

Stofnaam	Minerale olie	
Type methode	GC-FID	
Te onderzoeken in	Plantaardige en dierlijke oliën en vetten, incl. vetzuren	
Minimum bepaalbaarheidsgrens	0,04 %	
Herhaalbaarheid	Bundel Onderzoekmethoden	Gemiddelde KDLL ringtesten
	25 % bij 0,5 % of meer	16,2%
Reproduceerbaarheid	-	-
Categorie	D	
Titel	Bepaling van minerale olie in plantaardige en dierlijke oliën en vetten met behulp van GC met vlamionisatie detectie	

N.B. Bij waarden boven de 0.04% wordt geadviseerd een nadere bepaling uit te voeren met de GC-MS-methode. Het gevaar bestaat nl. dat ten onrechte de gevonden fractie volledig als alkanen wordt aangemerkt

Bepaling van minerale olie in plantaardige en dierlijke oliën en vetten met behulp van GC met vlamionisatie detectie

1. Inleiding

1.1 Veiligheid

Tijdens de uitvoering wordt gebruik gemaakt van n-hexaan. Deze stof is zeer brandgevaarlijk en de damp met lucht is explosief. Inademen van de damp kan duizeligheid en misselijkheid veroorzaken. Werk daarom in de afzuigkast.

1.2 Toepasbaarheid

Dit voorschrift is van toepassing op het bepalen van het gehalte aan minerale olie in plantaardige en dierlijke oliën en vetten met GC en vlamionisatie detectie.

1.3 Prestatiekenmerken

De bepaalbaarheidsgrens is 0,04 % (*m/m*).

De herhaalbaarheid bedraagt 25 % op het niveau van 0,05 % minerale olie.

1.4 Definities

Minerale olie: het gehalte aan verbindingen die uit vet geïsoleerd worden door zuivering met silicagel en die gaschromatografisch gedetecteerd worden met retentietijden tussen die van n-decaan ($C_{10}H_{22}$) en n-tetracontaan ($C_{40}H_{82}$). Het gehalte wordt uitgedrukt in massaprocenten.

1.5 Principe

Het monster wordt opgelost in hexaan. Een deel van de oplossing wordt gezuiverd met behulp van silicagel en centrifugeren. De heldere gezuiverde oplossing wordt gebruikt voor de gaschromatografische scheiding van de componenten, waarbij de analyten gedetecteerd worden met vlamionisatie detectie (FID).

De totale piekoppervlakte in het chromatogram tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt bepaald en omgerekend naar het gehalte aan minerale olie met behulp van een standaardmengsel van diesel- en motorolie.

Bij de bepaling wordt gebruik gemaakt van een interne standaard.

2 Materialen

2.1 Apparatuur en hulpmiddelen

2.1.1 Buis, glas, b.v. Pyrex, 100 x 16 mm, afsluitbaar met schroefdop met teflon inlage

2.1.2 Centrifuge, 1200 x g

2.1.3 Chromatografiedataverwerkingspakket

2.1.4 Capillaire gaschromatograaf met monsterwisselaar, on-columninjector en vlamionisatie detector

2.1.5 Capillaire kolom: J&W DB5-MS, zie § 4.1.3

- 2.1.6 Schudmachine, amplitude ca. 2,25 cm
- 2.1.7 Stoof, in te stellen tussen 60 en 80 °C

2.2 Chemicaliën

- 2.2.1 n-Hexaan
- 2.2.2 Silicagel 60 voor kolomchromatografie
Verhit de silicagel voor gebruik in een schaal gedurende 1 nacht bij 250 °C. Bewaar de silicagel in een exsiccator en gebruik het alleen op de dag na de verhitting.

2.3 Standaarden (referentiestoffen)

- 2.3.1 Alkanenmengsel, C10-C40, 500 µg/ml per component
Florida TRPH standaard Restek art.nr. 31266-510
Het standaardmengsel wordt gebruikt voor het vaststellen van de retentietijden van afzonderlijke componenten.
- 2.3.2 Minerale olie, 5 ml in glazen ampul
Dit is een mengsel van diesel- en motorolie bereid door het RIVM.
De standaard wordt gebruikt voor de berekening van het gehalte.
- 2.3.3 n-Dodecaan (C₁₂H₂₆)

2.4 Controlemonsters

Een controlemonster wordt niet meegenomen
Ter controle van de analysegang wordt een terugvindingsbepaling uitgevoerd (§ 4.1). De toevoeging komt overeen met 0,10 % minerale olie in het monster.

2.5 Analysemonsters

Maak zo weinig mogelijk gebruik van plastic verpakkingsmateriaal voor monsters. Hierin kunnen weekmakers aanwezig zijn die in het vet migreren en als minerale olie worden bepaald.

Maak vaste monsters vloeibaar door te verwarmen in de stoof (2.1.7) bij 60 °C en regelmatig te zwenken. Indien vetmonsters bij 60 °C niet vloeibaar zijn geworden, verhoog dan de temperatuur van de stoof tot maximaal 80 °C.

