

DIN EN 16995



ICS 67.200.10

Einsprüche bis 2016-06-15

Entwurf

**Lebensmittel –
Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle –
Bestimmung von Mineralölen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (MOSH)
und aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line
HPLC-GC-FID;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16995:2016**

Foodstuffs –

Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils –

Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis;

German and English version prEN 16995:2016

Produits alimentaires –

Huiles végétales et les denrées à base d'huiles végétales –

Détermination de la teneur en huile minérale dans les huiles végétales et les denrées à base d'huiles végétales;

Version allemande et anglaise prEN 16995:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-04-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 64 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16995:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik - Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird. Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-01-14 AA „Prozesskontaminanten“ des DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 16995 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

Lebensmittel — Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle — Bestimmung von Mineralölen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line HPLC-GC-FID

Produits alimentaires — Huiles végétales et les denrées à base d'huiles végétales — Détermination de la teneur en huile minérale dans les huiles végétales et les denrées à base d'huiles végétales

Foodstuffs — Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils — Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis

ICS:

Deskriptoren

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe und Definitionen	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Reagenzien	5
6 Geräte	8
7 Lagerung der Probe	9
8 Probenvorbereitung	9
9 Probenvorbereitung der Analysenprobe	9
9.1 Verfahren für flüssige und feste Fette (zum Beispiel Sonnenblumenöl , Olivenöl)	9
9.2 Verfahren für Materialien fetthaltiger Lebensmittel, die Wasser enthalten (z. B. Mayonnaise, Margarine)	10
9.3 Reinigung der MOSH-Fraktion mit Aluminiumoxid (optional)	10
9.4 Reinigung der MOAH-Fraktion mit Epoxidation (optional)	11
9.5 Blindprobe	11
9.6 Qualitätskontrolle	11
10 Flüssigchromatographie und Gaschromatographie	12
10.1 Einstellungen der Flüssigchromatographie	12
10.2 Arbeitsbedingungen für Messungen mit Flüssigchromatographie	12
10.3 HPLC-GC-Schnittstelle	13
10.4 Einstellungen der Gaschromatographie	13
10.5 Arbeitsbedingungen für Messungen mit dem Gaschromatographen	13
10.6 Dampfausgang des Lösungsmittels	14
10.7 Peaknachweis	14
10.8 Leistung des chromatographischen Systems für Flüssiggas	14
10.9 Die quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mit mineralischem Ursprung	15
11 Präzision	16
11.1 Ringversuch	16
11.2 Wiederholpräzision	16
11.3 Vergleichspräzision	16
12 Prüfbericht	16
Anhang A (informativ) Beispiele für Chromatogramme	17
Anhang B (informativ) Präzisionsdaten	28
Literaturhinweise	31

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16995:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik - Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, geeignete Verhaltensregeln für den Arbeits- und Gesundheitsschutz festzulegen und vor der Anwendung zu klären, ob einschränkende Vorschriften zu berücksichtigen sind.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen (von C10 bis C50) in pflanzlichen Fetten und Ölen und Nahrungsmitteln auf der Basis von Pflanzenölen mit Hilfe einer Online-HPLC-GC-FID [1], [2] (HPLC: Hochleistungsflüssig-chromatographie, en: high performance liquid chromatography; GC: Gaschromatographie, en: gas chromatographie; FID: Flammenionisationsdetektor, en: flame ionization detector) fest. HPLC-GC-FID ist ein hochwirksames Verfahren für die Bestimmung von Mineralölen in verschiedenen Lebensmitteln [3].

Das Verfahren kann zur Bestimmung von MOSH und/oder MOAH herangezogen werden. Gesättigte Mineralöl-Kohlenwasserstoffe (MOSH) sind paraffinisch (offenkettig, für gewöhnlich verzweigt) und naphthenisch (ringförmig alkyliert). Aromatische Mineralöl-Kohlenwasserstoffe (MOAH) sind aromatische hauptsächlich alkylierte Kohlenwasserstoffe.

Das Verfahren wurde in einem Ringversuch anhand der Analyse von sowohl natürlich als auch künstlich kontaminierten Proben von Pflanzenölen, Mayonnaise und Margarine in Mengen 4 mg/kg bis 197 mg/kg für MOSH und von 2 mg/kg bis 51 mg/kg für MOAH getestet.

Die Ergebnisse des Ringversuchs ergaben, dass sich das Verfahren bei Mengen über 10 mg/kg eignet.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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).

EN ISO 661 — *Tierische und pflanzliche Fette und Öle — Vorbereitung der Untersuchungsprobe (ISO 661)*

3 Begriffe und Definitionen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1
Unverdünnte 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 aufgelöst werden können

4 Kurzbeschreibung

Die Fraktionen von MOSH und MOAH werden isoliert und durch das HPLC-GC-FID-System getrennt. MOSH- und MOAH-Fraktionen werden auf einer Kieselgelsäule anhand eines Hexan-/Dichlormethan-Gradienten getrennt und jeweils als 450 µl Fraktionen unter Zuhilfenahme der Y-Schnittstelle [4] auf GC übertragen, während die Triglyceride auf der HPLC-Säule gehalten werden. Lösungsmitteldämpfe werden über einen Lösungsmitteldampfausgang zwischen der unbeschichteten Vorsäule und der GC-Trennsäule abgeführt. Flüchtige Bestandteile werden durch das Einfangen der Lösungsmittel separiert. Teilweise kommt gleichzeitige zu eluenter Verdampfung und es entstehen hochsiedende Bestandteile, die über die gesamte Länge der überfluteten Zone verteilt sind und mittels einer Leersäule (en: retention gap) [2] neu ausgerichtet werden.

Der Bereich für Mineralöl wird durch Subtraktion der Spitzenwerte durch n-Alkane (natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe), Terpenen, Squalen und ihre Isomerisierungsprodukte, Sterene und Olefine, die eine Struktur von Carotenoiden haben, berechnet. MOSH und MOAH werden durch

internationale Normen quantitativ bestimmt und vor den Berechnungen hinzugefügt. Überprüfungsnormen werden hinzugefügt um die richtige HPLC-Fraktionierung und die GC-Transferbedingungen zu überwachen.

Einige Pflanzenöle enthalten ungeradzahlige n-Alkane, die im Bereich von C21-C33 in solchen Mengen vorliegen, dass die Chromatogramme der MOSH-Fraktion stark überlastet werden, sodass sie mit dem Mineralöl-Hügel überlappen können. In diesem Fall wird ein zusätzliches Reinigungsverfahren empfohlen. Aktiviertes Aluminiumoxid hält langkettige n-Alkane stark fest. Da das Mineralöl, das das Öl verschmutzt, sich meistens aus verzweigten und ringförmigen Bestandteilen zusammensetzt, die nicht von dem aktivierten Aluminiumoxid festgehalten werden, ermöglicht dies die Entfernung der Pflanzenparaffine.

Epoxidation darf zur Beseitigung von Olefinen wie Squalen als ein Reinigungsschritt herangezogen werden, was die MOAH-Fraktion eluiert und die Quantifizierung beeinflusst (z. B. Olivenöl, Palmöl). Epoxidation entfernt auch bestimmte Olefine, die mit der MOSH-Fraktion koeluieren. Daher darf Epoxidation auch als Reinigungsschritt für die MOSH-Fraktion verwendet werden. Obwohl der Epoxidationsschritt nicht vollständig quantitativ ist und abhängig von der Probe sein kann, ist er der beste Kompromiss, Olefine zu entfernen. In Abhängigkeit von der Probe, kann diese Reaktion die Epoxidation eines Teils der MOAH oder eine unvollständige Entfernung der störenden Olefine induzieren.

