

YHI

PUBLIKASJON

**Analyse av
tributylfosfat i luft**

av

SYVERT THORUD

HD 862/81

1981

**Yrkeshygienisk institutt
Arbeidsforskningsinstituttene**

YHI

PUBLIKASJON

**Analyse av
tributylfosfat i luft**

av

SYVERT THORUD

HD 862/81

1981

**Yrkeshygienisk institutt
Arbeidforskningsinstituttene**

ANALYSE AV
TRIBUTYLFOSFAT I LUFT

Syvert Thorud

HD 862/81

Avdeling: Avdeling for organisk kjemi
Ansvarshavende: Cand.real. Syvert Thorud
Stikkord: Tributylfosfat, prøvetaking, analyse

Yrkeshygienisk institutt
August 1981

INNHOLDSFORTEGNELSE

Side

1.	SAMMENDRAG	1
2.	INNLEDNING	2
3.	LITTERATUROVERSIKT OVER EKSISTERENDE PRØVETAKINGS- OG ANALYSEMETODER FOR TRIBUTYLFOSFAT I LUFT	2
4.	GASSKROMATOGRAFISK ANALYSE AV TRIBUTYLFOSFAT	4
	4.1. Valg av analysebetingelser	4
5.	PRØVETAKINGSMETODER	6
	5.1. Filtermetoden	6
	5.1.1. Undersøkelse av ekstraksjonseffektiviteten	6
	5.1.2. Undersøkelse av tap under prøvetaking	8
	5.1.3. Konklusjon	9
	5.2. Kullrørsmetoden	10
	5.2.1. Valg av desorpsjonsmiddel	10
	5.2.2. Undersøkelse av desorpsjonseffektiviteten	11
	5.2.3. Undersøkelse av oppsamlingseffektiviteten	13
	5.2.4. Deteksjonsgrense ved kullrørsmetoden	15
	5.2.5. Konklusjon	15
6.	LITTERATUR	17

1. SAMMENDRAG

Rapporten omtaler utvikling av en prøvetakings- og analysemetode for tributylfosfat i luft.

To prøvetakingsmetoder ble undersøkt: Oppsamling på filter og oppsamling på aktivkullrør.

For filter påsatt tributylfosfat ga ekstraksjon med dietyl-eter og gasskromatografisk analyse gode resultater uten luftgjennomgang (utbytte $98.0 \pm 7.0\%$), men 1 times luftgjennomgang (ca. 120 l) resulterte i $30.8 \pm 7.6\%$ tap av påsatt tributylfosfat ved værelsestemperatur ($22-24^{\circ}\text{C}$). Metoden var derfor ikke tilfredsstillende.

Oppsamling på kullrør, desorpsjon med karbondisulfid/iso-propanol (50:1) og gasskromatografisk analyse ga tilfredsstillende resultater. Desorpsjonseffektiviteten ble testet ved injeksjon av kjente mengder tributylfosfat på kullrør og adsorpsjonseffektiviteten ved å suge kjente mengder tributylfosfat inn på kullrør. Utbyttet var henholdsvis $104 \pm 14\%$ og $101 \pm 3.2\%$.

Ved bruk av flammeionisasjonsdetektor er praktisk deteksjonsgrense 1 ng pr. injeksjon (1 μl). I 10 liters luftprøver tilsvarer dette 0.2 mg tributylfosfat pr. m^3 luft, dvs. 1/25 av administrativ norm (5 mg/m^3).

2. INNLEDNING

I testanlegg for hydrauliske komponenter til fly brukes ofte hydrauliske væsker som hovedsakelig inneholder tributylfosfat. Under testkjøringen oppvarmes den hydrauliske væsken, og damp som virker irriterende på åndedrettsorganene avgis.

Det er derfor av interesse å kunne bestemme luftkonsentrasjonen av tributylfosfat ved bruk av slike hydrauliske væsker.

I denne rapporten omtales utvikling av en prøvetakings- og analysemetode for å kunne bestemme tributylfosfatkonsentrasjonen i luft.