Homogeniseer de analysemonsters door te zwenken.

In het monster aanwezig vocht kan het verloop van de bepaling verstoren. Indien vocht in het monster zichtbaar is, dan dient dit te worden verwijderd, b.v. door centrifugeren.

3 Voorbereiding

3.1 Reagentia

- 3.1.1 Alkanen standaardoplossing, 50 µg/ml per component
Verdun het alkanenmengsel (2.3.1) 10 maal, bijvoorbeeld door aan 1 ml van dit mengsel 9 ml n-hexaan toe te voegen.
Bewaar deze oplossing in een afgesloten vial.
- 3.1.2 Extractiemiddel, 400 mg n-dodecaan in 1 l hexaan.
Weeg 400 mg n-dodecaan af in een maatkolf van 1000 ml. Los op in ca. 900 ml n-hexaan en vul met n-hexaan tot de maatstreep, meng en breng de oplossing over in een goed afsluitbare fles.
- 3.1.3 Minerale olie, standaardoplossing, ca. 10 g/l

- Weeg ongeveer 1 g minerale oliestandaard (2.3.2) op 0,1 mg nauwkeurig af in een maatkolf van 100 ml. Los op in extractiemiddel (3.1.2) en vul aan tot de maatstreep met extractiemiddel (3.1.2). Bewaar deze oplossing in een goed afsluitbare fles.
- 3.1.4 Kalibratieoplossingen minerale olie, 0,5; 1,5 en 2,5 g/l
Pipetteer 0,50; 1,50 en 2,50 ml van de standaardoplossing (3.1.3) in maatkolven van 10 ml en vul aan tot de maatstreep met extractiemiddel (3.1.2). Homogeniseer en breng de oplossingen over in goed afsluitbare vials.
- 3.1.5 Kalibratieoplossingen minerale olie, 0,05; 0,15 en 0,25 g/l
Pipetteer van elk van de kalibratie-oplossingen (3.1.4) 1,00 ml in afzonderlijke maatkolven van 10 ml en vul aan tot de maatstreep met extractiemiddel (3.1.2). Homogeniseer en breng de oplossingen over in goed afsluitbare vials.
- 3.1.6 Minerale olie-oplossing in hexaan, ca. 0,5 g/l
Weeg ongeveer 0,5 g minerale oliestandaard (2.3.2) op 0,1 mg nauwkeurig af in een maatkolf van 100 ml. Los op in hexaan (2.2.1), vul met hexaan aan tot de maatstreep en meng. Pipetteer 10 ml van deze oplossing in een maatkolf van 100 ml, vul met hexaan aan tot de maatstreep, meng en breng de oplossing over in een goed afsluitbare fles.

4 Werkwijze

4.1 Uitvoering

Voer de analyse in duplo uit.

Voer bij iedere serie een terugvindingsbepaling in duplo uit.

Analyseer bij iedere serie een blanco in duplo.

4.1.1 Bereiden meetoplossingen

Weeg ca. 10 g analysemonster tot op 0,001 g nauwkeurig af in een maatkolf van 100 ml.

Spoel met een pasteurse pipet met hexaan (2.2.1) de wanden schoon. Los het analysemonster volledig op na toevoegen van 50 ml extractiemiddel (3.1.2). Vul met hexaan aan tot de maatstreep en homogeniseer.

Weeg 3,5 g silicagel (2.2.2) af in een glazen buis (2.1.1). Voeg 3,5 ml n-hexaan toe en met een pipet 2,50 ml monsteroplossing.

Voeg bij de blancobepaling alleen 6,0 ml n-hexaan (2.2.1) toe.

Voeg bij de terugvindingsbepaling 3,0 ml n-hexaan, 2,50 ml monsteroplossing en 500 µl van de minerale olie-oplossing in hexaan (3.1.6) toe.

Sluit de buis af met de dop en meng de vloeistoffen in de buis intensief met de silicagel.

Schud de buis gedurende 15 min op de schudmachine met een zodanige snelheid dat de suspensie geheel in beweging is. Laat de silicagel bezinken of centrifugeer de buis gedurende 5 min. bij 1200 x g.

Vul een vial met de heldere bovenstaande vloeistof en gebruik deze voor de GC-analyse.

4.1.2 Opbouw analyseserie

Analyseer n-hexaan (2.2.1), het alkanenmengsel (3.1.1) en de kalibratie-oplossingen (3.1.4 en 3.1.5), het extractiemiddel (3.1.2) en de blanco.

Analyseer daarna de blanco en de meetoplossingen van de monsters inclusief de terugvinding.

Analyseer na 10 monsteroplossingen de blanco.

4.1.3 Uitvoering gaschromatografie

Laat het chromatografisch systeem stabiliseren.

