



مقایسه دو روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و ماوراءبنفش (UV) در

اندازه‌گیری روغن‌های معدنی

آتنا رفیعی پور^۱، محسن عسگری^۲، منصور رضا زاده آذری^{۳*}، فائزه عباس گوهری^۲

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۱۹

تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۸/۰۲

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: روغن‌های معدنی از مشتقات نفت هستند که در فرایندهای فلزکاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در سالهای اخیر توجه به کیفیت تصفیه روغن‌های معدنی منجر به تغییراتی در حدود مجاز مواجهه آن شده است. مطالعه حاضر با هدف مقایسه دو روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و ماوراءبنفش در تعیین مقدار روغن‌های معدنی طراحی شده است.

روش بررسی: روغن‌های معدنی در دو شکل نو و استفاده شده از فرایند فلزکاری تهیه شد. پس از تعیین دانسیته، دو نوع روغن در غلظت‌های یکسان (دامنه غلظتی ۱۰-۲۲۵۰ $\mu\text{g}/\text{sample}$) بر روی فیلترهای استرسولوزی اسپایک شد. تراکلریدکربن و پنتان سرد به ترتیب به عنوان حلال استخراج کننده برای FT-IR و UV استفاده شدند. پارامترهای اعتباربخشی شامل دقت، صحت، حد تشخیص و حد تعیین کمی در هر دو روش بررسی شد.

یافته‌ها: دامنه غلظتی قابل تشخیص در دو روش FT-IR و UV به یکدیگر نزدیک بودند. ضریب تغییرات درون‌روز و برون‌روز برای روغن نو در روش‌های FT-IR و UV به ترتیب برابر ۵/۰۴، ۳/۵۷ و ۶/۱۶ و ۶/۰۱ و برای روغن‌های استفاده شده به ترتیب ۵/۱۲ و ۵/۲۱ و ۶/۳۶ و ۶/۱۳ درصد به دست آمد. درصد بازیافت دو روش تفاوت معنی‌داری نداشت ($P=0/461$). حد تشخیص روغن‌های معدنی نو و استفاده شده در روش FT-IR و UV به ترتیب برابر با ۲/۲۲ و ۷/۷۴ $\mu\text{g}/\text{sample}$ و حد تعیین کمی به ترتیب ۸/۲، ۷/۳ و ۲۵/۸۴ و ۲۵/۵۵ $\mu\text{g}/\text{sample}$ به دست آمد.

نتیجه‌گیری: روش FT-IR در مقایسه با روش UV از دقت بالاتری در تشخیص روغن‌های معدنی برخوردار می‌باشد. نتایج آزمون‌های اعتباربخشی نشان داد که هر دو شیوه می‌توانند همانند روش‌های NIOSH برای اندازه‌گیری روغن‌های معدنی استفاده شوند.

کلیدواژه‌ها: روغن‌های معدنی، طیف‌سنجی، ماوراءبنفش، مادون قرمز تبدیل فوریه، پارامترهای اعتباربخشی.

مقدمه

روغن‌های معدنی از مشتقات فرایند تصفیه نفت خام و مخلوطی از ترکیبات مختلف با طول زنجیره هیدروکربنی متفاوت هستند [۱]. این ترکیب در طیف وسیعی از فرایندهای گرم نظیر ماشین‌کاری، سایش، فلزکاری، برش کاری و شکل‌دهی فلز استفاده می‌شود که غالباً در اثر برخورد با قطعات کار گرم به میست تبدیل شده و در مسیر تنفسی اپراتور دستگاه قرار می‌گیرد [۲].

روغن‌های معدنی با توجه به فرایند تولید، تصفیه و بازیافت، حاوی مواد افزودنی متنوعی برای بهبود مشخصات و حفظ عملکرد خود می‌باشند [۳، ۴]. از افزودنی‌های روغن‌های معدنی می‌توان به ترکیباتی چون نیتروز آمین، تری اتانل آمین، دی اتانول آمین و