3. LITTERATUROVERSIKT OVER EKSISTERENDE PRØVETAKINGS- OG ANALYSEMETODER FOR TRIBUTYLFOSFAT I LUFT

NIOSH (3) har utviklet en metode for prøvetaking og analyse av tributylfosfataerosol i luft. Metoden benytter oppsamling på 0.8 m celluloseester membranfilter. Analysen omfatter eterekstraksjon av filteret og gasskromatografisk analyse av ekstraktet med flammefotometrisk detektor (FPD).

Tributylfosfat i dampform har blitt analysert etter NIOSH's metode for organofosforpesticider (2). Denne metoden innebærer oppsamling i impinger med etylenglykol. For analyse fortynnes løsningen med vann, og tributylfosfat ekstraheres over i heksan. Etter justering av heksanvolumet analyseres heksanløsningen i gasskromatograf med fosfor flammeionisasjonsdetektor.

Tributylfosfatdamp er også analysert direkte i luft ved hjelp av GC med nitrogen/fosfor flammeionisasjonsdetektor (1). Det viste seg imidlertid at direkte injeksjon av tributylfosfatdamp med gasstette sprøyter vanskelig ga reproducerbare injeksjoner (kondensasjon i sprøytene?).

Tributylfosfatkonsentrasjoner (damp) ned til 0.12 mg/m^3 har blitt bestemt kontinuerlig ved hjelp av en fosforanalysator som benytter flammefotometrisk deteksjon (4).

4. GASSKROMATOGRAFISK ANALYSE AV TRIBUTYLFOSFAT

4.1 Valg av analysebetingelser.

På bakgrunn av erfaringer fra foreliggende metoder har følgende 2 kolonner blitt prøvd ved analyse av tributylfosfat:

- a) 1 m 1/8" rustfritt stål med 3% OV-101 på Supelcoport (80/100 mesh)
- b) 2 m 1/8" rustfritt stål med 3% SE-30 på Supelcoport (80/100 mesh)

Begge disse kolonnene viste seg å være godt egnet. Analysebetingelsene ble utviklet med tanke på størst mulig følsomhet med flammeionisasjonsdetektor (FID) og kort analysetid. Typiske analysebetingelser er vist i tabell 4.1.

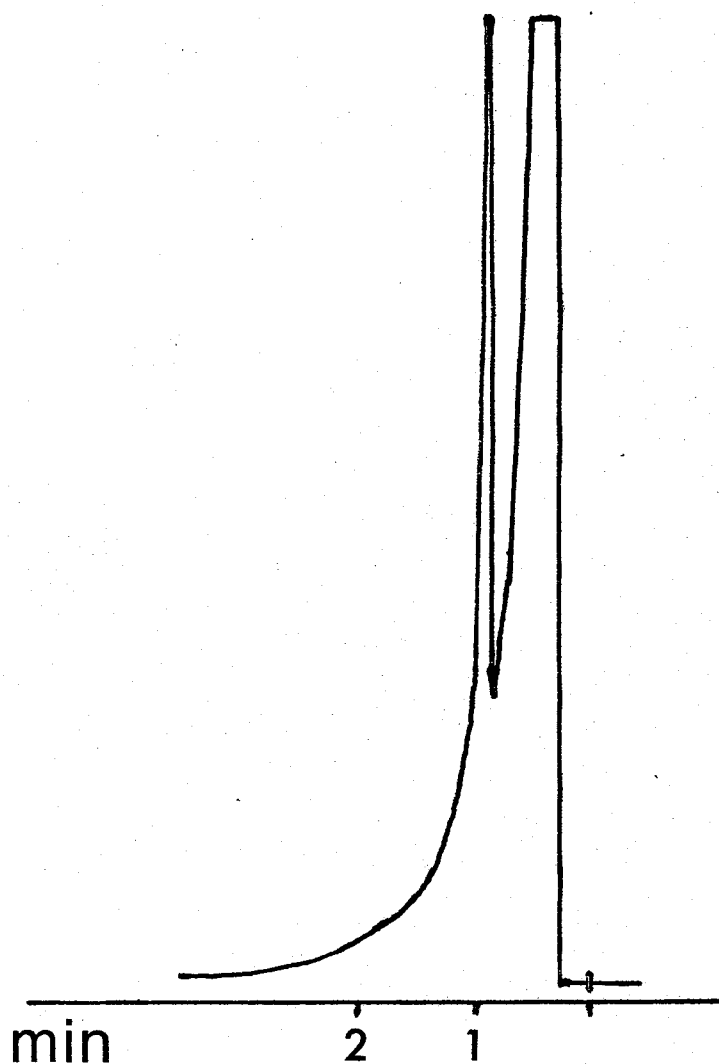
	Kolonnetype	
	1m 3% OV-101	2m 3% SE-30
Kolonnetemperatur	190°C	220°C
Injektortemperatur	300°C	300°C
Detektortemperatur	250°C	250°C
Bæregasshastighet (N ₂)	30-31 ml/min	49 ml/min
FID: H ₂	95 kPa	95 kPa
Luft	150 kPa	150 kPa
Retensjonstid for tributylfosfat	0.85 min	0.95 min