Injecteer dan de (meet)oplossing in het gestabiliseerde chromatografisch systeem onder de volgende condities:

Kolom:

J&W DB-5MS	
lengte:	30 m
inwendige diameter:	0,25 mm
filmdikte:	0,25 µm
voorkolom:	methyl gedeactiveerd
lengte:	0,4 m
inwendige diameter:	0,53 mm

Draaggas:

helium, constante flow:	1 ml/min
-------------------------	----------

Injectiesysteem:

spoelen:	3 x voorspoelen met hexaan, daarna 10 x met aceton
injectievolume:	1,5 µl
secundaire koeling (lucht):	0,15 min

Detectiesysteem:

vlamionisatie detectie	
temperatuur:	350 °C
waterstof:	35 ml/min
lucht:	350 ml/min

Temperatuur van de oven:

begintemperatuur:	50 °C gedurende 4 min
dan met:	10 °C/min naar 350 °C
eindtemperatuur:	350 °C gedurende 20 min
dan koelen naar:	50 °C.

Neem de data van het chromatogram op in het dataverwerkingsysteem.

Beoordeel het chromatogram. Bepaal de totale oppervlakte van het gehele chromatogram tussen de retentietijden voor n-decaan en n-tetracontaan. Verminder deze waarde met de corresponderende oppervlakte van het n-hexaanchromatogram om voor het bleeding-effect te corrigeren.

Bereken het gehalte in het monster volgens 4.2.

4.2 Berekeningen

4.2.1 Kalibratielijns en relatieve responsfactor

Bereken voor elk van de standaardoplossingen de gecorrigeerde oppervlakte van de piek voor minerale olie door de totale oppervlakte te corrigeren voor de oppervlakte van de n-dodecaan piek verkregen door injectie van het extractiemiddel.

Zet in een grafiek de gecorrigeerde oppervlakte van de piek voor minerale olie uit tegen het bijbehorende gehalte aan minerale olie.

De kalibratie-oplossingen mogen in de verdere berekening alleen worden gebruikt indien de piekoppervlakte en de minerale olieconcentratie op een rechte kalibratielijns vallen.

Bereken voor elke standaardoplossing die op de rechte kalibratielijns valt de relatieve responsfactor RF van minerale olie ten opzichte van n-dodecaan met de volgende formule:

$$RF = \frac{Mst}{Ast} \times \frac{Aist}{Mist}$$

waarin:

- Ast = de gecorrigeerde oppervlakte van de piek voor minerale olie
- Mst = concentratie minerale olie in de betreffende standaardoplossing in mg/l
- Aist = de oppervlakte van de piek voor n-dodecaan
- Mist = concentratie n-dodecaan in het extractiemiddel in mg/l

Bereken RFm als het gemiddelde van de RF-waarden van de standaardoplossingen.

4.2.2 Berekening van het gehalte in het analysemonster

Bereken het gehalte in het analysemonster met behulp van onderstaande formule:

$$\text{Minerale olie} = \frac{Amo}{Aist} \times RFm \times \frac{Mist}{Mmo} \times 0,1(\%)$$

waarin:

- Amo = oppervlakte van de minerale olie piek in het monsterextract
- Aist = oppervlakte van de piek voor de interne standaard in het monsterextract
- Mist = hoeveelheid interne standaard in 50 ml extractiemiddel (3.1.2) in mg
- Mmo = hoeveelheid in bewerking genomen analysemonster in g
- 0,1 = factor voor omrekening van mg/g naar %

Geef het analyseresultaat weer in massaprocenten afgerond op 0,01 %, indien wordt voldaan aan de eisen van de kwaliteitscontrole (zie 4.3).

Gehalten kleiner dan 0,04 % worden gerapporteerd als < 0,04 % (m/m).

4.2.3 Berekening van de terugvinding

Bereken de terugvinding in het analysemonster met behulp van onderstaande formule:

$$T = \frac{c_{me} - c_{mo}}{c_T} \times 100 \%$$

waarin:

- T = terugvinding van de minerale olie in %
- c_{me} = gevonden gehalte in het monster met terugvinding in massaprocenten
- c_{mo} = gevonden gehalte in het monster zonder terugvinding in massaprocenten
- c_T = gehalte aan toegevoegde minerale olie in massaprocenten, berekend uit de volgende formule:

$$c_T = \frac{V_{st} \times c_{st}}{10 \times V_{me} \times \frac{I}{V_e}}$$

waarin:

- V_{st} = toegevoegd volume van de minerale olie-oplossing in hexaan (3.1.6) in ml

- C_{st} = gehalte minerale olie in de minerale olie-oplossing in hexaan (3.1.6) in g/l
 V_{me} = in bewerking genomen hoeveelheid meetoplossing van het analysemonster in ml
 I = inweeg van het analysemonster in de meetoplossing in g
 V_e = eindvolume van de meetoplossing in ml
10 = factor voor omrekening van g/kg naar massaprocenten

4.3 Kwaliteitscontrole

4.3.1 Duploverschil

Het verschil tussen 2 waarnemingen mag maximaal 0,05 % bedragen.

4.3.2 Terugvinding

De terugvinding in het analysemonster moet tussen 80 en 110 % bedragen.

5 Referenties

- 5.1 Jickells, S.M. , J. Nichol en L. Castle
Migration of mineral hydrocarbons into foods
Food Additives and Contaminants 11 (1994) 333