

# Konsultacje

## Oleje mineralne – metody oznaczania

### *Jakimi metodami oznacza się oleje mineralne w powietrzu środowiska pracy?*

Oleje mineralne są mieszaninami ciężkich węglowodorów o długich łańcuchach węglowych i temperaturze wrzenia powyżej 300°C. Skład olejów jest różny, w zależności od pochodzenia ropy i technologii jej przerobu. Zróżnicowanie fizykochemicznych właściwości różnych typów olejów mineralnych powoduje, że są one szeroko stosowane w przemyśle. Stosuje się je jako smary, środki ochronne przeciw korozji metali, czynniki chłodzące i hartujące, separatory w przemyśle ceramicznym i budowlanym, środki zmiękczające przy produkcji tworzyw sztucznych, surowce napędowe, komponenty kosmetyków i leków.

Największe ilości olejów zużywa przemysł maszynowy. Oleje mineralne są tu szeroko stosowane jako preparaty chłodzące przy obróbce ubytkowej metali. Oleje mineralne używane są pod dwiema postaciami: jako chłodziwa olejowe i emulsje wodno-olejowe.

W procesach technologicznych z udziałem wysokich temperatur dochodzi do zmian składu chemicznego i właściwości olejów. Oleje ulegają utlenieniu, zanieczyszczeniu cząstkami metali i produktami spalania w wysokich temperaturach występujących na ostrzu narzędzia skrawającego (przy katalitycznym działaniu aktywnej powierzchni metali). Mogą powstawać nowe, pierwotnie nieobecne, szkodliwe substancje. Najbardziej znanym przykładem jest powstawanie rakotwórczej N-nitrozoaminy z trietanoloaminy i azotynów, związków dodawanych jako środki antykorozyjne. W olejach zawierających frakcję naftenową w ostrych warunkach temperaturowych może następować odwodornienie naftenów do bardziej trwałych związków aromatycznych i dalsza kondensacja między cząsteczkami aromatycznymi lub aroma-

tycznymi i olefinowymi. W „przepracowanych” olejach pojawiają się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w tym benzo(a)piren. Emulsje wodno-olejowe mogą ulegać skażeniu bakteriami, drożdżami i grzybami.

Najwyższe dopuszczalne stężenie i najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe dla olejów mineralnych określa się na poziomie:

NDS = 5 mg/m<sup>3</sup>

NDSCh = 10 mg/m<sup>3</sup>

Wartości te odnoszą się tylko do fazy ciekłej aerozolu oleju mineralnego w powietrzu.

Mechanizm powstawania aerozoli jest bardzo różny i złożony. Przechodzenie oleju do atmosfery może odbywać się różnymi drogami. W powietrzu można wyróżnić:

- aerozole rozpryskowe powstające w wyniku rozpadu strumienia cieczy chłodzącej przy uderzeniu w nieruchomą lub wirującą przeszkodę;

- aerozole kondensacyjne powstające w wyniku kondensacji par po przemieszczeniu w chłodniejsze rejony strefy obróbki;

- w przypadku stosowania chłodziwa emulsyjnego typu „olej-woda”, przy zetknięciu z gorącym narzędziem następuje szybkie odparowanie wody z emulsji z „wyrzuceniem” w powietrze aerozolu oleju.

Większość stosowanych w przemyśle chłodziw olejowych zawiera dodatki uszlachetniające w ilościach nawet do 30%. W skład dodatków wchodzi związek bakteriobójczy i antyseptyczny, emulgatory, inhibitory korozji, przeciwutleniające, związki zapobiegające pienieniu i wydłużające trwałość chłodziwa i inne. Wszystkie te związki będą przechodzić również do powietrza zwiększając narażenie pracowników.

### Metody oznaczania olejów

Węglowodory parafinowe, będące głównym składnikiem rafinowanych olejów mineralnych, stosowanych jako media chłodzące, nie ulegają żadnym charakterystycznym reakcjom chemicznym. Wszystkie stosowane metody oznaczania olejów są niespecyficzne; stosuje się metody grawimetryczne i spektrofotometryczne (fluorescencja, refraktometria, spektrofotometria w podczerwieni i nadfiolecie).

W Polsce do oznaczania olejów mineralnych w powietrzu na stanowiskach pracy stosowane są trzy metody, ujęte w Polskich Normach:

1. PN-77/Z-04108.01 *Badania zawartości olejów. Oznaczanie olejów (mgła) na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.*

2. PN-80/Z-04108.02 *Badania zawartości olejów. Oznaczanie olejów (mgła) na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w nadfiolecie.*

3. PN-88/Z-04108.04 *Badania zawartości olejów. Oznaczanie fazy ciekłej olejów mineralnych na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.*

Oznaczanie oleju wg dwóch pierwszych norm polega na przepuszczaniu badanego powietrza przez płuczkę wypełnioną tetrachlorometanem (CCl<sub>4</sub>) lub cykloheksanem – pomiarze absorbancji pochłoniętego oleju mineralnego w zakresie promieniowania podczerwonego lub nadfioletowego. Stosując metodyki opisane w tych normach mierzy się całkowitą zawartość węglowodorów alifatycznych w powietrzu – sumaryczną ilość par i aerozolu, nie można więc tych wartości porównywać z wartościami NDS i NDSCh.

W przypadku trzeciej normy oznaczanie polega na pobraniu fazy ciekłej olejów mineralnych z powietrza na sączek z włókna szklanego i desorpcji oleju tetrachlorometanem ( $\text{CCl}_4$ ). Zawartość oleju w roztworze oznacza się metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni przy wybranej liczbie falowej. Wyniki pomiarów stężeń otrzymane za pomocą metodyki służą do oceny narażenia na oleje mineralne na stanowiskach pracy.

