



中华人民共和国国家标准

GB/T 38229—2019

磷酸三甲苯酯危险特性分类方法

Test method for hazard classification of tricresyl phosphate

2019-10-18 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准起草单位:常州进出口工业及消费品安全检测中心。

本标准主要起草人:王红松、商贵芹、张敏、华雯、王文烨、吴珂、祝惠惠。

引 言

磷酸三甲苯酯是现代工业上一种重要的化工原料,主要用作塑料和橡胶的阻燃性增塑剂。同时,磷酸三甲苯酯与大多数油漆用树脂的相容性好,可增加漆膜的柔韧性,因此在造漆工业中广泛应用。磷酸三甲苯酯主要有三种同分异构体:磷酸三邻甲苯酯(CAS号 78-30-8)、磷酸三间甲苯酯(CAS号 563-04-2)以及磷酸三对甲苯酯(CAS号 78-32-0)。

在联合国《关于危险货物运输的建议书 规章范本》中,磷酸三甲苯酯是列名物质,UN 编号 2574,正确运输名为“磷酸三甲苯酯,含邻位异构物大于 3%”,危险类别 6.1 项。根据运输名称的要求,如果磷酸三甲苯酯中邻位异构体的含量不大于 3%,则该产品不适用该 UN 编码,需结合物质或混合物可获得的理化、健康毒理以及生态毒理数据和专家判断进行分类。

为了对磷酸三甲苯酯危险特性进行准确鉴定,建立磷酸三甲苯酯中磷酸三邻甲苯酯含量的测定方法是关键,因此制定本标准。

磷酸三甲苯酯危险特性分类方法

1 范围

本标准规定了磷酸三甲苯酯危险特性分类所需试验方法的设备和材料、试验步骤及危险特性判定。本标准适用于磷酸三甲苯酯危险货物危险性的分类。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件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文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

联合国《关于危险货物运输的建议书 规章范本》(第 19 修订版)(Recommendations on the transport of dangerous goods—Model regulations)

国际海运危险货物规则(第 38-16 版)(International maritime dangerous goods code)

空运危险货物安全技术规则(第 2016—2017 版)(Technical instructions for the safe transport of dangerous goods by air)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

危险特性分类 **classification of the hazardous characteristics**

将化学品按照联合国《关于危险货物运输的建议书 规章范本》(TDG)、《国际海运危险货物规则》(IMDG)、《空运危险货物安全技术规则》(ICAO-TI)等国际规章或国家行业标准进行运输危险性的鉴定,以确定其运输危险性类别和危险程度。

4 方法概要

称取一定量的磷酸三甲苯酯配成乙酸乙酯溶液,经有机过滤膜过滤后,用气相色谱-质谱联用进行分析,外标法定量。根据磷酸三甲苯酯中磷酸三邻甲苯酯的含量,判定其危险特性。本方法中磷酸三邻甲苯酯的定量检测限为 10 mg/kg。

5 试剂和材料

5.1 乙酸乙酯:色谱纯。

5.2 磷酸三邻甲苯酯标准品:纯度 $\geq 99\%$ 。

5.3 磷酸三邻甲苯酯标准储备溶液:准确称取 25 mg 磷酸三邻甲苯酯标准品,精确至 0.1 mg,置于 250 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯溶解并定容至刻度,混匀。该溶液的质量浓度为 100 mg/L。

5.4 标准工作溶液的配制:分别准确移取 0.1 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL

和 10.0 mL 磷酸三邻甲苯酯标准储备溶液于 8 个 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(5.1)定容至刻度,所配标准工作溶液质量浓度为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、6.0 mg/L、8.0 mg/L 和 10.0 mg/L。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。
- 6.2 有机过滤膜:0.22 μm。
- 6.3 分析天平:精确至 0.1 mg。

7 分析步骤

7.1 测试液的制备

准确称取 25 mg 样品,精确至 0.1 mg,置于 250 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯溶解并定容至刻度,混匀,有机过滤膜过滤后待上机分析。

7.2 气相色谱-质谱条件

气相色谱-质谱条件如下:

- a) 色谱柱:HP-5MS 30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)毛细管柱,或相当者;
- b) 柱温:初始温度 100 °C,以 30 °C/min 升温至 220 °C,再以 15 °C/min 升温至 300 °C,保持 5 min;
- c) 进样口温度:300 °C;
- d) 离子源温度:230 °C;
- e) 载气:氦气(纯度>99.999%);
- f) 柱流速:1.0 mL/min,恒流模式;
- g) 进样量:1 μL;
- h) 进样方式:不分流进样;
- i) 溶剂延迟时间:5 min;
- j) 质谱扫描方式:选择离子监控(SIM)模式;
- k) 定性和定量离子:见表 1。

表 1 磷酸三邻甲苯酯定性和定量离子

	离子(<i>m/z</i>)	丰度比/%
定性离子	181	64
	368	52
	277	38
定量离子	165	100

7.3 绘制标准工作曲线

按照 7.2 所列测定条件,将标准工作溶液(5.4)按照浓度由低到高的顺序依次进样测定。以标准溶液中磷酸三邻甲苯酯的质量浓度为横坐标,单位为毫克每升(mg/L),以对应的磷酸三邻甲苯酯色谱峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。典型的气相色谱-质谱图参见附录 A。