Tabell 4.1. Analysebetingelser for tributylfosfat.

Under det videre arbeid ble OV-101 kolonnen benyttet under forsøkene med filtermetoden, mens kullrørsprøvene ble analysert på SE-30 kolonnen.

Med den benyttede flammeionisasjonsdetektor har man en bestemmelsesgrense på 1 ng tributylfosfat pr. injeksjon, dvs. ved injeksjon av 1 μ l kan konsentrasjoner i løsning ned til 1 μ g/ml bestemmes.

Eksempel på kromatogram er vist i figur 4.1.



Figur 4.1. Eksempel på kromatogram av tributylfosfat.

5. PRØVETAKINGSMETODER

5.1 FILTERMETODEN

Med utgangpunkt i NIOSH-metoden for tributylfosfat (3) valgte vi innledningsvis å undersøke oppsamling av tributylfosfat på filter, ekstraksjon med eter og GC-analyse av eter-ekstraktet.

Det ble benyttet celluloseester membranfilter (Millipore type AA) med en porestørrelse på 0,8 μm .

5.1.1 Undersøkelse av ekstraksjonseffektiviteten

Effektiviteten av ekstraksjonen med eter ble undersøkt på følgende måte:

Kjente mengder tributylfosfat ble veid inn og fortynnet med eter (eller bedre isopropanol) til kjent volum. Ved hjelp av mikrolitersprøyter ble kjente mengder tributylfosfat påsatt filteret. Filter og papplate ble overført til Sovirel-glass med kork og oppbevart noen timer før ekstraksjon. Filter og papplate ble ekstrahert med 5 ml eter i min. 1 time. Eterløsningen ble analysert på GC mot standard med kjent konsentrasjon av tributylfosfat. Resultatene er vist i tabell 5.1.

Påsatt mengde tributylfosfat	Mengde tributylfosfat funnet	% funnet
47.2 µg	44.7 µg	94.7
"	49.1 "	104
"	43.5 "	92.1
94.4 µg	104 "	110
"	104 "	110
"	80 "	85.5
188.8 µg	182 "	96.2
"	169 "	89.2
"	173 "	91.5
437.5 µg	456 "	104
"	465 "	106
"	452 "	103
875.0 µg	863 "	98.5
"	855 "	97.7
"	853 "	97.4
1749.9 µg	1670 "	95.6
"	1670 "	95.6
"	1620 "	92.5

Tabell 5.1. Utbytte ved eter-ekstraksjon av filtre påsatt kjente mengder tributylfosfat.

Ekstraksjon av filterne ga et utbytte på 98.0 ± 7.0 % og viste at eter er godt egnet som ekstraksjonsmiddel. En ulempe ved bruk av eter er imidlertid at det er vanskelig å få reproduserbare injeksjoner, sannsynligvis på grunn av fordampning fra sprøytespissen ved så høy injektortemperatur (300°C).

