

DIN EN ISO 20122



ICS 67.200.10

**Pflanzliche Öle –
Bestimmung von gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH) und
aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit Analyse durch online
gekoppelte
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Gaschromatographie mit
Flammenionisationsdetektion (HPLC-GC-FID) –
Verfahren für die niedrige Bestimmungsgrenze (ISO 20122:2024);
Deutsche Fassung EN ISO 20122:2024**

Vegetable oils –

Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with online-coupled high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detection (HPLC-GC-FID) analysis –

Method for low limit of quantification (ISO 20122:2024);

German version EN ISO 20122:2024

Huiles végétales –

Dosage des hydrocarbures saturés d'huile minérale (MOSH) et des hydrocarbures aromatiques d'huile minérale (MOAH) par analyse par chromatographie en phase liquide haute performance et chromatographie en phase gazeuse couplées à un détecteur à ionisation de flamme (CLHP-CG-FID) en ligne –

Méthode pour une faible limite de quantification (ISO 20122:2024);

Version allemande EN ISO 20122:2024

Gesamtumfang 50 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Das Dokument EN ISO 20122:2024 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 307 „Ölsaaten, tierische und pflanzliche Fette und Öle und deren Nebenprodukte — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-05-05 AA „Gemeinschaftsausschuss von DIN und DGF für die Analytik von Fetten, Ölen, Fettprodukten, verwandten Stoffen und Rohstoffen (GA Fett)“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 661	siehe	DIN EN ISO 661
ISO 5555	siehe	DIN EN ISO 5555
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 661, *Tierische und pflanzliche Fette und Öle — Vorbereitung der Untersuchungsprobe*

DIN EN ISO 5555, *Tierische und pflanzliche Fette und Öle — Probenahme*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

– Leerseite –

Deutsche Fassung

Pflanzliche Öle —
Bestimmung von gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen
(MOSH) und aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit
Analyse durch online gekoppelte Hochleistungsflüssigkeits-
chromatographie-Gaschromatographie mit
Flammenionisationsdetektion (HPLC-GC-FID) —
Verfahren für die niedrige Bestimmungsgrenze (ISO 20122:2024)

Vegetable oils —

Determination of mineral oil saturated hydrocarbons
(MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH)
with online-coupled high performance liquid
chromatography-gas chromatography-flame ionization
detection (HPLC-GC-FID) analysis —
Method for low limit of quantification (ISO 20122:2024)

Huiles végétales —

Dosage des hydrocarbures saturés d'huile minérale
(MOSH) et des hydrocarbures aromatiques d'huile
minérale (MOAH) par analyse par chromatographie en
phase liquide haute performance et chromatographie
en phase gazeuse couplées à un détecteur d'ionisation
de flamme (CLHP-CG-FID) en ligne —
Méthode pour une faible limite de quantification
(ISO 20122:2024)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 12. Januar 2024 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Reagenzien	9
6 Prüfeinrichtung	12
7 Probe	14
7.1 Probenahme	14
7.2 Herstellung der endgültigen Probe für flüssige und feste Fette	14
8 Durchführungen	14
8.1 Allgemeines	14
8.2 Hexan-Ethanol-Verteilung zur Entfernung von störenden Substanzen	15
8.3 Verseifung	15
8.4 Entfernen von biogenen <i>n</i> -Alkanen mit Aluminiumoxid zur Bestimmung der MOSH-Fraktion	15
8.5 Aufreinigung vor der Epoxidierung zur Trennung polarer Substanzen	16
8.6 Epoxidierung der MOAH-Fraktion mit Ethanol zum Oxidieren ungesättigter nicht-aromatischer Verbindungen	16
8.7 Trennung mittels HPLC-GC	16
8.7.1 HPLC-Bedingungen	16
8.7.2 GC-Konfiguration	17
8.7.3 Konfiguration des Lösemitteldampfaustritts	18
8.7.4 Peak-Ermittlung	18
8.7.5 Prüfung der Systemeignung	19
8.8 Blindlauf	21
8.9 Qualitätskontrolle	21
9 Ergebnis der Bestimmung	21
9.1 Prüfung der Chromatogramme auf ausreichende Epoxidierung und andere maßgebende Parameter	21
9.2 Berechnung	22
10 Präzision des Verfahrens	23
10.1 Wiederholgrenze	23
10.2 Vergleichsgrenze	23
11 Prüfbericht	23
Anhang A (informativ) Bilder und Chromatogramme	25
Anhang B (informativ) Präzisionsdaten	35
Anhang C (informativ) Alternatives Verfahren für die Epoxidierung der MOAH-Fraktion (Epoxidierung mit Per(oxy)ameisensäure)	44
C.1 Durchführung	44
C.2 Validierungsdaten	44
Literaturhinweise	46

