



Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu  
*Ministerie van Volksgezondheid,  
Welzijn en Sport*

# Verkenning screeningstechnieken kwalitatief **laboratoriumonderzoek** **stookolie**



# **Verkenning screeningstechnieken kwalitatief laboratoriumonderzoek stookolie**

RIVM-briefrapport 2025-0173

## Colofon

© RIVM 2026

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

DOI 10.21945/RIVM-2025-0173

M.H. Broekman (auteur), RIVM

N.M. Leijten (auteur), RIVM

F. Bakker (auteur), RIVM

Contact:

Marcel Broekman

Centrum Veiligheid

marcel.broekman@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport in het kader van het Programma Stookolie en het Directoraat-Generaal Luchtvaart en Maritieme zaken van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven

Nederland

[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

## Publiekssamenvatting

### **Verkenning screeningstechnieken kwalitatief laboratoriumonderzoek stookolie**

Stookolie wordt in een olieraffinaderij gemaakt uit restantolie, die overblijft bij het proces om van ruwe aardolie fossiele brandstoffen te maken. Aan de stroperige restantolie worden vloeistoffen toegevoegd, zodat het als brandstof voor de zeescheepvaart kan worden gebruikt. Stookolie bestaat uit heel veel verschillende stoffen. Om de kwaliteit te bewaken gelden er wetten voor de hoeveelheid zwavel en de stoffen die mogen worden bijgemengd. Ook mogen er geen stoffen worden toegevoegd die voor de mens en het milieu schadelijk zijn.

De Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) wil weten of er ongewenste stoffen in stookolie voor zeescheepvaart zitten. Met deze informatie kan de inspectie besluiten meer onderzoek te doen om overtredingen op te sporen. De inspectie wil daarom, samen met het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW), weten uit welke chemische stoffen stookolie bestaat. Ze willen weten met welke methoden snel, eenvoudig en zo goed mogelijk chemische stoffen in stookolie zijn te meten.

Het RIVM heeft hiervoor verkend met welke technieken 'afwijkingen' in stookolie snel zijn op te merken. Dat blijkt met drie vormen van laboratoriumonderzoek te kunnen. Ze heten: energie dispersieve X-ray Röntgen fluorescence (XRF), Mid-Infrared Red - Attenuated Total Reflection (MIR-ATR) en proton-Nuclear Magnetic Resonance (proton-NMR). Het RIVM beveelt aan om deze technieken uit te werken tot een methode waarmee de samenstelling van zo veel mogelijk stoffen in stookolie precies kan worden bepaald.

Het RIVM analyseerde voor dit onderzoek met vier technieken ruim 30 monsters die het van de ILT had gekregen. Gekeken werd of de monsters zonder uitgebreide voorbehandeling konden worden geanalyseerd en hoe gemakkelijk de meetapparatuur is te gebruiken. Het RIVM keek ook hoe snel de metingen konden worden gedaan en hoe de informatie uit de metingen kon worden beoordeeld met slimme technieken om de data te verwerken.

Het RIVM deed dit onderzoek in opdracht van de ILT en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW).

Kernwoorden: zeescheepvaart, stookolie, bijmenging, screeningstechnieken, laboratoriumonderzoek, chemometrie



## Synopsis

### **Exploration of Screening Techniques for Qualitative Laboratory testing of heavy fuel oil**

Heavy fuel oil is a residual product from the distillation of crude oil into fossil fuels in oil refineries. After adding liquids to this high-viscosity residual product it can be used as a fuel for the marine shipping industry. Heavy fuel oil comprises many different substances. To safeguard quality, regulations prescribe the maximum permitted sulphur content and which substances can be added. Furthermore, no substances harmful to humans and the environment may be added.

The Human Environment and Transport Inspectorate (ILT) wants to be able to assess whether heavy fuel oil used in shipping contains hazardous substances. Based on this information, the inspectorate may then decide to conduct further screening tests to detect violations. The inspectorate would therefore like to ascertain the quickest, simplest and best methods to identify chemical substances in heavy fuel oil.

RIVM explored various techniques for rapid testing of heavy fuel oil 'anomalies', with three forms of laboratory testing proving suitable for this. They are known as: energy dispersive X-Ray Fluorescence (XRF), Mid-Infrared Red - Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) and Proton Nuclear Magnetic Resonance (proton NMR). RIVM recommends developing these techniques into a method that accurately determines the composition of as many substances in heavy fuel oil as possible.

For this research, RIVM used four different techniques to analyse over 30 samples received from ILT. The research examined whether the samples could be analysed without extensive pre-treatment as well as the measuring equipment's ease of use. RIVM also assessed the speed at which the tests could be conducted and the use of smart data processing techniques to assess the test results.

RIVM was commissioned by ILT and the Ministry of Infrastructure and Water Management (IenW) to conduct this research.

Keywords: marine shipping, heavy fuel oil, blending, screening techniques, laboratory testing, chemometrics



## Inhoudsopgave

### **Samenvatting — 9**

#### **1 Inleiding — 11**

1.1 Achtergrond — 11

1.1.1 Probleemdefinitie — 12

1.1.2 Vraagstelling — 13

1.2 Doel — 13

1.3 Werkwijze — 13

1.3.1 Monsters — 14

1.3.2 Analysetechnieken — 15

#### **2 Resultaten — 23**

2.1 XRF element-specifieke screeningsanalyse — 23

2.1.1 Zwavel gehaltebepaling — 23

2.1.2 XRF screening van overige elementen — 25

2.1.3 XRF analyse tien extra aangeleverde stookoliemonsters — 28

2.1.4 Conclusie — 29

2.2 Molecuul spectrometrische screening analyse — 29

2.2.1 Raman spectrometrie — 29

2.2.2 MIR-ATR spectrometrie — 29

2.2.3 NMR spectrometrie — 35

2.2.4 Addities van verontreinigingen aan stookolie — 37

#### **3 Conclusie — 41**

#### **Referentielijst — 45**

#### **Afkortingenlijst — 47**

#### **Bijlage 1 XRF screeningsanalyse ILT-stookoliemonsters — 49**

#### **Bijlage 2 XRF screeningsanalyse extra stookoliemonsters — 54**

#### **Bijlage 3 Zwavel standaarden — 58**

#### **Bijlage 4 Instellingen van molecuulspectrometrische technieken — 59**

#### **Bijlage 5 SGS analyserapport GC-MS analyse stookolie nr.13 — 60**



## Samenvatting

De Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) en het Directoraat-Generaal Luchtvaart en Maritieme zaken (DGLM) van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (I&W) hebben gezamenlijk het RIVM opdracht gegeven voor een verkenning van analysetechnieken die in staat zijn om de complexe chemische samenstelling van stookolie te kunnen screenen op afwijkingen van de samenstelling.

Stookolie wordt in een olieraffinaderij uit aardolie geproduceerd. De residuale olie, die overblijft nadat de destilleerbare oliefracties zijn afgescheiden, wordt vervolgens op specificaties gebracht tot een stookolie door het te mengen met aardoliedestillaten of hiermee vergelijkbare vloeistoffen om het geschikt te maken als brandstof voor de zeescheepvaart. De herkomst en de ontstaanswijze verklaart waarom de chemische samenstelling van stookolie een complex mengsel is van zeer veel verschillende stoffen. Het is een analytisch chemische uitdaging om hierin afwijkingen door bijmenging van ongewenste stoffen aan te tonen.

Voor het laboratoriumonderzoek heeft de ILT in 2025 26 stookolie monsters verzameld uit het Amsterdam, Rotterdam, Antwerpen (ARA) havengebied en aan het RIVM overgedragen. Drie stookoliemonsters van Rijkswaterstaat zijn hieraan toegevoegd. Tijdens de uitvoering van dit laboratoriumonderzoek zijn door de ILT tien extra stookoliemonsters aangeleverd en meegenomen in dit onderzoek.

Het onderzoek heeft geresulteerd in drie analysetechnieken waarmee het mogelijk is om een brede screeningsanalyse te maken van de stookolie. De analysetechnieken zijn; energie dispersieve X-ray Rontgen fluorescence (ED-XRF), Mid-Infrared Red-Attenuated Total Reflection (MIR-ATR) en proton-Nuclear Magnetic Resonance (proton-NMR). Deze technieken zijn afzonderlijk in staat om afwijkingen van de chemische samenstelling door ongewenste bijmenging van stoffen in stookolie aan te tonen. In combinatie blijken de analysetechnieken elkaar te versterken doordat de meetresultaten consistent zijn in het onderscheiden van afwijkingen in de chemische samenstelling van stookolie.

De behandeling van de stookoliemonsters voorafgaand aan de metingen is voor elk van de drie analysetechnieken vrij eenvoudig uitvoerbaar, zodat de meting snel kan plaatsvinden. De analysetijd van de metingen zijn acceptabel en de bediening van de meetapparaten vergt geen bijzondere vaardigheden en specialisme.

De spectra van de MIR-ATR en H-NMR zijn aanvullend onderzocht met chemometrische dataverwerkingstechnieken. Het RIVM heeft gebruik gemaakt van deconvolutietechnieken en *principal component analysis* (PCA). Deze technieken zijn in staat de geconstateerde afwijking van een stookoliemonster op basis van de statistische bewerking van de spectra nog beter te kunnen onderscheiden.

De screeningsanalyse aangevuld met de genoemde chemometrische technieken is ook toegepast op twee stookoliemonsters zonder afwijkingen in de chemische samenstelling. Aan deze monsters zijn twee standaardstoffen, te weten chloroform en isopropanol, in verschillende concentraties toegevoegd. De metingen tonen de geaddeerde stoffen in de spectra aan. Na toepassing van chemometrische technieken zijn ze op lagere concentratieniveaus ook aan te tonen. Het gebruik van chemometrische technieken vergt wel vaardigheid en specialisme.

Het RIVM concludeert dat de verkenning succesvol is en voldoende basis biedt voor het verder ontwikkelen en valideren van screeningsmethoden met XRF, MIR-ATR en H-NMR. De analysemethoden kunnen worden gecombineerd met chemometrische technieken zoals deconvolutie en PCA. In de optimalisatie van het gebruik van deze dataverwerkingstechnieken is het raadzaam om zoveel mogelijk stookoliemonsters en bij voorkeur met verschillende chemische samenstelling te analyseren.

# 1 Inleiding

## 1.1 Achtergrond

Begin 2025 is gezamenlijk door de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) een verzoek gedaan voor het doen van onderzoek naar de chemische samenstelling van een aantal stookoliemonsters en het verkennen van de inzet van verschillende analysetechnieken voor stookolie. Er zijn door het RIVM eerder onderzoeken uitgevoerd van de chemische samenstelling van stookolie (6, 7 en 8). Deze onderzoeken waren specifiek gericht op het detecteren, identificeren en kwantificeren van ongewenste bijmenging van stoffen in stookolie die op de 'zwarte stoffenlijst' stonden (9, 11).

### *RIVM onderzoeken in vogelvlucht*

In de periode 2006 tot en met 2010 zijn in opdracht van de ILT (toenmalige VROM inspectie) jaarlijks luchtemissie metingen uitgevoerd van de chemische samenstelling van stofgebonden milieuschadelijke componenten in de rookgassen van zeeschepen. Daarbij zijn tegelijkertijd ook de chemische analyses verricht van de bemonsterde stookoliemonsters van de ILT. De chemische samenstelling is door het RIVM op elementgehalten onderzocht op basis van XRF metingen en in opdracht van de ILT op basis van ICP-AES of ICP-MS metingen.

In 2011 heeft het RIVM onderzocht hoe verschillende analysetechnieken gebruikt zouden kunnen worden voor het vaststellen van ongewenste bijmenging van stoffen in stookolie (6). Het RIVM rapport geeft een inzicht in meetstrategieën om de aard en omvang van verboden en ongewenste stoffen in stookoliemonsters te kunnen bepalen. Analytisch chemisch is dit een uitdaging vanwege het feit dat de stookolie zich kenmerkt door een zeer complexe chemische samenstelling van oneindig veel verschillende in hoofdzaak organische componenten.

In latere jaren is in opdracht van de ILT een uitgebreid literatuuronderzoek door het RIVM uitgevoerd over de milieurisico's van de luchtemissie van schadelijke stoffen door de zeescheepvaart die op stookolie varen (7).

In 2018 heeft het RIVM in samenwerking met het Nederlands Forensisch Instituut (NFI) in opdracht van de ILT vijftig stookoliemonsters onderzocht op de chemische samenstelling. Dit is gedaan aan de hand van onder meer een tweedimensionale GC\*GC-MS analysetechniek. Deze analysetechniek is in staat nauwkeuriger en omvangrijker target en non-target stoffen te detecteren, identificeren en te kwantificeren (8). Tweedimensionale GC\*GC-MS was in de RIVM studie van 2011 één van de aanbevolen analysetechnieken voor het kwantitatief karakteriseren van stookolie (6).

### *Stookolie volgens Marpol annex VI voorgeschreven brandstofkwaliteit*

Stookolie is een brandstof voor de zeescheepvaart en wordt geproduceerd in de aardolieraffinaderij. De stookolie ontstaat uit een vermenging van residuale olie met één of meerdere destillaten van aardolieproducten. Residuale olie is het residu dat overblijft nadat de lichtere fracties van ruwe aardolie door destillatie zijn afgescheiden. Dit

residu bevat een relatief hoge concentratie aan metalen zoals vanadium, nikkel, aluminium, magnesium en ijzer. Verder treft men zwavel en silicium aan. De organische bestanddelen zijn divers in aard en hoeveelheid. Te noemen zijn (gecondenseerde) aromaten, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), asfaltenen, naftenen en (iso) paraffinen.

De variatie in de kwaliteit is vooral te verklaren in de herkomst van de ruwe aardolie en het productieproces tot brandstoffen. Normaliter worden aardoliedestillaten gebruikt voor het mengen van residuale olie (blenden) tot de gewenste specificaties van stookolie. Echter, in de praktijk zijn er ook voorbeelden bekend van blenden met alternatieve componenten zoals oliehoudende stoffen van andere of onbekende herkomst, reststromen van de (petro)chemische industrie en overige koolwaterstofhoudende vloeistoffen zoals oplosmiddelen. Afhankelijk van de herkomst, aard en omvang kunnen deze bijmengingen als ongewenst worden aangemerkt. De kwaliteit van stookolie moet wettelijk voldoen aan vastgestelde grenswaarden van zwavel, organohalogeen verbindingen, polychloorbifenylen en persistente organische stoffen. Overschrijding van de grenswaarden door onder meer bijmenging van deze stoffen is verboden.

#### 1.1.1 *Probleemdefinitie*

Stookolie bevat op grond van de voorgaande toelichting een zeer complexe chemische samenstelling met een breed scala aan stoffen. De ILT wil zicht houden op de chemische kwaliteit van de stookolie en de veranderingen daarvan. Daarbij ziet de ILT tevens toe op het voldoen aan de wettelijke grenswaarden van de verboden stoffen.

Er zijn op dit moment onvoldoende gevalideerde meetmethoden beschikbaar die vroegtijdig afwijkingen van de chemische samenstelling van de stookolie kunnen detecteren. Het gaat om het screenen van het brede spectrum van stoffen of stofgroepen in de stookolie om als uitgangspunt te dienen voor het snel en effectief indiceren van een afwijkende chemische samenstelling.

De standaardverrichtingen van ISO 8217 over de bepaling van de kwaliteit van stookolie zijn gericht op de geschiktheid voor de werking van de scheepsmoter. Dit zijn vooral technische specificaties, waardoor ze te beperkt zijn om een voldoende nauwkeurig beeld van milieukundige en gezondheidkundige schadelijke stoffen te verkrijgen. De commerciële laboratoria die routinematig de standaardverrichtingen uitvoeren conform ISO 8217 hebben geen gevalideerde analysemethoden om ongewenste stoffen buiten het standaardstoffenpakket te identificeren en te kwantificeren. Ze hebben meestal wel geschikte analysetechnieken in huis om de stookolie breed te screenen op voor de mens en het milieu schadelijke stoffen. Ze worden ingezet op verzoek van reders, om de chemische samenstelling van de stookolie beter te kunnen karakteriseren dan alleen op basis van de technische norm ISO 8217 mogelijk is. In het havengebied van Amsterdam, Rotterdam en Antwerpen, het ARA gebied, zijn dat ongeveer 20.000-30.000 chemische analyses per jaar (12).

De enige gestandaardiseerde analysemethode om de samenstelling van stookolie te karakteriseren op ongewenste bijmengingen is ASTM D7845. De methode maakt gebruik van de multidimensionale GC-MS waarbij een directe injectie van de stookolie in het systeem mogelijk is zonder een uitvoerige monstervoorbehandeling voorafgaand

aan de injectie. De analysetechniek heeft als nadelen de hoge aanschafprijs van de benodigde apparatuur en de complexe configuratie van de meetopstelling die alleen door goed opgeleide analytisch chemische specialisten kunnen worden bediend en onderhouden. De ASTM D7845 is niet opgenomen in de ISO 8217-eisen voor de specificatie van stookolie (3).

### 1.1.2 *Vraagstelling*

De ILT vraagt in samenwerking met het Directoraat-Generaal Luchtvaart en Maritieme zaken (DGLM) van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat aan het RIVM om tenminste twee verschillende analysetechnieken te verkennen die aanvullend kunnen zijn op het gebruik van analysetechnieken in standaard analysemethoden genoemd in NEN-ISO 8217:2024.

Bij de verkenning zal kwalitatief worden beoordeeld of de beproefde analysetechnieken op basis van de meetresultaten aanleiding geven voor verdere ontwikkeling en validatie van screeningsanalysemethoden. Daarbij zijn een eenvoudige en snelle monstervoorbehandeling en het gebruikersgemak van de meetapparatuur aandachtspunten. De meetdata van spectra dienen voldoende informatief en onderscheidend te zijn in het bepalen van afwijkingen in de chemische samenstelling van de stookolie.

De beschikbaarheid van dergelijke screeningsanalysemethoden moet een brede analyse mogelijk maken in het doeltreffend en doelmatig detecteren en identificeren van ongewenste stoffen en stofgroepen in stookolie.

## 1.2 **Doel**

De ILT en het ministerie van I&W willen inzicht krijgen in de toepasbaarheid van meetmethoden voor een doeltreffende en doelmatige brede screening van de chemische samenstelling van stookolie.

Bij succes zal het mogelijk zijn om met de nieuwe meetmethoden een duiding van de chemische samenstelling van de stookolie van de verzamelde monsters te geven op de aanwezigheid van ongewenste stoffen of stofgroepen.

Hiervoor is de eerste stap in het beoogde laboratoriumonderzoek om verschillende analysetechnieken te beoordelen.

## 1.3 **Werkwijze**

De ILT heeft 26 stookoliemonsters verzameld en beschikbaar gesteld voor het screeningsonderzoek. Deze in 2024 bemonsterde stookolie is allemaal afkomstig uit het havengebied van Amsterdam, Rotterdam en Antwerpen (ARA-gebied) en geleverd aan zeeschepen. Sommige monsters zijn van de levering, andere uit de tanks van het zeeschip. In aanvulling op de ILT stookoliemonsters waren drie extra stookoliemonsters van Rijkswaterstaat beschikbaar gesteld voor het screeningsonderzoek. Deze zijn op dezelfde wijze als de ILT monsters behandeld en geanalyseerd. De monsters zijn door de ILT aan het analyselaboratorium van het centrum Gezondheidsbescherming (c-GZB) van het RIVM overgedragen en bij dit laboratorium via een Laboratory Information Management System (LIMS) ingeschreven.

Het RIVM heeft de monsters specifiek onderzocht met drie molecuulspectrometrische analysetechnieken. Dit zijn Raman spectrometrie, Mid-Infrared Red Attenuated Total Reflection (MIR-ATR) en proton- Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Tijdens het onderzoek zijn de monsters ook met X-Ray (Röntgen) Fluorescentie spectrometrie (XRF), een elementspecifieke analysetechniek, onderzocht. Daartoe zijn de monsters intern overgedragen aan het centrum Veiligheid (c-VLH) van het RIVM.

In het laboratorium zijn enkele geselecteerde stookoliemonsters na de eerste meetsessie met een bekende hoeveelheid van twee verschillende stoffen geaddeerd. Daarna is opnieuw in verschillende verdunningen gemeten met de molecuulspectrometrische analysetechnieken die op basis van de eerste meetsessie voldoende potentie hebben om afwijkingen in de gemeten samenstelling van de stookolie te detecteren. Afsluitend zijn de ruwe data van de metingen onderworpen aan twee verschillende chemometrische technieken met het doel meer analytisch chemische informatie te kunnen verkrijgen over de chemische samenstelling van de stookoliemonsters.

Tijdens de uitvoering heeft de ILT in de afrondende fase van het lopende laboratoriumonderzoek het verzoek gedaan tien extra stookoliemonsters te analyseren. Het RIVM zag mogelijkheden om deze te onderzoeken op basis van de XRF screeningsanalyse. De uitslagen zijn in dit rapport meegenomen.

### 1.3.1 Monsters

In tabel 1 is een totaaloverzicht gegeven van de stookoliemonsters van de ILT en Rijkswaterstaat (RWS) met hun coderingen en optisch waargenomen vloeibaarheid.

