



Défi

Détermination entièrement automatisée, rapide et précise de différents paramètres du chlore (TCI, TICl, TOCl) dans différents types d'huile de palme.

Solution

Analyse élémentaire organique - Combustion optimisée en termes de matrice et de temps à l'aide d'une technologie de détection de flamme utilisant le multi EA 5100

Détermination de différents paramètres de chlore dans l'huile de palme avec l'analyseur élémentaire multi EA 5100

Introduction

La production d'huile de palme et d'huile de palmiste a connu une croissance fulgurante au cours des 50 dernières années. Avec plus de 30 %, elle est le plus grand contributeur à la production mondiale d'huile et de graisse. Traditionnellement, les industries alimentaire et cosmétique sont parmi les principaux consommateurs avec une part de 70 % de la production mondiale d'huile de palme, suivie par l'utilisation pour la production de biocarburants. L'huile de palme est utilisée dans des produits comme la margarine, huile, pâtes à tartiner, chocolat, produits de nettoyage, cosmétiques, bougies et bien d'autres encore. Pour améliorer ses caractéristiques gustatives et sa durée de conservation, l'huile de palme doit être raffinée. Mais l'huile de palme raffinée peut présenter un risque pour la santé des consommateurs.

Diverses études menées au cours des dernières années ont prouvé la présence d'ester d'acide gras de 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) dans l'huile de palme raffinée. Le 3-MCPD se forme lorsque les graisses et les huiles sont exposées à des températures élevées, en présence de chlore organique et inorganique lié, ce qui se produit souvent au cours du processus de raffinage. Le 3-MCPD est soupçonné d'augmenter le risque de cancer.

Des expériences ont montré qu'une absorption élevée de 3-MCPD déclenche des lésions rénales et hépatiques et des tumeurs bénignes. C'est pourquoi l'Organisation mondiale de la santé a fixé un seuil pour la dose journalière tolérable de 3-MCPD à 2 µg/kg de poids corporel.

Utilisée comme ingrédient alimentaire, l'huile de palme est soumise à des contrôles stricts de qualité et de sécurité alimentaire. Outre la détermination des antioxydants, de la teneur en eau ou des métaux traces (Pb, As, Cd et Hg), la détermination du chlore total joue également un rôle important.

L'analyse élémentaire organique, qui associe la combustion oxydante et la détection micro-coulométrique, est parfaitement adaptée à cette fin. Il s'agit d'une technologie bien établie, largement utilisée et décrite dans des normes industrielles telles que la méthode B de l'ASTM D4929, l'ASTM D5808 ou l'UOP 779.

Matériaux et méthodes

Échantillons et réactifs

Différentes solutions standards de Cl, des échantillons d'huile de palme et leurs dilutions avec de l'o-xylène ont été analysés.

- o-xylène (C₈H₁₀), puriss. p.a., (Riedel-de Haen, Art.-No. : 95662-1L)
- Isooctane (C₈H₁₈), Suprasolv®, GR pour chromatographie en phase gazeuse (Merck Art.-No. : 1.15440.1000)
- 2,4,6 trichlorophénol (C₆H₃OCl₃), GR pour la synthèse (Merck Art.-No. : 8.18469.0100)
- Kit standard de calibration chlore (0.1 - 10 mg/l) (Analytik Jena, Art.-No. : 402-889.071)
- Eau ultra-pure

Préparation générale des échantillons

Trois échantillons différents d'huile de palme ont été analysés. Une huile de palme brute, un intermédiaire du processus de production et deux produits finaux de haute qualité et pureté. L'un est une huile de palme rouge, un liquide rouge-orange visqueux utilisé comme huile de cuisson pressée à froid de haute qualité, et l'autre est une huile de palmiste 100 % naturelle destinée à la production de cosmétiques, une substance solide de type pâte blanche-ivoire. Selon la qualité de la matière première, la méthode de production et le niveau de traitement, l'homogénéité des échantillons d'huile de palme diffère, ce qui a un effet sur la reproductibilité des résultats.

Étant donné que la proportion de composés chlorés dans ces matrices est également inhomogène, une stratégie de prétraitement suffisante est cruciale pour garantir des résultats de mesure fiables.

C'est pourquoi deux stratégies différentes ont été appliquées pour préparer des aliquotes d'échantillons homogènes.