5 Reagenzien

Sofern nicht anders angegeben, sollten ausschließlich Reagenzien von anerkannter Analysequalität verwendet werden.

5.1 Kieselgel Gel 60¹⁾, reinst für die Säulen-Chromatographie mit einer Korngröße zwischen 60 µm - 200 µm (70-230 mesh) in einer Glasflasche als Schutz gegen Verunreinigung.

5.2 Kieselgel 60, aktiviert.

Das Kieselgel (5.1) wird für mindestens 16 h bei 400 °C in einem Ofen aufbereitet.

5.3 Vollentsalztes Wasser.

5.4 Wasserfreies Natriumsulfat, analysenrein, Reinheit ≥ 99 %.

5.5 n-Hexan, im Spurenbereich auftretende organische Verunreinigungen Analysegrad, für die Analyse von Pestizidrückständen.

Die Reinheit von Hexan darf durch Konzentration von 30 ml n-Hexan gemischt mit 25 µl der internen Standardlösung (5.21) und 2 Tropfen von Bis(2-ethylhexyl)maleat (5.29) mittels eines Rotationsverdampfers zum Auflösen des Rückstands in 0,2 ml n-Hexan und zur Analyse von 50 µl von Online-HPLC-GC-FID (6.8), überprüft werden. Es ist darauf zu achten, dass beim Schritt der Eindampfung, der Rückstand nicht soweit verdampft wird, bis er ausgetrocknet ist, um den Verlust von flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Der Rückstand sollte nach dem Eindampfen ein Zehntel der Quantifikationsgrenze nicht überschreiten.

5.6 Dichlormethan (DCM), im Spurenbereich auftretende organische Verunreinigungen Analysegrad, Reinheit ≥ 99 %, Rest nach der Verdampfung von 50 ml maximal 2 mg/kg.

¹⁾ Kieselgel ist bei Merck, Produktnummer 7754 oder 7734 (www.merck-chemicals.com) erhältlich. Es handelt sich dabei um ein passendes Produkt, das im Handel erhältlich ist. Diese Information wird Anwendern dieser Norm aus praktischen Gründen gegeben und stellt keine Anerkennung dieses Produktes durch CEN dar. Es können vergleichbare Produkte verwendet werden, sofern nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

5.7 Dichlormethan Lösung

Es werden 30 ml DCM (5.6) mit n-Hexan (5.5) bis zu einem Volumen von 100 ml vermischt. Die Lösung sollte täglich neu hergestellt werden.

5.8 Toluol.

5.9 1,1,2-Trichloroethan.

5.10 Perylen (Per), Reinheit ≥ 99 %.

5.11 5-alpha-Cholestan (Cho), Reinheit ≥ 97 %.

5.12 n-Undecan (C11), Reinheit ≥ 98 %.

5.13 n-Tridecan (C13), Reinheit ≥ 97 %.

5.14 Tri-tert-Butylbenzen (TBB).

5.15 Bicyclohexyl (CyCy), Reinheit ≥ 99 %.

5.16 1-Methyl-Naphthalen (1-MN), Reinheit ≥ 95 %.

5.17 2-Methyl-Naphthalen (2-MN), Reinheit ≥ 97 %.

5.18 Pentylbenzen (PB), Reinheit ≥ 96 %.

5.19 Stammlösung, Massekonzentration $\rho = 10$ mg/ml.

Zur Herstellung einzelner Stammlösungen werden 100 mg n-C11 (5.12), n-C13 (5.13), TBB (5.14), CyCy (5.15), 1-MN (5.16), 2-MN (5.17) und PB (5.18) in 10 ml 1,1,2-Trichlorethan (5.9) oder Toluol (5.8) auf 1 mg genau eingewogen. Um die Lösungen stabil zu halten, werden sie bei Raumtemperatur gelagert. Wenn sich bei der Lagerung Kristalle bilden, sollten diese durch Erwärmung der Lösung wieder aufgelöst werden.

5.20 Internationale Standardlösung 1 (ISTD1)²⁾.

In einen 20-ml-Messkolben werden 12 mg Per (5.10) und Cho (5.11) auf 0,5 mg genau eingewogen, zu dem werden 600 μ l jeder anderen Stammlösung (5.19) hinzugefügt, mit Ausnahme von n-C13 von dem 300 μ l hinzugefügt werden. Der 20-ml-Messkolben wird mit 1,1,2-Trichlorethan (5.9) oder Toluol (5.8) befüllt. Die sich daraus ergebenden Massekonzentrationen für n-C13 sind: $\rho = 150$ μ g/ml, für n-C11, TBB, CyCy, 1-MN, 2-MN und PB: $\rho = 300$ μ g/ml und für Per, Cho: $\rho = 600$ μ g/ml.

5.21 Internationale Standardlösung 2 (ISTD2).

Die ISTD1-Lösung ist um einen Faktor 30 zu verdünnen, z. B. werden 333 μ l auf 10 ml Hexane aufgefüllt. Die sich daraus ergebenden Massekonzentrationen für n-C13 sind: $\rho = 5$ μ g/ml, für n-C11, TBB, CyCy, 1-MN, 2-MN und PB: $\rho = 10$ μ g/ml und für Per, Cho: $\rho = 20$ μ g/ml.

5.22 Aluminiumoxid 90, alkalisch, für Säulenchromatographie 0,063 mm bis 0,2 mm.

²⁾ Diese Standardmischung ist beispielsweise bei Restek Corp., Cat.# erhältlich 31070. Es handelt sich dabei um ein passendes Produkt, das im Handel erhältlich ist. Diese Information wird Anwendern dieser Norm aus praktischen Gründen gegeben und stellt keine Anerkennung dieses Produktes durch CEN dar. Es können vergleichbare Produkte verwendet werden, sofern nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

5.23 Aluminiumoxid, aktiviert (ALOX).

Vor Gebrauch wird das Aluminiumoxid 90 (5.22) für mindestens 16 h bei 500 °C in einem Ofen aufbereitet.

5.24 Chlorperbenzoesäure (CPBA), Reinheit ≤ 77 %.

5.25 CPBA-Lösung, $\rho = 0,1$ g/ml in Dichlormethan.

Zum Beispiel 1 g CPBA (5.24) in 10 ml Dichlormethan (5.6). Eine Trübung der Lösung stört die Reaktion nicht. Die Lösung darf innerhalb einer Woche verwendet werden.

5.26 Ascorbinsäure.

5.27 Silizium-ALOX-Säule.

In jede Glassäule (6.2) wird ein Filter (6.3) eingesetzt. Anschließend werden in 10 g ALOX (5.23) und 3 g Kieselgel (5.2) eingefüllt und komprimiert.

5.28 Reinigungssäule.

In jedes SPE-Glasrohr wird ein Filter (5.3) eingesetzt. Anschließend werden 3 g Kieselgel (5.2) eingefüllt, komprimiert und mit 0,5 g Natriumsulfat (5.4) überlagert.