مشتقات آلکانول آمین برای ممانعت از خوردگی [۵] و بیوسایدها و فرمالدئید برای مقابله با رشد باکتری‌ها [۶] اشاره کرد. بر این اساس روغن‌های معدنی را به دو دسته نو و استفاده شده تقسیم‌بندی می‌کنند. کیفیت تصفیه روغن‌های معدنی سبب شده است تا دو حدود مجاز مواجهه استاندارد برای آن‌ها از سوی مجمع دولتی متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH) مطرح شود [۷]. همچنین نشانه‌هایی از تحریک چشم و مجاری تنفسی، تنگی نفس، آسم، برونشیت و پنومونیت حساسیتی ناشی از مواد افزودنی در مواجهه با میست روغن‌های معدنی گزارش شده است [۸-۱۱] و برخی مطالعات اپیدمیولوژیک نیز افزایش احتمال ابتلا به انواع مختلف سرطان را در مواجهه طولانی مدت با آن نشان داده‌اند [۷، ۸، ۱۲-

۱- دانشجوی دوره دکتری تخصصی مهندسی بهداشت حرفه‌ای، کمیته پژوهشی دانشجویان، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، کمیته پژوهشی دانشجویان، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

۳- (نویسنده مسئول) استاد، مرکز تحقیقات ارتقاء ایمنی و پیشگیری از مصدومیت‌ها، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. mrazari@sbmu.ac.ir

Z206A در دو نوبت و در دور 5000g، حجم مشخصی از آن در یک لوله فالکون تمیز ریخته شده و با استفاده از ترازوی الکترونیکی Sartorius مدل TE124S با دقت ۰/۰۱ میلی گرم توزین شد و دانسیته روغن‌های معدنی برای انواع نو و استفاده شده محاسبه گردید. نمونه‌های استاندارد از افزودن روغن‌های معدنی نو و استفاده شده در دامنه وزنی ۱۰ تا ۲۲۵۰ میکروگرم به فیلترهای غشایی استرسلولزی با قطر 37 mm و قطر منافذ ۰/۸ میکرون تهیه و برای رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفتند. محدوده وزنی مورد مطالعه با پیش فرض ۵۰۰ لیتر نمونه برداری توصیه شده توسط سازمان NIOSH در دامنه غلظتی ۰/۰۲ تا ۴/۵ میلی گرم بر مترمکعب بود. در این دامنه غلظتی خط کالیبراسیون در محدوده خطی قرار گرفت که باعث افزایش دقت اعتبارسنجی روش می‌شود.

استخراج نمونه‌ها در روش FT-IR با استفاده از ۱۰ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با درجه خلوص ویژه آنالیز (Merck Co.) و همچنین در روش طیف‌سنجی UV با ۱۰ میلی لیتر پنتان (Merck Co.) در دمای (OC 4) انجام شد. به منظور تجزیه نمونه‌ها نیز از دستگاه FT-IR (RAYLEIGH, Model: WQF 510A) و طیف‌سنج UV-Vis (CECIL, Model: Cecil CE 2021) استفاده گردید.

در مروری بر تحقیقات علمی صورت گرفته، بهترین دامنه جذبی روغن‌های معدنی در طیف‌سنج UV در دامنه طول موجی ۱۹۰-۲۰۲ نانومتر گزارش شده است [۵]. در مطالعه حاضر نیز نمونه‌های روغن‌های معدنی نو و استفاده شده در غلظت ۱ میلی گرم بر نمونه و در کووتی از جنس کوآرتز برای دستیابی به بهترین طول موج جذبی اسکن شدند. با توجه به بهترین دامنه جذبی در محدوده 2700-13200 cm برای روش استاندارد NIOSH به شماره ۵۰۲۶ در استفاده از دستگاه طیف‌سنج IR، در این مطالعه نیز دامنه عددی موجی مذکور برای اسکن توسط دستگاه FT-IR در نظر گرفته شد [۱۸].

۱۵]. از همین رو تعیین کیفیت تصفیه روغن‌های معدنی و نیز تعیین مقدار دقیق آن در هوای تنفسی افراد به منظور مقایسه با حدود استاندارد مواجهه بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