*Tabel 1 Totaaloverzicht van 26 ILT- en 3 RWS-stookoliemonsters met hun coderingen en optische vloeibaarheid*

| <b>nummervolgorde</b> | <b>monstercode</b> | <b>Ordernummer</b> | <b>Viscositeit</b> |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1                     | ILT_VLH2501        | A240001            | Zeer viskeus       |
| 2                     | ILT_VLH2502        | A240002            | Viskeus            |
| 3                     | ILT_VLH2503        | A240003            | Viskeus            |
| 4                     | ILT_VLH2504        | A240004            | Viskeus            |
| 5                     | ILT_VLH2505        | A240005            | Viskeus            |
| 6                     | ILT_VLH2506        | A240006            | Viskeus            |
| 7                     | ILT_VLH2507        | A240007            | Viskeus            |
| 8                     | ILT_VLH2508        | A240008            | Viskeus            |
| 9                     | ILT_VLH2509        | A240009            | Viskeus            |
| 10                    | ILT_VLH2510        | A240010            | Zeer viskeus       |
| 11                    | ILT_VLH2511        | A240011            | Viskeus            |
| 12                    | ILT_VLH2512        | A240012            | Viskeus            |
| 13                    | ILT_VLH2513        | A240013            | Viskeus            |
| 14                    | ILT_VLH2514        | A240014            | Viskeus            |
| 15                    | ILT_VLH2515        | A240015            | Laag viskeus       |
| 16                    | ILT_VLH2516        | A240016            | Laag viskeus       |
| 17                    | ILT_VLH2517        | A240017            | Viskeus            |
| 18                    | ILT_VLH2518        | A240018            | Viskeus            |

| nummervolgorde | monstercode | Ordernummer | Viscositeit  |
|----------------|-------------|-------------|--------------|
| 19             | ILT_VLH2519 | A240019     | Viskeus      |
| 20             | ILT_VLH2520 | A240020     | Viskeus      |
| 21             | ILT_VLH2521 | A240021     | Viskeus      |
| 22             | ILT_VLH2522 | A240022     | Viskeus      |
| 23             | ILT_VLH2523 | A240023     | Viskeus      |
| 24             | ILT_VLH2524 | A240024     | Viskeus      |
| 25             | ILT_VLH2525 | A240025     | Laag viskeus |
| 26             | ILT_VLH2526 | A240026     | Laag viskeus |
| 27             | RWS_VLH27   | A240027     | Viskeus      |
| 28             | RWS_VLH28   | A240028     | Zeer viskeus |
| 29             | RWS_VLH29   | A240029     | Zeer viskeus |

In tabel 2 staan de tien extra door de ILT overgedragen stookoliemonsters. Vijf van deze monsters waren voorzien van een analyserapport van SGS op basis waarvan vergelijkend onderzoek mogelijk is met de meetresultaten van de XRF screeningsanalyse van het RIVM.

Tabel 2 Extra aangeleverde ILT-stookoliemonsters

| nummervolgorde | Monstercode  | analyserapport aanwezig |
|----------------|--------------|-------------------------|
| 30             | ILT251215-01 |                         |
| 31             | ILT251215-02 |                         |
| 32             | ILT251215-03 |                         |
| 33             | ILT251215-04 |                         |
| 34             | ILT251215-05 |                         |
| 35             | ILT251215-06 | Ja                      |
| 36             | ILT251215-07 | Ja                      |
| 37             | ILT251215-08 | Ja                      |
| 38             | ILT251215-09 | Ja                      |
| 39             | ILT251215-10 | Ja                      |

### 1.3.2

#### Analysetechnieken

##### Elementspecifieke analysetechniek: X-ray Röntgen Fluorescentie (XRF)

De XRF-metingen zijn uitgevoerd met de Rigaku NEX DE, een energie-dispersieve XRF (ED-XRF) spectrometer. In Figuur 2 is een vereenvoudigde illustratie van dit instrument weergegeven.

ED-XRF staat voor Energie-Dispersieve Röntgenfluorescentie spectrometrie, een analysetechniek waarmee zowel de aanwezigheid als de hoeveelheid van elementen in een onderzoeksobject kunnen worden vastgesteld. Het te analyseren materiaal, in dit geval stookolie, wordt bestraald met röntgenstralen. Deze straling brengt energie over op de atomen in het materiaal, waardoor elektronen in de binnenste schillen (voornamelijk de K- en L-schillen) geëxciteerd raken en uit hun schil worden geslagen. Het ontstane 'gat' wordt opgevuld door een elektron uit een hogere schil, waarbij energie vrijkomt in de vorm van röntgenfluorescentie. In figuur 1 is een illustratie van de elektronenovergangen gegeven.

De energie van de uitgezonden straling is karakteristiek voor elk element en wordt door het apparaat gemeten. Op basis van de gemeten energieën kan worden vastgesteld welke elementen aanwezig zijn; de intensiteit van het signaal geeft aan in welke hoeveelheden deze elementen voorkomen. De röntgenstraling van de Rigaku NEX DE heeft een energiebereik van 1 tot 65 keV (kiloelektronvolt).

De XRF-analyse is geschikt voor het meten van zowel metalen als niet-metalen in het periodiek systeem binnen het bereik van natrium (atoommassa = 23 g/mol) tot uranium (atoommassa = 238 g/mol).

Er zijn ook handdraagbare XRF-instrumenten op de markt.

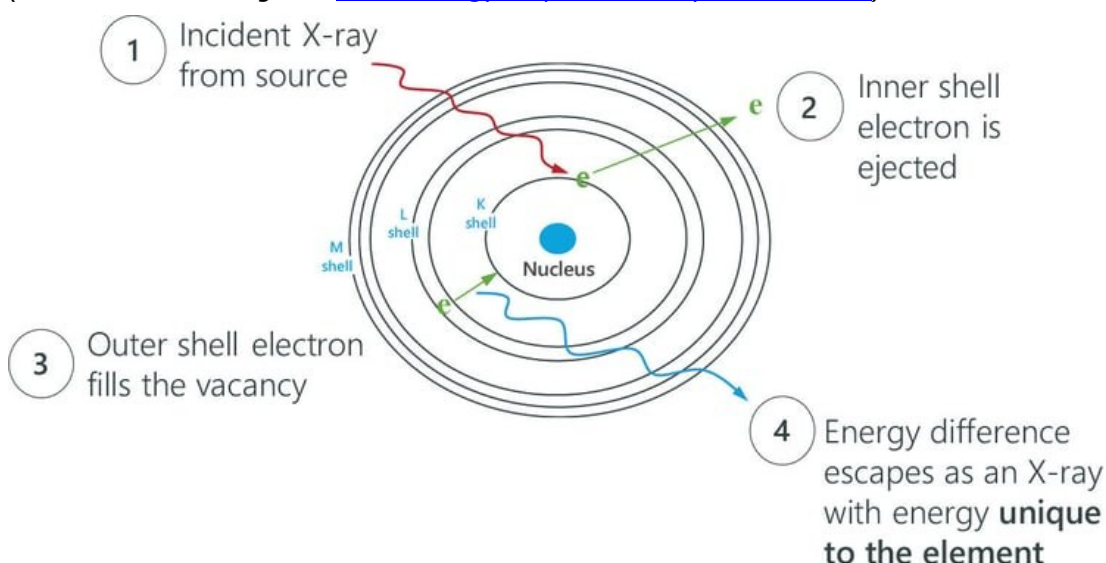
Naar verwachting zullen de detectiegrenzen van hand-draagbare instrumenten hoger liggen, omdat deze instrumenten uitgerust zijn met een minder sterke spanning van de röntgenbuis in vergelijking met bovengenoemd instrument. De handdraagbare meetapparaten kunnen ondanks hogere detectiegrenzen nuttig zijn voor het screenen van stookoliemonsters op elementen en hun gehalten.

De XRF analyse van de stookoliemonsters is zoals eerder aangegeven uitgevoerd met ED-XRF technologie. De metingen gaan uit van een directe excitatie van de invallende röntgenstraling. In figuur 2 is een versimpelde illustratie daarvan gegeven, waarbij tevens het alternatief van de indirecte excitatie is getoond.

In dit onderzoek is voor de bepaling van zwavel in stookoliemonsters de lineariteit, de aantoonbaarheidsgrens (LOD; limit of detection), de bepaalbaarheidsgrens (LOQ; limit of quantification) en de spreiding van XRF zwavelmetingen bepaald. Een toelichting van de zwavelstandaarden is gegeven in tabel 9 van bijlage 3 van dit rapport.

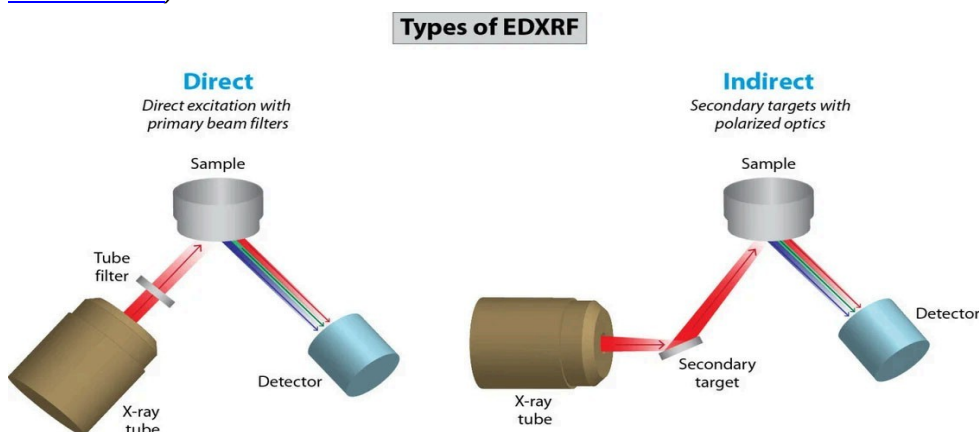
De XRF metingen zijn uitgevoerd door circa 4 gram stookolie over te brengen in een XRF-meetcup voorzien van een Mylar 4µm folie. Dit wordt vervolgens in het meetapparaat geplaatst waarna de XRF analyse kan worden gestart.

*Figuur 1 Diverse elektronen overgangen bij absorptie van röntgenstraling in een atoom samengesteld uit een kern, K- en L binnenschillen en een M buitenschil (bron website van Rigaku: [About Energy Dispersive X-ray Fluorescence](#))*



Een groot voordeel van de XRF analysetechniek is dat in één meting een groot aantal elementen niet-destructief en met minimale monsteropwerking, zonder standaard, kan worden aangetoond en indicatief op hun gehalten kunnen worden bepaald. Hiermee is het mogelijk om een breed spectrum van stoffen aan te tonen waarin deze elementen in de stookolie voor kunnen komen. Voorbeelden zijn onder meer het element chloor, fluor en broom als indicatoren van halogeniden en organohalogeenvormingen, de combinatie calcium en zink of calcium en fosfor als indicator van gebruikte smeerolie, zwavel als indicator van laag tot hoogzwavelige stookolie, aluminium en silicium als indicator voor katalysatorresten en zware metalen die niet boven de aantoonbaarheids grens worden verwacht. De XRF analysetechniek is daarmee complementair met de moleculair spectrometrische analysetechnieken in het doel de nauwkeurigheid van de brede screeningsanalyse te vergroten.

*Figuur 2 Schematische weergave van ED-XRF meetprincipe met een directe en een indirecte excitatie (bron website van Rigaku: [About Energy Dispersive X-ray Fluorescence](#))*



#### *Molecuulspectrometrische analysetechnieken: Raman, MIR-ATR en proton-NMR*

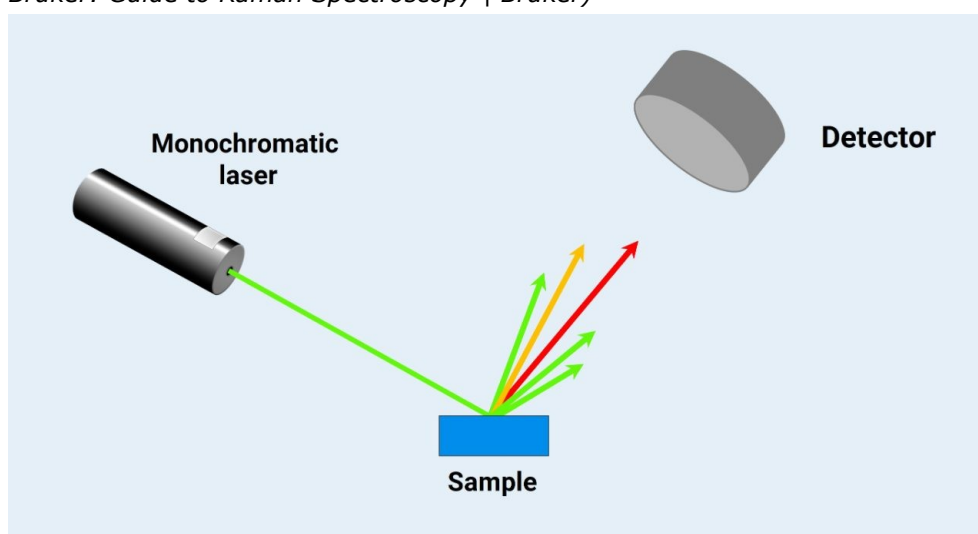
In het laboratorium zijn drie verschillende molecuulspectrometrische technieken onderzocht op de geschiktheid om stookolie te kunnen screenen op aanwezigheid van een afwijkende chemische samenstelling. De technieken zijn Raman spectrometrie, infrarood spectrometrie (IR) en nucleaire magnetische resonantie spectrometrie (NMR). Deze technieken omvatten alle molecuulspectrometrische technieken beschikbaar op het laboratorium. Hieronder worden deze technieken kort beschreven.

Bij Raman spectrometrie wordt met een hoog intensiteit laser op het monster ingestraald. De moleculen in het monster zullen het licht verstrooien; veel van dit licht zal met dezelfde golflengte verstrooid worden (zogenoemde Rayleigh scatter) maar een klein gedeelte zal verstrooid worden bij een andere golflengte, zogenoemde Raman scatter (figuur 3). De Raman scatter hangt af van de chemische structuur van de stof; verschillende functionele groepen laten bij verschillende golflengten licht scattering zien. Met Raman spectrometrie wordt via vibrationele spectra een fingerprint gegenereerd die karakteristiek is

voor het monster en zo laat zien welke (klasse) moleculen in het monster te vinden zijn.

In dit onderzoek is een Bruker SENTERRA II confocal Raman microscoop gebruikt, die de mogelijkheid heeft om Raman spectra van monsters op te nemen.

*Figuur 3 Schematische weergave van het principe van Raman spectrometrie. Een monochromatische laser wordt verstrooid door het monster in verschillende golflengtes; zonder golflengte shift (Rayleigh scatter) en met een shift in golflengte (Raman scatter). De Raman scatter wordt gedetecteerd en geeft karakteristieke informatie over de moleculen in het monster (bron website van Bruker: Guide to Raman Spectroscopy | Bruker)*



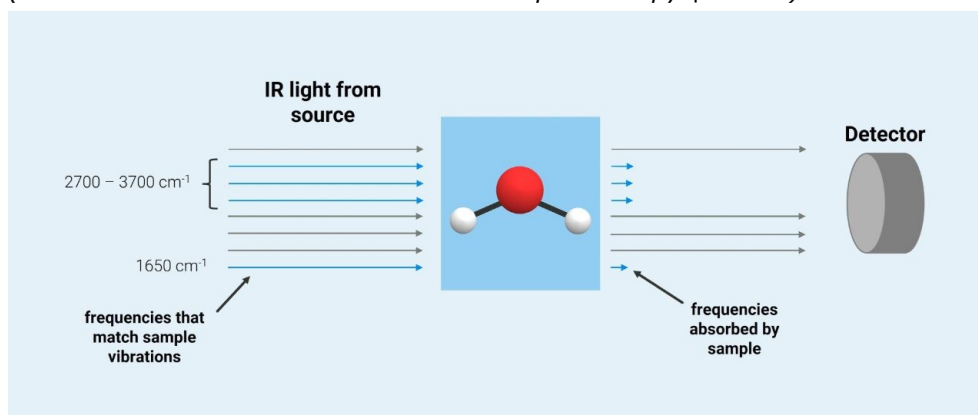
Bij IR analyse wordt er licht in het infrarood golflengtegebied op het monster ingestraald. De verschillende moleculen aanwezig in het monster absorberen dit licht bij verschillende golflengtes. Door te kijken naar de absorptie van het infraroodlicht bij verschillende golflengtes kan een spectrum gemaakt worden. Dit IR-absorptiespectrum geeft weer welke klassen moleculen er in het monster aanwezig zijn (Figuur 4). Dit gaat over functionele groepen van organische stoffen die bij specifieke golflengte in het IR golflengtegebied rek-, strek-, buiging- of rotatie-trillingen en vibraties vertonen. Voorbeelden van alifatische en aromatische functionele groepen zijn: C=O, C-H<sub>2</sub> en C-H<sub>3</sub>, N-H<sub>2</sub> en N-H<sub>3</sub>, NCO, C-OH, C-O-C, COOH, COOC, C-Cl en C-Br. Dit gaat onder meer over ketonen, methyleen- en methylgroepen, aminen, amiden, alcoholen, ethers, carbonzuren en esters en organohalogenen.

Uit literatuur (1) blijkt dat stookolie succesvol onderzocht kan worden met de techniek Mid-Infrared Red - Attenuated Total Reflection (MIR-ATR) spectrometrie (figuur 5). Dit is een vorm van IR analyse waarbij het monster op een kristal geplaatst wordt, waarna het infrarood licht via het kristal op het monster schijnt. Het licht wordt gedeeltelijk geabsorbeerd waarna het weer door het kristal richting de detector beweegt. Deze techniek is geschikt om vaste en vloeibare materialen te onderzoeken zonder verdere voorbereidingen.

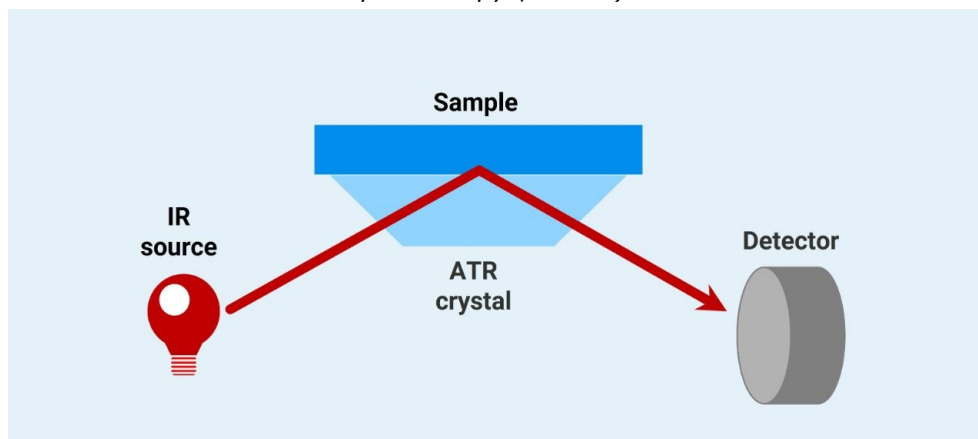
Stookolie is een complexe matrix die moeilijk te analyseren is. Zo zorgen de enorme diversiteit aan chemische stoffen in de olie, met een hele brede range aan eigenschappen en kookpunten, dat het niet makkelijk volledig te analyseren is met analyse technieken zoals GC-MS. Deze kan vooral de vluchtige bestanddelen van stookolie meten. Daarnaast zorgt de zwarte kleur van stookolie dat licht snel volledig geabsorbeerd zal worden waardoor er geen signaal te detecteren valt. Bij MIR-ATR interacteert het licht maar met een paar micrometer monster, waardoor deze vorm van IR uitermate geschikt is voor de complexe matrix zoals stookolie. Voor het onderzoek werd de stookolie voor 10 minuten in een stoof geplaatst bij 60 °C om de viscositeit te verlagen, om vervolgens 1 à 2 druppels te gebruiken voor de MIR-ATR metingen.

In dit onderzoek is een Bruker ALPHA FT-IR spectrometer gebruikt, die de mogelijkheid heeft om MIR-ATR spectra op te nemen. Voor toepassing van deze techniek in het veld is een Bruker alpha in een handdraagbare versie naar verwachting voldoende robuust en geschikt te maken. Het RIVM maakt voor veldmetingen standaard gebruik van FT-IR handdraagbare meetapparaten zoals de Hazmatt ID elite en de Thermo Trudefender. De spectrale resolutie van laboratoriuminstrumenten zoals de Bruker ALPHA FT-IR spectrometer zijn in de regel wel beter dan die van de handdraagbare meetapparaten.