Bilder

Bild A.1 — HPLC-UV-Chromatogramm mit charakteristischem Signal- und Druckkanal für eine MOSH/MOAH-Messung	25
---	----

Bild A.2 — Elutionsschema der Stoffklassen der MOSH- und MOAH-Fraktion (oberer Teil) und der für die Grenzen der Fraktionierungsfenster genutzten Verifizierungsstandards (unterer Teil)	26
Bild A.3 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion des ISTD-Gemischs	26
Bild A.4 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOAH-Fraktion des ISTD-Gemischs	27
Bild A.5 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm eines Alkan-Standard-Gemischs von C10 bis C50 zur Prüfung des nicht-diskriminierenden Fraktionstransfers	27
Bild A.6 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion eines verunreinigten Sonnenblumenöls mit biogenen langkettigen <i>n</i> -Alkanen	28
Bild A.7 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion eines verunreinigten Sonnenblumenöls (80 mg/kg) nach der Aufreinigung mit Aluminiumoxidsäule	28
Bild A.8 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOAH-Fraktion eines verunreinigten Sonnenblumenöls	29
Bild A.9 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOAH-Fraktion eines verunreinigten Sonnenblumenöls (15 mg/kg) nach der Epoxidierung	29
Bild A.10 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion eines aufgereinigten Kokosfetts	30
Bild A.11 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion eines aufgereinigten Kokosfetts	30
Bild A.12 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion mit POSH-Gehalt	31
Bild A.13 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion mit PAO-Gehalt	31
Bild A.14 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion einer durch Harzoligomere (ROSH) verunreinigten Probe	32
Bild A.15 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOAH-Fraktion einer durch Harzoligomere (ROAH) verunreinigten Probe	32
Bild A.16 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion einer durch einen synthetischen Schmierstoff (PAO) verunreinigten Kakaobutterprobe	33
Bild A.17 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion einer durch einen synthetischen Schmierstoff (PAO) verunreinigten Kakaobutterprobe	33
Bild A.18 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm von MOH (MOSH und MOAH) — Grenzwert für das Verhältnis von Signal und Rauschen	34
Bild A.19 — HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH-Fraktion — Integration von nicht getrennten störenden Substanzen	34