Premièrement, les échantillons ont été dilués au 1/3 (p/p) avec de l'o-xylène. Ensuite, ils ont été soigneusement fondus tout en les agitant doucement dans un bain-marie, peu de temps avant l'échantillonnage. À cette fin, des flacons fermés ont été utilisés pour éviter les pertes par évaporation des composants contenant du Cl. Un troisième type de "manipulation d'échantillons" très pratique est l'utilisation d'un échantillonneur automatique avec fonction de chauffage intégrée pour le plateau d'échantillons et la seringue de dosage. Ici, les échantillons d'huile de palme sont tempérés à une température légèrement accrue, automatiquement par le système, de sorte que la dilution ou la fusion externe ne sont pas nécessaires. Grâce à la seringue de dosage à température contrôlée, l'échantillon peut être dosé directement et de manière reproductible dans l'analyseur. Les températures utilisées peuvent être adaptées de manière flexible aux exigences de l'échantillon respectif.

Séparation du chlore lié à des substances inorganiques

Dans certains cas, il est très utile d'avoir des informations supplémentaires concernant le type de composé Cl. Cela permet de trouver les sources possibles de contamination et de mieux prévoir le risque potentiel d'une huile de palme au cours du processus de production.

L'extraction à l'eau est donc parfaitement adaptée en raison de sa simplicité et de son faible effort. Cette méthode est recommandée pour les matières brutes à faible viscosité, non asphaltées et non bitumineuses. Pour une extraction efficace, notamment en cas de charge élevée en Cl inorganique, un rapport eau/échantillon de 3:1 est recommandé. Deux approches différentes sont applicables pour l'extraction des échantillons d'huile de palme.

Extraction par centrifugation

Un mélange eau/échantillon 3:1 est préparé. Pour cela, 25 ml de l'échantillon brut sont versés dans un récipient de centrifugation de capacité appropriée, puis 75 ml d'eau ultra-pure chaude d'environ 60 °C sont ajoutés avant de fermer le récipient avec un bouchon. Ce mélange échantillon/eau est agité vigoureusement (~ 3000 rpm) pendant deux minutes à l'aide d'une centrifugeuse. Le dégazage périodique de l'échantillon en ventilant le bouchon permet d'éviter l'accumulation de gaz. Dans le cas où une centrifugeuse chauffée est utilisée, le mélange échantillon/eau est centrifugé avec un contrepoids

approprié, pendant dix minutes. Cela permettra d'éliminer efficacement les particules et les chlorures inorganiques de la phase organique (échantillon brut) dans la phase aqueuse (extrait aqueux). Après un temps suffisant pour la séparation des phases, des aliquotes des deux phases sont soigneusement pipetées pour l'analyse Cl, en s'assurant de prendre l'échantillon au milieu de chaque phase sans ramasser la contamination de l'autre phase.

Extraction par ampoule à décanter

25 ml d'échantillon brut sont versés dans une ampoule à décanter, 75 ml d'eau ultra-pure chaude à ~ 60 °C sont ajoutés. Dans le cas de bruts dilués par des solvants, on utilise à la place 50 ml du mélange brut/solvant et 150 ml d'eau ultra-pure chaude à ~ 60 °C. On bouche l'ampoule à décanter avant de l'agiter vigoureusement pendant deux minutes. Le dégazage périodique de l'échantillon en ventilant le bouchon permet d'éviter l'accumulation de gaz. Le mélange échantillon/eau a besoin d'environ 10 à 15 minutes sans être agité pour une séparation de phase suffisante. L'échantillon d'eau est drainé du fond de l'ampoule à décanter pour l'analyse du Cl.

Quelle que soit la méthode d'extraction utilisée, il est important de s'assurer qu'aucune particule n'est présente avant d'analyser l'extrait aqueux. Si nécessaire, il peut être filtré.

Paramètres de l'instrumentation

Un multi EA 5100 en mode de fonctionnement horizontal, incluant la technologie de capteur de flamme, a été utilisé pour l'analyse. Pour les échantillons, on a utilisé l'introduction automatique des navettes quartz en combinaison avec l'échantillonneur multi-matrice - MMS. En mode solide, les échantillons non dilués sont introduits directement à l'aide de nacelles. En mode liquide, 100 µl d'échantillons dilués ou de standards liquides sont injectés à l'aide d'une seringue µl. La digestion de l'échantillon est effectuée par une combustion efficace à haute température (1050 °C) sans catalyseur dans un four en quartz. Ce processus est contrôlé et adapté aux besoins spécifiques de chaque composant de la matrice de manière entièrement automatique grâce à la technologie du capteur de flamme. Cela garantit des résultats optimaux, indépendants de la matrice, dans les plus brefs délais. Le processus est divisé en deux phases.