5.1.2. Undersøkelse av tap under prøvetaking.

For å undersøke hvorvidt tributylfosfat vil gå gjennom filteret under prøvetaking ble følgende forsøk utført:

12 filtere ble påsatt kjent mengde tributylfosfat. Av disse var 6 filtere plassert i filterholdere og ble umiddelbart tilkopleet en Casellapumpe som sugde luft igjennom i 1 time (totalt ca. 120 l) ved værelsestemperatur (22-24°C). Etterpå ble filtere og pappplater tatt ut og plassert i Sovirel-glass. De 6 siste filter med papplater ble plassert direkte i Sovirel-glass uten gjennom-suging av luft.

Alle filterne ble deretter ekstrahert med 5 ml eter og analysert på GC. Resultatene er vist i tabell 5.2.

Påsatt mengde tributylfosfat	Luftvolum sugd igjennom	Funnet mengde tributylfosfat	% funnet
338.9 µg	-	353 µg	104
"	-	359 "	106
"	-	326 "	96.2
"	-	375 "	111
"	-	359 "	106
"	-	333 "	98.2
"	120 l	248 "	73.1
"	118.5 l	197 "	58.1
"	121.5 l	272 "	80.3
"	118.5 l	230 "	67.9
"	120 l	219 "	64.7
"	121.5 l	241 "	71.1

Tabell 5.2. Utbytte med og uten gjennomsuging av luft.

Resultatene viser at det gjennomsnittlig ble funnet igjen $351 \pm 18 \mu\text{g}$ ($103 \pm 5.4\%$) uten gjennomsuging av luft. Ved gjennomsuging av luft i 1 time (118.5 - 121.5 l) ble det gjennomsnittlig funnet igjen $235 \pm 26 \mu\text{g}$ ($69.2 \pm 7.6\%$). Gjennomsuging av luft har altså forårsaket et tap på $30.8 \pm 7.6\%$ etter bare en time.

5.1.3. Konklusjon

Resultatene av forsøkene med filtermetoden viste at man fikk $30.8 \pm 7.6\%$ tap under 1 times prøvetaking ved $22-24^{\circ}\text{C}$ (luftgjennomstrømningshastighet 2 l/min.). Filtermetoden alene er derfor utilfredsstillende for oppsamling av tributylfosfat, og andre oppsamlingsmetoder måtte undersøkes.

I NIOSH-metoden for oppsamling av aerosol av tributylfosfat (3) er det benyttet en flow på 1.5 l/min. Ved temperaturer over 23°C anbefaler NIOSH at to filtere koples i serie for å få en effektiv oppsamling.

5.2 KULLRØRSMETODEN

Siden filtermetoden ikke svarte til forventningene var det nødvendig å forsøke andre oppsamlingsmetoder. Valget falt da på kullrørsmetoden. Egnede desorpsjonsmidler, utbytte ved påsetting av kjente mengder tributylfosfat samt oppsamlingseffektiviteten ble undersøkt.

5.2.1 Valg av desorpsjonsmiddel

Flere forskjellige desorpsjonsmidler ble forsøkt. Karbondisulfid, eter og heksan ga alle dårlig utbytte og var lite egnet. Toluen syntes å gi bra utbytte, men medførte visse analytiske problemer på grunn av stor løsemiddeltopp. Blanding av karbondisulfid og isopropanol ble forsøkt, og innledende forsøk ga lovende resultater (tabell 5.3).

Desorpsjonsmiddel	Påsatt mengde tributylfosfat	Funnet mengde tributylfosfat	% funnet
CS ₂ /i-ProH=10:1	51.76 µg	51.4 µg	99.3
" "	"	49.1 "	94.9
" "	"	52.0 "	100
" "	"	30.1 "	58.1

Tabell 5.3. Innledende forsøk med desorpsjon av kullrør påsatt tributylfosfat.