*Figuur 4 Schematische weergave van het principe van infrarood spectrometrie (bron website van Bruker: Guide to FT-IR Spectroscopy | Bruker)*



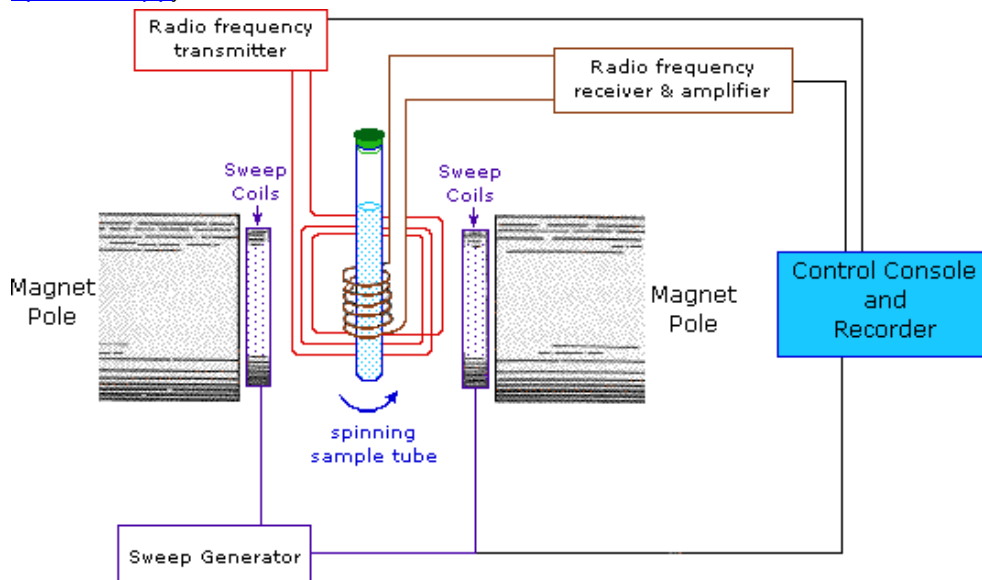
Figuur 5 Schematische weergave van het principe van MIR-ATR (bron website van Bruker: Guide to FT-IR Spectroscopy | Bruker)



Bij proton-NMR wordt het monster in een magneetveld gebracht, waardoor de waterstof atomen van de chemische stoffen in het monster gericht zullen worden door hun dipoolveld, net zoals een magneet gericht door het aardmagnetisch veld. Door variërende energie aan de atomen toe te voegen met behulp van een magnetisch veld, zal het atoom bij bepaalde radio frequenties van dit veld de energie opnemen en daarna weer uitzenden. Deze uitgezonden energie wordt gedetecteerd met een detector zoals in figuur 6 is geïllustreerd. De radio frequentie (RF) waar de waterstof atomen energie absorberen is afhankelijk van de andere naburige atomen en geeft daarmee informatie over de molecuulstructuur. De signalen die volgen uit de SW sweep worden weergegeven als een spectrum en kan gebruikt worden om te bepalen welke moleculaire bindingen er in een monster zitten. Voor de NMR analyse werden de stookoliemonsters ook verhit tot 60 °C gedurende tien minuten, waarna er 100 µl gedeutereerd chloroform met tetramethylsilaan (TMS) aan toegevoegd werd als interne standaard. Vervolgens is de stookolie in een NMR buis overgebracht. Door de kleine diameter van deze buis gecombineerd met de viscositeit van de olie, zakt de olie niet automatisch naar de bodem van de buis. De NMR monsters zijn daarom een tweede keer verhit om de NMR buis optimaal met de olie te kunnen vullen.

In dit onderzoek is een benchtop Magritek Spinsolve 60 NMR spectrometer gebruikt. Dit instrument heeft dezelfde specificaties als een spectrometer die eerder succesvol in literatuur (2) gebruikt is.

Figuur 6 principe en opstelling van een NMR spectrometer (bron: [NMR Spectroscopy](#))



Zowel de MIR-ATR als proton-NMR zijn bijzonder effectieve analysetechnieken om de molecuulstructuur van organische stoffen op te helderen. Proton-NMR richt zich vooral op het duiden van de molecuulstructuur van de (ketens van de) koolwaterstoffen, terwijl MIR-ATR specifiek de functionele groepen van de molecuulstructuur van organische stoffen kan ophelderen.

Door een gecombineerde inzet van de analysetechnieken aangevuld met de eerder toegelichte element specifieke XRF analysetechniek is er een complementaire werkwijze met informatiekraft voorhanden om de complexe chemische samenstelling breed te screenen en te analyseren.

#### *Chemometrische technieken*

Naast het manueel beoordelen van spectra zijn er chemometrische methoden gebruikt om de stookolie te onderzoeken op afwijkingen. Bij chemometrische methoden worden er statistische bewerkingen toegepast om nauwkeuriger de data te kunnen verwerken en zodoende een betere representatie van de verschillen tussen de data te kunnen geven. Chemometrie is uitermate geschikt om de data minder complex te maken en zo te helpen trends te visualiseren die door een persoon niet snel opgepikt zouden worden. Ook kan het gebruikt worden om de detectie van chemische stoffen uit spectra te automatiseren. Om chemometrie goed en efficiënt te kunnen gebruiken is er goed opgeleid personeel nodig. Daarnaast is de informatiekraft afhankelijk van de kwaliteit van de ingevoerde data in de statistische modellen om zorgvuldige chemometrische analyses mogelijk te maken. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van deconvolutie van de spectra en van een *principal component analysis* (PCA).

Wanneer spectra gedeconvolveerd worden, wordt de 2<sup>de</sup> afgeleide van het spectrum gebruikt om overlappende signalen te kunnen scheiden. Hierdoor zullen de afzonderlijke pieken van verschillende chemische stoffen beter zichtbaar worden en zodoende makkelijker geïnterpreteerd kunnen worden. Deconvolutie is alleen gebruikt voor de MIR-ATR data

door de complexiteit van overlappende signalen van deze spectra. De NMR spectra waren minder complex zodat er geen deconvolutie nodig was.

Naast deconvolutie van de spectra is er ook een PCA analyse uitgevoerd. Bij een PCA analyse wordt door middel van statistiek de complexiteit van een spectrum teruggebracht tot 1 punt in een grafiek. Door alle monsters gezamenlijk in een grafiek te visualiseren kunnen er conclusies getrokken worden welke monsters vergelijkbaar zijn met elkaar en welke buiten de trends vallen.

De molecuulspectrometrische analysetechnieken zijn vervolgens beproefd op enkele stookoliemonsters waaraan twee chemische stoffen zijn toegevoegd.

Ten eerste is isopropanol geaddereerd als simulatie van de aanwezigheid van alcoholen in de olie. Uit RIVM onderzoek van 50 stookoliemonsters is gebleken dat in vrijwel alle monsters één of meerdere alcoholen waaronder ethanol, 2-propanol (ofwel isopropanol), 2-butanol, fenylethanol, fenoxxyethanol en fenoxxypropanol zijn aangetoond (8). Deze stoffen kunnen als oplosmiddelen zijn bijgemengd. Ze worden als ongewenst aangemerkt vanwege de aanwezigheid van zuurstof in hun molecuulstructuren en het gevaar van de vorming van meer nitro-PAKs, oxy-PAKs en carbonylen tijdens de verbranding van de stookolie in de scheepsmotor (7).

Ten tweede is chloroform toegevoegd om de aanwezigheid van organo halogeenverbindingen te simuleren. Deze stoffen zijn in relatief lage maar aantoonbare gehalten ook in vrijwel alle stookoliemonsters in het RIVM onderzoek van 2018 bepaald (8).

Isopropanol en chloroform zijn tegelijkertijd toegevoegd om ook het effect hiervan op de spectra te kunnen bestuderen. Deze toevoegingen zijn onderzocht voor twee verschillende stookolie monsters, te weten nr.1 en nr.18, bij concentraties van 0,1, 1 en 10 volumeprocent van de geaddeerde stof in de stookolie. Dit is zowel voor de MIR-ATR als de NMR techniek uitgevoerd.

## 2 Resultaten

### 2.1 XRF element-specifieke screeningsanalyse

#### 2.1.1 Zwavel gehaltebepaling

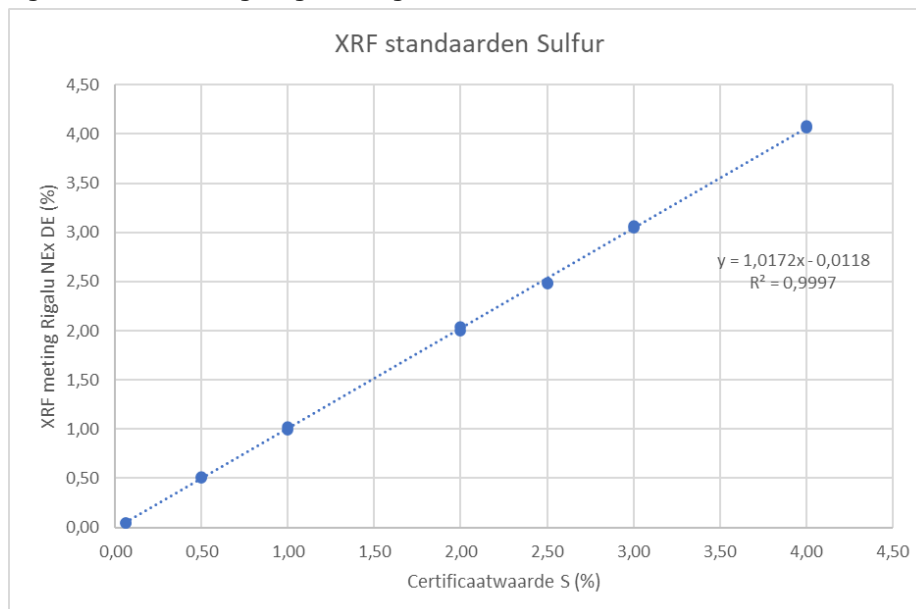
Voorafgaand aan de screening van de elementensamenstelling van de ILT monsters zijn voor het element zwavel een aantal standaarden met bekende zwavelconcentraties gemeten. Op basis van deze metingen is de lineariteit bepaald en is een indicatie van de nauwkeurigheid van de analysemethode voor de gehaltebepaling van zwavel gegeven. De informatie hierover staat in tabel 3. Een beschrijving van de gebruikte zwavelstandaarden is toegelicht in tabel 9 van bijlage 3. We merken op dat de kleur van deze standaarden bruin is, terwijl de ILT stookoliemonsters grotendeels zwart van kleur zijn.

Tabel 3 XRF meting van zwavelgehalte van zeven zwavel-standaarden uitgedrukt in massaprocenten

| <b>Standaard</b>  | <b>certificaat</b> | <b>meting</b> | <b>afwijking</b> | <b>relatieve afwijking</b> |
|-------------------|--------------------|---------------|------------------|----------------------------|
| <i>BLK-1</i>      | 0,06               | 0,05          | -0,01            | -23%                       |
| <i>BLKK_0%-2</i>  | 0,06               | 0,05          | -0,01            | -16%                       |
| <i>ST_0_5%-1</i>  | 0,50               | 0,51          | 0,01             | 3%                         |
| <i>ST_0_5%-2</i>  | 0,50               | 0,51          | 0,01             | 1%                         |
| <i>ST_1_0%-1</i>  | 1,00               | 1,02          | 0,02             | 2%                         |
| <i>ST_1_0%-2</i>  | 1,00               | 0,99          | -0,01            | -1%                        |
| <i>ST_2_0%-1</i>  | 2,00               | 2,04          | 0,04             | 2%                         |
| <i>ST_2_0%-2</i>  | 2,00               | 2,00          | 0,00             | 0%                         |
| <i>ST_2_5%-1</i>  | 2,50               | 2,48          | -0,02            | -1%                        |
| <i>ST_2_5%-2</i>  | 2,50               | 2,49          | -0,01            | 0%                         |
| <i>ST_3_0%-nw</i> | 3,00               | 3,07          | 0,07             | 2%                         |
| <i>ST_3_0-NW2</i> | 3,00               | 3,05          | 0,05             | 2%                         |
| <i>ST_4_0%-1</i>  | 4,00               | 4,06          | 0,06             | 1%                         |
| <i>ST_4_0%-3</i>  | 4,00               | 4,08          | 0,08             | 2%                         |

De lineariteit van de XRF-metingen van de zwavelstandaarden is in figuur 7 grafisch uitgezet. We constateren voor het concentratiegebied tot 4 massaprocent zwavel een hoge graad van lineariteit. Deze lineariteitstest is uitgevoerd met een oliematrix die kan afwijken van die van viskeuze stookolie. Dit kan een systematische afwijking in de gehaltebepaling van zwavel in stookoliemonsters veroorzaken. Bij chemische analyse kan daarop worden gecontroleerd door bij één of meerdere stookoliemonsters standaardadditie toe te passen.

Figuur 7 XRF meting uitgezet tegen certificaatwaarde S standaarden



Na de XRF analyse van de zwavelstandaarden is de absolute en relatieve spreiding bepaald van de meetwaarden vergeleken met de certificaatwaarden van de standaarden. De relatieve spreiding bedraagt met uitzondering van de blancometingen kleiner dan 5%.

De aantoonbaarheidsgrens (LOD; limit of detection) is vastgesteld op basis van de standaarddeviatie van herhaalde metingen van de blanco en de helling van de ijkreeks, vermenigvuldigd met een factor 3,3. Dit resulteert in een LOD van 0,01 massaprocent. De bepaalbaarheidsgrens (LOQ; limit of quantification) komt daarmee op afgerond 0,03 massaprocent. De bepaalbaarheidsgrens is gedefinieerd als het laagste zwavelgehalte dat in stookolie met een betrouwbaarheidsinterval van 95% kwantitatief kan worden bepaald.

Vervolgens zijn er zwavelmetingen uitgevoerd aan de drie RWS stookoliemonsters. De metingen zijn op twee verschillende dagen uitgevoerd aan de A- en B-monsters. De B-monsters zijn tevens op de tweede dag in tweevoud met de XRF gemeten. Bij de overdracht van de RWS monsters zijn analysecertificaten met onder meer de gerapporteerde zwavelgehalten meegeleverd aan het RIVM. Op basis van de XRF metingen is een vergelijking gemaakt van de RIVM meetwaarden met die van de analysecertificaten. In tabel 4 is het overzicht van de resultaten gegeven.

Tabel 4 XRF meting van zwavelgehalte van drie RWS stookoliemonsters uitgedrukt in massaprocenten

|                      | <b>IM27<br/>jul-25</b> | <b>IM27<br/>sep-25</b> | <b>IM28<br/>jul-25</b> | <b>IM28<br/>sep-25</b> | <b>IM29<br/>jul-25</b> | <b>IM29<br/>sep-25</b> |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>A-1</b>           | 0,450                  | 0,456                  | 0,478                  | 0,393                  | 0,104                  | 0,108                  |
| <b>A-2</b>           |                        | 0,455                  |                        | 0,391                  |                        | 0,108                  |
| <b>B-1</b>           | 0,446                  | 0,451                  | 0,508                  | 0,510                  | 0,107                  | 0,106                  |
| <b>B-2</b>           |                        | 0,455                  |                        | 0,527                  |                        | 0,107                  |
| <b>gemiddelde</b>    | 0,448                  | 0,454                  | 0,493                  | 0,455                  | 0,106                  | 0,107                  |
| <b>stdev</b>         | 0,003                  | 0,002                  | 0,021                  | 0,073                  | 0,002                  | 0,001                  |
| <b>RSD (%)</b>       | 0,63                   | 0,49                   | 4,30                   | 16,12                  | 2,01                   | 0,89                   |
| <b>certificaat</b>   | 0,387                  | 0,387                  | 0,493                  | 0,493                  | 0,099                  | 0,099                  |
| <b>afwijking</b>     | 0,061                  | 0,067                  | 0,000                  | -0,038                 | 0,006                  | 0,008                  |
| <b>rel afwijking</b> | 16%                    | 17%                    | 0.0%                   | -8%                    | 7%                     | 8%                     |

Monster IM27 wijkt het meest af ten opzichte van het analysecertificaat van RWS, met een absoluut verschil van +0,06 massaprocent. Voor monster IM28 (sept, monster A) is een afwijking geconstateerd ten opzichte van een eerdere analyse in juli. De overige monsters vertonen resultaten die overeenkomen met eerdere analyses.

### 2.1.2 XRF screening van overige elementen

De XRF analysetechniek is toegepast om alle elementen vanaf atoomnummer 11 (Na) tot en met atoomnummer 92 (uranium) in de A-serie van de stookoliemonsters te detecteren.

In tabel 5 is een totaaloverzicht gegeven van de aangetoonde elementen. De tabel bevat indicatieve meetwaarden uitgedrukt in ppm eenheden. De zwavel meetwaarden zijn uitgedrukt in massaprocenten en hebben op basis van de beperkte validatie meer nauwkeurigheid. In bijlage 1 zijn de XRF-spectra van de uitgevoerde screeningsmetingen te vinden. Ze zijn verkregen door de toepassing van drie verschillende Z-filters waarbij spectra zijn gegenereerd bij een laag (0-3 keV), midden (0-12 keV) en hoog (15-20 keV) energetische röntgenstraling.

Tabel 5 XRF screeningsanalyse van de ILT-stookoliemonsters met indicatieve gehalten uitgedrukt in massaprocenten voor zwavel en ppm voor overige elementen

|         | <b>S</b> | <b>Cl</b> | <b>Ca</b> | <b>V</b> | <b>Fe</b> | <b>Ni</b> | <b>Cu</b> | <b>Zn</b> | <b>As</b> | <b>Br</b> |
|---------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| monster | mass%    | ppm       | ppm       | ppm      | ppm       | ppm       | ppm       | ppm       | ppm       | ppm       |
| 1       | 0,5      | 26        | 53        |          | 3         | 12        | 2         | 1         |           |           |
| 2       | 0,4      | 39,5      | 65        | 18       | 31        | 15        | 2         | 3         |           |           |
| 3       | 0,0      | 14        | 54        |          | 18        | 2         | 2         | 0         |           |           |
| 4       | 0,5      | 102       | 68        | 9        | 34        | 9         | 2         | 4         |           |           |
| 5       | 2,3      | 56        | 84        | 96       | 13        | 28        | 3         | 1         |           | 0,1       |
| 6       | 0,5      | 29        | 62        | 7        | 18        | 8         | 2         | 2         |           |           |
| 7       | 3,2      | 127       | 95        | 111      | 19        | 43        | 3         | 5         |           | 0,3       |
| 8       | 0,5      | 28        | 70        |          | 13        | 6         | 2         | 1         |           |           |
| 9       | 2,3      | 58        | 82        | 119      | 16        | 37        | 3         | 1         |           | 0,1       |
| 10      | 0,1      | 17        | 106       |          | 11        | 12        | 2         | 1         |           |           |
| 11      | 3,0      | 104,5     | 105       | 146      | 9         | 40        | 2         | 1         |           | 0,2       |
| 12      | 3,0      | 93,95     | 107       | 152      | 26        | 37        | 2         | 2         |           | 0,1       |
| 13      | 0,3      | 265       | 79        |          | 14        | 4         | 1         | 1         | 1         | 7         |
| 14      | 2,7      | 79,6      | 107       | 208      | 16        | 51        | 2         | 2         |           |           |
| 15      | 0,0      | 12        | 55        |          | 2         | 2         | 2         | 0         |           |           |
| 16      | 0,1      | 18        | 59        |          | 4         | 2         | 2         | 0         |           |           |
| 17      | 3,3      | 103       | 101       | 220      | 11        | 47        | 2         | 1         |           | 0,2       |
| 18      | 3,2      | 81        | 105       | 176      | 22        | 40        | 2         | 1         |           |           |
| 19      | 0,5      | 23        | 80        | 11       | 24        | 13        | 2         | 1         |           |           |
| 20      | 3,0      | 88        | 94        | 99       | 16        | 35        | 3         | 4         |           |           |
| 21      | 0,2      | 53        | 65        |          | 7         | 4         | 1         | 0         |           | 2         |
| 22      | 3,3      | 88        | 97        | 108      | 11        | 36        | 2         | 2         |           |           |
| 23      | 0,4      | 91        | 115       | 5        | 12        | 9         | 2         | 1         |           | 1         |
| 24      | 3,3      | 98        | 89        | 99       | 9         | 29        | 2         | 1         |           | 0,2       |
| 25      | 0,0      | 14        | 51        |          | 2         | 2         | 2         | 0         |           |           |
| 26      | 0,1      | 24,2      | 59        |          | 5         | 2         | 2         | 1         |           |           |

In de 26 ILT stookoliemonsters zijn naast zwavel: calcium, vanadium, ijzer, nikkel, koper, zink, broom en chloor aangetoond. In monster nr.13 (code ILT\_VLH2513) is er een aanwijzing voor de aanwezigheid van arseen. Dit monster wijkt ook af op basis van hogere chloor – en broomgehalten ten opzichte van de overige onderzochte monsters. De geconstateerde afwijking van dit monster wijst erop dat er halogeniden en/of broom- en chloorhoudende organische stoffen in het monster aanwezig kunnen zijn.