5.29 Keeper-Lösungsmittel.

Der Keeper ist ein Lösungsmittel, das gar nicht oder während der Verdampfungsstufe nur in geringerem Maß verdampft, z. B. Bis(2-ethylhexyl-maleat). Ein Keeper wird verwendet, um die Rückgewinnung von flüchtigen Verbindungen zu verbessern.

5.30 Trägergas für die Gas-Chromatographie, vorzugsweise Wasserstoff, Reinheit $\geq 99,995$ %.

5.31 Hilfsgase für den Flammenionisationsdetektor, Wasserstoff, Luft und Stickstoff, der für Gaschromatographie geeignet ist.

5.32 Alkan Standardgemisch C10 bis C40, Lösung gleicher Konzentration in einem apolaren Lösungsmittel, $\rho = 1$ µg/ml.

5.33 Ethanol, absolut.

ANMERKUNG Die Reinheit kann durch die Konzentration von 50 ml Ethanol gemischt mit 25 µl der internen Standardlösung (5.21) mittels eines Rotationsverdampfers zum Auflösen des Rückstands in 0,2 ml n-Hexan und die Analyse von 50 µl von Online-HPLC-GC-FID (6.8), überprüft werden.

5.34 Mischung von Ethanol und n-Hexan, der Volumensanteil ist 50 %

Es werden 50 ml Ethanol (5.33) mit 50 ml n-Hexan (5.5) gemischt.

5.35 n-Pentacontan (C50), Reinheit ≥ 98 %.

5.36 n-Pentacontan (C50) Lösung in Toluol, $\rho \approx 10$ µg/ml.

Es werden 2 mg C50 (5.35) in einem 20-ml-Messkolben eingewogen und bis zur Marke mit Toluol (5.8) aufgefüllt. Es wird mit einer zweiten Verdünnung von 1 ml in einem 10 ml Messkolben fortgeföhren. Um diese Lösungen stabil zu halten, wird sie bei Raumtemperatur gelagert.

ANMERKUNG 1 Die Löslichkeit von Pentacontan in Toluol ist wegen des hohen Schmelzpunktes bei Raumtemperatur beschränkt. Allerdings muss die Konzentration der Lösung von Pentacontan nicht präzise sein, da sie nur zur Integration des Mineralöl-Peaks verwendet wird.

ANMERKUNG 2 Es ist auch möglich, handelsübliche Gemische von n-Alkanen aus C12 bis C60, die n-Pentadecan enthalten, zu verwenden³⁾.

5.37 Natriumcarbonat Lösung, $\rho = 10 \text{ g/ml}$ in Wasser.

5.38 Mixture DCM und n-Hexan.

Es werden 20 ml DCM (5.6) mit n-Hexan (5.5) bis zu einem Volumen von 100 ml vermischt. Die Lösung sollte täglich neu hergestellt werden.

5.39 Sauberes raffiniertes Sonnenblumenöl.

6 Geräte

Übliches Laborgerät und insbesondere die folgenden. Gläser zur Bestimmung müssen vor Gebrauch gründlich mit n-Hexan (5.5) gereinigt und gespült oder in einem Ofen gebacken werden, so dass sie frei von Verunreinigungen sind.

6.1 Zentrifugen und Zentrifugengläser.

6.2 Glassäule für Reinigungssäule, (15 cm bis 20 cm lang und 15 mm bis 20 mm Innendurchmesser).

6.3 Filter für Glassäulen.

6.4 EPA-Fläschchen, Volumen 40 ml.

6.5 Rotationsverdampfer, mit Vakuum und einem Wasserbad bei 35 °C (empfohlen).

Es sollte darauf geachtet werden, eine wechselseitige Verunreinigung zu verhindern. Zwischen den Bestimmungen das System gründlich reinigen.

6.6 Automatischer Verdampfer⁴⁾⁵⁾.

6.7 Proben Glasfläschchen, Volumen 2 ml.

6.8 Hochdruck-Flüssigchromatograph, gekoppelt mit Gaschromatograph und Flammenionisationsdetektor (HPLC-GC-FID).

6.9 Datenerfassungssystem, mit der Möglichkeit der manuellen Integration.

³⁾ ASTM D5442 C12-C60 Qualitative Retention Time Mix erhältlich bei beispielsweise Supelco Cat.# 500623. Es handelt sich dabei um ein passendes Produkt, das im Handel erhältlich ist. Diese Information wird Anwendern dieser Norm aus praktischen Gründen gegeben und stellt keine Anerkennung dieses Produktes durch CEN dar. Es können vergleichbare Produkte verwendet werden, sofern nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

⁴⁾ Zum Beispiel, MicroDancer, IR-Dancer (z.B. Zinser) oder Syncore Analyst (Büchi).

⁵⁾ Dies sind Beispiele für passende Produkte, die im Handel erhältlich sind. Diese Information wird Anwendern dieser Norm aus praktischen Gründen gegeben und stellt keine Anerkennung dieses Produktes durch CEN dar. Es können vergleichbare Produkte verwendet werden, sofern nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

6.10 LC-Säule, z. B. LiChrospher Si 60⁵⁾ -5 µ (2 x 250 mm) oder ähnliches.

Die Kieselgel-Säule (25 cm x 2 mm Innendurchmesser (i. d.)) muss eine Kapazität haben, um 20 mg Fett aufzunehmen.

6.11 Unbeschichtete Vorsäule, z. B. HydroGuard® MXT^{®5)}, 10 m x 0,53 mm oder gleichwertig.

6.12 Kapillarsäule, kann bis zu 350 °C programmiert werden.

Die Säule sollte folgende Eigenschaften haben: 100 % Dimethylpolysiloxan oder 95 % Dimethyl / 5 % Phenyl Methylpolysiloxan stationäre Phase, eine Länge von 15 m, einem Innendurchmesser von 0,32 mm oder 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,10 µm bis 0,15 µm oder gleichwertig.

6.13 Kapillarsäule, vom Transferventil zum ersten Y-Stück, FS Methylsilikon deaktiviert (Länge 1 m, Außendurchmesser (o.d.) 0,27 mm, i.d. 0,1 mm).

6.14 Kapillarsäule, für Wasserstoffträgergas, FS Methylsilizium (Länge 1m, o.d. 360 µm, i.d. 25 µm).

6.15 Kapillarsäule, für Lösungsmitteldampfausgang, FS Methylsilicium (Länge 1 m, o.d. 0,68 mm, i.d. 0,53 mm).

ANMERKUNG Die Säulen in 6.13, 6.14 und 6.15 haben sich für die Analyse als geeignet erwiesen und können in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der HPLC-GC-Vorrichtung und den Analysebedingungen angepasst werden.

6.16 Kapillarsäule zur Drosselung, Umschaltventil und Lösemitteldampfausgang, FS unbeschichtet (Länge 1 m, o.d. 360 µm, i.d. 50 µm).

6.17 Microspitze, Kapazität 5 µl bis 100 µl, geeignet zur Injektion in der Flüssigchromatographie.

6.18 Analysenwaage, Ablesegenauigkeit 0,000 1 g.

6.19 Pasteur-Pipette, Glas.

Die Verwendung von Pasteurpipetten aus Plastik gemeinsam mit Polyethylenfolie ist zu vermeiden.

7 Lagerung der Probe

Die Analyse darf nur mit Proben, die in Glasflaschen oder Aluminiumfolie verpackt sind durchgeführt werden, um weitere Verunreinigungen zu verhindern. Verpackungen aus Kunststoff oder Papier sind ungeeignet.