Dans la première phase, l'évaporation des composants légers et la pyrolyse des composants plus lourds ont lieu dans une atmosphère inerte d'argon. Les produits gazeux qui en résultent sont convertis dans l'atmosphère d'oxygène pur de la zone de combustion.

Dans la deuxième phase, le système passe complètement à l'oxygène et les composants restants sont brûlés de manière quantitative. Le système d'autoprotection mis en place garantit une sécurité opérationnelle maximale (piège à particules et aérosols) et un transfert complet (pas de perte de condensation) du HCl formé dans la cellule de titrage. Ensuite, la détermination de la teneur en chlore s'effectue par titrage micro-coulométrique. Le multi EA 5100 permet une large gamme de fonctionnement de 10 % en poids jusqu'à la limite de détection de 50 µg/l Cl.

Paramètres de la méthode

Les paramètres standard de la méthode pour le mode de fonctionnement horizontal sont appliqués. Les paramètres du processus de combustion sont indiqués dans le tableau 1 et les paramètres de détection du TCl dans le tableau 2.

Tableau 1: Paramètres du processus

| Paramètre | Spécifications |
|------------------------------------|----------------|
| Température du four | 1050 °C |
| 2ème combustion | 60 s |
| Flux d'Ar (1ère phase) | 200 ml/min |
| Flux principal O ₂ | 200 ml/min |
| Flux d'O ₂ (2ème phase) | 200 ml/min |
| Purge* | 100 s |
| Dessinez** | 1 µl/s |
| Injection** | 3 µl/s |

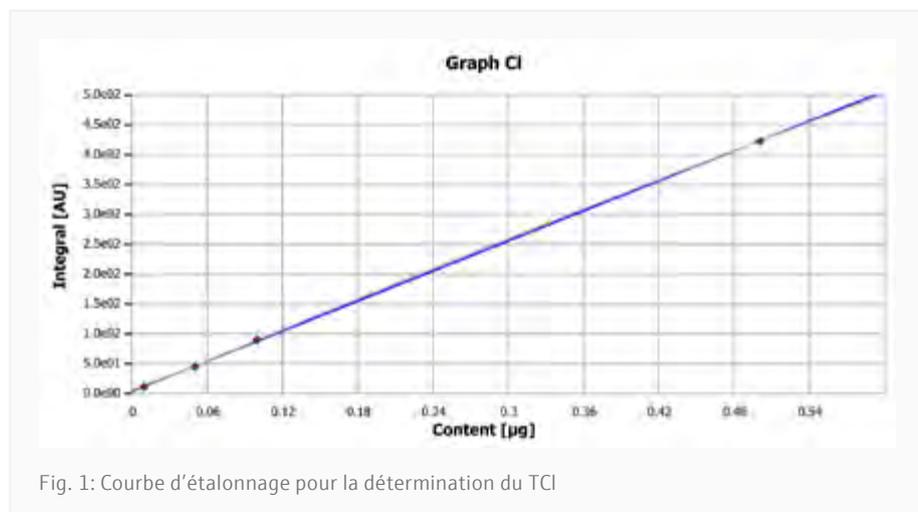
Tableau 2: Paramètres de détection

| Paramètre | Spécifications |
|---------------------------|----------------|
| Temps d'intégration max. | 1200 s |
| Valeur seuil | 300 cts |
| Dérive maximale | 100 cts/s |
| Seuil | 25 cts |
| Température de la cellule | 23 °C |
| Délai de titrage | 30 s |

*pour la méthode des solides uniquement, ** pour la méthode des liquides uniquement

Étalonnage

Des normes d'étalonnage liquides à base de 2,4,6-trichlorophénol dans l'isooctane ont été utilisées pour étalonner le système d'analyse dans la plage de concentration de 0,1 à 5 mg/l de TCI. La courbe d'étalonnage est présentée à la figure 1. L'étalonnage a été vérifié avec un standard de référence certifié.



Résultats et discussion

Les deux différents échantillons d'huile de palme ont été analysés deux fois - d'abord directement, en utilisant le mode solide, et ensuite en mode liquide, dilué avec de l'o-xylène. Les résultats et les mesures de deux standards de CI sélectionnés sont résumés dans les tableaux 3 (non dilué) et 4 (dilué). Les résultats sont des moyennes de trois analyses répétées. Des courbes de mesure typiques sont présentées dans les figures 2a-b (non dilué) et 3a-b (dilué).