Tabellen

Tabelle 1 — Gradientenprogramm für die Trennung von MOSH und MOAH auf einer Kieselgelsäule mit Strömungsumkehr nach 6 min und Rekonditionierung nach 15 min	17
Tabelle 2 — Fraktionen nach Literaturhinweis [8]	22
Tabelle B.1 — Festlegung der Proben	35
Tabelle B.2 — Validierungsdaten für MOSH [C10-C50] in unterschiedlichen Pflanzenölen	36
Tabelle B.3 — Validierungsdaten für MOAH [C10-C50] in unterschiedlichen Pflanzenölen	36
Tabelle B.4 — Validierungsdaten für MOSH [C10-C16] in unterschiedlichen Pflanzenölen	37
Tabelle B.5 — Validierungsdaten für MOSH [C16-C20] in unterschiedlichen Pflanzenölen	38
Tabelle B.6 — Validierungsdaten für MOSH [C20-C25] in unterschiedlichen Pflanzenölen	38
Tabelle B.7 — Validierungsdaten für MOSH [C25-C35] in unterschiedlichen Pflanzenölen	39
Tabelle B.8 — Validierungsdaten für MOSH [C35-C40] in unterschiedlichen Pflanzenölen	39
Tabelle B.9 — Validierungsdaten für MOSH [C40-C50] in unterschiedlichen Pflanzenölen	40
Tabelle B.10 — Validierungsdaten für MOAH [C10-C16] in unterschiedlichen Pflanzenölen	41
Tabelle B.11 — Validierungsdaten für MOAH [C16-C25] in unterschiedlichen Pflanzenölen	41
Tabelle B.12 — Validierungsdaten für MOAH [C25-C35] in unterschiedlichen Pflanzenölen	42
Tabelle B.13 — Validierungsdaten für MOAH [C35-C50] in unterschiedlichen Pflanzenölen	42
Tabelle C.1 — MOAH-Gehalt für den Satz von Proben aus dem Ringversuch, mit Epoxidierung mit <i>m</i> -CPBA	44
Tabelle C.2 — MOAH-Gehalt für den Satz von Proben aus dem Ringversuch, mit Epoxidierung mit Per(oxy)ameisensäure	45

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 20122:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 307 „Ölsaaten, tierische und pflanzliche Fette und Öle und deren Nebenprodukte — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Oktober 2024, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Oktober 2024 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 20122:2024 wurde von CEN als EN ISO 20122:2024 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Directives, Teil 1, beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

ISO weist auf die Möglichkeit hin, dass die Anwendung dieses Dokuments mit der Verwendung eines oder mehrerer Patente verbunden sein kann. ISO bezieht jedoch in dieser Hinsicht keinerlei Stellung bezüglich Nachweis, Gültigkeit oder Anwendbarkeit jeglicher beanspruchten Patentrechte. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Dokuments lag ISO keine Mitteilung über ein Patent bzw. mehrere Patente vor, welche/s zur Umsetzung dieses Dokuments erforderlich sein könnte/n. Anwender werden jedoch darauf hingewiesen, dass dies möglicherweise nicht der aktuelle Informationsstand ist. Dieser kann jedoch der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34, *Food products*, Unterkomitee SC 11, *Animal and vegetable fats and oils*, in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 307, *Ölsaaten, tierische und pflanzliche Fette und Öle und deren Nebenprodukte — Probenahme- und Untersuchungsverfahren*, in Übereinstimmung mit der Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Um eine niedrige Bestimmungsgrenze (LOQ, en: limit of quantification) zu erhalten, umfasst das Verfahren zusätzliche und teilweise abgeänderte Verarbeitungsschritte, Spezifikationen für die einheitliche Verarbeitung definierter Produktgruppen und zusätzliche Anforderungen an die Systemeignung im Vergleich zu EN 16995:2017.

Das Verfahren wurde in einem Ringversuch durch die Analyse von sowohl natürlich verunreinigten als auch angereicherten Pflanzenölproben im Bereich von 1 mg/kg bis 75 mg/kg für MOSH und von 1 mg/kg bis 7 mg/kg für MOAH überprüft.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die Bestimmung von gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen (von C10 bis C50) in pflanzlichen Fetten und Ölen mithilfe einer online gekoppelten Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (HPLC-GC-FID) fest [4] [5] [6]. Dieses Dokument ist nicht auf andere Matrices anwendbar.

Das Verfahren ist anwendbar für die Analyse von gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH, en: mineral oil saturated hydrocarbons) und/oder aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOAH, en: mineral oil aromatic hydrocarbons).

Entsprechend den Ergebnissen des Ringversuchs hat sich das Verfahren für MOSH-Massenkonzentrationen über 3 mg/kg und für MOAH-Massenkonzentrationen über 2 mg/kg als geeignet erwiesen.

Bei Verdacht auf Störungen kann die fossile Herkunft der MOSH- und MOAH-Fraktion durch Untersuchung mit GC×GC-MS verifiziert werden.