8 Probenvorbereitung

Die Testprobe in Übereinstimmung mit EN 661 vorbereiten.

9 Probenvorbereitung der Analysenprobe

9.1 Verfahren für flüssige und feste Fette (zum Beispiel Sonnenblumenöl, Olivenöl)

Auf 1 mg genau sind 300 mg der Probe in ein Glasfläschchen eines automatischen Probengebers mit 1,5 ml zu geben, mit n-Hexan (5.5) aufzufüllen und 30 µl ISTD2 (5.21) hinzuzugeben. Das Glasfläschchen ist gut zu schütteln und auf dem automatischen Probengeber zu platzieren. Danach wird die Lösung mit Online-HPLC-GC/FID gemessen. Das Einspritzvolumen ist 100 µl.

Eine andere Möglichkeit ist, ebenfalls auf 1 mg genau, 300 mg der Probe in ein Glasfläschchen eines automatischen Probengebers zu geben, mit 600 µl *n*-Hexan (5.5) aufzufüllen und 30 µl ISTD2 (5.21) hinzuzugeben. Das Glasfläschchen ist gut zu schütteln und auf dem automatischen Probengeber zu platzieren. Danach wird die Lösung mit Online-HPLC-GC/FID gemessen. Das Einspritzvolumen ist 50 µl.

Abhängig vom Grad der Verschmutzung darf das injizierte Volumen angepasst werden, um die Überlastung des Chromatogramms zu vermeiden.

Die Menge der zugegebenen internen Standards darf erhöht werden (z. B. unter Verwendung von 3 µl ISTD1 (5.20) anstatt von 30 µl ISTD2 (5.21)), um, falls nötig, die Auswirkungen der Matrixstörungen zu senken.

Wenn feste Fette nicht löslich sind, auf 1 mg genau wiegen und in ein 40-ml-EPA-Glas mit 300 mg der Probe geben. Danach 30 µl ISTD2 (5.21) zufügen und in 2 ml DCM-Lösung (5.7) auflösen. Die Lösung wird nun in die Reinigungssäule gefüllt (5.28). Zuerst wird das EPA-Glas mit 1 ml, dann noch einmal mit 1 ml, 2 ml und 10 ml DCM-Lösung (5.7) ausgewaschen. Danach wird die Lösung in die Reinigungssäule (5.28) gefüllt. Die Kohlenwasserstofffraktion wird in einem 40-ml-EPA-Glas eluiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (≥ 260 mbar) nach Zugabe von 2 Tropfen von Bis (2-ethylhexyl) maleat (5.29) bei 40 °C eingedampft. Es ist darauf zu achten, dass beim Schritt der Eindampfung, der Rückstand nicht soweit verdampft wird, bis er ausgetrocknet ist, um den Verlust von flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Der Rückstand des Extrakts wird in *n*-Hexan (5.5) aufgelöst und in ein Fläschchen auf ein Endvolumen von 1000 µl gefüllt. Zentrifugieren ist möglicherweise notwendig. Danach wird die Probe mit Online-LC-GC/FID gemessen. Das Einspritzvolumen ist 50 µl.

Die Menge der zugegebenen internen Standards darf erhöht werden (z. B. unter Verwendung von 3 µl ISTD1 (5.20) anstatt von 30 µl ISTD2 (5.21)), um, falls nötig, die Auswirkungen der Matrixstörungen zu senken.

Sollte es starke Störungen im MOSH-Chromatogramm geben, die bei natürlichen, hauptsächlich ungeraden *n*-Alkanen der Reihen C23-C33 (siehe Beispiel in Bild A.4 im Anhang A) beobachtet werden, ist vor der HPLC-GC-Analyse eine zusätzliche Reinigung der Probe mit Aluminiumoxid notwendig (9.3).

Pflanzliche Öle beinhalten oft biogene olefinische Substanzen (z.B. Squalen, Terpene, Phytoöstrogene), die mit der Chromatographie der MOAH interferieren. Diese Substanzen werden durch Epoxidation (9.4) vor der HPLC-GC-Analyse entfernt.

9.2 Verfahren für Materialien fetthaltiger Lebensmittel, die Wasser enthalten (z. B. Mayonnaise, Margarine)

5 g der Probe werden in ein 30-ml-Zentrifugenglas mit Schraubverschluss eingewogen. Es werden 25 ml Ethanol und 20 µl ISTD1 (5.20) hinzugefügt, homogenisiert und für mindestens 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Bei Bedarf zentrifugieren. Der Ethanolextrakt wird in einen 100-ml-Erlenmeyer-Kolben dekantiert und der feste Rückstand wird in 20 ml Hexan eingetaucht. Nachdem die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur extrahiert, wird sie zentrifugiert und der Hexan-Überstand dem vorher dekantierten Ethanol beigefügt. Nun werden 50 ml Wasser beigemischt und 1,5 ml der Hexanphase in ein Fläschchen eines automatischen Probengebers von dem 100 µl in HPLC eingespritzt. Falls erforderlich darf diese 1,5-ml-Hexan-Lösung nach 9.3 und/oder 9.4. gereinigt.

Die Menge der zugegebenen internen Standards darf erhöht werden, um, falls nötig, die Auswirkungen der Matrixstörungen zu senken.

9.3 Reinigung der MOSH-Fraktion mit Aluminiumoxid (optional)

300 mg der Probe auf 1 mg genau wiegen und in ein 40-ml-EPA-Glas geben. Danach 30 µl ISTD2 (5.21) zufügen und in 2 ml *n*-Hexan (5.5) auflösen. Anschließend wird die Probenlösung in eine Kieselgel/ALOX-Säule (5.27) gebracht, die vorher mit 20 ml Hexan ausgespült wurde. Die aliphatische Kohlenwasserstofffraktion wird mit 25 ml *n*-Hexan (5.5) gemischt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (≥ 260 mbar) nach Zugabe von 2 Tropfen von Bis (2-ethylhexyl) maleat (5.29) bei 40 °C eingedampft. Es ist

darauf zu achten, dass beim Schritt der Eindampfung, der Rückstand nicht soweit verdampft wird, bis er ausgetrocknet ist, um den Verlust von flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Der Rückstand des Extrakts wird in n-Hexan (5.5) aufgelöst und in ein Fläschchen auf ein Endvolumen von 1 ml gefüllt. Zentrifugieren ist möglicherweise notwendig. Danach wird die Probe mit Online-LC-GC/FID gemessen. Das Einspritzvolumen ist 100 µl.

ANMERKUNG Nach der Reinigung mit Aluminiumoxid, kann nur die MOSH-Fraktion analysiert werden, während die MOAH-Fraktion auf der Aluminiumoxidschicht gehalten wird.

Die Menge der zugegebenen internen Standards darf erhöht werden (z. B. unter Verwendung von 3 µl ISTD1 (5.20) anstatt von 30 µl ISTD2 (5.21)), um, falls nötig, die Auswirkungen der Matrixstörungen zu senken.