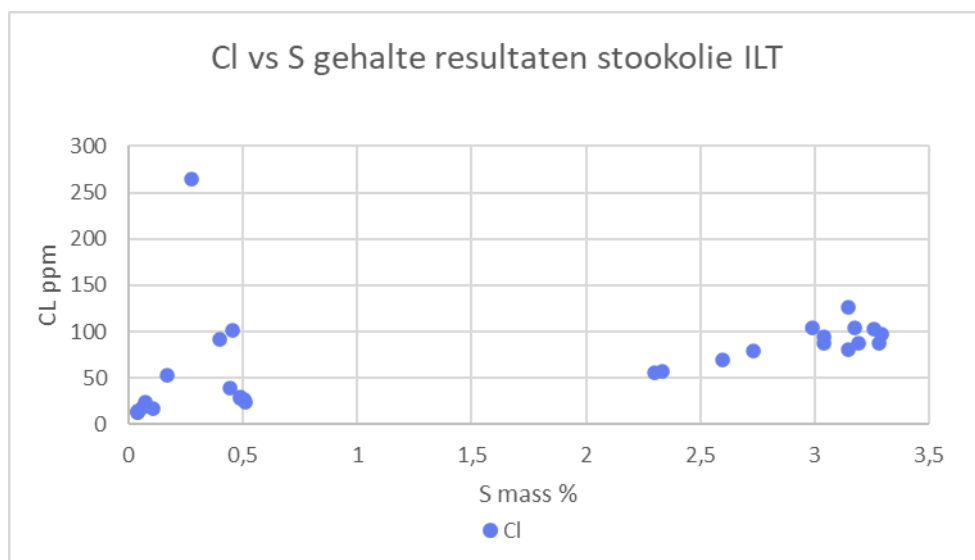
In bijlage 1 is in figuur 25 een overlap van de XRF-spectra van twaalf stookoliemonsters van de A-serie, te weten monster nr.13 tot en met monster nr.24 weergegeven. Daarin valt op dat de piek (rode lijn) bij 11 keV van stookoliemonster nr.13 afkomstig is van arseen (As) op (K- $\alpha$ )-lijn. Op dezelfde positie bevindt zich ook lood (Pb) op de (L- $\alpha$ )-lijn; echter, de L- $\beta$ -lijn van Pb is niet aanwezig in het XRF spectrum.

Met behulp van een High Z-filter is geen signaal waargenomen boven het ruisniveau (figuur 27). In dit gebied worden vooral zwaardere elementen, zoals uranium, gemeten.

Met betrekking tot de aanwezigheid en het gehalte aan calcium (Ca) moet met deze metingen enige voorzichtigheid in acht worden genomen. De basislijn is hier verhoogd door de aanwezigheid van zwavel. Dit is te zien in de bijlagen met de weergegeven XRF spectra. De elementen Ca en Cl zijn daarom rood gearceerd in tabel 5.

De spectra van het element chloor (Cl) is lastig te interpreteren, omdat de  $K\alpha$ -lijn van Cl dicht bij de  $K\beta$ -lijn van zwavel (S) ligt. In figuur 8 is een grafiek weergegeven van het verband van de chloor meetwaarden en de gemeten zwavelgehalten in de door de ILT aangeleverde stookoliën.

Figuur 8 Concentratie zwavel (S) versus chloor (Cl) van alle ILT-stookoliemonsters



In deze grafiek wijkt monster nr.13 met een zwavelgehalte van 0,3 massaprocent duidelijk af van de overige monsters met vergelijkbare zwavelgehalten.

Op basis van de zwavelmetingen van de ILT stookoliemonsters is in tabel 6 een indeling gemaakt in i) ultra laag, ii) laag en iii) hoog zwavelig stookolie.

Tabel 6 Indeling van de zwavelhoudende stookoliemonsters in drie categorieën

| monstercode                  | gemiddelde |
|------------------------------|------------|
| High Sulphur Fuel Oil (HSFO) | 0,5-3,5 %  |
| ILT_VLH2505                  | 2,3        |
| ILT_VLH2509                  | 2,3        |
| ILT_VLH2514                  | 2,6        |
| ILT_VLH2520                  | 3,0        |
| ILT_VLH2507                  | 3,2        |
| ILT_VLH2518                  | 3,2        |
| ILT_VLH2511                  | 3,2        |
| ILT_VLH2512                  | 3,2        |
| ILT_VLH2517                  | 3,3        |
| ILT_VLH2522                  | 3,3        |
| ILT_VLH2524                  | 3,3        |
| Low Sulphur Fuel Oil (LSFO)  | 0,1-0,5 %  |
| ILT_VLH2521                  | 0,2        |
| ILT_VLH2513                  | 0,3        |
| ILT_VLH2523                  | 0,4        |
| ILT_VLH2502                  | 0,4        |
| ILT_VLH2504                  | 0,5        |
| ILT_VLH2506                  | 0,5        |
| ILT_VLH2508                  | 0,5        |
| ILT_VLH2501                  | 0,5        |
| ILT_VLH2519                  | 0,5        |
| Ultra Low Sulphur Fuel Oil   | <0,1 %     |
| ILT_VLH2515                  | 0,04       |
| ILT_VLH2503                  | 0,04       |
| ILT_VLH2525                  | 0,04       |
| ILT_VLH2516                  | 0,06       |
| ILT_VLH2526                  | 0,07       |
| ILT_VLH2510                  | 0,10       |

### 2.1.3

#### *XRF analyse tien extra aangeleverde stookoliemonsters*

Het RIVM heeft in de afrondende fase van het laboratoriumonderzoek tien extra stookoliemonsters van de ILT ontvangen met het verzoek deze eveneens breed op de chemische samenstelling van elementen te screenen. In bijlage 2 van dit rapport zijn de spectra en meetresultaten weergegeven. Twee van de tien monsters bleken geen stookolie, maar *Hydrotreated Vegetable Oil* (HVO) en *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) te zijn. Deze zijn niet betrokken in dit onderzoek, maar kunnen onderdeel worden bij een vervolgonderzoek.

De metingen van het zwavelgehalte is in tabel 7 van bijlage 2 toegelicht. De meetwaarden van de drie monsters waarvan ook een analysecertificaat beschikbaar was blijken voor zwavel goed met elkaar overeen te komen.

In tabel 8 van bijlage 2 is het totaaloverzicht van alle aangetoonde elementen met hun indicatieve gehalten weergegeven. In dit overzicht is te zien dat het monster nr.32 (code ILT25121503) duidelijk afwijkende meetwaarden van chloor, calcium, ijzer en zink laten zien. Vooral de verhoogde calcium- en zinkgehalten kunnen wijzen op een ongewenste bijmenging van gebruikte smeerolie.

#### 2.1.4 *Conclusie*

Samenvattend toont de inzet van de XRF analysetechniek voor de gehaltebepaling van zwavel een lineair verband binnen het meetbereik van de zwavelstandaarden, te weten 0,05 tot 4 massaprocent. De aantoonbaarheidsgrens en bepaalbaarheidsgrens bedragen respectievelijk 0,01 en 0,03 massaprocent en de relatieve spreiding op basis van vergelijkende metingen van de zwavelstandaarden is maximaal 5 procent. De relatieve spreiding van de RIVM meetwaarden vergeleken met de meetwaarden van zwavel in de analysecertificaten van de drie RWS stookoliemonsters is maximaal 17%. Door middel van een indeling in drie categorieën van zwavelhoudende stookolie is met de XRF analysetechniek een goed onderscheid te maken tussen de diverse stookoliën.

Aangetroffen elementen in de 26 monsters zijn naast zwavel: calcium, vanadium, ijzer, nikkel, koper, zink, broom en chloor. Voor monster nr.13 is er een aanwijzing voor de aanwezigheid arseen. De elementsamenstelling van dit monster wijkt zichtbaar af ten opzichte van de overige onderzochte monsters. Dit monster bevat zeer waarschijnlijk halogeniden of chloor- en broomhoudende organische verbindingen. Deze stoffen worden niet in stookolie verwacht en geven op basis van de XRF analyse een aanwijzing op ongewenste bijmenging van deze stoffen.

We concluderen dat XRF analysetechniek een geschikte screeningstechniek is voor een brede screeningsanalyse in het kwalificeren van stookolie op afwijkende elementsamenstellingen. De benodigde stappen voor de monstervoorbehandeling zijn minimaal en de screeningsanalyses kunnen snel en eenvoudig worden uitgevoerd.

## 2.2 **Molecuul spectrometrische screening analyse**

### 2.2.1 *Raman spectrometrie*

Eerste pogingen om Raman spectra op te nemen van stookolie monsters waren niet succesvol. Hierbij werden de stookolie monsters op microscoop slides gedaan waarna er met verschillende settings, 532 nm laser met 25 mW power of 785 nm laser met 100 mW power, analyses werden uitgevoerd. Spectra werden opgenomen van 0 tot 4250  $\text{cm}^{-1}$ . De karakteristieken van de stookolie matrix zorgden ervoor dat er geen succesvolle analyse uitgevoerd konden worden. Dit was ook het geval na verdunnen van de monsters. Deze analysetechniek is dus niet geschikt om afwijkingen te detecteren.

### 2.2.2 *MIR-ATR spectrometrie*

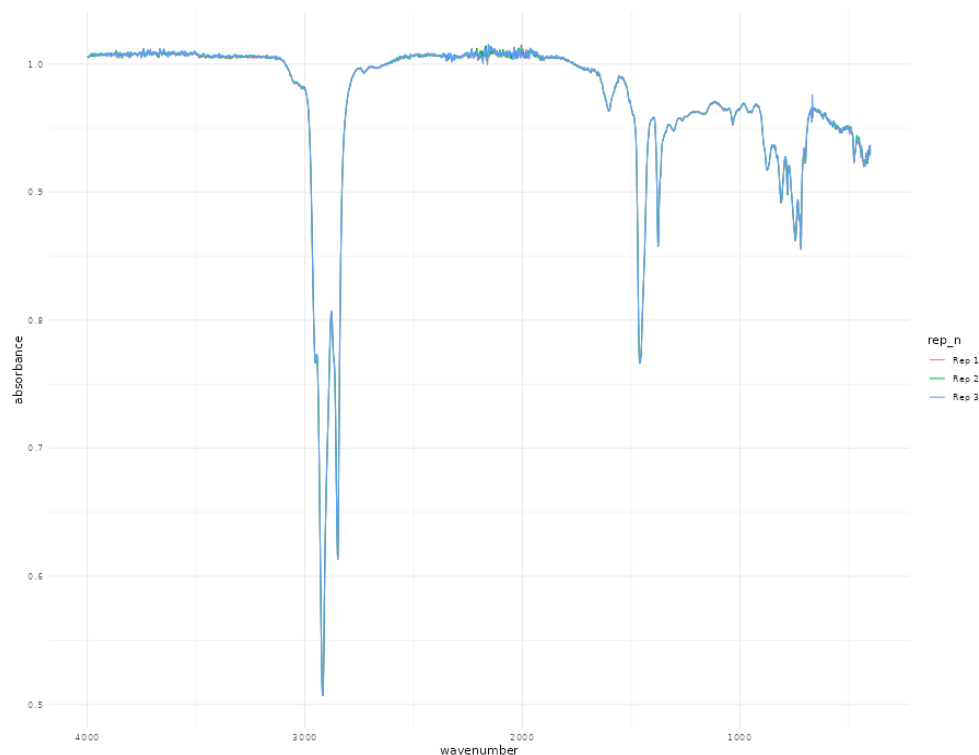
Voor de MIR-ATR spectrometrie zijn de monsters in drievoud gemeten volgens de instellingen zoals benoemd in bijlage 4. In figuur 9 staat een representatief spectrum van een stookolie analyse met behulp van MIR-

ATR. In figuur 10 zijn alle 29 spectra samen geplot. De stookolie monsters tonen vergelijkbare karakteristieken in de spectra, maar sommige monsters wijken erg af. In figuur 11 is te zien dat nr.13 erg afwijkt van de trend.

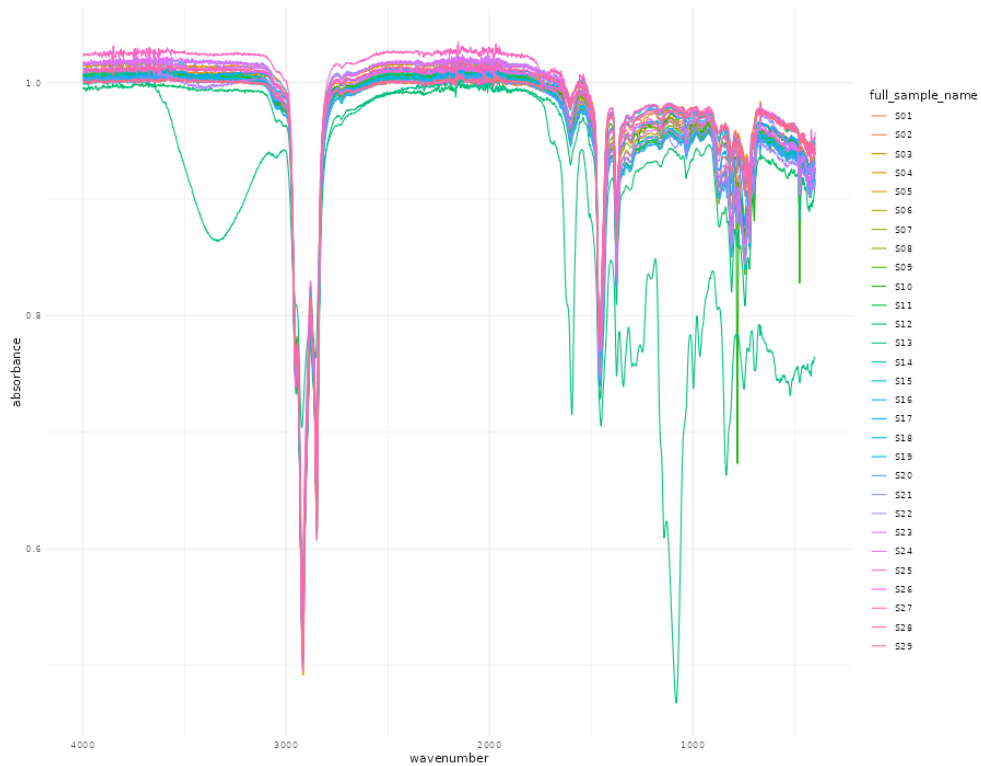
In het spectrum van monster nr.14 zijn karakteristieke pieken waar te nemen van verschillende functionele groepen uit stookolie. Dit zijn pieken die bijvoorbeeld corresponderen aan alifatische C-H bindingen ( $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ), C=C bindingen in aromaten ( $1600$  en  $1456 \text{ cm}^{-1}$ ) en C-H bindingen in aromaten ( $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Wanneer monster nr.13 wordt bekeken, is er in het monster een duidelijke piek te detecteren rond  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , welke correspondeert aan OH bindingen. De piek rond  $1082 \text{ cm}^{-1}$  correspondeert aan primaire alcoholen. Deze analyse laat zien dat verschillende klassen functionele groepen gedetecteerd kunnen worden met MIR-ATR.

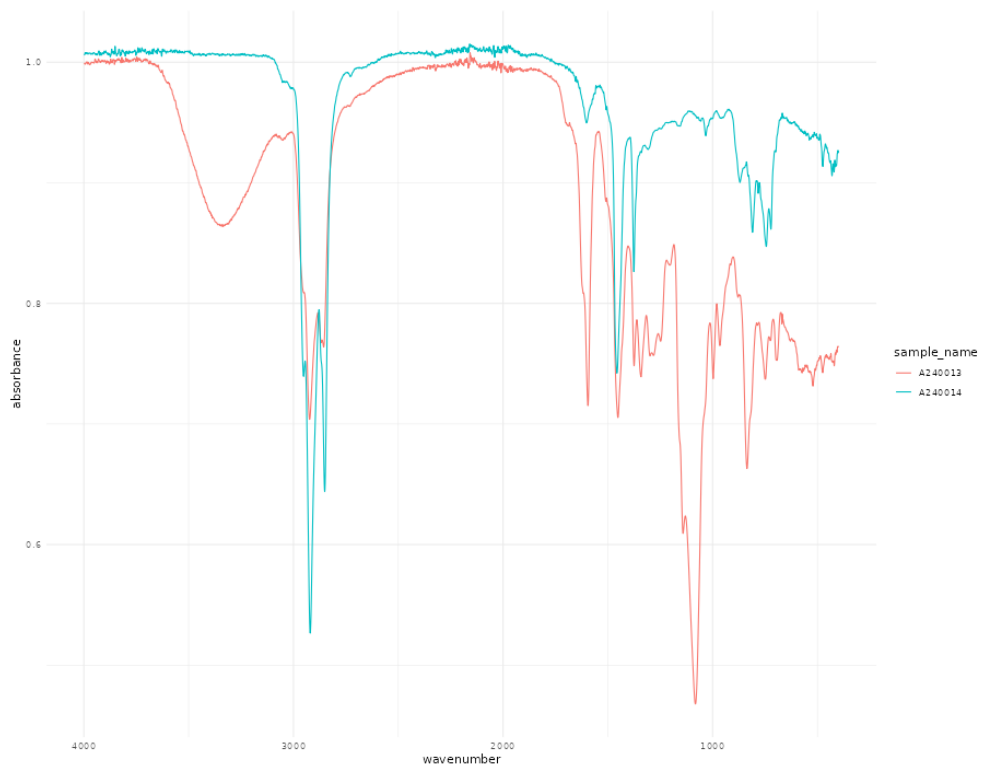
Figuur 9 MIR-ATR spectrum van monster nr.14 (ILT\_VLH2514)



*Figuur 10 Overview figuur alle MIR spectra*

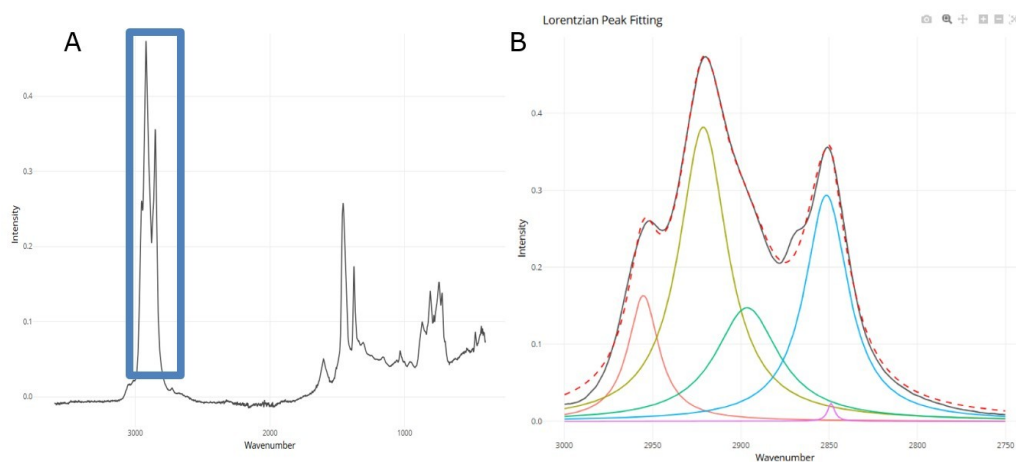


*Figuur 11 Vergelijk van de MIR-ATR spectra van monster nr.13 en monster nr.14*



Voor een betere interpretatie van de data is er gebruik gemaakt van deconvolutie van de spectra om individuele pieken beter te kunnen observeren. Een voorbeeld hiervan is gegeven in figuur 12. Hier valt te zien dat na de chemometrische analyse duidelijker geworden is uit welke onderliggende pieken de spectra bestaan, wat helpt in het toewijzen van bepaalde functionele groepen aan deze pieken.

*Figuur 12 Deconvolutie van MIR-ATR spectra. Door een MIR-ATR spectra te nemen (A) en deze te deconvolueren is het mogelijk om te zien welke onderliggende pieken het spectrum vormen (B)*



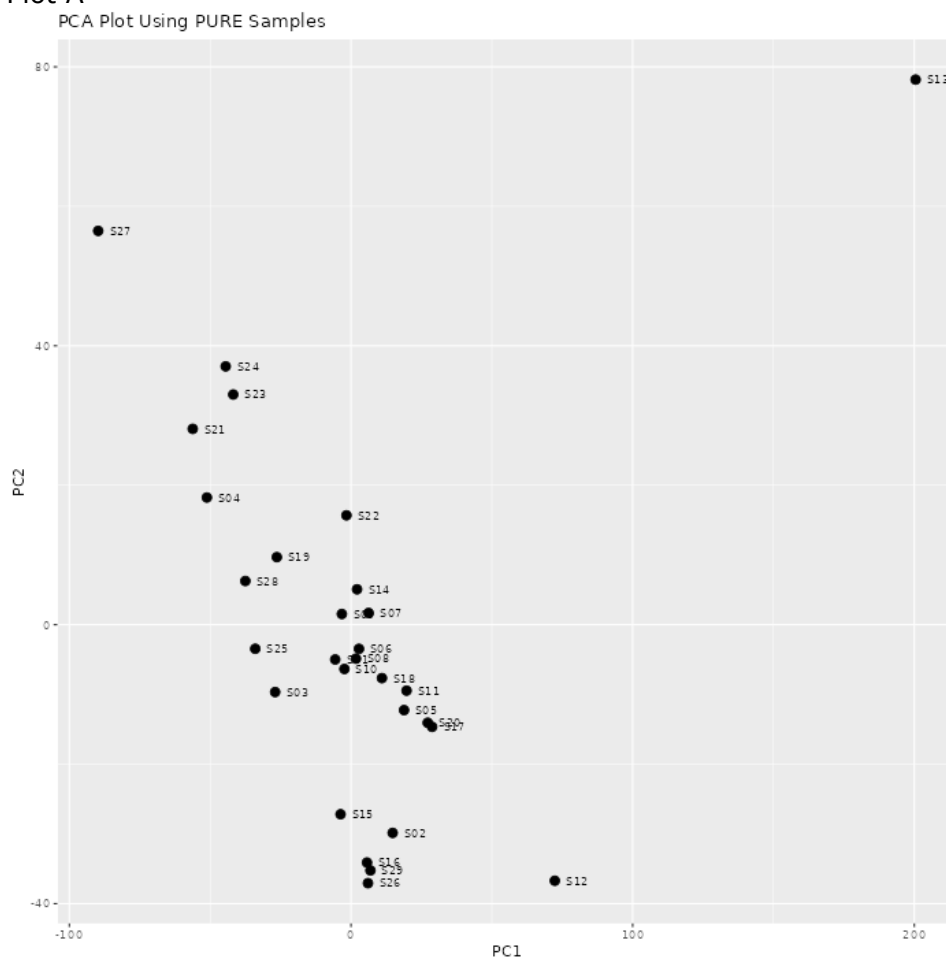
Voor een beter vergelijk tussen de spectra van alle verschillende stookolie monsters en hier afwijkingen in te kunnen detecteren is er een PCA analyse gedaan. Deze is weergegeven in figuur 13.