In Anhang C wird ein alternatives Verfahren für die Epoxidierung der MOAH-Fraktion (Epoxidierung mit Per(oxy)ameisensäure) vorgeschlagen. Dieses alternative Verfahren liefert Ergebnisse, die mit denen der in 8.6 beschriebenen Ethanol-Epoxidierung der MOAH-Fraktion vergleichbar sind. Dieses alternative Verfahren für die Epoxidierung hat sich für Proben mit einem hohen Anteil an Störungen in der MOAH-Fraktion (z. B. tropische Öle) als leistungsfähig erwiesen [14].

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 661, *Animal and vegetable fats and oils — Preparation of test sample*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe

MOSH

paraffinische (offenkettige, üblicherweise verzweigte) und naphthenische (ringförmige, alkylierte) Kohlenwasserstoffe im Siedebereich der *n*-Alkane mit einer Kettenlänge von 10 bis 50 Kohlenstoffatomen, die mithilfe dieses Verfahrens durch online-gekoppelte Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (HPLC-GC-FID) aus Mineralöl gewonnen werden

3.2

aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe

MOAH

aromatische überwiegend alkylierte Kohlenwasserstoffe in Mineralöl im Siedebereich der *n*-Alkane mit einer Kettenlänge von 10 bis 50 Kohlenstoffatomen, bestimmt mithilfe von online-gekoppelter

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (HPLC-GC-FID)

3.3

nicht aufgetrennte komplexe Mischung

UCM, en: unresolved complex mixture

komplexe Mischung von gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie verzweigte Paraffine, alkylierte Naphthene und alkylierte Aromaten, die mittels Gaschromatographie nicht aufgetrennt werden, und die bei der Analyse mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) einen Hügel (en: hump) formen

3.4

gesättigte, oligomere Kohlenwasserstoffe aus Polyolefin

POSH, en: polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons

synthetische Kohlenwasserstoffe aus Polyolefin-Oligomeren, wie Polyethylen, Polypropylen und Polybutylen

Anmerkung 1 zum Begriff: Zu den Anwendungen mit Lebensmittelkontakt gehören Kunststoffbeutel, -behälter oder -folien, heißsiegelfähige Schichten und andere Laminierungen sowie Klebstoffe und Weichmacher.

Anmerkung 2 zum Begriff: POSH können von gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH) durch ihr chromatographisches Muster unterschieden werden, wobei es jedoch schwierig ist, sie zu differenzieren und chromatographisch von den MOSH zu trennen, wenn beide vorhanden sind [5].

3.5

gesättigte, oligomere Kohlenwasserstoffe aus Harz

ROSH, en: resin oligomeric saturated hydrocarbons

gesättigte synthetische Kohlenwasserstoffe (Oligomere von Monoterpenen, Cyclopentadienen und anderen C5- oder C9-Monomeren), die Bestandteile von Schmelzklebstoffen sind und in die Probe migrieren können, meist durch Gasphasenübergang oder durch direkten Kontakt

3.6

aromatische, oligomere Kohlenwasserstoffe aus Harz

ROAH, en: resin oligomeric aromatic hydrocarbons

aromatische synthetische Kohlenwasserstoffe, die Bestandteile von Schmelzklebstoffen sind und meist durch Gasphasenübergang oder durch direkten Kontakt in die Probe migrieren können

3.7

Polyalphaolefine

PAO, en: poly-alpha-olefins

synthetische kurz- und langkettige Isoparaffine, die als Schmierstoffe oder in Klebstoffen und Schmelzklebern zum Einsatz kommen.

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei der Analyse mit Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) lassen sie sich durch eine Reihe von eher schmalen Hügeln (en: humps) von nicht getrennten verzweigten Kohlenwasserstoffen mit regelmäßigen Abständen zwischen ihnen erkennen [5]

4 Kurzbeschreibung

Die Probe wird verseift und aus dem unverseiften Rückstand werden nach weiteren Schritten aufgereinigte Anteile erhalten. Diese Anteile werden auf einer Kieselgelsäule des HPLC-GC-FID-Systems in MOSH- und MOAH-Fractionen getrennt; jede Fraktion wird separat durch Online-Kopplung dem Gaschromatographen zugeführt. Der Großteil des Lösemittels wird über einen Lösemitteldampfaustritt zwischen der unbeschichteten Vorsäule und der gaschromatographischen Trennsäule entfernt.