روش‌های متنوعی جهت اندازه‌گیری روغن‌های معدنی، توسط سازمان‌ها و پژوهشگران مختلف ارائه شده است [۵، ۶، ۱۶-۱۹] که رایج‌ترین آن‌ها روش‌های استاندارد ارائه شده از سوی موسسه ملی بهداشت و ایمنی شغلی (NIOSH) به شماره‌های ۵۰۲۶ و ۵۵۲۴ است که در آن‌ها به ترتیب از طیف‌سنجی مادون قرمز و روش وزن سنجی برای اندازه‌گیری روغن‌های معدنی استفاده شده است. همچنین سازمان آزمون استاندارد آمریکا (ASTM) و برخی محققین نیز در مطالعه خود از طیف‌سنج ماوراءبنفش در تعیین مقدار روغن‌های معدنی استفاده کردند [۲۰-۲۲]. البته این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی در زمینه شناسایی کیفی روغن‌های معدنی هستند و دامنه خطی غلظت آن، با توجه به توصیه سازمان ACGIH برای حد آستانه مجاز روغن‌های معدنی نو همخوانی ندارند. از طرفی جایگزینی دستگاه طیف‌سنج IR با طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) در مطالعات متعدد باعث ارتقای دقت و سرعت روش به دلیل حذف تداخل‌های ناشی از تابش‌های هرز شده است [۲۳-۲۵]. از همین رو در مطالعه حاضر به بررسی عملکرد دستگاه طیف‌سنج FT-IR در تعیین کمی و کیفی میست روغن‌های معدنی و همچنین مقایسه آن با روش طیف‌سنجی ماوراءبنفش پرداخته شد.

روش بررسی

روغن‌های معدنی خالص (نامحلول در آب) مورد استفاده در این مطالعه از یک صنعت فلزکاری تهیه شدند که از نظر کیفی در دو دسته نو و استفاده شده قرار داشتند. به علت وجود تفاوت جرمی در انواع روغن، پس از پاک‌سازی روغن‌های معدنی از ذرات معلق به کمک دستگاه سانتریفیوژ Hermle مدل

test مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها

دانسیته روغن‌های معدنی نو و استفاده شده مورد استفاده در پژوهش حاضر به ترتیب معادل 87/0 و 0/89 برآورد گردید. بهترین طول موج جذبی در طیف جذبی ماوراءبنفش برای روغن‌های نو و استفاده شده نیز به ترتیب 197 و 198/5 نانومتر به دست آمد. دامنه عدد موجی بهینه برای تجزیه روغن‌های معدنی نو و استفاده شده در روش FT-IR نیز در محدوده 3031-2796 cm⁻¹ مشاهده شد.

در بخش اعتبارسنجی به منظور برآورد دقت روش از پارامترهای تکرارپذیری درون روز و برون روز برای هر دو روش تجزیه FT-IR و UV استفاده شد و درصد ضریب تغییرات (CV%) در دامنه جرمی مورد مطالعه برای روغن‌های نو و استفاده شده در روش FT-IR به ترتیب در محدوده 0/32-8/28 و 0/91-8/13 و در روش UV به ترتیب در محدوده 9/56-2/12 و 9/10-0/71 درصد مشاهده شد. مقادیر درصد ضریب تغییرات برون روز نیز در روش‌های FT-IR و UV به ترتیب در محدوده 6/7-0/07 و 1/74-7/48 و 2/14-9/64 و 2/27-9/89 بدست آمد (جدول ۱).

صحت روش تجزیه به کمک میانگین درصد بازیافت کل و پارامتر خطای نسبی سنجیده شد (جدول ۲). نتایج آزمون من ویتنی (Mann-Whitney) در غلظت‌های یکسان از روغن‌های معدنی نشان داد که

جدول ۱- پارامتر تکرار پذیری دو روش UV و FT-IR در تجزیه روغن‌های معدنی نو و استفاده شده

روش تجزیه	نوع آزمایش	نوع روغن معدنی	CV% کل
طیف سنجی UV	درون روز	نو	6/16
	برون روز	استفاده شده	6/36
FT-IR	درون روز	نو	6/01
	برون روز	استفاده شده	6/13
	درون روز	نو	5/04
	برون روز	استفاده شده	5/12
	درون روز	نو	3/57
	برون روز	استفاده شده	5/21

بر اساس دستور العمل‌های موجود به منظور اعتبارسنجی یک شیوه نوین، پارامترهای اعتباربخشی نظیر دقت، صحت، حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) برای هر دو روش طیفسنجی FT-IR و UV مورد بررسی قرار گرفت [26، 27]. جهت بررسی دقت روش از نمونه‌های برون روز (Intra-Day) و درون روز (Inter-Day) و برآورد درصد ضریب تغییرات کل استفاده شد. صحت روش نیز از طریق محاسبه درصد بازیافت نمونه و درصد خطای نسبی به دست آمد. پارامترهای LOD و LOQ نیز برای هر روش به صورت جداگانه برآورد گردید [28، 29]. به منظور ارزیابی انطباق داده‌های به دست آمده از نتایج دو روش آنالیز طیفسنجی این مطالعه (UV و FT-IR) و در محدوده غلظتی استانداردهای آماده سازی شده، از نمودار Bland-Altman استفاده شد.

