię pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość fosforanu trifenylu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach. W taki sam sposób wykonać oznaczenie zawartości fosforanu trifenylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy XAD-2. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie żywicy XAD-2 nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie żywicy. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5 wsypać po 100 mg żywicy XAD-2 tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej przygotowanej wg rozdziału 7. Następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego fosforanu trifenylu wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę żywicy XAD-2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Przed wykonaniem oznaczania chromatograficznego naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 15 min. Jednocześnie wykonać oznaczenie fosforanu trifenylu co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6 do naczynek zawierających po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 9. Współczynnik desorpcji fosforanu trifenylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików fosforanu trifenyłu z chromatogramów roztworu po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasach retencji fosforanu trifenyłu z chromatogramów roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików fosforanu trifenyłu z chromatogramów roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji fosforanu trifenyłu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla nowej partii żywicy XAD-2 wg punktu 5.9.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie fosforanu trifenyłu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}}$$

w którym:

- m_1 – masa fosforanu trifenyłu w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy XAD-2 odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- m_2 – masa fosforanu trifenyłu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg rozdziału 12.

Adres do korespondencji/Contact details:

JAKUB SMUGA
e-mail: jakub.smuga@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8
POLAND