Um die Anforderungen im Hinblick auf die verschiedenen störenden Begleitstoffe, die in den Proben vorkommen, zu erfüllen, werden für unterschiedliche Produktgruppen spezifische Probenherstellungsverfahren beschrieben. Allerdings ist eine Epoxidierung als Aufreinigungsschritt zur quantitativen Bestimmung von

MOAH für alle Pflanzenölproben notwendig. Dieser Aufreinigungsschritt ermöglicht das Entfernen von Olefinen, wie z. B. Squalen, die in der MOAH-Fraktion eluieren und bei der quantitativen Bestimmung stören. Je nach Probe kann diese Reaktion die Epoxidierung eines Teils der MOAH oder eine unvollständige Abtrennung der störenden Olefine bewirken.

Der Signalbereich für Mineralöle wird durch Subtraktion der aufsitzenden Peaks von der Gesamtfläche berechnet. Die aufsitzenden Peaks können durch *n*-Alkane (natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe), Terpene, Sterine, Squalen und deren Isomerisierungsprodukte sowie andere Substanzen hervorgerufen werden. MOSH und MOAH werden über einen internen Standard quantifiziert, der vor der Untersuchung hinzugegeben wird. Um die korrekte HPLC-Fraktionierung und die GC-Transferbedingungen zu überwachen, werden Verifizierungsstandards hinzugegeben.

ANMERKUNG Der Expoxidierungsschritt kann den Abbau von MOAH mit drei oder mehr aromatischen Ringen bewirken.

5 Reagenzien

WARNUNG — Es wird auf Verordnungen verwiesen, in denen der Umgang mit gefährlichen Substanzen geregelt ist. Technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen müssen eingehalten werden.

In einem Blindlauf muss der Einfluss aller Stoffe geprüft werden. Es wird empfohlen, alle Glasgeräte entsprechend den Anleitungen in einem Wärmeschrank zu erwärmen. Alle anderen Geräte, die in direkten Kontakt mit der Probe kommen, sollten ebenfalls erwärmt werden und sollten nicht aus Polyethylen oder Polypropylen bestehen.

Sofern nicht anders angegeben:

- sind Reagenzien von analytischer Qualität zu verwenden;
- muss das Wasser entweder destilliertes Wasser sein oder eine gleichwertige Reinheit besitzen;
- wird eine Lösung als wässrige Lösung verstanden.

5.1 Kieselgel 60¹, hochrein, für die Säulen-Chromatographie, mit einer Partikelgröße von 60 µm bis 200 µm (70 mesh bis 230 mesh), aufbewahrt in einer Glasflasche (als Schutz gegen Verunreinigung). Das Kieselgel wird mindestens 16 h in einem Wärmeschrank bei 400 °C erwärmt und in einem sauberen Exsikkator (ohne eingefettete Schliffflächen) abgekühlt.

5.2 Natriumsulfat, wasserfrei, von analytischer Qualität, Reinheit ≥ 99 %.

Im Fall einer Verunreinigung wird das Natriumsulfat mindestens 16 h in einem Wärmeschrank bei 400 °C erwärmt und dann in einem sauberen Exsikkator (ohne eingefettete Schliffflächen) abkühlen gelassen.

5.3 *n*-Hexan, frei von Kohlenwasserstoffen im Siedebereich der *n*-Alkane C10 bis C50 und anderen Verunreinigungen wie Oxidationsprodukten von Hexan.