تشخیص کیفی روغن‌های معدنی از نظر ملاحظات تصفیه نیز با اسکن نمونه‌ها توسط روش FT-IR جهت ردیابی گروه‌های عاملی N=N و N=O در ناحیه عدد موجی 1500-925 [30] برای ترکیبات نیتروزامین و گروه‌های عاملی C=O و C-H در ناحیه عدد موجی 1700-2850 [31، 32] برای ترکیبات آلدئیدی انجام شد.

به منظور سنجش کاربردپذیری روش FT-IR در تعیین مقدار میست روغن‌های معدنی در محیط‌های کار واقعی، چهار نمونه از محیط کار یک صنعت تولید تجهیزات اتومبیل بر اساس روش NIOSH-5026 در شرایط کاملاً یکسان گرفته شد. نمونه‌ها بر روی فیلتر غشایی استرسلولزی و با دبی واقعی 5/1 L/min به مدت چهار ساعت جمع‌آوری شدند و سپس هر فیلتر نمونه‌برداری به دو قسمت بریده و برای تجزیه به دو روش FT-IR و UV آماده سازی شد. با توجه به وزن هر یک از فیلترها قبل و بعد از نمونه‌برداری و وزن فیلترهای برش داده شده، مقادیر روغن موجود بر روی هر یک از فیلترهای نمونه‌برداری محاسبه گردید. مطابقت داده‌ها در نمونه‌های آنالیز شده به دو روش FT-IR و UV با روش آماری One-Sample T-

جدول ۲- پارامترهای تعیین صحت در دو روش UV و FT-IR

میانگین درصد	میانگین خطای نسبی در دامنه وزنی نمونه‌های استاندارد (µg)					نوع روغن	روش تجزیه
	۲۲۵۰	۱۵۰۰	۷۵۰	۲۵۰	۱۰		
بازیافت کل	۲۲۵۰	۱۵۰۰	۷۵۰	۲۵۰	۱۰	معدنی	طیف سنجی UV
۹۹/۹۵±۵/۹	۰/۶۵	-۰/۷۹	۲/۰۵	-۰/۸۴	-۰/۸۷	نو	
۱۰۰/۳۹±۵/۶	-۰/۶۸	-۰/۴۴	-۰/۸۱	-۰/۸۲	۰/۷۶	استفاده شده	
۹۹/۴۹±۴/۷	-۰/۳۹	۱/۶	-۲/۴۸	۲/۱۳	۱/۶۸	نو	FT-IR
۹۹/۶۳±۴/۶	-۰/۰۴	۰/۱	۰/۱۹	-۰/۷۱	۲/۲۸	استفاده شده	

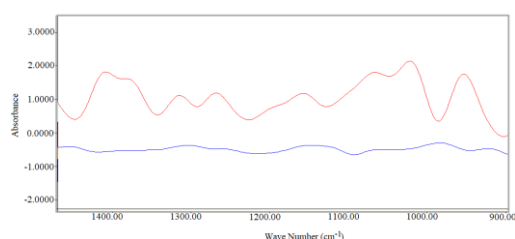
معدنی به ترتیب ۸/۲ و ۷/۳ و در روش UV به ترتیب ۲۵/۸۴ و ۲۵/۵۵ و برحسب µg/sample به دست آمد.

جهت بررسی هم خوانی دو روش طیف‌سنجی UV و FT-IR از نمودار بلند و آلتمن (Bland-Altman) استفاده شد و نتایج نشان داد که میان دو روش برای آنالیز نمونه‌های همسان توافق وجود دارد (نمودار ۱).

بررسی طیف‌های جذبی به دست آمده از FT-IR در روغن‌های معدنی استفاده شده، یک پیک کربونیلی (C=O) را در عدد موجی 1717cm^{-1} و یک پیک جذبی مربوط به گروه‌های C-H که بیانگر وجود ترکیبات آلدئیدی است را در عددهای موج 2772cm^{-1} و 2815 نشان داد (شکل ۱).

همچنین پیک هایی در روغن‌های استفاده شده و در نواحی عدد موجی 1057cm^{-1} و 1451 مشاهده شد که بیانگر وجود گروه‌های عاملی N-N و N=O در ترکیبات نیتروزآمین و احتمال وجود آن در روغن استفاده شده است. لازم به ذکر است که جذب قوی در گروه‌های عاملی N=O و N-N در روغن‌های نو دیده نشد (شکل ۲).