9.4 Reinigung der MOAH-Fraktion mit Epoxidation (optional)

300 mg der Probe auf 1 mg genau wiegen, in ein 15-ml-Zentrifugenglas geben und 30 µl ISTD2 (5.21) zufügen. Wenn die Probe extrahiert werden musste (siehe 9.2), werden 1,5 ml der Probenlösung in das Zentrifugenröhrchen gegeben und das Lösungsmittel in einem Strom von Stickstoff (Triglycerid aus der Probe wirkt als Keeper) verdampft. 3 ml Dichlormethan (5.6) hinzufügen und die Lösung in Eiswasser (> 5 min) abkühlen. Nun 1 ml gekühlter CPBA-Lösung (5.25) dazu geben, die Probe schütteln und sie 5 min lang auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach 15 min werden 3 ml Natriumcarbonat-Lösung (5.37) hinzugefügt, die Mischung 15 s lang stark geschüttelt und dann in die Zentrifuge getan. Der wässrige Überstand wird entsorgt und die Probe mit weiteren 3 ml Wasser gewaschen. 1,5 ml des Dichlormethan-Phase in ein Fläschchen eines automatischen Probengebers füllen in einem Strom von Stickstoff (Triglyceride aus der Probe wirkt als Keeper) trocknen. Der Rückstand wird in 1 ml Hexan erneut gelöst. Am Maximum werden 100 µl in den HPLC injiziert.

Wenn nötig darf die Nachweisgrenze durch Anreicherung vor der Epoxidation abgesenkt werden. Zwölf Gramm Kieselgel (5.1) werden in eine 2 cm i.d. Glassäule gefüllt und aufbereitet mit 10 ml einer 20 %igen Mischung von Dichlormethan und Hexan (5.38). Nun werden 1 g Speiseöl oder Fett in 2 ml Hexan mit 50 µl ISTD2 (5.21) aufgelöst und die Mischung in die Kieselgel-Säule gefüllt. Die Kohlenwasserstoffe werden mit 45 ml einer 20 %igen Mischung aus Dichlormethan und Hexan eluiert. Die ersten 10 ml des Eluats werden entsorgt, die folgenden 35 ml werden in einem Rundkolben mit 40 mg sauberem Sonnenblumenöl (5.39) gesammelt. Das Lösungsmittel wird nun mit einem Rotationsverdampfer verdampft und der Rückstand in ein 15-ml-Zentrifugenröhrchen gefüllt. Epoxidation läuft wie oben beschrieben unter Verwendung kleiner Mengen von Lösungsmitteln und Lösungen ab: 1 ml Dichlormethan, 150 µl CPBA-Lösung (5.25), 1 ml Natriumcarbonat-Lösung (5.37) und 1 ml Wasser. Die Dichlormethan-Phase in ein Fläschchen eines automatischen Probengebers füllen und in einem Strom von Stickstoff (Triglycerid aus der Probe wirkt als Keeper) trocknen. Der Rückstand wird in 200 ml Hexan erneut gelöst. Es werden 100 µl in den HPLC injiziert.

9.5 Blindprobe

Von Zeit zu Zeit einen Reagenzienblindwert wie die Proben zubereiten. Die Blindprobe sollte frei von störenden Peaks frei und die Grundlinie sollte so flach wie möglich (ohne übermäßige Drift) sein und nicht vom Probensignal subtrahiert werden.

9.6 Qualitätskontrolle

Von Zeit zu Zeit die Richtigkeit der Messungen durch Wiederherstellung von Zusätzen aus bekannten Mengen des/der Analyts/en auf eine leere Matrix.

10 Flüssigchromatographie und Gaschromatographie

10.1 Einstellungen der Flüssigchromatographie

Es werden die Säule (6.10) im System der Flüssigchromatographie (6.8) installiert und die Arbeitsbedingungen durch Injektion des Lösungsmittels überprüft. Als Eluent werden n-Hexan (5.5) und Dichlormethan (5.6) verwendet. In erster Linie werden nach jedem Durchlauf die Lipide durch Rückspülung der HPLC-Säule entfernt. Hierzu wird nach Injektion von 500 µl/min Dichlormethan (5.6) für 9 min die Säule 6 min lang rückgespült, danach mit 500 µl/min n-Hexan (5.5) aufbereitet.

10.2 Arbeitsbedingungen für Messungen mit Flüssigchromatographie

Die folgenden Arbeitsbedingungen haben für die Analyse als geeignet erwiesen, trotzdem müssen die Bedingungen durch Überprüfungsstandards angepasst und überprüft werden.

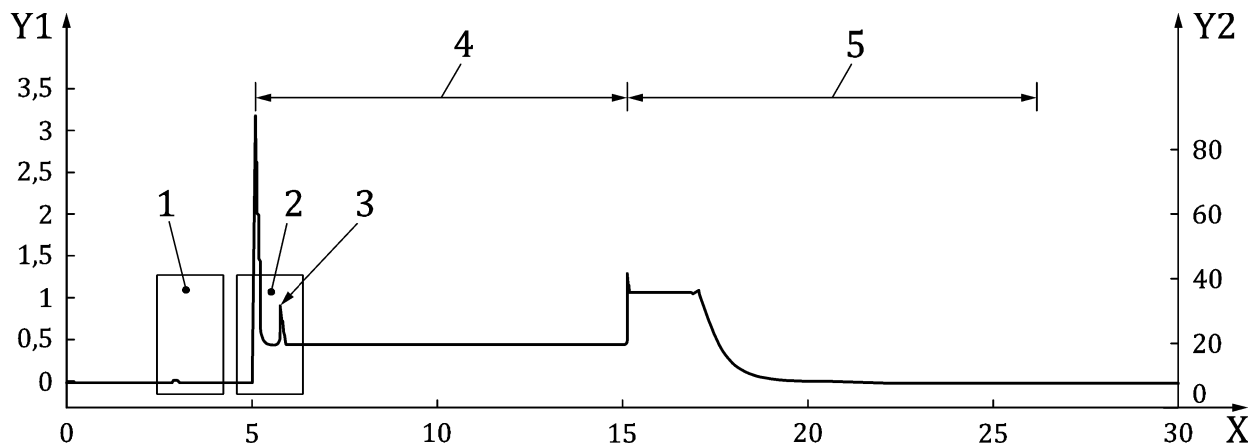
Tabelle 1 — Arbeitsbedingungen für Messungen mit Flüssigchromatographie

Zeit (min)	Hexane (5.5) (%)	DCM (5.6) (%)	Strom (µl/min)
Beginn	100,0	0,0	300
0,10	100,0	0,0	300
1,50	65,0	35,0	300
5,90	65,0	35,0	300
6,00	0,0	100	500
15,00	0,0	100	500
15,30	100,0	0,0	500
25,00	100,0	0,0	500
25,20	100,0	0,0	300
30,00	100,0	0,0	300

Der Gradient wurde im Säulenablauf durch UV-Detektion bei 230 nm überprüft. Ein Durchbruch von Dichlormethan wurde nach 4,5 min nach einer steilen Zunahme der Absorption auf einem Plateaulevel beobachtet.

Die Elution von Perylen mit einer Retentionszeit von etwa 5,6 min (siehe Bild 1) wurde festgestellt. Die MOSH wurden von 2 min bis 3,5 min eluiert, die Fraktion mit dem MOAH reichte von 4,7 min bis 6,2 min.

Die beschriebenen Retentionszeiten können je nach System und nach für die Analyse verwendet Säulen variieren.