Die Reinheit des *n*-Hexans wird wie folgt überprüft:

- 30 ml *n*-Hexan werden mit 25 µl der Lösung des internen Standards (5.17) und zwei Tropfen Bis(2-ethylhexyl)maleat (5.26) gemischt;

1 Kieselgel ist bei Merck unter der Referenznummer 7754 oder 7734 erhältlich. Es ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.

- die Verdampfung erfolgt in einer Verdampfereinheit;
- der Rückstand wird in 0,2 ml *n*-Hexan gelöst;
- 50 µl werden zur Analyse in das HPLC-GC-FID-System injiziert.

Das Hügelssignal (ausgenommen alle scharfen Einzel-Peaks der Lösemittel-Blindprobe) sollte ein Zehntel der Bestimmungsgrenze (LOQ, en: limit of quantification) nicht überschreiten.

ANMERKUNG Kohlenwasserstoffe im untersuchten Siedebereich stören den spezifischen Nachweis von Mineralölbestandteilen bei der Gaschromatographie der MOSH- und MOAH-Fractionen, während polare Verbindungen wie Oxidationsprodukte von Hexan die Trennung von langkettigen *n*-Alkanen bei der Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid stören.

5.4 Dichlormethan (DCM), Reinheit $\geq 99\%$.

Die Reinheit wird auf die gleiche Weise wie für *n*-Hexan (5.3) mit 30 ml DCM überprüft.

5.5 Toluol.

5.6 Perylen (PER), Reinheit $> 99\%$.

5.7 5- α -Cholestan (CHO), Reinheit $\geq 97\%$.

5.8 *n*-Undecan (C11), Reinheit $\geq 99\%$.

5.9 *n*-Tridecan (C13), Reinheit $\geq 99\%$.

5.10 Tri-*tert*-butylbenzol (TBB), Reinheit $\geq 97\%$.

5.11 Bicyclohexyl (CYCY), Reinheit $\geq 99\%$.

5.12 1-Methylnaphthalin (1-MN), Reinheit $\geq 95\%$.

5.13 2-Methylnaphthalin (2-MN), Reinheit $\geq 97\%$.

5.14 Pentylbenzol (PB), Reinheit $\geq 99\%$.

5.15 Stammlösung, Massenkonzentrationen, $\rho = 5$ mg/ml, $\rho = 10$ mg/ml oder $\rho = 20$ mg/ml. Zum Beispiel werden 50 mg C13 (5.9), jeweils 100 mg C11 (5.8), TBB (5.10), CYCY (5.11), 1-MN (5.12), 2-MN (5.13) und PB (5.14) sowie 200 mg CHO (5.7) und PER (5.6) auf 1 mg in einen 10-ml-Messkolben eingewogen und es wird bis zur Marke mit Toluol (5.5) aufgefüllt. Diese Lösungen werden bei Raumtemperatur gelagert, damit sie stabil bleiben. Wenn sich bei der Lagerung Kristalle bilden, werden diese durch leichtes Erwärmen der Lösung wieder aufgelöst.

Der Nachweis des Beginns der MOAH-Fraktion auf Grundlage von TBB kann zum Verlust höher alkylierter Benzole und Naphthaline führen, falls sie in einigen Proben enthalten sind (z. B. kosmetische Mittel) und wenn die chromatographische Leistung der Säule beschränkt ist. In solchen Fällen kann Di(2-ethylhexyl)benzol (DEHB) zusätzlich als Verifizierungsstandard verwendet werden und die Fraktionierung muss angepasst werden [10].

5.16 Lösung des internen Standards 1 (ISTD1)², mit Massenkonzentrationen von $\rho = 150 \mu\text{g/ml}$ (C13), $\rho = 300 \mu\text{g/ml}$ (C11, CYCY, PB, 1-MN, 2-MN und TBB) und $\rho = 600 \mu\text{g/ml}$ (CHO und PER). 300 μl Stammlösung (5.15) werden in einen 10-ml-Messkolben überführt und es wird bis zur Marke mit Toluol (5.5) aufgefüllt.