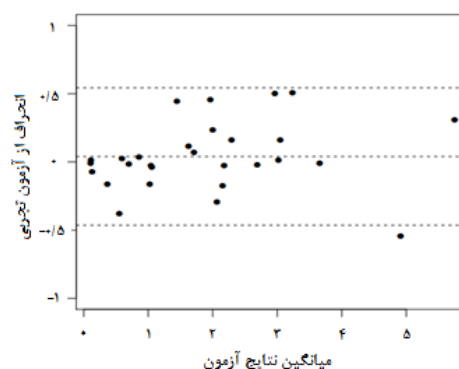
مقایسه نتایج تجزیه نمونه های واقعی صنعت تولید



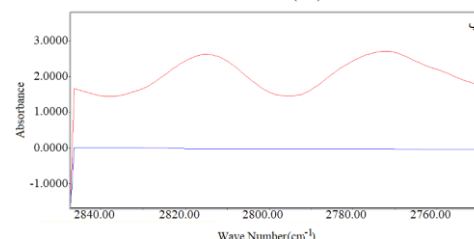
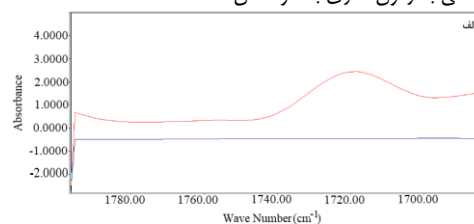
شکل ۲- مقایسه طیف جذبی روغن‌های معدنی نو و استفاده شده در دامنه عدد موجی $1500 - 925\text{cm}^{-1}$ (خط سیاه: روغن معدنی نو، خط خاکستری: روغن معدنی استفاده شده)

صحت دو روش با یکدیگر اختلاف معنی داری ندارد ($p \geq 0.05$).

حد تشخیص (LOD) روغن‌های نو و استفاده شده در روش FT-IR به ترتیب ۲/۶ و ۲/۲ و در روش UV به ترتیب ۷/۸۳ و ۷/۷۴ و حد تعیین کمی (LOQ) نیز در روش FT-IR در انواع نو و استفاده شده روغن‌های



نمودار ۱- توافق دو روش UV و FT-IR در تعیین مقدار روغن‌های معدنی با آزمون آماری بلند و آلتمن



شکل ۱- مقایسه طیف جذبی روغن‌های معدنی نو و استفاده شده در دامنه عدد موجی $1700 - 2850\text{cm}^{-1}$ (خط سیاه: روغن معدنی نو، خط خاکستری: روغن معدنی استفاده شده)

نمونه برداری از هوای محیط به میزان حداقل چهار ساعت و با دبی ۲ لیتر بر دقیقه در محدوده به مراتب بهتری از روش NIOSH به شماره ۵۰۲۶ [۱۸] اعتبار بخشی گردید. کاهش پایداری نمونه‌ها به دلیل فراربت بالای پنتان در دمای محیط و نیاز به مهارت و سرعت عمل بالا در تجزیه نمونه‌ها به عنوان محدودیت های دیگر روش UV محسوب می‌شود که می‌تواند به عنوان یکی از دلایل برتری روش FT-IR بر روش UV در نظر گرفته شود.

درصد ضریب تغییرات (CV)، نشان‌دهنده دقت مناسب هر دو روش طیفسنجی UV و FT-IR در دامنه غلظتی مورد مطالعه است. ضریب تغییرات کمتر و دقت بهتر نتایج به دست آمده از روش FT-IR نشان دهنده برتری این روش به شیوه طیفسنجی UV مورد استفاده در این مطالعه می‌باشد. دقت روش UV در مطالعه آذری و همکاران در مقایسه با روش UV این مطالعه، در محدوده بالاتری برآورد گردید که البته این تفاوت می‌تواند به علت تفاوت در محدوده غلظتی دو مطالعه باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که روش FT-IR دارای دقت بهتری در مقایسه با روش‌های رایج NIOSH به شماره‌های ۵۰۲۶ و ۵۵۲۴ و روش آذری و همکاران می‌باشد [۵، ۱۷، ۱۸].