按式(1)计算回归参数:

$$y_s = a \times x_s + b \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

y_s ——磷酸三邻甲苯酯的色谱峰面积;

a ——回归曲线的斜率;

x_s ——标准工作溶液中磷酸三邻甲苯酯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

b ——回归曲线的截距。

7.4 试样的测定

将样品测试液(7.1)同样按照 7.2 所列气相色谱条件进样分析,得样品中磷酸三邻甲苯酯的色谱峰面积。当样品测试液(7.1)中磷酸三邻甲苯酯的质量浓度大于标准曲线的质量浓度上限时,应将测试液用乙酸乙酯进行适当稀释,确保稀释后的测试液中磷酸三邻甲苯酯含量在标准曲线的质量浓度范围内。

8 结果计算

8.1 计算

磷酸三甲苯酯中磷酸三邻甲苯酯含量可按式(2)计算。

$$x = \frac{(y - b) \times 250 \times n}{a \times m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

x ——磷酸三甲苯酯中磷酸三邻甲苯酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

y ——样品测试液中磷酸三邻甲苯酯的色谱峰面积;

b ——回归曲线的截距;

250 ——测试液定容体积,单位为毫升(mL);

n ——测试液的稀释倍数;

a ——回归曲线的斜率;

m ——称样量,单位为克(g)。

8.2 分析结果

取两次重复测定结果的算术平均值作为最终结果,结果精确至 0.1 mg/kg。

9 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对值,不应超过重复性限(r),以超过重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。重复性限(r)为其平均值的 10%。

10 危险特性判定

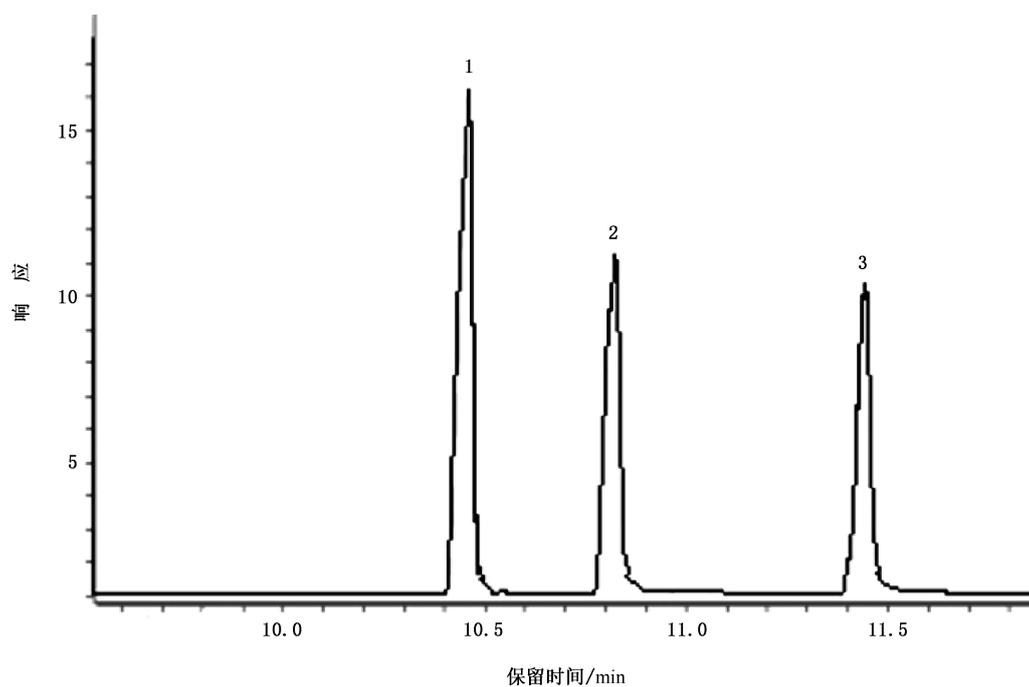
10.1 如果磷酸三甲苯酯中磷酸三邻甲苯酯含量大于 30 000 mg/kg(即 3%),则应分类为 6.1 项毒性,按照联合国编号(UN No.)2574 进行运输。

10.2 如果磷酸三甲苯酯中磷酸三邻甲苯酯含量小于或等于 30 000 mg/kg(即 3%),则需结合物质或混合物可获得的理化、健康毒理以及生态毒理数据和专家判断进行分类。

附录 A
(资料性附录)

磷酸三甲苯酯典型样品的气相色谱-质谱图

磷酸三甲苯酯典型样品的气相色谱-质谱图如图 A.1 所示。



说明:

- 1——磷酸三邻甲苯酯;
- 2——磷酸三间甲苯酯;
- 3——磷酸三对甲苯酯。

图 A.1 磷酸三甲苯酯典型样品的气相色谱-质谱图