Hoe verder de verschillende monsters uit elkaar liggen in de PCA plot, hoe meer ze afwijken. Hieruit is af te leiden dat het stookoliemonster nr.13 erg afwijkt van de rest. Omdat deze zo afwijkt is deze weggelaten in verdere analyse om de overige datapunten beter te kunnen interpreteren. Daarnaast zijn er meerdere clusters te zien welke toebehoren aan stookolie monsters die vergelijkbare spectra laten zien. Naast het genereren van een figuur van PC1 versus PC2, waar vooral verschillen in hoofdbestanddelen van stookolie te vinden zijn, is in figuur 14 PC3 versus PC4 te zien, waarin beter afwijkingen gedetecteerd kunnen worden.

Wanneer er in de toekomst een database met stookolie spectra gegenereerd wordt, kunnen deze PCA plots mogelijk gebruikt worden om een cluster toe te wijzen die aan reguliere stookolies toebehoort en daardoor stookolies die buiten dit cluster vallen voor verder onderzoek te gebruiken. In deze database zouden ook de spectra opgenomen kunnen worden van beschikbare standaarden.

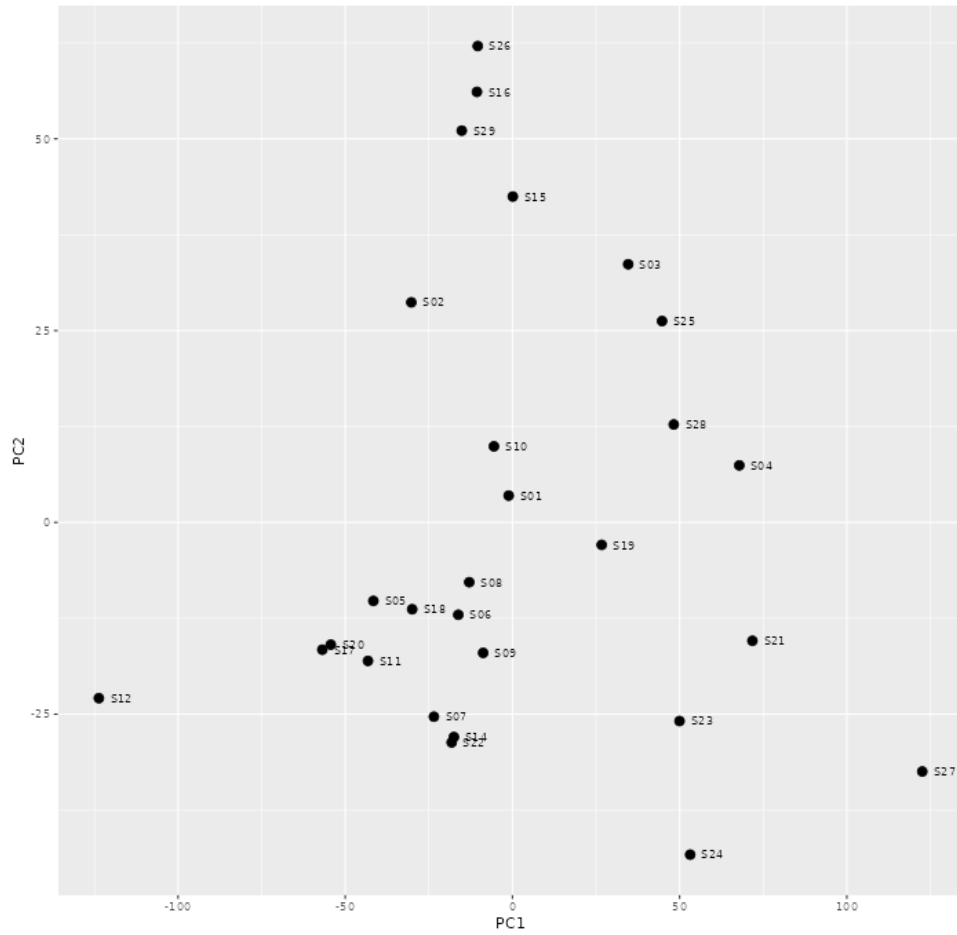
*Figuur 13 PCA plots van de MIR-ATR spectra van stookolie. (A) met de inclusie van monster nr.13 en (B) zonder de inclusie van monster nr.13.*

**Plot A**

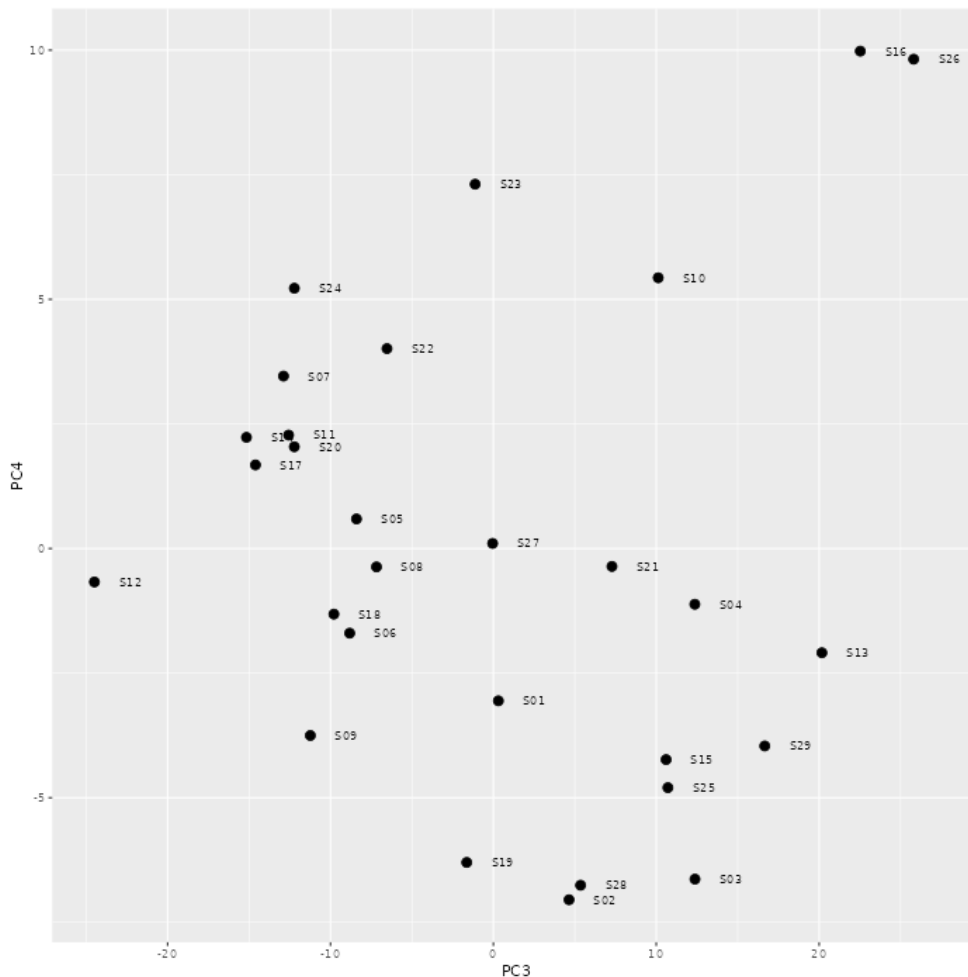


### Plot B

PCA Plot Using PURE Samples



Figuur 14 PCA plots (PC3 vs PC4) van de MIR-ATR spectra van stookolie

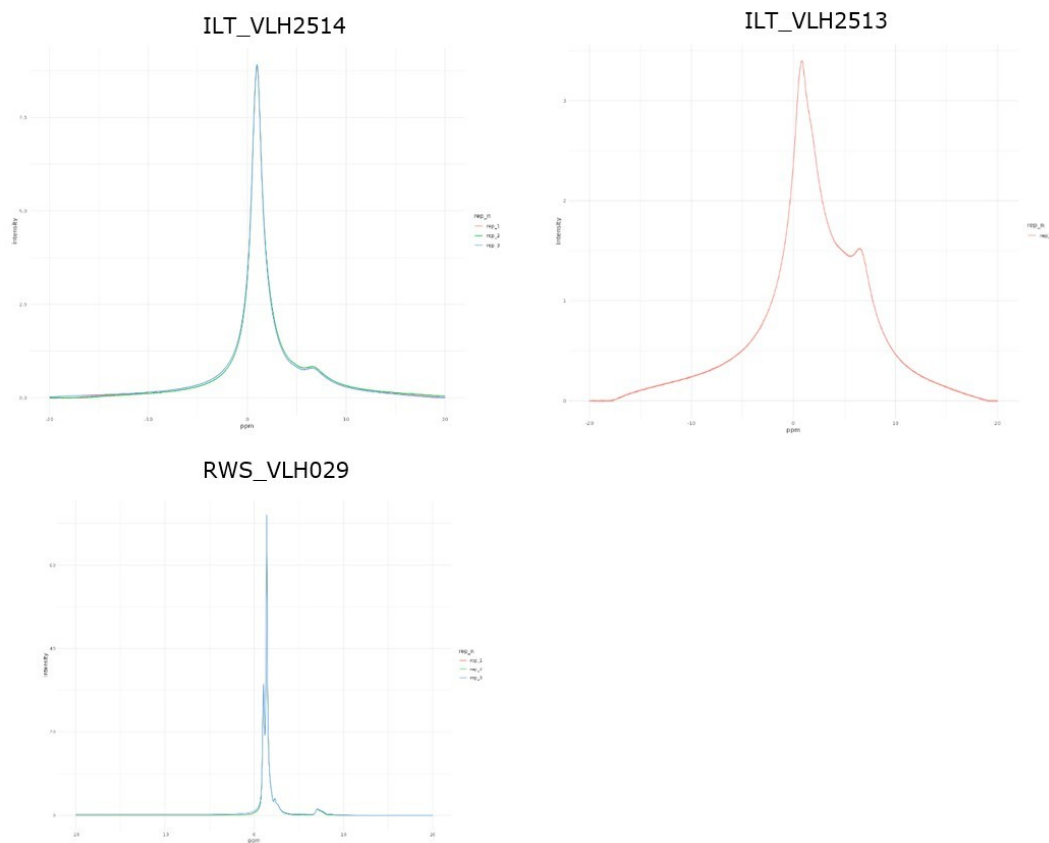


### 2.2.3

#### *NMR spectrometrie*

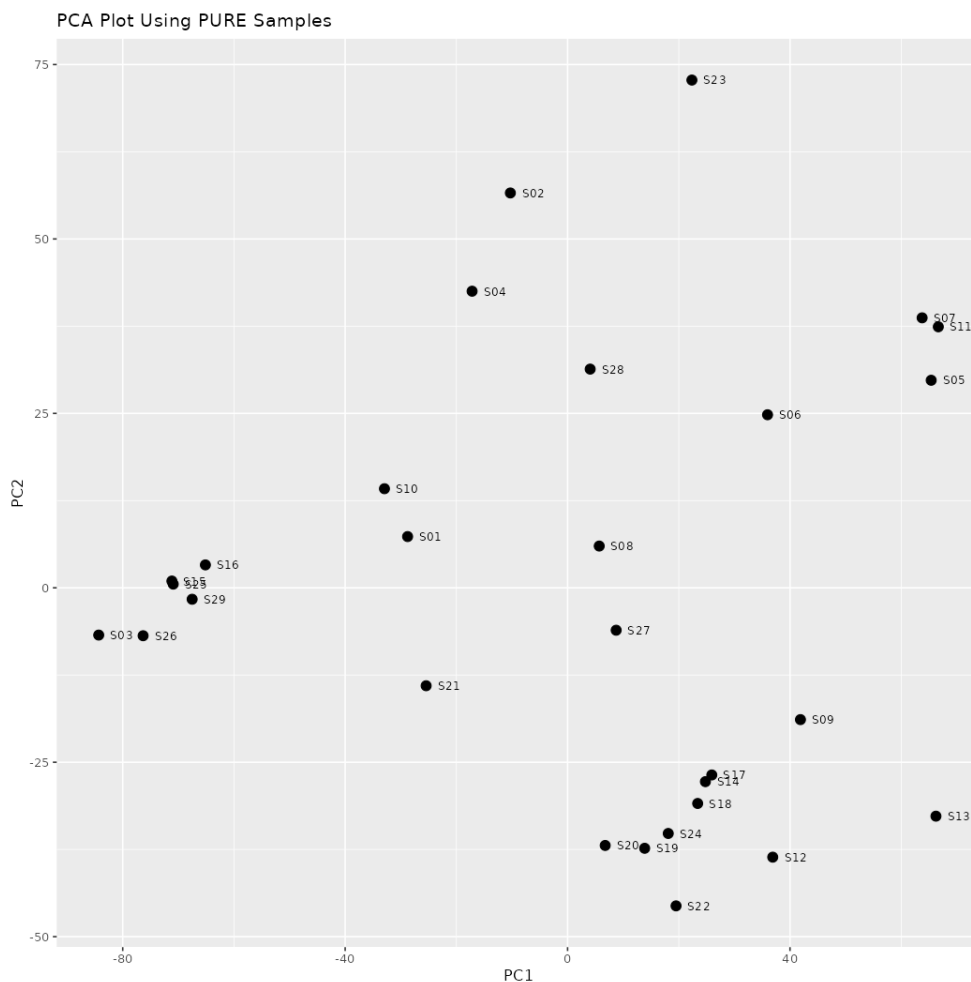
Voor de NMR analyse zijn de monsters in drievoud gemeten volgens de instellingen zoals benoemd in bijlage 4. De spectra van de NMR analyse zagen er meer divers uit dan de spectra van de MIR-ATR analyse. In figuur 15 staan 3 representatieve spectra, waaronder nr.13. De globale pieken corresponderen aan alifaten en aromaten, welke in hoge mate verwacht worden in stookolie. Dit maakt de analyse van afwijkingen uitdagender. De aanwezigheid van de alifaten en aromaten was ook te zien in de MIR-ATR spectra.

Figuur 15 NMR spectra van ordernummers nr.13, nr.14 en nr.29



Voor de NMR data van de stookolie is er een PCA plot gemaakt om de verscheidene monsters met elkaar te kunnen vergelijken. Deze is te zien in figuur 16. Hierin zijn wederom clusters te zien van stookolie monsters die vergelijkbare spectra hebben. nr.13 is hier minder afwijkend ten opzichte van de MIR-ATR analyse.

Figuur 16 PCA plot van de NMR spectra van de stookolie monsters



Tijdens het lopende onderzoek heeft de ILT het stookoliemonster nr.13 bij het RIVM teruggenomen voor een chemische analyse uitgevoerd door het SGS laboratorium. In bijlage 5 is het analyserapport van SGS te zien waaruit blijkt dat dit monster op basis van de ASTM D 7845 multidimensionale GC-MS analysemethode afwijkende concentraties van fenol (505 mg/kg), 2-ethylfenol (140 mg/kg) en 2,4-dimethylfenol (143 mg/kg) bevat. Wanneer het MIR-ATR spectrum van monster nr.13 bekeken wordt, zijn er pieken te detecteren bij 750 en 690  $\text{cm}^{-1}$ , die kunnen corresponderen aan fenol. Deze uitslag versterkt het vermoeden dat de afwijkende samenstelling gescreend met MIR-ATR en NMR door de aanwezigheid van voornoemde stoffen kan worden verklaard.

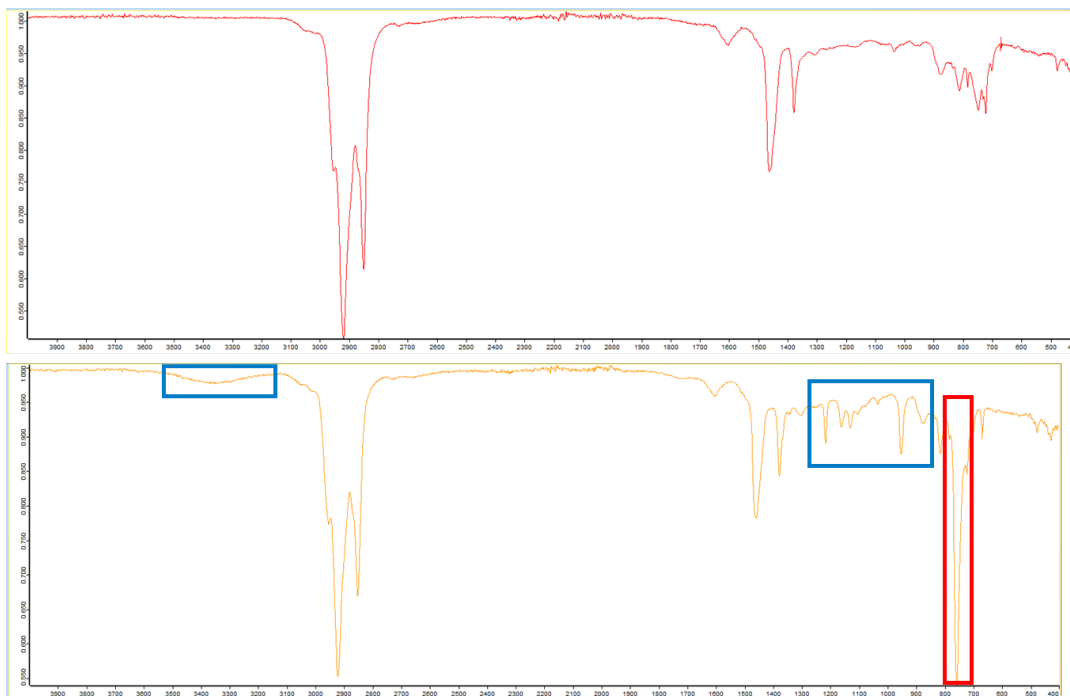
#### 2.2.4 Addities van verontreinigingen aan stookolie

Voor de testen van de spectrometrische technieken om een afwijkende chemische samenstelling in stookolie te kunnen detecteren zijn er experimenten uitgevoerd met twee toegevoegde stoffen. Hier zijn twee 'gemiddelde' stookoliemonsters nr.1 en nr.18 (ILT\_VLH2501 en ILT\_VLH2518) genomen op basis van de centrale ligging in de PCA plot en hier zijn isopropanol en chloroform aan toegevoegd. Isopropanol wordt gebruikt om de invloed van de aanwezigheid van alcoholen op de spectra te onderzoeken. Chloroform is gebruikt om de invloed van

organische halogenen op de spectra te onderzoeken. Deze addities zijn bij concentraties van 0,1, 1 en 10 volume procent uitgevoerd. Het additie percentage is veel hoger dan verwacht zal worden in de praktijk, maar is bedoeld om te zien of de molecuulspectrometrische technieken de mogelijkheid hebben om 1 afwijkende stof te kunnen detecteren in stookolie.