درصد بازیافت به دست آمده در این پژوهش نشان‌دهنده صحت مناسب هر دو روش طیفسنجی UV و FT-IR است. همچنین درصد خطای نسبی هر دو روش مورد بررسی از میزان گزارش شده در روش ۵۰۲۶ NIOSH [۱۸] کمتر می‌باشد. این نتایج در توافق با درصد بازیافت ارائه شده در مطالعه آذری و همکاران [۵] بوده و آن را تأیید می‌کند. همچنین این نتایج با درصد بازیافت ارائه شده از سوی HSE در روش‌های MDHS 84 و MDHS 95/2 قابل مقایسه بود [۳۳] و مناسب تر از مقدار به دست آمده از مطالعه Verma و همکاران در ارزیابی روش ASTM است [۱۶].

مقایسه LOD دو روش طیفسنجی FT-IR و UV با روش‌های NIOSH به شماره‌های ۵۰۲۶

جدول ۳- مقایسه دو روش FT-IR و UV در تعیین غلظت روغن‌های معدنی در یک محیط صنعتی

شماره ایستگاه اندازه گیری	مقادیر روغن های معدنی (mg/m ³)			P
	FT-IR	UV	تفاضل	
۱	۰/۴۶	۰/۴۷	۰/۰۱	۰/۲۸۱
۲	۲/۱۰	۱/۷۵	۰/۳۵	
۳	۳/۵۶	۵/۲۶	۱/۷۰	
۴	۳/۴۱	۴/۵۴	۱/۱۳	

تجهیزات خودرو نیز اختلاف معنی داری را میان دو روش FT-IR و UV نشان نداد ($p \geq 0.05$).

بحث و نتیجه گیری

توصیه اخیر سازمان ACGIH در ارتباط با حد مجاز مواجهه با روغن‌های معدنی با توجه به ملاحظات تصفیه نیاز به اندازه گیری نمونه‌ها در یک دامنه غلظتی با حساسیت بیشتر را نشان می‌دهد. به همین دلیل در برخی مطالعات، روش‌های جدید و پیچیده‌ای برای نمونه برداری و آنالیز میست روغن‌های معدنی مطرح شده است [۵، ۶، ۱۶] که معمولاً توانایی شناسایی کیفیت روغن‌های معدنی را ندارند. محدودیت روش‌های موجود باعث شد تا در این مطالعه از دستگاه FT-IR به عنوان یک روش جدید برای تعیین کیفیت و کمیت روغن‌های معدنی استفاده شود و با متد اعتباربخشی شده توسط دستگاه طیفسنج ماوراءبنفش برای هر دو نوع روغن نو و استفاده شده مقایسه شود.

ضرایب رگرسیون به دست آمده و برقراری قانون بیر در هر دو روش طیفسنجی، نشان داد که تعیین مقدار کمی میست روغن‌های معدنی در روش FT-IR دارای دامنه کاربردی بهتری از روش‌های ارائه شده NIOSH به شماره‌های ۵۰۲۶ و ۵۵۲۴ [۱۷، ۱۸] و همچنین روش طیفسنجی UV در این پژوهش و در مطالعه آذری و همکاران [۵] می‌باشد.

در پژوهش حاضر دامنه غلظتی قابل تشخیص توسط روش FT-IR بهتر از روش UV به دست آمد. دامنه تشخیصی روش FT-IR در این مطالعه با فرض

منابع

1. Saha TK, Purkait P. Transformer Ageing: Monitoring and Estimation Techniques: John Wiley & Sons; 2017.
2. IARC. MONOGRAPHS – 100F: Mineral Oils, Untreated or Mildly Treated. 2012; Available from: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-19.pdf>.
3. Simpson A, Groves J, Unwin J, Piney M. Mineral oil metal working fluids (MWFs)—development of practical criteria for mist sampling. *Ann Occupa Hyg*. 2000;44(3):165-72.
4. Malloy EJ, Miller KL, Eisen EA. Rectal cancer and exposure to metalworking fluids in the automobile manufacturing industry. *Occup Environ Med*. 2007;64(4):244-9.
5. Azari M, Tavakol E, Yazdankhah Z, Dadashpour A. Developing and Validating A New Method in Analysis of Metal Working Fluids. *Pajoohandeh J*. 2009;13(6):495-500.
6. Wlaschitz P, Hoflinger W. A new measuring method to detect the emissions of metal working fluid mist. *J Hazard Mater*. 2007;144(3):736-41.
7. ACGIH. American Conference of Governmental Industrial Hygienists: TLVs and BEIs: Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati(OH): ACGIH; 2011.
8. Thompson D, Kriebel D, Quinn MM, Wegman DH, Eisen EA. Occupational exposure to metalworking fluids and risk of breast cancer among female autoworkers. *Am J Indust Med*. 2005;47(2):153-60.
9. Eisen EA, Bardin J, Gore R, Woskie SR, Hallock MF, Monson RR. Exposure-response models based on extended follow-up of a cohort mortality study in the automobile industry. *Scandinav J Work Environ Health*. 2001;240-9.
10. Rosenman KD. Asthma, hypersensitivity pneumonitis and other respiratory diseases caused by metalworking fluids. *Curr Opin Allerg Clin Immunol*. 2009;9(2):97-102.
11. Broadwater K, De Perio MA, Roberts J, Burton NC, Lemons AR, Green BJ, et al. Investigating a persistent odor at an aircraft seat manufacturer. *J Occup Environ Hyg*. 2016;13(10):D159-D65.
12. Colt JS, Karagas MR, Schwenn M, Baris D, Johnson A, Stewart P, et al. Occupation and bladder cancer in a population-based case-control study in Northern New England. *Occup Environ Med*. 2011;68(4):239-49.