Legende:

- 1 MOSH
- 2 MOAH
- 3 Perylen
- 4 Rückspülung
- 5 Aufbereitung

Bild 1 — LC-UV Chromatogramm von Perylen

10.3 HPLC-GC-Schnittstelle

Das Trägergas und die Leitung, die aus dem Transferventil kommt, werden an einem Presssitz-Y-Stück angeschlossen. Der Einfachheit halber wurde das Y-Stück über dem GC-Ofen positioniert. Das Trägergas, z. B. aus einem Injektor, wird mittels einer Quarzglas Kapillare in das Y-Stück eingespeist. Der Einlass der Vorsäule wird durch die obere Abdeckung des Ofens in das Schenkelteil des Y-Stücks geführt, z. B. durch einen nicht verwendeten Grundsockel des Detektors. Die Übertragungsleitung wurde über das Übertragungsventil rückgespült.

10.4 Einstellungen der Gaschromatographie

Die Säulen (6.11 und 6.12) werden im Gaschromatographen (6.8) installiert und die Arbeitsbedingungen durch Injektion des Lösungsmittels, n-Hexan (5.5) überprüft. Die Grundlinie sollte mit einer leichten positiven Drift gerade sein. Wenn die Drift hoch ist, die Aufbereitung der Säule fortsetzen, im Fall einer negativen Drift die Verbindungen zur Säule überprüfen.

Sollte die Säule zum ersten Mal benutzt werden, ist es notwendig, die Säule zu vorzubereiten, indem sie innerhalb von 4 h im Säulenofen anhand eines Temperaturgradienten auf 350 °C (abhängig von der für die Analyse ausgewählten Ofentemperatur) erhitzt wird und die Temperatur für 0,5 Stunden aufrecht erhalten bleibt.

10.5 Arbeitsbedingungen für Messungen mit dem Gaschromatographen

Die folgenden Arbeitsbedingungen haben sich für die Analyse als geeignet erwiesen und dürfen in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der HPLC-GC-Vorrichtung und die Säulen angepasst werden. Typische Chromatogramme sind im Anhang A zu finden.

- Vorsäule unbeschichtet, deaktiviert, 7 m bis 10 m x 0,53 mm;
- Säule: 100 % Dimethyl Polysiloxan, niedrigblutend (15 m lang, 0,25 mm i.d., 0,1 µm bis 0,15 µm Filmdicke);

- Ofentemperatur: Anfangstemperatur 55 °C 7 min lang, programmiert auf 20 °C/min bis 350 °C, 5 min lang;
- Trägergas: Wasserstoff Für MOSH Eingangsdruck 70 kPa, nach Verschließen des Dampfausgangs des Lösungsmittels 60 kPa. Für MOAH ein Eingangsdruck 65 kPa, nach Verschließen des Dampfausgangs des Lösungsmittels 60 kPa.
- Temperatur des Detektors: 380 °C;
- Übergangsvolumen: 450 µl.

10.6 Dampfausgang des Lösungsmittels

Die Verdampfung des Lösungsmittels bildet große Mengen an Dampf, die mit dem Trägergas verdünnt sind, und die abgeschieden werden müssen. Deshalb wird ein Dampfausgang des Lösungsmittels zwischen der unbeschichteten Vorsäule und der GC-Trennsäule, verwendet.

Die Zeit zum Schließen des Dampfausgangs hängt von der Übertragung der beabsichtigten Fraktion mit einem permanent offenen Dampfausgang des Lösungsmittels ab. Das Abwasser des Dampfausgangs wird beleuchtet und die Dauer bis zum Erlöschen der gelben Flamme gemessen. Diese Zeit abzüglich 3 s ist für die Schließung des Dampfausgangs nötig, um den letzten Teil des Lösungsmittels mit den konzentrierten flüchtigen Lösungen in die Trennsäule zu leiten. Die Zeit variiert abhängig von der Länge der Retentionslücke.

10.7 Peaknachweis

Die internen Standards werden durch Injektion von 50 µl einer 1/10-Lösung der Standardlösung (5.21 und 5.36) nachgewiesen. Die Auflösung des n-Undecan (C11) muss getrennt vom Lösungsmittelpeak für die Standardlösung (5.21) (Bild A.1 und Bild A.2, Anhang A) überprüft werden. Um die Grenze für die Einbindung des Mineralölpeaks zu bestimmen, wird die Retentionszeit des Pentacontan (5.36) verwendet.

Um die für das System geeignetsten Konzentrationen zu verwenden, dürfen die Verdünnungen der Standardlösungen (5.21 und 5.36) angepasst werden. Die absoluten Einspritzmengen von Substanzen liegen im Bereich von 25 ng bis 60 ng.

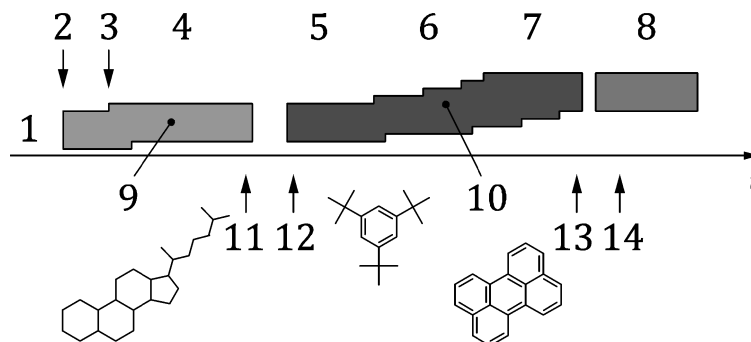
Falls notwendig, werden 50 µl der Alkan-Standardmischung C10-C40 (5.32) injiziert, um die für die Berechnung in Frage kommenden Bereiche der C10-C50-Konzentration der Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH und MOAH) (Bild A.3, Anhang A) herauszufinden.

In Sonnenblumenöl entsprechen die Hauptpeaks gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen C27, C29 und C31 (Bild A.4, Anhang A).

Ein breiter Peak (von etwa 5 min bis 15 min Breite, abhängig von den GC-Bedingungen) stellt ein komplexes Gemisch von Kohlenwasserstoffen (UCM) dar, das das chromatographische System nicht auflösen kann, und es wird auf Mineralölkohlenwasserstoffe (Bild A.10 bis Bild A.23, Anhang A) zurückgeführt.

10.8 Leistung des chromatographischen Systems für Flüssiggas

Einspritzen eines Aliquots der verdünnten Standardlösung² (5.21) mit einer absoluten Menge an Substanzen im Bereich von 10 ng bis 50 ng (z. B. 20 µl einer 1/150-Verdünnung oder 50 µl einer 1/500 Verdünnung). Es wird Bicyclohexyl (CyCy) als interner Standard für die MOSH-Fraktion, 1-Methylnaphthalin als interner Standard für die MOAH-Fraktion verwendet. Alle Substanzen des internen Standards dienen als Markersubstanzen. Die Trennung von MOSH/MOAH wird durch diese Überprüfungsstandards überprüft. Nach einer erfolgreichen Trennung Fraktionen müssen CyCy, n-C11, n-C13 und Cho in der MOSH-Fraktion nachgewiesen werden, während PB, 1-MN, 2-MN, TBB und Perylen in der MOAH-Fraktion elutieren. Wenn ein Marker in der falschen Fraktion ist, wird überprüft, ob die HPLC-Säule richtig funktioniert. Falls nötig, muss die HPLC-Säule ausgetauscht werden.