Tableau 3: Résultats de la détermination du TCI dans l'huile de palme non diluée par la méthode solide

| Mesure | TCI | RSD | Quantité d'échantillon |
|-------------------------|------------|----------|------------------------|
| huile de palme rouge | 1,27 mg/kg | ± 5,95 % | ~ 55 mg |
| huile de palme blanche | 3,03 mg/kg | ± 25,7 % | ~ 25 mg |
| TCI standard 1,45 mg/kg | 1,49 mg/kg | ± 0,29 % | 100 µl |

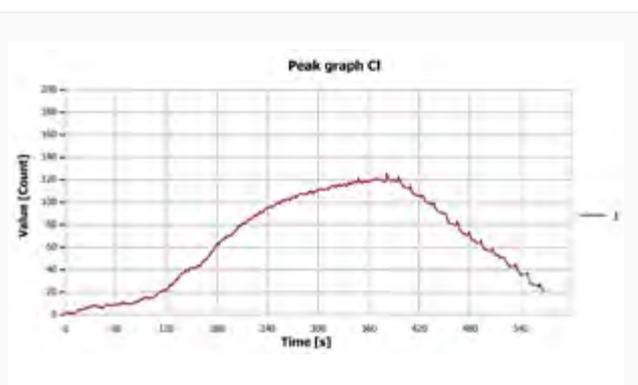
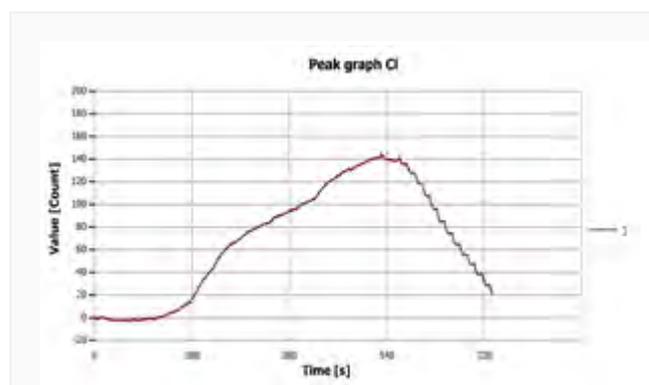
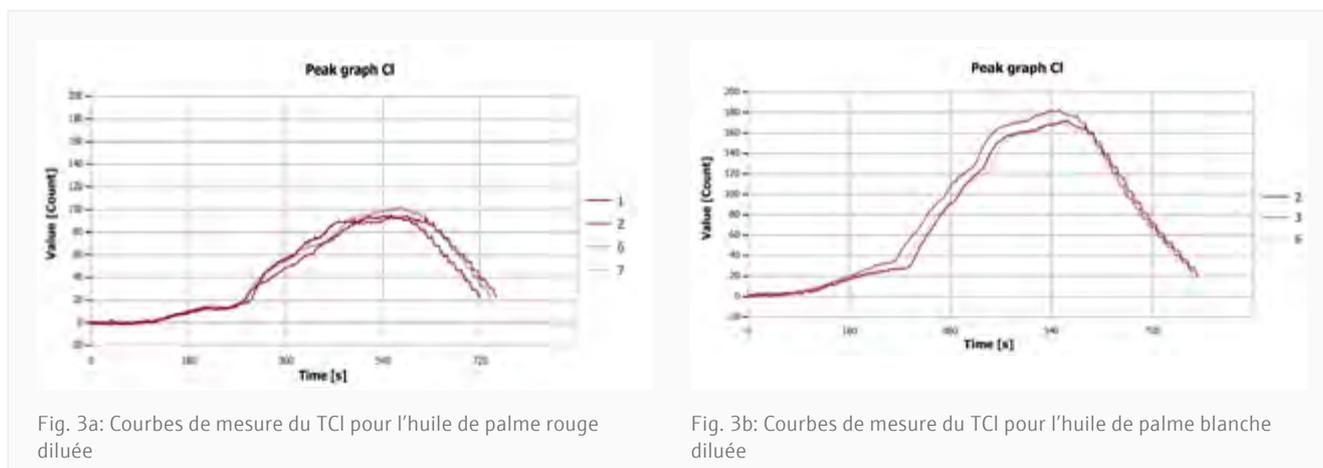


Tableau 4: Résultats de la détermination du TCI dans les échantillons d'huile de palme dilués

| Mesure | TCI | RSD | Dilution [g en g] |
|-------------------------|------------|----------|--------------------|
| huile de palme rouge | 1,30 mg/kg | ± 1,99 % | 3,5559 dans 7,3622 |
| huile de palme blanche | 3,16 mg/kg | ± 2,91 % | 3,4382 dans 8,1002 |
| TCI standard 0,72 mg/kg | 0,71 mg/kg | ± 0,54 % | - |



Les différentes stratégies de prétraitement donnent des résultats comparables avec des écarts inférieurs à 5 %, démontrant ainsi l'aptitude générale des deux principes à l'analyse de divers échantillons d'huile de palme.