Forskjellige blandingsforhold karbondisulfid/isopropanol ble testet ved å analysere standarder av tributylfosfat i de respektive karbondisulfid/isopropanol blandinger med og uten tilsetning av aktivt kull fra ubrukt kullrør. Forholdet mellom standard med og uten kull er vist i tabell 5.4.

Blandingsforhold karbondisulfid/ isopropanol i standard	Arealforhold standard med og uten kull
10:1	0.946
15:1	0.965
25:1	0.938
50:1	0.989

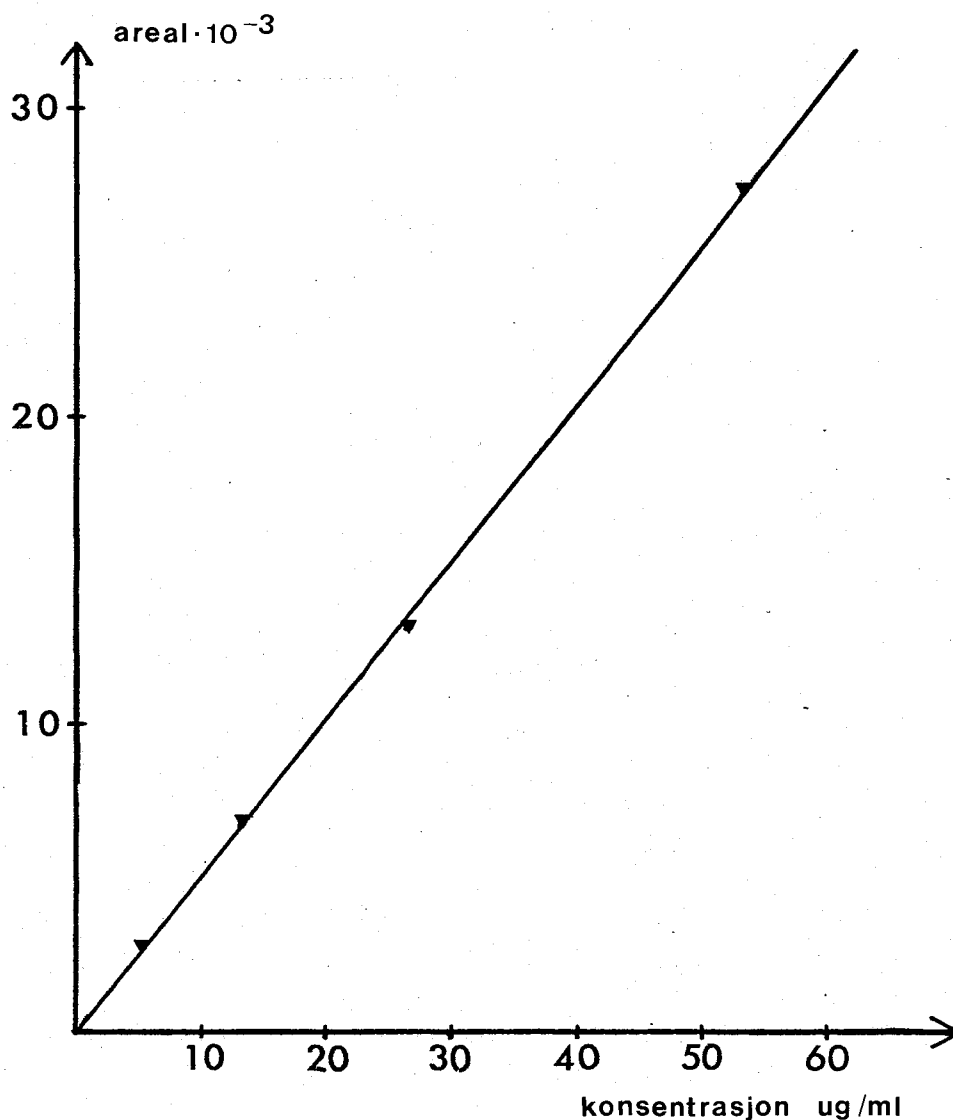
Tabell 5.4. Arealforhold ved forskjellig blandingsforhold av karbondisulfid og isopropanol.