Legende

1 Injektion	9 MOSH
2 Paraffine mit hoher Masse	10 MOAH
3 Paraffine mit niedriger Masse	11 Cholestan
4 Naphthen	12 Tri-tert. Butylbenzen
5 alkalierte Benzene	13 Perylen
6 hochalkalierte polycyclische Aromaten	14 Wachsester
7 wenigalkalierte polycyclische Aromaten	t Retentionszeit
8 Gesättigte Wachsester	

Bild 2 — Elutionssequenz von Verbindungen von MOSH und MOAH (oberer Teil) und die verwendeten Verifizierungsstandards für den Aufbau und die Überprüfung der Fraktions-Fenster (Unterer Teil) [2].

Das System der Gaschromatographie gilt als optimiert, wenn das Verhältnis zwischen C40 und C20 gleich oder höher als 80 % ist.

10.9 Die quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mit mineralischem Ursprung

Um den Gehalt an Kohlenwasserstoffen in der UCM zu berechnen, wird zunächst der Bereich mit allen Kohlenwasserstoffen (A_1) durch manuelle Integration des Gesamtsignals aus der UCM und den scharfen Peaks über der UCM (Bild A.10, Anhang A) von dem Punkt an, an dem die Grundlinie beginnt bis die Retentionszeit des Pentacontan (C50) steigt, festgelegt.

Alle scharfen Peaks über dem UCM werden abgezogen. Um die Fläche (A_2) zu bestimmen, wird das Chromatogramm erneut eingefügt und die Grundlinie von Talpunkt zu Talpunkt für alle scharfen Peaks einschließlich der kleinen über das UCM-Profil gezogen (Bild A.11, Anhang A).

Der sich daraus ergebende Bereich für die quantitative Bestimmung ist A_i ($A_i = A_1 - A_2$).

Wenn die Peaks von Bicyclohexyl oder 1-Methylnaphthalin auf dem UCM-Peak liegt, wird der Standardbereich im zweiten Chromatogramm (6s von Talpunkt zu Talpunkt integriert) bestimmt.

Die Massenfraktion wird berechnet, w_{HC} , in mg/kg der MOSH, MOAH-Gehalt jeweils unter Verwendung der Gleichung (1):

$$w_{hc} = \frac{A_i \times m_{is} \times 1.000}{A_{is} \times m} \quad (1)$$

Es gilt:

A_i ist der Peakbereich der UCM nach Abzug aller scharfer Peaks über den UCM ($A_1 - A_2$);

A_{is} ist der Peakbereich des internen Standardpeaks;

m_{is} ist die Masse der internen Standardlösung, die zur Probe hinzu gegeben wird (5.21) in Milligramm;

m ist die Masse des Testabschnitts in Gramm.

Die Bestimmungsgrenzen (en: limit of quantification, LOQ) des UCM-Peaks sind variabel, da sie von der Breite und Höhe des vom Analyten abhängigen Peaks. Der Wert ist einem großen Fehler ausgesetzt, da kleine Schwankungen in der Baseline große Variationen im Bereich erzeugen.

ANMERKUNG Um die Konzentration von UCM, die zwischen C10 bis C35 eluiert, zu berechnen, ist es notwendig, das Chromatogramm der Probe und das Chromatogramm des Standardgemisches von Alkan C10 bis C40 zu übereinanderzulegen und den Teil der UCM zu integrieren, der im Bereich von C10 bis C35 enthalten ist.

11 Präzision

11.1 Ringversuch

Die Details zu einem Ringversuch zur Genauigkeit des Verfahrens sind in Anhang B zusammengefasst. Es ist möglich, dass die Werte aus diesem Ringversuch nicht für andere Konzentrationsbereiche und Matrizen als den darin angegebenen gelten.

11.2 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei unabhängigen Einzeltestergebnissen durchgeführt mit derselben Methode am gleichen Testmaterial im selben Labor von denselben Personen mit denselben Geräten innerhalb eines kurzen Zeitintervalls, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die Grenzen der Wiederholbarkeit, r , die in den Tabellen B.2 und B.3 angegeben sind, überschreiten.

11.3 Vergleichspräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei Einzeltestergebnissen durchgeführt mit derselben Methode am gleichen Testmaterial in unterschiedlichen Labors unterschiedlichen Personen mit unterschiedlichen Geräten, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die Grenzen der Vergleichspräzision, R , die in den Tabellen B.2 und B.3 angegeben sind, überschreiten.

12 Prüfbericht

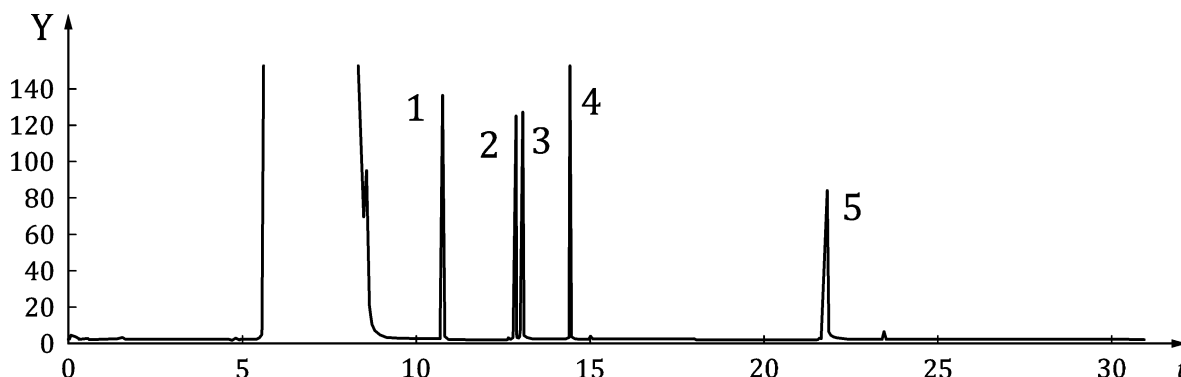
Der Prüfbericht muss angeben:

- Alle Informationen, die für die vollständige Identifizierung der Probe benötigt werden;
- das angewandte Probenahmeverfahren, falls bekannt;
- die verwendete Prüfmethode, mit dem Bezug auf diese europäische Norm.
- Masse(n) des(r) Probenteile(s);
- die Reichweite der Kettenlänge;
- alle Einzelheiten des Verfahrens, die nicht in dieser Europäischen Norm festgelegt oder als optional gefordert sind, zusammen mit allen Vorkommnissen, die das/die Ergebnis(se) beeinflusst haben könnte(n);
- die/das erhaltene(n) Prüfergebnis(se), oder, wenn die Wiederholbarkeit geprüft wurde, das zuletzt angegebene ermittelte Ergebnis;

Anhang A (informativ)

Beispiele für Chromatogramme

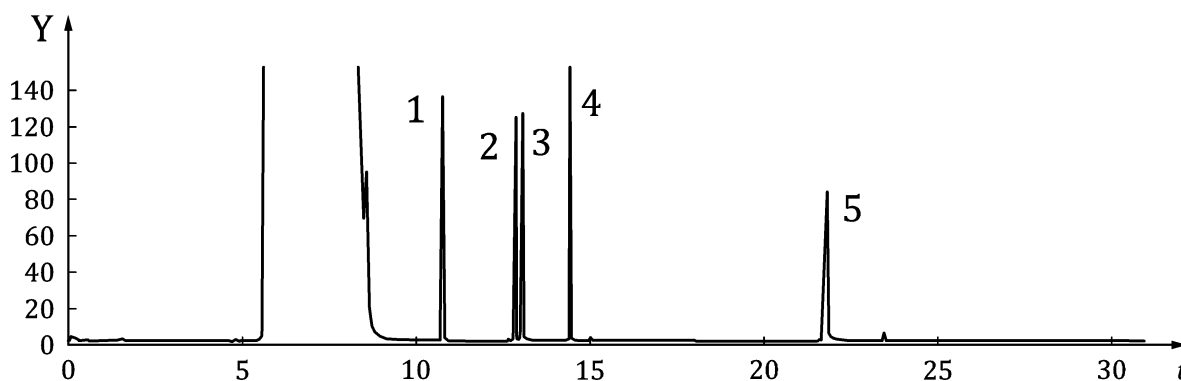
Alle unten angegebenen Chromatogramme stellen die Zeit in min auf der x-Achse und die Häufigkeit auf der y-Achse dar.