5.17 Lösung des internen Standards 2 (ISTD2), mit Massenkonzentrationen von $\rho = 30 \mu\text{g/ml}$ (C13), $\rho = 60 \mu\text{g/ml}$ (C11, TBB, CYCY, 1-MN, 2-MN und PB) und $\rho = 120 \mu\text{g/ml}$ (PER und CHO). Die ISTD1-Lösung (5.16) wird 5-fach verdünnt, z. B. werden 1 000 μl ISTD1-Lösung (5.16) mit *n*-Hexan auf 5 ml aufgefüllt.

5.18 Aluminiumoxid 90, alkalisch, für Säulenchromatographie, 0,063 mm bis 0,2 mm, aktiviert. Das Aluminiumoxid wird vor Gebrauch mindestens 16 h bei 500 °C in einem Wärmeschrank erwärmt und in einem gereinigten Exsikkator (ohne eingefettete Schliffflächen) auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.19 meta-Chlorperbenzoesäure (mCPBA), Mengenangaben basierend auf einer Reinheit von etwa $\leq 77 \%$.

Handelsübliche mCPBA enthält unterschiedliche Mengen an mCPBA, meta-Chlorbenzoesäure und Wasser. Zur Aufreinigung des Reagenz werden die Kohlenwasserstoffverunreinigungen entfernt: es werden z. B. 5 g mCPBA mit 200 ml *n*-Hexan in einem Becherglas aus Polyethylenterephthalat (PET) in einem Ultraschallbad fein suspendiert und mithilfe einer Vakuumfritte filtriert. In einem Abzugsschrank wird die aufgereinigte mCPBA trocknen gelassen. Nicht in einem Glasbehälter aufbewahren, da mCPBA auf Glasoberflächen zerfällt. Handelsübliche mCPBA enthält noch meta-Chlorbenzoesäure und Restfeuchte für eine sichere Handhabung im Laboratorium. Reine mCPBA ist hingegen explosionsgefährdet, weshalb eine Isolierung von mCPBA mit einer Reinheit, die über die hier beschriebene Aufreinigung hinausgeht, nicht empfohlen wird. Durch Waschen mit einem Lösemittelgemisch aus 200 ml *n*-Hexan und 20 ml DCM können weitere Verunreinigungen entfernt werden, allerdings führt dies zu deutlich höheren Verlusten (nur 75 % der mCPBA zu Beginn, mit einem Gehalt von etwa 74 g bis 84 g mCPBA je 100 g Ausgangsmaterial im aufgereinigten Produkt).

Um den mCPBA-Gehalt in dem Reagenz zu bestimmen, werden etwa 0,2 g mCPBA in ein PET-Becherglas eingewogen und mit 50 ml destilliertem Wasser aufgefüllt und es wird gründlich gemischt. Es werden 5 ml konzentrierte Essigsäure und 10 ml Natriumiodidlösung (10 g Natriumiodid in 100 ml Wasser) hinzugegeben. Anschließend wird eine Vor-Titration mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung von dunkelrot bis hin zu hellgelb durchgeführt. Ein paar Tropfen einer Stärkeindikatorlösung werden hinzugegeben und es wird eine Titration von dunkelblau bis hin zu farblos am Endpunkt (Verbrauch gewöhnlich unter 20 ml) durchgeführt.

Der Gehalt w (mCPBA), als Massenanteil in Prozent, wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$w = \frac{N \times V \times 86,29 \times 100}{E} \quad (1)$$

Dabei ist

N die Normalität der Natriumthiosulfatlösung;

V das Gesamtvolumen der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung, in l;

E die Masse des Reagenz, in g.

5.20 mCPBA-Lösung in Ethanol, $\rho = 100 \text{ mg/ml}$: es wird z. B. 1 g mCPBA (5.19) in 10 ml Ethanol (5.28) gelöst. Die Lösung wird an jedem Arbeitstag frisch hergestellt.

5.21 Natriumthiosulfat, wasserfrei, Reinheit $> 90,0 \%$.

2 Dieses Standardgemisch ist z. B. bei Restek Corp., Cat.# 31070 erhältlich. Es ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.