Som det fremgår av tabellen var forholdet mellom standard med og uten kull omtrent det samme ved blandingsforhold på 10:1, 15:1, 25:1 og 50:1. Karbondisulfid/isopropanol i blandingsforholdet 50:1 ble derfor valgt i de videre forsøk fordi dette gir fordeler under GC-analysen.

5.2.2 Undersøkelse av desorpsjonseffektiviteten

Effektiviteten av desorpsjon med karbondisulfid/isopropanol i forholdet 50:1 ble undersøkt ved å desorbere kullrør med kjente mengder tributylfosfat påsatt (10-100 µg). Rørene ble preparert ved å injisere 1 µl av forskjellige tributylfosfat-standarder

i isopropanol. Etter oppbevaring i kjøleskap natten over ble kullet tatt over i Sovirel-glass og desorbert med 2 ml karbondisulfid/isopropanol (50:1). Standarder av tributylfosfat i karbondisulfid/isopropanol (2ml) ble tilsatt kull fra ubenyttet kullrør og benyttet til kvantifisering av tributylfosfatmengden på de preparerte rørene. Standardkurven er vist i figur 5.1., og resultatene for de preparerte rørene er angitt i tabell 5.5.



Figur 5.1. Standardkurve for tributylfosfat.

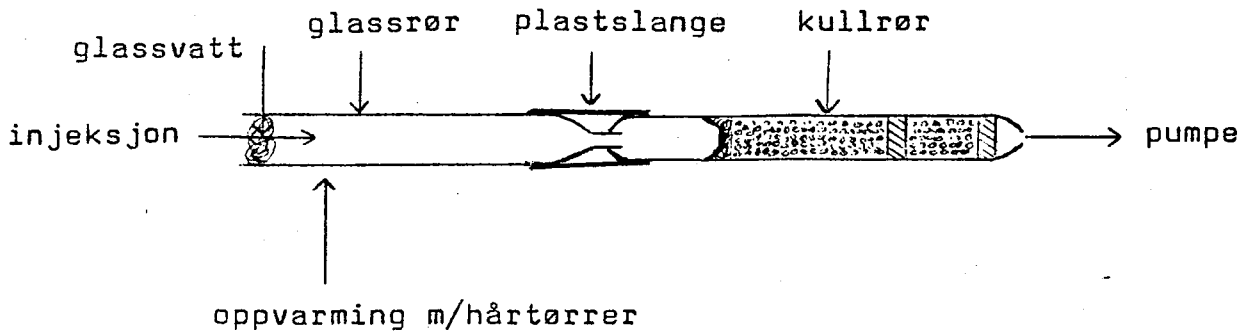
På satt mengde tributylfosfat	Funnet mengde tributylfosfat	% funnet
10.57 µg	9.9 µg	93.5
"	8.9 "	84.6
"	8.7 "	82.0
25.22 µg	24.4 "	96.6
"	25.7 "	102
"	24.7 "	97.8
49.39 µg	59.1 "	120
"	56.6 "	115
"	61.6 "	125
100.7 µg	116 "	116
"	111 "	110
"	110 "	109

Tabell 5.5. Desorpsjonsutbytte med CS₂/i-Proh = 50:1.

Resultatene viser et gjennomsnittlig desorpsjonsutbytte på 104% (SD = 14%), dvs. desorpsjon med 2 ml karbondisulfid/iso-propanol (50:1) er effektiv. Effektiviteten syntes imidlertid noe lavere ved små mengder tributylfosfat på satt røret.

5.2.3 Undersøkelse av oppsamlingseffektivitet

Effektiviteten av oppsamling av tributylfosfat på aktivt kull ble undersøkt med et oppsett som vist i figur 5.2.



Figur 5.2. Oppsett for oppsamling av tributylfosfatdamp

Kjente mengder tributylfosfat i isopropanol ble injisert i "forrøret", og ved hjelp av Sipinpumpe ble luft i 2 timer sugd igjennom røret (luftmengde 4-5 l). For å få fullstendig fordampning av injisert tributylfosfat ble forrøret oppvarmet ved hjelp av hårtørrer.