Legende

- 1 Decan (C10) oder Undecan (C11): Nachweis von Verlusten an flüchtigen Komponenten: Übertrag oder Konzentration der Probenextrakte
- 2 Bicyclohexyl (CyCy): Standard für die Quantifizierung, gilt nicht für Mineralölprodukte
- 3 Tridecan (C13): belegt keine Co-Elution mit Bicyclohexyl
- 4 Cholestan (Cho): Ende der MOSH-Fraktion
- 5 Tetracosan (C40)

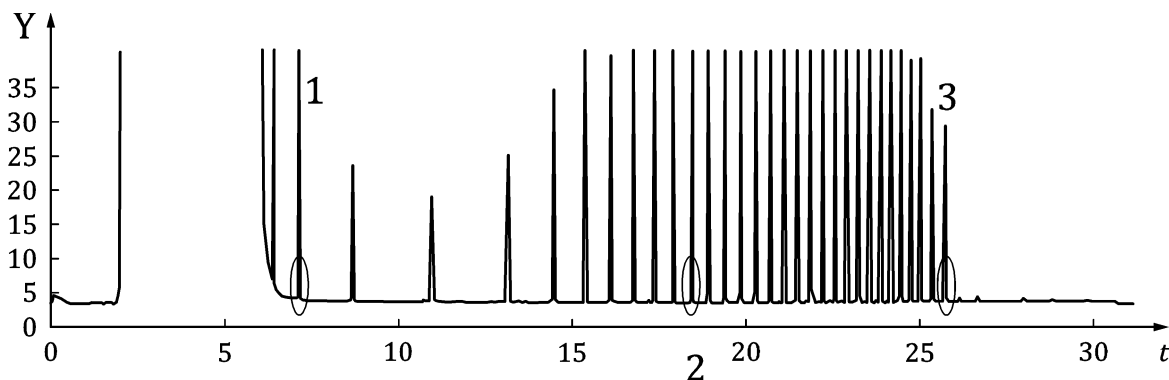
Bild A.1 — GC-Chromatogramm der gesättigten Kohlenwasserstoffstandards: MOSH



Legende

- 1 Pentylbenzen (5-PB): Nachweis von Verlusten an flüchtigen Komponenten
- 2 1-Methylnaphtalen (1-MN): Standard für Quantifikation
- 3 2-Methylnaphtalen (2-MN): Das Peakpaar zu einfachen Identifizierung
- 4 Tri-tert Butylbenzen (TBB): Start der MOAH-Fraktion
- 5 Perylen: Ende der MOAH-Fraktion, Festlegung auch durch HPLC-UV

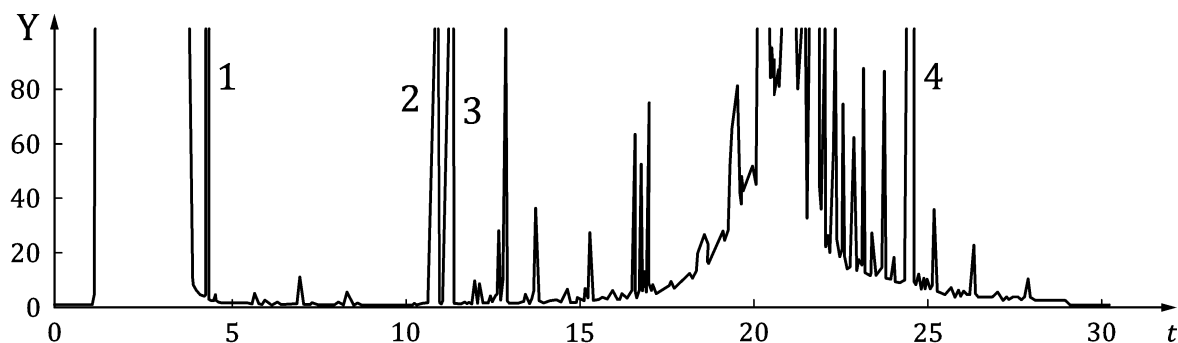
Bild A.2 — GC-Chromatogramm der aromatischen Kohlenwasserstoffstandards: MOAH



Legende

- 1 Decan (C10)
- 2 Eicosan (C20)
- 3 Tetracosan (C40)

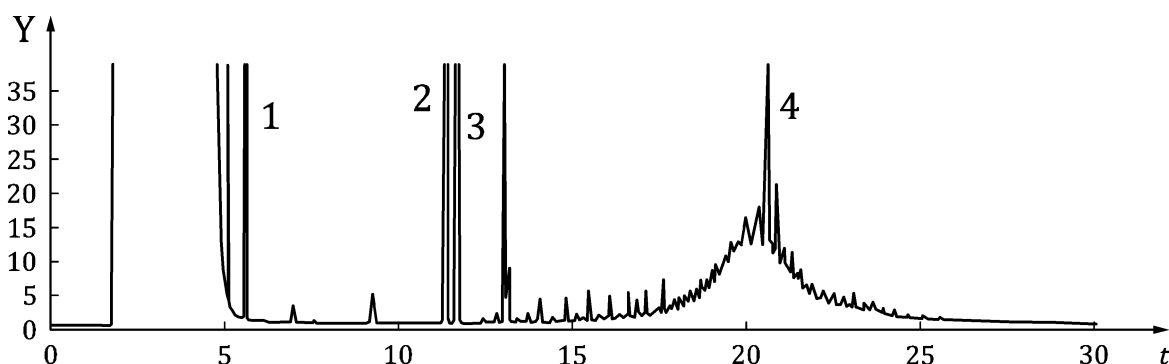
Bild A.3 — GC-Chromatogramm einer Alkan-Standardmischung C10 bis C40



Legende

- 1 Decan (C10)
- 2 Bicyclohexyl (CyCy)
- 3 Tridecan (C13)
- 4 Tetracosan (C40)

Bild A.4 — GC-Chromatogramm der aliphatischen Kohlenwasserstofffraktion von Sonnenblumenöl



Legende

- 1 Decan (C10)
- 2 Bicyclohexyl (CyCy)
- 3 Tridecan (C13)
- 4 Cholestan (Cho)

Bild A.5 — GC-Chromatogramm der aliphatischen Kohlenwasserstofffraktion von Sonnenblumenöl (80 mg/kg) gereinigt mit Aluminium-Kieselgel