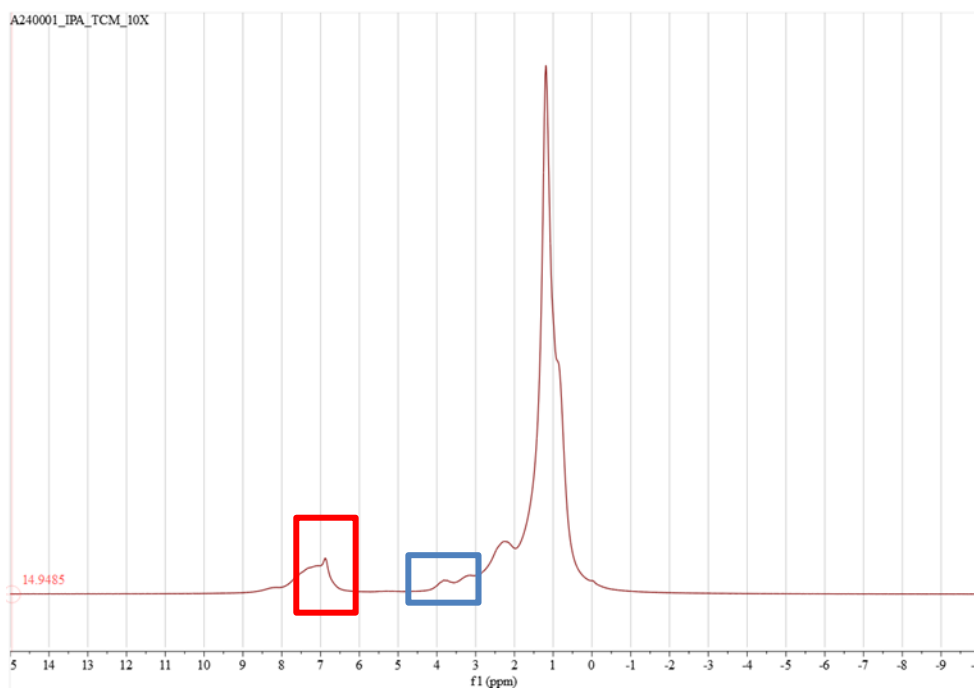
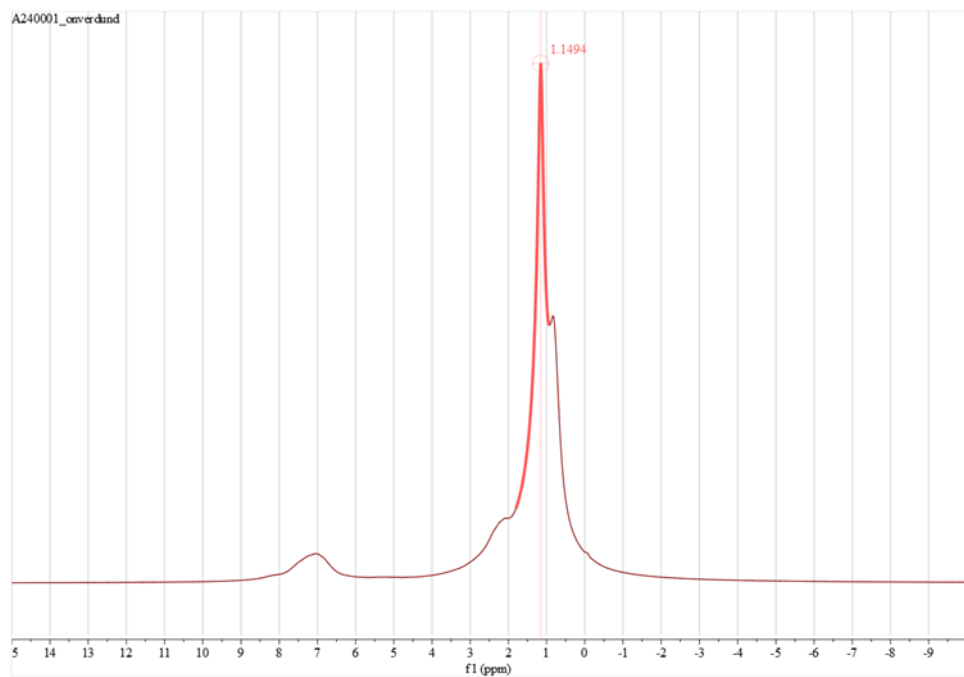
In figuur 17 is te zien dat de toevoegingen te detecteren zijn met behulp van MIR-ATR. De spectra met addities van 10 volume procent laten pieken zien bij de golflengtes die karakteristiek zijn voor isopropanol en chloroform. Bij lagere additie concentraties waren deze niet te observeren. Bij de PCA plot konden de lagere concentraties wel gedetecteerd worden door een verschuiving van de geaddeerde ordernummers ten opzichte van de onbehandelde ordernummers.

*Figuur 17 De spectra van monster nr.1 met en zonder de additie van 10 volume procent isopropanol en chloroform. Het additie spectrum (onder) laat pieken zien bij de golflengtes die corresponderen aan isopropanol (blauw) en chloroform (rood)*



In figuur 18 is te zien dat de toevoegingen te detecteren zijn met behulp van NMR. De spectra met addities van 10 volume procent laten pieken zien bij de chemical shifts die karakteristiek zijn voor isopropanol en chloroform. Bij lagere additie concentraties waren deze niet te observeren. Bij de NMR spectra vallen echter sommige shifts, voornamelijk bij isopropanol, samen met de pieken van de alifatische verbindingen van de stookolie en zijn daardoor moeilijk te onderscheiden. Bij de PCA plot konden de lagere concentraties wel gedetecteerd worden door een verschuiving van de geaddeerde stookoliemonsters ten opzichte van de onbehandelde monsters.

Figuur 18 De spectra van monster nr.1 met en zonder de additie van 10 volume procent isopropanol en chloroform. Het additie spectrum (onder) laat pieken zien bij de chemical shifts die corresponderen aan isopropanol (blauw) en chloroform (rood). Karakteristieke pieken van isopropanol rond de 1 ppm vallen weg door de hoge aanwezigheid van alifatische koolstoffen in het spectrum





### 3 Conclusie

Het RIVM heeft de inzet van vier verschillende analysetechnieken verkend om stookolie, die als brandstof voor de zeescheepvaart wordt gebruikt, te kunnen analyseren op een breed spectrum van stoffen en stofgroepen. Daarbij is gestreefd naar eenvoud en gebruikersgemak met een minimum aan benodigde stappen voor de monstervoorbehandeling.

In het onderzoek zijn de analysetechnieken verkend op hun prestaties en de effectiviteit om stookoliemonsters met een afwijkende chemische samenstelling snel te kunnen onderscheiden van een geaccepteerde en te verwachten samenstelling. Er is daarbij gekeken naar 29 stookoliemonsters die in 2025 door de Inspectie Leefomgeving en Transport beschikbaar zijn gesteld aan het RIVM. De volgende analysetechnieken zijn in de laboratoria beproefd;

- *Elementspecifiek*
  - a) X-ray Röntgen Fluorescentie (XRF),
- *Molcuulspecifiek*
  - b) Raman spectrometrie
  - c) mid-infrarood attenuated total reflection (MIR-ATR)
  - d) Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Het laboratoriumonderzoek laat zien dat de inzet van Raman spectrometrie niet succesvol is, zodat deze analysetechniek afvalt. Daar staat tegenover dat de overige drie analysetechnieken wel voldoende bruikbare meetresultaten geven en een basis vormen voor de verdere (door)ontwikkeling en validatie van analysemethoden.

De XRF analysetechniek is van toegevoegde waarde in het onderscheiden van de elementensamenstelling van de stookoliemonsters. De techniek vergt geen extra stappen in de monstervoorbehandeling voorafgaand aan de metingen. De analyse van een monster levert na korte meettijd een uitslag van een breed spectrum aan elementen en hun indicatieve gehalten. De methode van de gehaldebepaling van zwavel is bij het gebruik van de XRF analysetechniek ook beperkt gevalideerd. De resultaten zijn acceptabel op basis van onder meer vergelijkende metingen van enkele stookoliemonsters uitgevoerd door een ander geaccrediteerd analyselaboratorium.

Door middel van een indeling in drie categorieën van zwavelhoudende stookolie is met de toepassing van de XRF analysetechniek een goed onderscheid te maken tussen de diverse stookoliën.

Op basis van de XRF metingen van de ILT-stookoliemonsters zijn onder meer zwavel, calcium, vanadium, ijzer, nikkel, koper, zink, broom en chloor aangetoond. Uitgezonderd vanadium en nikkel komen deze stoffen niet van nature voor in minerale olie.

Het stookoliemonster met de code nr.13 wijkt duidelijk af ten opzichte van de overige onderzochte monsters. Daarin is chloor, arseen en broom in afwijkende gehalten aangetoond. Deze uitslag kan een aanwijzing zijn van ongewenste bijmenging van halogeniden of organohalogeenvormingen. Van de extra onderzochte stookolie

monsters is het monster nr.32 ook afwijkend in de gehalten van chloor, calcium, ijzer en zink. Vooral de duidelijk verhoogde calcium - en zinkgehalten kunnen wijzen op een ongewenste bijmenging van gebruikte smeerolie.

De MIR-ATR molecuulspectrometrische analysetechniek is een goede kandidaat om inzicht te verschaffen in de brede samenstelling van stookolie, met de focus op de toevoeging van vreemde, en mogelijk ongewenste, stoffen. De eenvoud van de methode waarbij er geen complexe bewerkingsschappen nodig zijn is een voordeel. De rijkdom van het spectrum waarin vele pieken duidelijk zichtbaar zijn en het onderscheidend vermogen met aantoonbaar grote verschillen voor een afwijkende stookolie, maakt van de MIR-ATR een geschikte analysetechniek voor het doel van een brede screeningsanalyse. Zo blijkt uit de metingen dat het spectrum van het stookoliemonster nr.13 duidelijk afwijkt van die van de overige geanalyseerde stookoliemonsters, die mogelijk onder andere zijn toe te schrijven aan alcohol - en fenolverbindingen. De afwijkende samenstelling van dit monster is in de brede screeningsanalyse consistent met de NMR en XRF metingen.

De spectra van de gebruikte proton-NMR molecuulspectrometrische analysetechniek van de geanalyseerde stookoliemonsters zagen er diverser uit dan de spectra van de MIR-ATR analyse. De globale pieken corresponderen zoals verwacht aan alifaten en aromaten. De analysetechniek vergt meer experimenteel onderzoek om het onderscheidend vermogen in de chemische samenstelling te optimaliseren. In de monstervoorbehandeling is het lastig gebleken om viskeuze stookoliemonsters in de monsterbuizen van de NMR-probe van het meetapparaat over te brengen.

De inzet van MIR-ATR en NMR gecombineerd met chemometrische technieken laten zien dat de gekozen werkwijze in potentie een krachtige en effectieve werkwijze is voor de brede screeningsanalyse van de stookolie. In het onderzoek is gebruik gemaakt van deconvolutietechnieken en *principal component analysis* (PCA). De combinatie van chemische screeningsanalyse en chemometrie is toegepast op alle stookoliemonsters. Van enkele stookoliemonsters met een niet afwijkende chemische samenstelling zijn vervolgens analyses verricht na toevoeging van twee verschillende stoffen aan de monsters, te weten chloroform en isopropanol. De toegevoegde stoffen worden in de spectra onderscheiden.

De inzet van de drie analysetechnieken XRF, MIR-ATR en NMR zijn consistent over de vastgestelde afwijking van de chemische samenstelling van het stookoliemonster nr.13. Ze vormen een basis van een complementaire werkwijze in het doel de chemische samenstelling van stookolie breed te screenen en vroegtijdig afwijkingen aan te tonen.

De slotconclusie is dat de prestaties van de drie analysetechnieken in de verkenning hoopgevend zijn. De verwachting is dat er stappen gemaakt kunnen worden in het verder verbeteren en optimaliseren van de methoden waarin deze analysetechnieken worden gebruikt. Dit gaat vooral om een verbetering van het onderscheidend vermogen bij het

detecteren en identificeren van individuele stoffen of stofgroepen met kenmerkende functionele groepen. Daarbij is het van belang om een stoffenbibliotheek op te bouwen op basis van screeningsanalyses van zo veel mogelijk verschillende stookoliemonsters met MIR-ATR en NMR.

De analysetechnieken zijn bij de meeste geaccrediteerde laboratoria beschikbaar en hebben zich bewezen. Het gebruik van de meetapparatuur vergt geen specifieke vaardigheden van chemisch analisten. De toepassing van aanvullende chemometrische technieken zoals deconvolutie en PCA vergt wel specialistische kennis en vaardigheid.

Het is de verwachting dat na optimalisatie en validatie van de inzet van XRF, MIR-ATR en proton-NMR analysetechnieken tot gevalideerde analysemethoden er kansen liggen om met voldoende informatiekraft brede screeningsanalyses van de stookolie uit te kunnen voeren. De informatiekraft zal nog versterkt kunnen worden door de gevalideerde analysemethoden te combineren of te integreren met chemometrische methoden zoals deconvolutie en PCA.



## Referentielijst

- 1) Asemani, Morteza & Rabbani, Ahmad reza. (2019). Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. Journal of Petroleum Science and Engineering. 106618. 10.1016/j.petrol.2019.106618.
- 2) Sassu, Lorenzo & Puligheddu, Sonia & Puligheddu, Cristina & Palomba, Silvia & Muru, Emanuela & Mattia, Carmine & Allevi, Claudio. (2020). Application of benchtop low-field NMR spectrometers in the refining industry: A multivariate calibration approach for rapid characterization of crude oils. Magnetic resonance in chemistry : MRC. 58. 10.1002/mrc.5093.
- 3) NEN-ISO 8217:2024  
Producten uit aardolie, synthetische en hernieuwbare bronnen – brandstoffen (klasse F)- Specificaties voor scheepsbrandstoffen (ISO 8217:2024,IDT)  
NEN, Stichting Koninklijk Nederlands Normalisatie Instituut, gepubliceerd in juni 2024.
- 4) Mooij, Gerlofs-Nijland, Swart  
Zeeschepen: metingen van chemische stoffen in rookgassen en brandstoffen  
RIVM rapport 609021090/2010, gepubliceerd in 2010.
- 5) de Buck, Smit, Faber, van Grinsven  
Blends in Beeld – Een analyse van de bunkerolieketen  
CE Delft rapport publicatienr. 11.3382.35, gepubliceerd mei 2011.
- 6) Broekman, Boshuis, Ramlal  
Chemische analyse van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen – bunkerolie  
RIVM rapport 609021117/2011, gepubliceerd in 2011.
- 7) Broekman, Bakker  
Milieurisico's van specifieke stoffen in bunkerolie in zeeschepen: Onderzoek van de literatuur en de REACH-dossiers  
RIVM rapport 2016-0067, gepubliceerd in 2016.
- 8) Broekman  
Chemische samenstelling van vijftig stookoliemonsters 2017-2018  
RIVM briefrapport 2018-0097, gepubliceerd in 2018.
- 9) Geerdink  
Stookolie voor zeeschepen doet veel stof opwaaien  
Tijdschrift Vervoer en Recht 2017-5/6.

- 10) Cuperus, de Jong  
Naar een normenkader voor stookolie  
TAUW rapport, kenmerk R001-1293025MAJ-V03-ivl-NL,  
gepubliceerd 24 april 2024.
- 11) Document getiteld Bunkercomponenten, afvalstromen en  
indicatiestoffen  
Technische Commissie Bunkerolie voorgezeten door ministerie  
Infrastructuur en Milieu, 13 mei 2013.
- 12) Schriftelijke toelichting van Inspectie Leefomgeving en Transport  
N. Ligterink, januari 2026

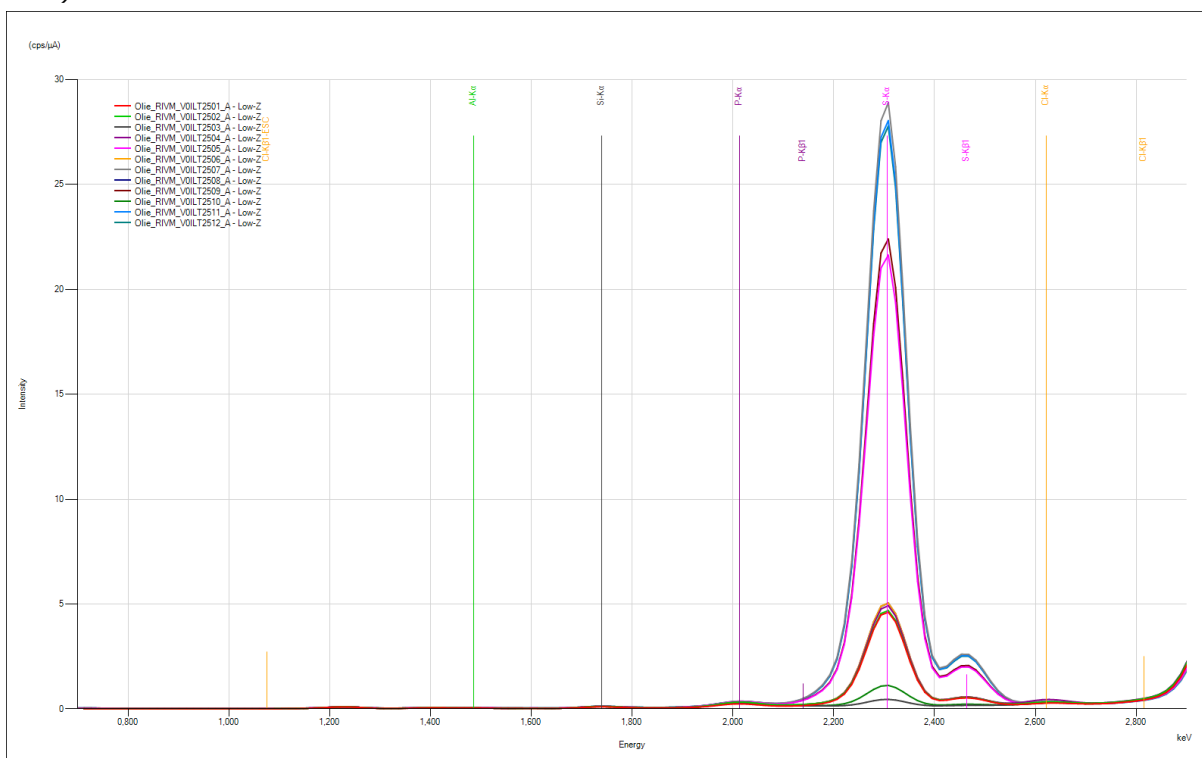
## Afkortingenlijst

|          |   |
|----------|---|
| XRF      | X-Ray Fluorescence spectrometry                                     |
| ICP      | Inductive Coupled Plasma  |
| AES      | Atomic Emission Spectrometry  |
| MS       | Mass Spectrometry   |
| GC-MS    | gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie                  |
| GC*GC-MS | tweedimensionale gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie |
| FT-IR    | Fourier Transform InfraRed spectrometry                             |
| ISO      | International Organization for Standardization                      |
| NEN      | Nederlandse Norm  |
| ASTM     | American Society for Testing and Materials                          |
| MIR-ATR  | Mid-Infrared Red Attenuated Total Reflection                        |
| NMR      | Nuclear Magnetic Resonance spectrometry                             |
| PCA      | Principal Component Analysis  |
| RIVM     | Rijks Instituut Volksgezondheid en Milieu                           |
| ILT      | Inspectie Leefomgeving en Transport                                 |
| RWS      | Rijkswaterstaat   |
| NFI      | Nederlands Forensisch Instituut                                     |
| DGLM     | Directoraat-Generaal Luchtvaart en Maritieme zaken                  |
| IenW     | ministerie Infrastructuur en Waterstaat                             |
| µl       | microliter  |
| keV      | kiloelektronvolt  |
| ppm      | parts per million   |
| Marpol   | Marine pollution  |