Rørene som ble preparert på denne måten, ble som tidligere angitt desorbert med 2 ml karbondisulfid/isopropanol (50:1) og analysert på vanlig måte. Resultatene er vist i tabell 5.6.

Mengde tributylfosfat injisert i "forrøret"	Mengde tributylfosfat funnet			% funnet
	Hoveddel	Kontrolldel	Totalt	
26.46 µg	25.8	2.0	27.8	105
"	22.4	4.4	26.8	101
"	23.7	3.0	26.7	101
"	23.7	3.5	27.2	103
"	22.5	3.0	25.5	96.4

Tabell 5.6. Oppsamlingseffektivitet på kullrør.

Gjennomsnittlig ble det funnet igjen 101 % (SD = 3.2%), dvs. undersøkelsen viser at oppsamlingen har vært effektiv. Det ble imidlertid gjennomsnittlig funnet $3.2 \pm 0.87 \mu\text{g}$ ($12.1 \pm 3.3 \%$) tributylfosfat i kontrolldelen. Forklaringen på dette er trolig at oppvarming av forrøret med hårtørrer gir lufta som suges gjennom relativt høy temperatur, og risikoen for gjennomslag og dermed fordeling i hele røret øker.

5.2.4 Deteksjonsgrense ved kullrørsmetoden

I praksis vil det være vanskelig å detektere mengder under 1 ng pr. injeksjon med den benyttede flammeionisasjonsdetektor. Ved injeksjon av 1 μl løsning tilsvarer dette en konsentrasjon i løsningen på 1 $\mu\text{g/ml}$. Ved injeksjon av større volum kan denne minimumskonsentrasjonen senkes tilsvarende.

Desorpsjon med 2 ml karbondisulfid/isopropanol tilsier at mengden på røret må være minimum 2 μg tributylfosfat. Ved et luftvolum på 10 l tilsvarer dette en luftkonsentrasjon på 0.2 mg/m^3 , dvs. 1/25 av den nåværende administrative norm (5 mg/m^3).

Følsomheten vil kunne økes betraktelig ved bruk av en fosforspesifikk detektor.

5.2.5 Konklusjon

De utførte forsøk viser at tributylfosfatdamp i luft kan samles opp kvantitativt ved adsorpsjon på aktivt kull.

Desorpsjon med 2 ml karbondisulfid/isopropanol i forholdet 50:1 gir tilnærmet kvantitativ gjenvinning.

Analysen utføres gasskromatografisk på en 2 m SE-30 kolonne.

Mengden av tributylfosfat i prøven bestemmes kvantitativt mot kjent standard av tributylfosfat i karbondisulfid/isopropanol (50:1) tilsatt kull fra ubrukt kullrør.

Praktisk deteksjonsgrense er 1 ng pr. injeksjon (1 μ l), noe som tilsvarer en luftkonsentrasjon på 0.2 mg/m³ forutsatt et luftvolum på 10 l og et desorpsjonsvolum på 2 ml.

For en effektiv oppsamling av tributylfosfat i både aerosol- og dampform vil sannsynligvis en kombinasjon av NIOSH-metoden og den omtalte kullrørsmetoden være det beste alternativ, dvs. man seriekopler filter og kullrør.

6. LITTERATUR

1. Burgett, C.A. et al: Chromatographic capabilities of the nitrogen-phosphorus selective detector. Application note ANCL, Hewlett Packard, Avendale, PA, Februar 1976.
2. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Manual of analytical methods, Vol 1, P & CAM 158 Parathion in air. 2nd. ed. Cincinatti, Ohio 1977.
3. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Manual of analytical methods, Vol 3, S 208 Tributyl Phosphate. 2nd ed. Cincinatti, Ohio 1977.
4. Parker, G. B.: Continuous quantitative analysis of low concentrations of tributyl phosphate (TBP) vapors in flowing air streams. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 41 (1980), 220-222.