۵۵۲۴]، [۱۷، ۱۸]، نشان داد که هر دو روش قادر به شناسایی روغن‌های معدنی در مقادیر بسیار پایین‌تری از روش‌های استاندارد NIOSH بوده و به مراتب قابلیت بهتری را در آنالیز روغن‌های معدنی بخصوص انواع استفاده شده آن دارد. همچنین مقایسه مقادیر LOD و LOQ به دست آمده از روش FT-IR در قیاس با روش UV مورد استفاده در این مطالعه نشان داد که روش FT-IR از عملکرد بهتری در اندازه‌گیری روغن‌های معدنی در غلظت‌های پایین برخوردار است. به‌طور کلی نتایج حاصل از اعتباربخشی دو روش طیف‌سنجی FT-IR و UV در پژوهش حاضر نشان داد که هر دو روش برای اندازه‌گیری تراکم روغن‌های معدنی و ارزشیابی ریسک مواجهه شغلی کارگران مناسب و قابل اعتماد می‌باشند که با توجه به مناسب بودن پارامترهای اعتباربخشی، سهولت روش تجزیه، در دسترس بودن و حساسیت، به عنوان جایگزین‌های مناسبی برای روش‌های ارائه‌شده از سوی NIOSH مطرح می‌باشند. حساسیت روش FT-IR در مقایسه با روش UV برای اندازه‌گیری روغن‌های معدنی در غلظت‌های پایین بالاتر می‌باشد و همچنین روش FT-IR قابلیت تشخیص کیفی روغن‌های معدنی بر اساس ملاحظات تصفیه را دارد که بر این اساس می‌تواند در ارزیابی ریسک مواجهه شغلی کارکنان بر اساس آخرین استانداردهای ارائه‌شده از سازمان بین‌المللی ACGH بکار برده شود.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل طرح مصوب شورای پژوهشی کمیته پژوهشی دانشجویان دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی به شماره ثبت ۴۶۴۸۷/ص/۱۳۹۴ می‌باشد. از کمیته پژوهشی دانشجویان و معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی برای حمایت مالی از این مطالعه قدردانی می‌شود.