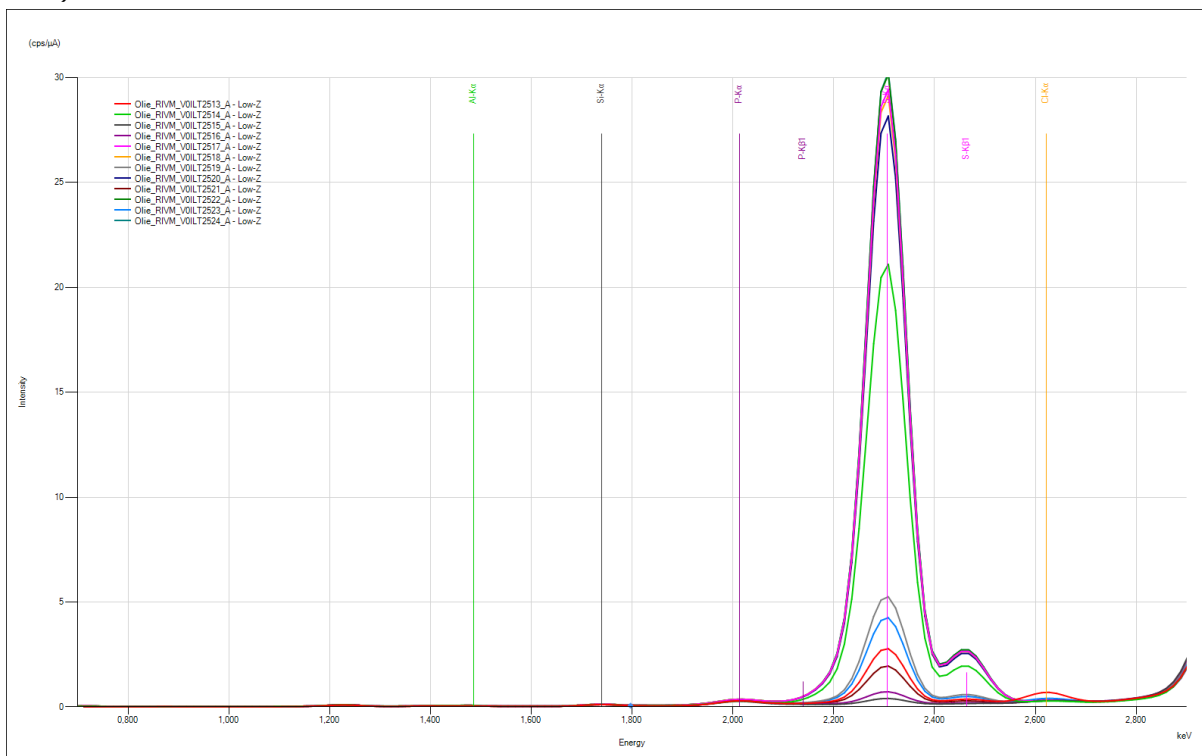


## Bijlage 1 XRF screeningsanalyse ILT-stookoliemonsters

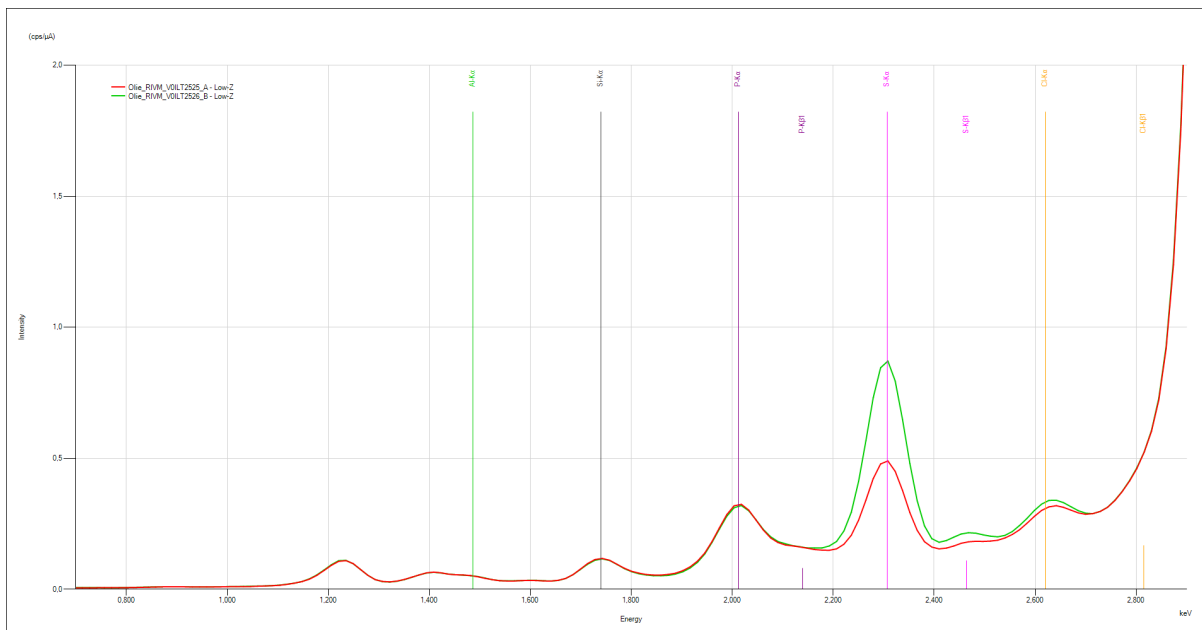
Figuur 19 XRF spectra monster ILT2501 t/m ILT2512 (range 0-3 keV low Z filter)



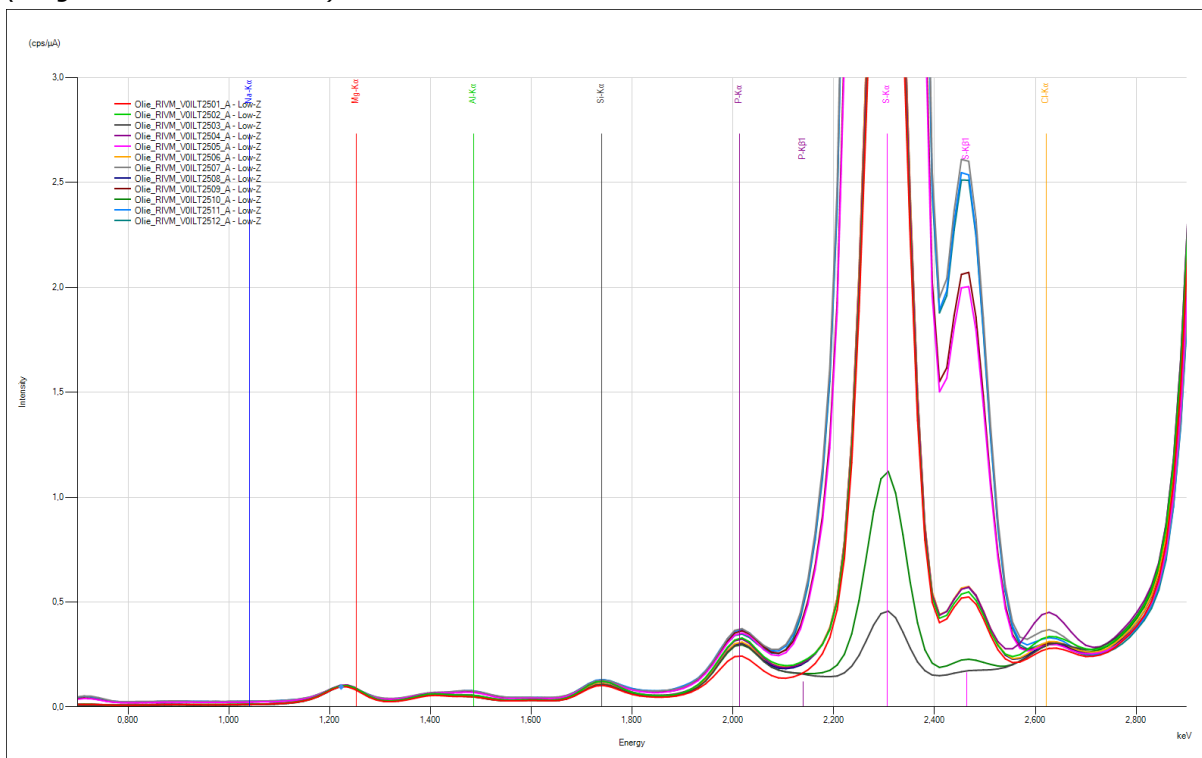
Figuur 20 XRF spectra monster ILT2513 t/m ILT2524 (range 0-3 keV low Z filter)



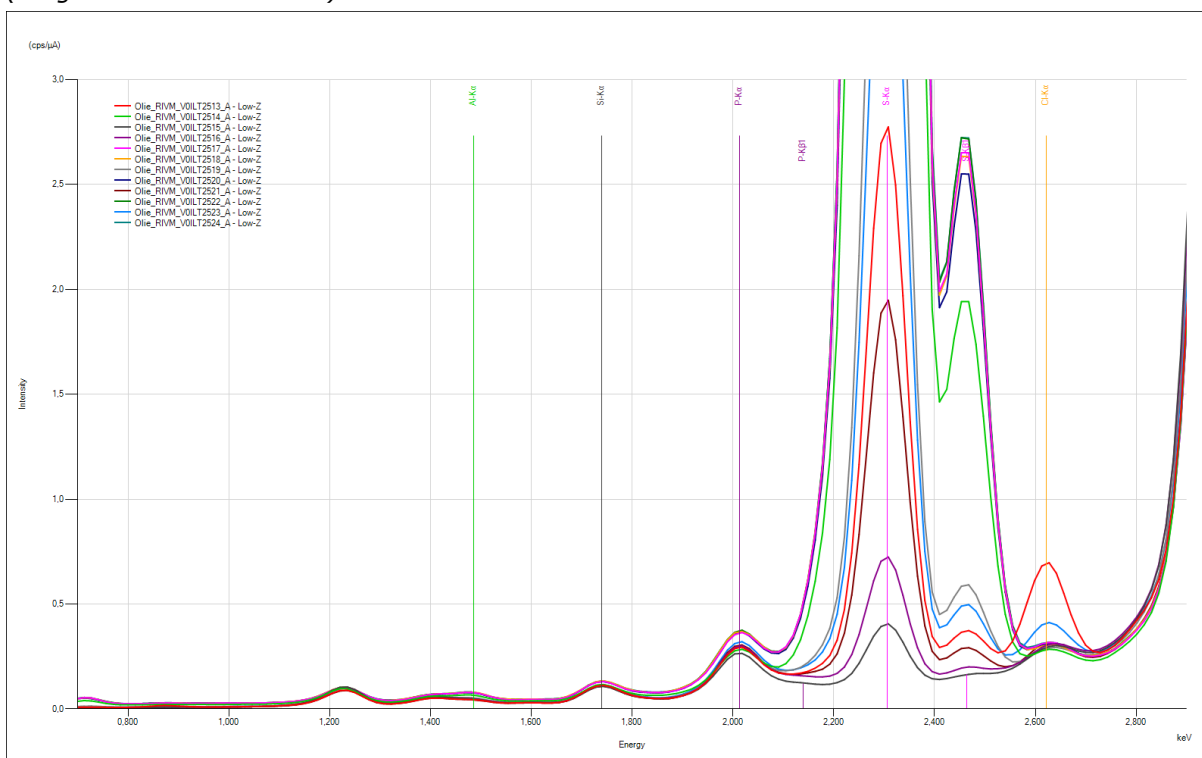
Figuur 21 XRF spectra monster ILT2525en ILT2526 (range 0-3 keV low Z filter)



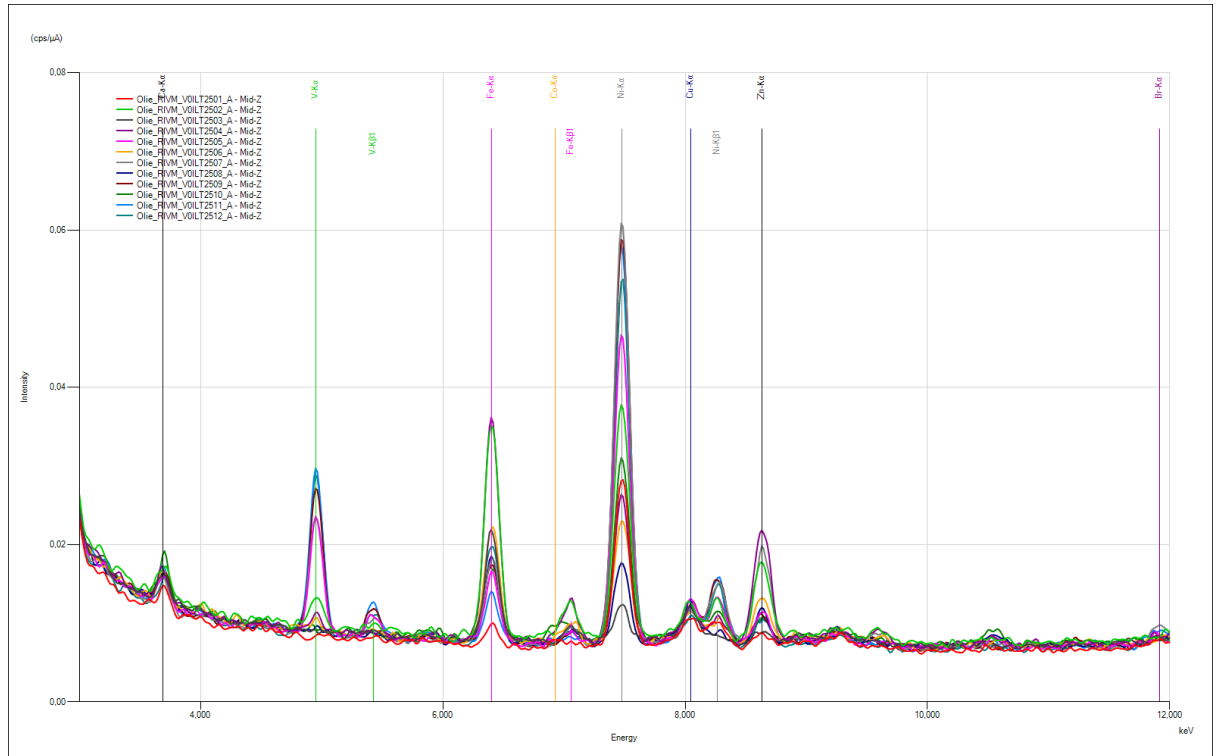
Figuur 22 XRF spectra monster ILT2501 t/m ILT2512 ingezoomd op basislijn (range 0-3 keV low Z filter)



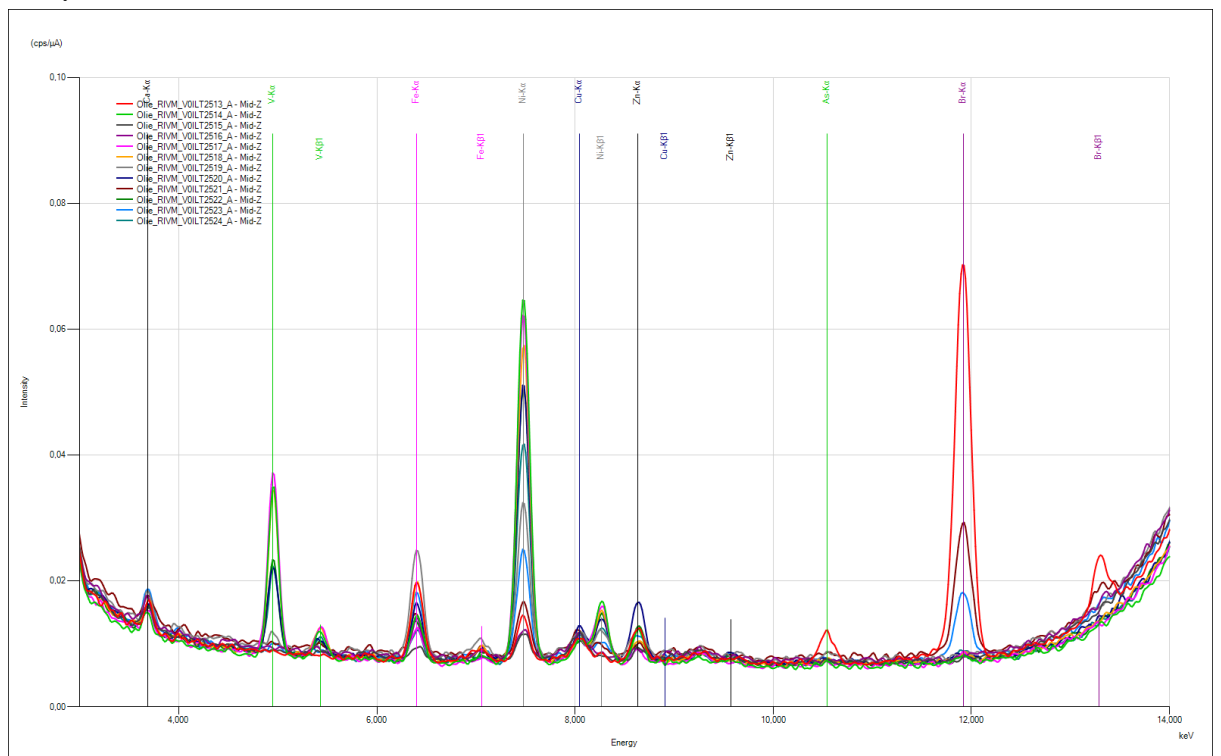
Figuur 23 XRF spectra monster ILT2513 t/m ILT2524 ingezoomd op basislijn (range 0-3 keV low Z filter)



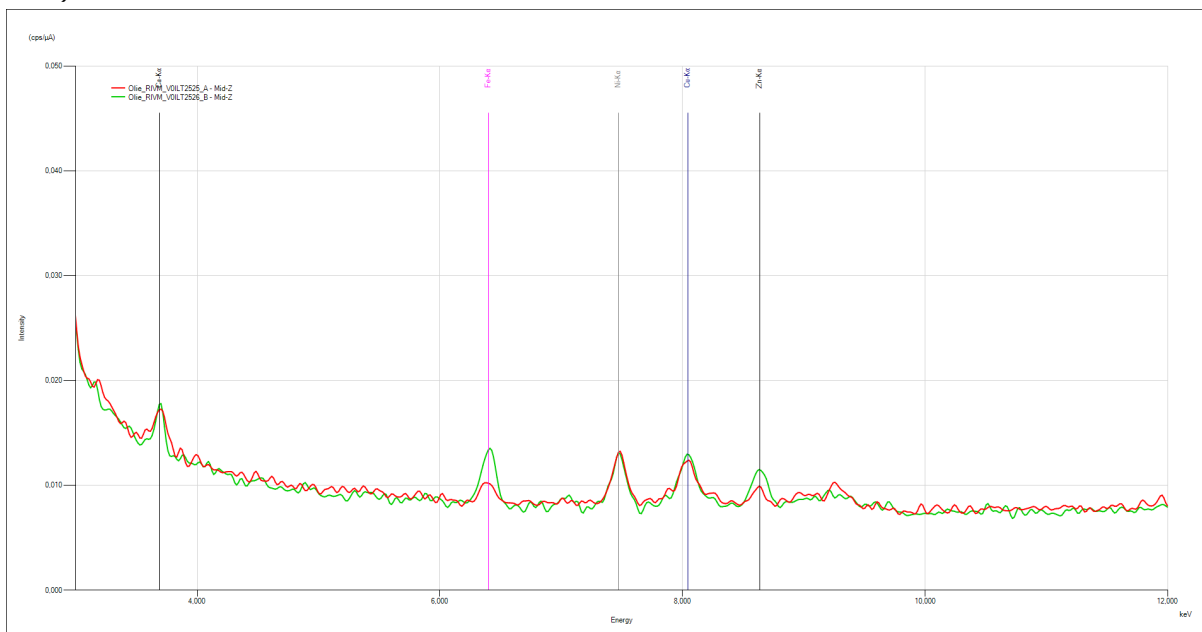
Figuur 24 XRF spectra monster ILT2501 t/m ILT2512 (range 0-12 keV mid Z filter)



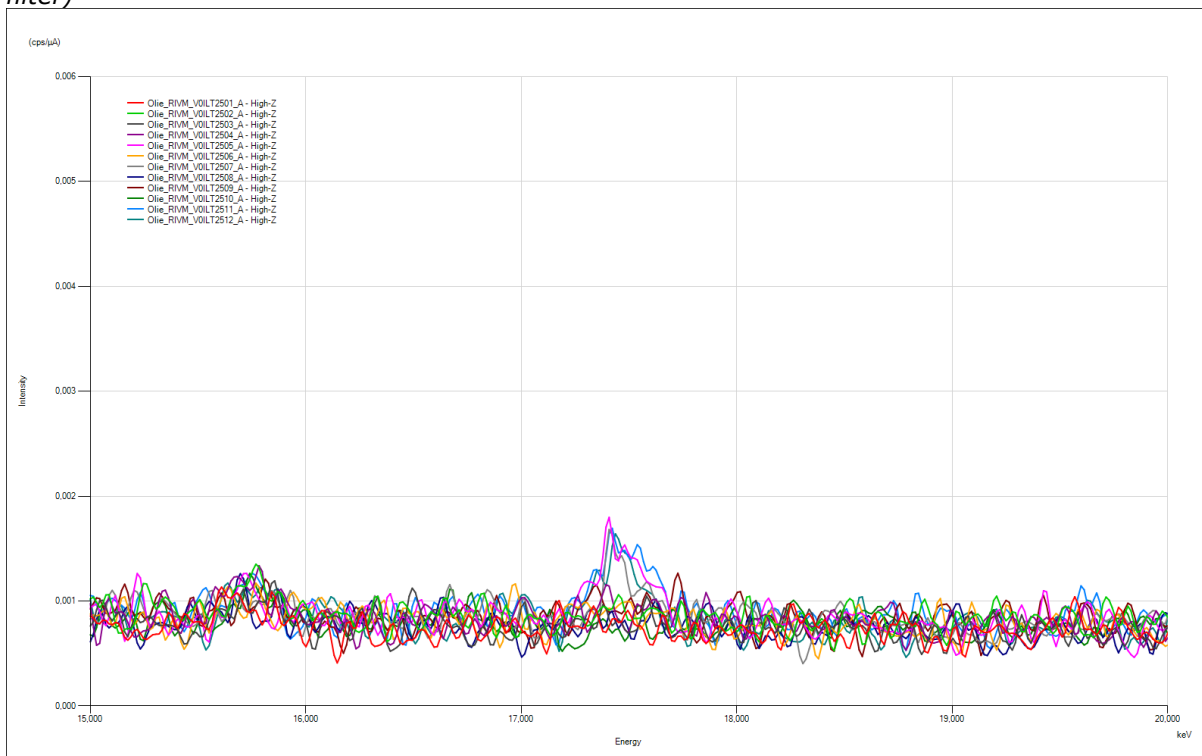
Figuur 25 XRF spectra monster ILT2513 t/m ILT2524 (range 0-14 keV mid Z filter)



Figuur 26 XRF spectra monster ILT2525 en ILT2526 (range 0-12 keV mid Z filter)