Ponieważ tetrachlorometan jako perchlorowany związek o działaniu niszczącym warstwę ozonową znalazł się na liście związków, których obrót podlega ścisłej kontroli, zaszła konieczność zmiany metodyki oznaczania olejów w powietrzu.

Metodyka oznaczania oleju z zastosowaniem spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni wymagała zmiany rozpuszczalnika, natomiast metodyka oznaczania w zakresie nadfioletu – zmiany sposobu pobierania próbek powietrza.

W wyniku przeprowadzonych badań najczęściej stosowanych w przemyśle olejów, zaproponowano dwie metody oznaczania olejów mineralnych w powietrzu na stanowiskach pracy. W obydwu metodykach próbki powietrza pobierane są na sączki, co pozwala wyeliminować wpływ na wynik oznaczania znajdujących się w powietrzu par związków organicznych pochodzących ze stosowanego oleju.

### Metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni

Sprawą pierwszorzędą stało się znalezienie takiego związku, który byłby dobrym rozpuszczalnikiem olejów, nie wykazywał absorpcji w zakresie  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  i nie podlegał specjalnej kontroli stosowania.

Takie kryteria spełnia praktycznie bardzo niewiele związków, jedynie perhalogenowane pochodne węglowodorów olefinowych posiadające tylko wiązania

węgiel-węgiel i węgiel-halogen. Najpopularniejszy z nich – tetrachloroetylen wykazuje udowodnione działanie rakotwórcze i nie mógł być zastosowany w opracowywanej metodyce. Aby zachować poprzednie warunki oznaczania węglowodorów w powietrzu, zdecydowano się zastosować 1,1,2,2-tetrachloroetan –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ . W interesującym dla analizy olejów zakresie, w pobliżu  $2890\text{ cm}^{-1}$ , obserwuje się pasma drgań walencyjnych grupy metinowej. Pasma wywołane tym rodzajem drgań są bardzo małe i zazwyczaj giną wśród innych pasm analitycznych. W przypadku oznaczania olejów przy stosowaniu kuwety z tetrachloroetanem jako odnośnikiem podczas pomiarów absorpcji – są do pominięcia. Dlatego jako pasmo analityczne można przyjąć również dla tego rozpuszczalnika pasmo drgań walencyjnych grupy metylenowej  $\nu = 2854\text{ cm}^{-1}$ .

Przy pracach z 1,1,2,2-tetrachloroetanem należy zachować szczególną ostrożność, gdyż związek ten klasyfikowany jest jako bardzo toksyczny w razie kontaktu ze skórą i podczas narażenia drogą oddechową (T+, R26/27). Wszystkie prace należy wykonywać pod dobrze działającym wyciągiem.

Do pobierania prób powietrza zaproponowano sączki z włókna szklanego (typ FO-1) produkcji polskiej zamiast stosowanych w PN-88/Z-04108.04 sączków z włókniny NK-8 produkcji byłej NRD.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że oleje mineralne mogą być oznaczane metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni z zastosowaniem do ekstrakcji z sączka 1,1,2,2-tetrachloroetanu w zakresie stężeń  $0,5\text{--}10\text{ mg/m}^3$  powietrza (0,1–2 wartości NDS). Jako pasmo analityczne przyjęto pasmo drgań walencyjnych grupy metylenowej  $\nu = 2854\text{ cm}^{-1}$ . Badane oleje były dobrze wymywane z sączków za pomocą 1,1,2,2-tetrachloroetanu. Współczynniki odzysku wynosiły powyżej 90%.

### Metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w nadfiolecie

Jak wspomniano wcześniej, większość technicznych olejów mineralnych zawiera dodatki uszlachetniające. Jeżeli dodatki te będą związkami zawierającymi w swej budowie grupy chromoforowe, wiązania wielokrotne lub pierścienie aromatyczne, istnieje możliwość oznaczenia ich metodą spektrofotometrii w nadfiolecie. Przed oznaczaniem olejów mineralnych w nadfiolecie należy w pierwszej kolejności zbadać widmo roztworu badanego oleju w zakresie  $200\text{--}300\text{ nm}$  i sprawdzić czy w tym zakresie posiada ono wyraźne pasma adsorpcji. Jako rozpuszczalnik można stosować cykloheksan, który w zakresie  $210\text{--}380\text{ nm}$  nie posiada własnych pasm absorpcji i jednocześnie jest doskonałym rozpuszczalnikiem olejów. Przy pracach z cykloheksanem należy zachować szczególną ostrożność, gdyż związek ten jest wysoce łatwo palny (R 11). Do pobierania prób powietrza należy stosować również sączki z włókna szklanego. Przy zastosowaniu cykloheksanu do ekstrakcji oleju z sączka współczynnik odzysku wynosił  $90\text{--}97\%$ , w zależności od rodzaju stosowanego oleju.

Oleje można oznaczać metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w nadfiolecie w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń  $1,5\text{--}10\text{ mg/m}^3$  (0,3–2,0 wartości NDS).

Procedury analityczne oznaczania olejów mineralnych w powietrzu opublikowano w *Podstawach i Metodach Oceny Środowiska Pracy* wydawanych przez CIOP (zeszyt 22, 1999). Stanowią one podstawę opracowania projektów polskich norm, które zostaną wprowadzone zamiast obecnie obowiązującej metody podanej w PN-88/Z-04108.04.

dr inż. Danuta Kijeńska  
Zakład Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych  
Centralnego Instytutu Ochrony Pracy