25. Lohumi S, Lee S, Lee H, Cho B-K. A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. *Trend Food Sci Technol*. 2015;46(1):85-98.
26. Mitra S. *Sample preparation techniques in analytical chemistry*: John Wiley & Sons; 2004.
27. Chan CC. *Analytical method validation: principles and practices*. *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing*. 2008.
28. Sawyer DTB, Heineman JM, Sawyer WRD, Heineman WR, Beebe JM, Shakhshiri BZ, et al. *Chemistry experiments for instrumental methods*: John Wiley & Sons; 1984.
29. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Instrumental analysis*: Cengage Learning India; 2007.
30. Patnaik P, Dean JA. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*: McGraw-Hill Professional Publishing; 2004.
31. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed: John Wiley & Sons; 2005 January. 502 p.
32. Kaplan, Prep KT. *Kaplan PCAT 2016-2017 Strategies, Practice, and Review with 2 Practice Tests: Online + Book*: Kaplan; 2016.
33. HSE. *Methods for the Determination of Hazardous Substances, Health and Safety Laboratory, MDHS 84: Measurement of oil mist from mineral oil-based metalworking fluids*. Health Safe Execut. 1997.
13. Colt JS, Friesen MC, Stewart PA, Donguk P, Johnson A, Schwenn M, et al. A case-control study of occupational exposure to metalworking fluids and bladder cancer risk among men. *Occup Environ Med*. 2014:oemed-2013-102056.
14. Friesen MC, Betenia N, Costello S, Eisen EA. Metalworking fluid exposure and cancer risk in a retrospective cohort of female autoworkers. *Cancer Causes & Control*. 2012;23(7):1075-82.
15. Shrestha D, Liu S, Hammond SK, LaValley MP, Weiner DE, Eisen EA, et al. Risk of renal cell carcinoma following exposure to metalworking fluids among autoworkers. *Occup Environ Med*. 2016:oemed-2016-103769.
16. Verma DK, Shaw ML, Julian JA, McCollin S-A, Tombe Kd. An evaluation of analytical methods, air sampling techniques, and airborne occupational exposure of metalworking fluids. *J Occup Environ Hyg*. 2006;3(2):53-66.
17. NIOSH. *NIOSH manual of analytical methods (NMAM), method No. 5524, Issue 1: Metalworking Fluids (MWF) All Categories*. Fourth ed: NIOSH Publications; 2003.
18. NIOSH. *NIOSH manual of analytical methods (NMAM), method No. 5026, Issue 2: Oil Mist, mineral*. Fourth ed: NIOSH Publications; 1996.
19. Glaser RA, Shulman S, Kurimo R, Piacitelli G. An evaluation of ASTM method P-42-97 for sampling and analysis of metalworking fluids. *Appl Occup Environ Hyg*. 2003;18(11):825-7.
20. Hussain K, Karmakar S, editors. *Condition assessment of transformer oil using UV-Visible spectroscopy*. *Power Systems Conference (NPSC), 2014 Eighteenth National*; 2014: IEEE.
21. Karthik R, Raja TSR, Shunmugam SS. Performance evaluation of transformer oil using uv-visible spectrophotometer. *Acta Sci Technol*. 2014;36(2):245-50.
22. ASTM International *ASTM D-2269. Standard Test Method for Evaluation of White Mineral Oils by Ultraviolet Absorption*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2010.
23. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed: Cengage Learning; 2006 December.
24. Stuart B. *Infrared spectroscopy*: Wiley Online Library; 2005.

The comparison of Fourier transform infrared and ultraviolet spectroscopy techniques for determination of mineral oils

Athena Rafieepour¹, Mohsen Asgari², Mansour Azari*³, Faezeh Abbas Gohari²

Received: 2017/01/07

Revised: 2017/10/24

Accepted: 2017/10/11

Abstract

Background and aims: Mineral oils are petroleum derivatives used in metalworking processes. In recent years, considering the carcinogenicity of less refined mineral oil, two separate threshold limit values considered in recent years. The present study designed to compare the spectrometry methods of Fourier Transform Infrared (FT-IR) and ultraviolet (UV), for analysis of mineral oil.

Methods: Mineral oils in two different refinement classes were prepared from metalworking processes. Then after determination of density, two types of mineral oils were spiked into Cellulose Ester filter at the same concentration (concentration range: 10-2250 µg/sample). Carbon tetrachloride and cold pentane as extraction solvent was used for FT-IR and UV, respectively. Validation parameters including precision, accuracy, detection and quantitation limit were evaluated in both methods.

Results: Detectable concentration ranges of FT-IR and UV methods were close to each other. Intra-day and inter-day coefficients of variation in highly refined oil in FT-IR and UV methods was 5.04, 3.57 and 6.16, 6.01 percent, respectively, and for poorly refined oils in 5.12, 5.21 and 6.36, 6.13 percent respectively. The recovery rates of the two methods was not significantly different ($p=0.461$). LOD and LOQ for highly and poorly refined mineral oils in FT-IR and UV analytical methods were 2.61, 2.22 and 7.83, 7.74, and 8.2, 7.3 and 25.84, 15.55 µg/sample, respectively.

Conclusion: FT-IR compared to UV method, has higher precision for analysis of the mineral oils. According validating parameters of this study, FT-IR and UV methods can be used as an alternative to NIOSH methods in the measurement of mineral oils.

Keywords: Mineral oil, Spectroscopy, UV, FT-IR, Validation parameter.

1. PhD Candidate, Student Research Committee, School of Public health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. MSc, Student Research Committee, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. (**Corresponding author**) Safety Promotion and Prevention of Injury Research Center, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. mrazari@sbmu.ac.ir