Néanmoins, l'utilisation de la dilution conduit à des déviations plus faibles des analyses individuelles. Ceci, ainsi que la manipulation plus facile des échantillons et un traitement plus rapide, font de la stratégie de dilution la meilleure.

Spéciation du chlore inorganique et organiquement lié

Dans certains cas, il est très utile d'avoir des informations supplémentaires concernant le type de composé Cl. Cela aide à trouver les sources possibles de contamination et à mieux prévoir le potentiel de risque d'une huile de palme pendant le traitement. La manière de procéder - une extraction à l'eau - est bien établie pour les huiles et autres échantillons organiques non solubles dans l'eau.

Dans cette étude, les échantillons ont été extraits manuellement avant la détermination du chlore total lié aux matières inorganiques (TICI). La méthode de l'ampoule à décanter a donc été appliquée. Les extraits d'eau ainsi préparés sont analysés rapidement à l'aide d'une méthode directe en cellule, c'est-à-dire par injection directe de l'extrait d'eau dans la cellule de titrage. Cela ne donne que le résultat pour le chlore ionique, sans falsification par la matière organique soluble.

En fonction de la tâche analytique, le Cl lié aux composés organiques (TOCI) peut être soit calculé à partir de la teneur connue en TCI, soit mesuré à partir de la phase organique par combustion suivie d'un titrage coulométrique.

Pour l'échantillon d'huile de palme brute, la teneur en chlore total ainsi que les proportions de chlore inorganique et organique lié ont été mesurées directement. Les résultats sont résumés dans le tableau 5, ce sont des valeurs moyennes de trois analyses répétées.

Tableau 5: Résultats pour la détermination des espèces de chlore dans l'huile de palme brute

| Paramètre | Concentration | RSD |
|-----------|---------------|----------|
| TICI | 10,6 mg/kg | ± 0,72 % |
| TOCI | 1,22 mg/kg | ± 2,68 % |
| TCI | 11,8 mg/kg | ± 0,92 % |

Le TCI calculé (TICI + TOCI) et le TCI mesuré sont équivalents. Ceci confirme la fiabilité des deux méthodes de mesure.

Conclusion

Ce travail a démontré avec succès que le multi EA 5100 avec la technologie ABD et le capteur de flamme fournit une solution rapide, sûre et fiable pour l'analyse des traces de Cl dans l'huile de palme et les matrices connexes. Grâce au processus de digestion optimisé en termes de temps et de matrice au moyen du capteur de flamme, la combustion quantitative de tout composant de l'échantillon est assurée. Aucune formation de suie ou d'autres produits de pyrolyse indésirables n'est observé. Ce procédé et le système efficace d'auto-protection permettent une reproductibilité supérieure, même pour les plus petites quantités de chlore. Un débit élevé d'échantillons est facilement atteint en utilisant l'échantillonneur multi-matrices MMS qui est capable d'introduire des matrices d'échantillons solides et liquides de manière entièrement automatique, soit par des bateaux en quartz, soit par injection directe dans une seringue.

Grâce à la conception modulaire du multi EA 5100, l'utilisateur a toute latitude pour des mises à niveau ultérieures afin de déterminer d'autres paramètres comme l'azote, le soufre ou le carbone dans différentes matrices comme le GPL et les gaz.

Références

- [1] EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain); SCIENTIFIC OPINION ON THE RISKS FOR HUMAN HEALTH RELATED TO THE PRESENCE OF 3- AND 2-MONOCHLOROPROPANE-DIOL (MCPD), AND THEIR FATTY ACID ESTERS, AND GLYCIDYL FATTY ACID ESTERS IN FOOD. EFSA Journal. 2016, 14/5, 4426, 159
- [2] Bertrand Matthäus, ORGANIC OR NOT ORGANIC – THAT IS THE QUESTION, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012, 114, 1333–1334

Siège social

Analytik Jena GmbH
Konrad-Zuse-Strasse 1
07745 Jena · Allemagne

Phone +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.2 | Auteur: AnGr
fr · 04/2021

© Analytik Jena GmbH | Photos ©: Analytik Jena, p1-Istock/slpu9945