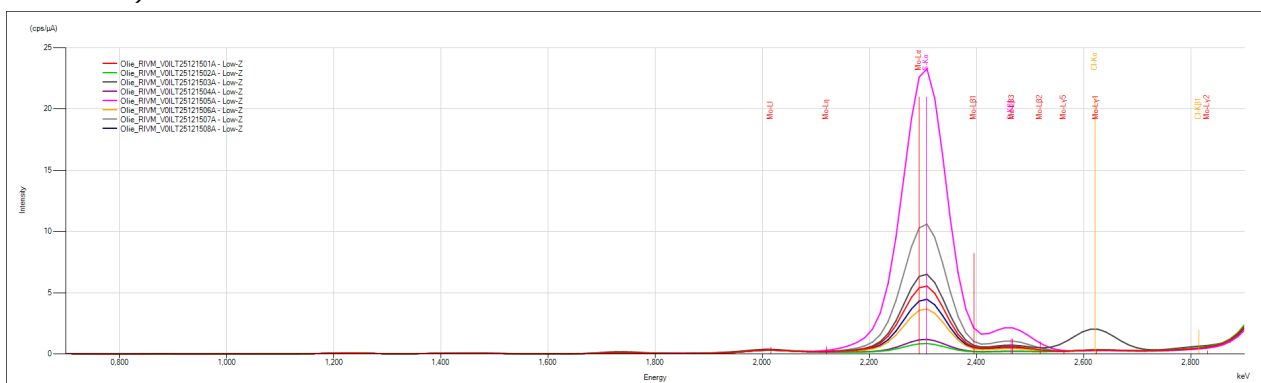
Figuur 27 XRF spectra monster ILT2501 t/m ILT2512 (range 15-20 keV high Z-filter)



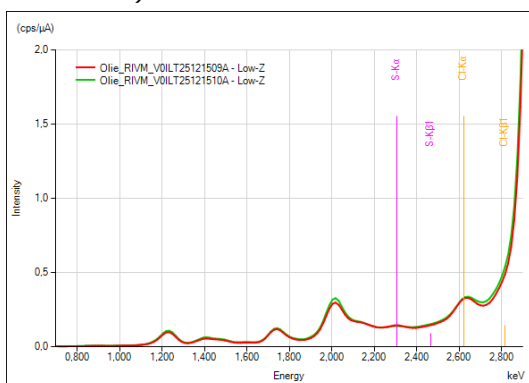
## Bijlage 2 XRF screeningsanalyse extra stookoliemonsters

### Spectra

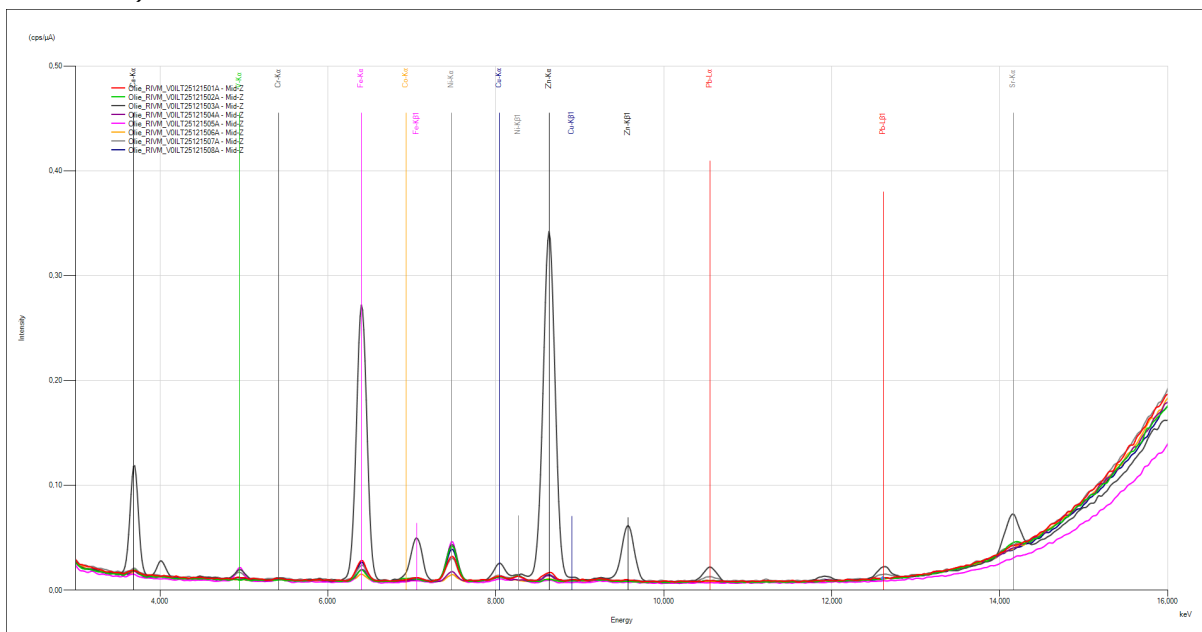
*Figuur 28 XRF spectra monster ILT251215-01 t/m ILT251215-08 (range 0-3 keV low Z filter)*



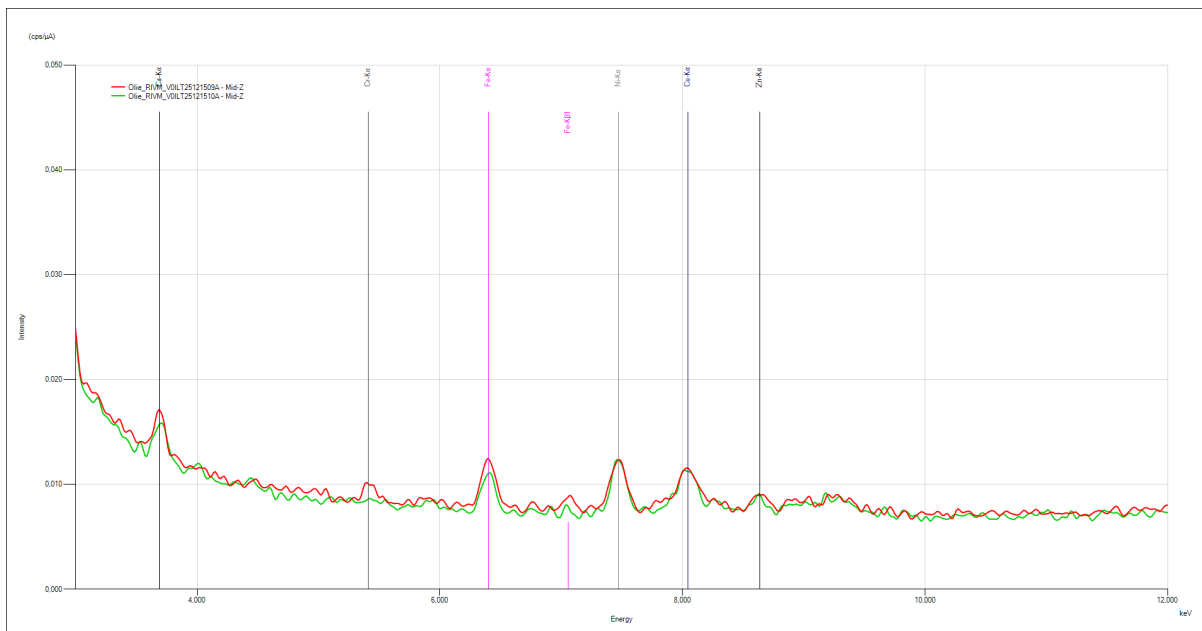
*Figuur 29 XRF spectra monster ILT251215-09 en ILT251215-10 (range 0-3 keV low Z filter)*



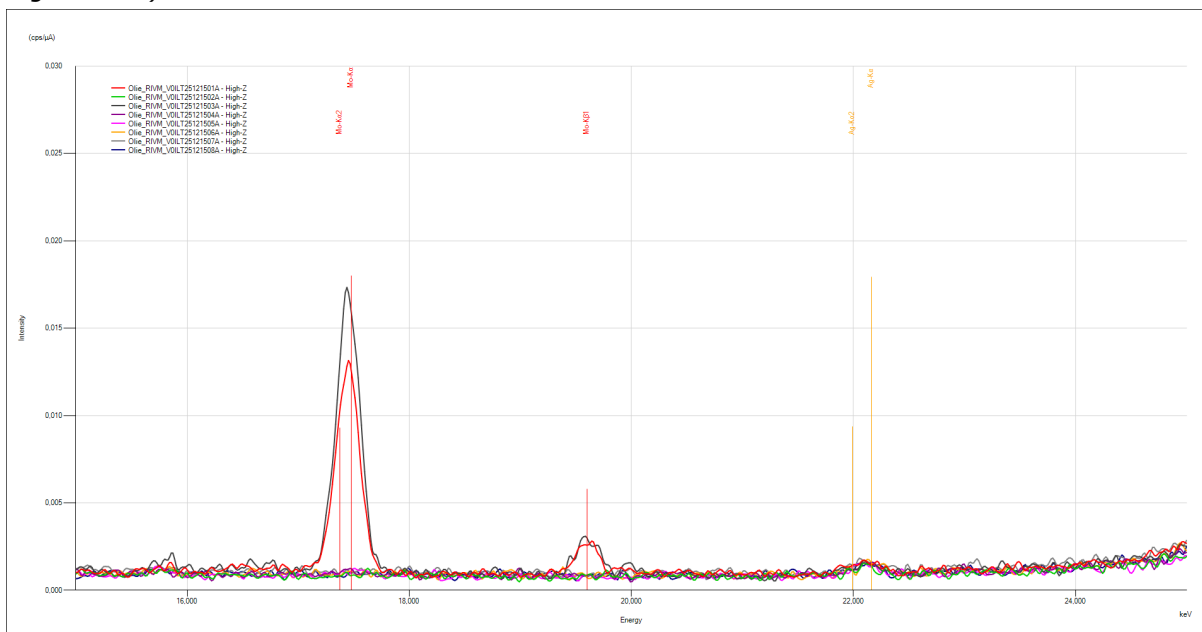
Figuur 30 XRF spectra monster ILT251215-01 en ILT251215-8 (range 3-16 keV Mid Z filter)



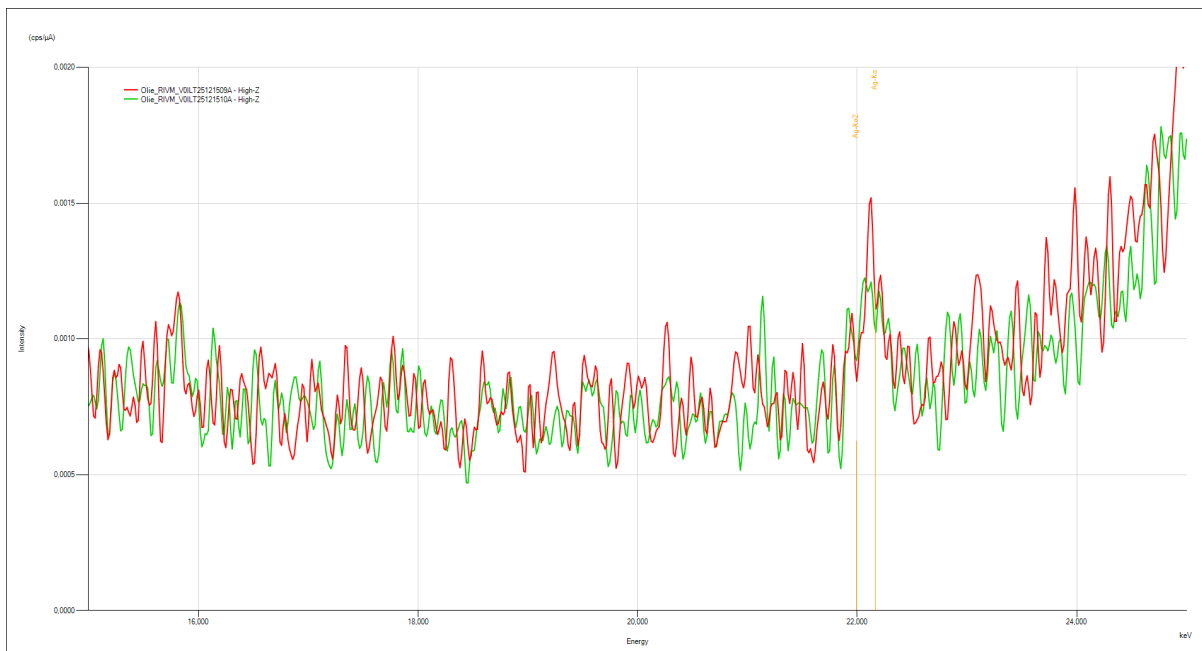
Figuur 31 XRF spectra monster ILT251215-09 en ILT251215-10 (range 3-16 keV Mid Z filter)



**Figuur 32 XRF spectra monster ILT251215-01 en ILT251215-8 (range 14-26 keV High Z filter)**



**Figuur 33 XRF spectra monster ILT251215-9 en ILT251215-10 (range 14-26 keV High Z filter)**



Tabel 7 XRF meetwaarden zwavelgehalte in massaprocenten vergeleken met die van de analysecertificaten van drie stookolie monsters

|             | S      |
|-------------|--------|
|             | massa% |
| ILT25121501 | 0,557  |
| ILT25121502 | 0,0771 |
| ILT25121503 | 0,6465 |
| ILT25121504 | 0,111  |
| ILT25121505 | 2,83   |
| ILT25121506 | 0,367  |
| ILT25121507 | 1,095  |
| ILT25121508 | 0,431  |

Opmerking: ILT25121509 en ILT25121510 zijn niet opgenomen in bovenstaande tabel het betreft geen stookolie

Tabel 8 XRF screeningsanalyse van indicatieve gehalten van overige elementen uitgedrukt in parts per million (ppm)

|             | Ba  | Ca*  | Cl   | Co  | Cr  | Cu  | Fe  | Mn  | Mo  | Ni  | Pb  | S     | V   | Zn  |
|-------------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
|             | ppm | ppm  | ppm  | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | mass% | ppm | ppm |
| ILT25121501 | <5  | 65   | 42   | <5  | <5  | <5  | 24  | <5  | 13  | 13  | <5  | 0,56  | 9   | <5  |
| ILT25121502 | <5  | 103  | 37   | <5  | <5  | <5  | 12  | <5  | <5  | 17  | <5  | 0,08  | <5  | <5  |
| ILT25121503 | 26  | 2971 | 1316 | <5  | <5  | 8   | 396 | <5  | 19  | 23  | <5  | 0,65  | 55  | 119 |
| ILT25121504 | <5  | 71   | 30   | <5  | <5  | <5  | 13  | <5  | <5  | <5  | <5  | 0,11  | <5  | <5  |
| ILT25121505 | <5  | 86   | 62   | <5  | <5  | <5  | 24  | <5  | <5  | 32  | <5  | 2,83  | 93  | <5  |
| ILT25121506 | <5  | 51   | 24   | <5  | <5  | <5  | 7   | <5  | <5  | <5  | <5  | 0,37  | <5  | <5  |
| ILT25121507 | <5  | 79   | 43   | <5  | <5  | <5  | 19  | <5  | <5  | 12  | <5  | 1,10  | 32  | <5  |
| ILT25121508 | <5  | 59   | 51   | <5  | <5  | <5  | 21  | <5  | <5  | 16  | <5  | 0,43  | 13  | <5  |

Opmerking 1: De bovenstaande gehalten zijn indicatief en geven de gemiddelde waarde van de duplo-meting weer. Alle waarden onder de 5 ppm worden weergegeven als <5 ppm.

Opmerking 2: Ca en Cl zijn lichte elementen en lastig te meten met XRF. Op basis van bovenstaande meting bevat alleen monster ILT25121503 Cl (zie ook figuur 1). De bepaling van Ca wordt beïnvloed door de aanwezigheid van zwavel in het XRF-spectrum zie figuur 8.

## Bijlage 3 Zwavel standaarden

*Tabel 9 Gecertificeerde standaarden van zwavelgehalten in minerale olie in een meetgebied van 0,05 tot 3 massaprocenten*

| Producent | productnaam            | standaardstof             | matrix      | lotnummer  | gecertificeerde concentration zwavel (S) (wt %) | onzekerheid (wt %) |
|-----------|------------------------|---------------------------|-------------|------------|---|--------------------|
| VHG       | Sulfur standard 3%     | di-n-butyl sulfide (nDBS) | Crude oil   | 1440479-2  | 3.000   | 0.030              |
| VHG       | Sulfur & metals in oil |                           | mineral oil | 1562777    | 2.500   | 0.025              |
| VHG       | Sulfur standard 2 %    | di-n-butyl sulfide (nDBS) | Crude oil   | 1459670-1  | 2.000   | 0.020              |
| VHG       | Sulfur standard 1 %    | di-n-butyl sulfide (nDBS) | Crude oil   | 1474641-1  | 1.000   | 0.010              |
| VHG       | Sulfur standard 0.5 %  | di-n-butyl sulfide (nDBS) | Crude oil   | 1411892-3  | 0.500   | 0.005              |
| VHG       | Sulfur standard blank  |                           | Crude oil   | 1274763-10 | 0.0592  | 0.001              |

Toelichting producent: VHG was in 1981 opgericht als een onafhankelijk laboratorium voor analytische testen. In 1984 breidde VHG haar activiteiten uit met de commerciële productie van hoogzuivere kalibratiestandaarden voor spectroscopische instrumenten, zowel voor enkelvoudige als meervoudige elementen. In 2012 is VHG overgenomen door LGC Standards.

## Bijlage 4 Instellingen van molecuulspectrometrische technieken

*Tabel 10 instellingen MIR-ATR analyse*

|                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| Resolution           | 2 cm <sup>-1</sup>           |
| Sample scan time     | 32 scans                     |
| Background scan time | 32 scans                     |
| Data range           | 4000 to 400 cm <sup>-1</sup> |

*Tabel 11 instellingen NMR analyse*

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| Scans              | 32                           |
| Acquisition time   | 6.4 s                        |
| Repetition time    | 30 s                         |
| Pulse angle        | 60°                          |
| Shim sample option | Quickshim: 1st and 2nd order |

## Bijlage 5 SGS analyserapport GC-MS analyse stookolie nr.13



MINISTERIE VAN INFRASTRUCTUUR  
EN WATERSTAAT  
Postbus 20906  
2500 EX Den Haag

**ANALYTICAL REPORT SR-6415762.01.A01**

Page 1 of 3

|               |             |
|---------------|-------------|
| grade         | FUEL OIL    |
| reference no. | ILT/0000980 |

|               |   |
|---------------|---|
| sample 001    | Sample received from client<br>Sample packed in plastic bottle / quantity approx. 1L<br>Sample marked as ILT-1000865A / ILT.A0402-25-0408-01A |
| date received | 18.12.2025  |

| TEST  | 001 |
|---|-----|
| <u>Gaschromatographic analysis</u><br>(ASTM D 7845) |     |
| - Alpha-methylstyrene, mg/kg                        | <10 |
| - alpha-Pinene, mg/kg                               | <10 |
| - beta-Pinene, mg/kg                                | <10 |
| - Cyclohexanol, mg/kg                               | <10 |
| - Dicyclopentadiene, mg/kg                          | 376 |
| - Indene, mg/kg                                     | 380 |
| - Limonene, mg/kg                                   | <10 |
| - n-Butyl acrylate, mg/kg                           | <10 |
| - n-Butyl alcohol, mg/kg                            | <10 |
| - n-Butyl ether, mg/kg                              | <10 |
| - para, alpha-Dimethyl styrene, mg/kg               | <20 |
| - Phenol, mg/kg                                     | 505 |
| - Styrene glycol, mg/kg                             | <50 |
| - Styrene, mg/kg                                    | 51  |
| - trans-B-Methyl styrene, mg/kg                     | 69  |
| - 1-Phenyl ethanol, mg/kg                           | <20 |
| - 1-Phenoxy-2-Propanol, mg/kg                       | <20 |
| - 2-Ethyl phenol, mg/kg                             | 140 |
| - 2-Methyl styrene, mg/kg                           | <10 |
| - 2-Phenyl ethanol, mg/kg                           | <20 |
| - 2-Phenoxy ethanol, mg/kg                          | <50 |
| - 2-Phenoxy-1-propanol, mg/kg                       | <50 |
| - 2,4-Dimethyl phenol, mg/kg                        | 143 |
| - 2,4-Dimethyl styrene, mg/kg                       | <20 |
| - 2,5-Dimethyl styrene, mg/kg                       | <20 |
| - 3-Methyl styrene, mg/kg                           | <10 |

SGS Nederland BV

Malledijk 18 P.O. Box 200 3200 AE Spijkenisse t +31 88 2143333 www.sgs.com

Member of the SGS Group

**ANALYTICAL REPORT SR-6415762.01.A01**

Page 2 of 3

|   |          |
|---|----------|
| - 4-Ethyl phenol, mg/kg                                 | <20      |
| - 4-iso-Propylphenol, mg/kg                             | <50      |
| - 4-Methyl styrene, mg/kg                               | 21       |
| <u>Organic halogens as Cl</u> , mg/kg<br>(EN 14077)     | 16       |
| <u>Mercury</u> , µg/kg<br>(ASTM D 7623)                 | <5       |
| <u>Fatty acid methyl esters</u> , % wt<br>(ASTM D 7963) | <0.10    |
| <u>Wear metals in additives</u><br>(ASTM D 5185mod)     |          |
| - Arsenic as As, mg/kg                                  | <1       |
| - Cadmium as Cd, mg/kg                                  | <1       |
| - Chromium as Cr, mg/kg                                 | <1       |
| - Copper as Cu, mg/kg                                   | <1       |
| - Lead as Pb, mg/kg                                     | <1       |
| - Nickel as Ni, mg/kg                                   | 3        |
| - Zinc as Zn, mg/kg                                     | <1       |
| <u>GC/MS scan</u><br>(SGS SPI 444)                      | attached |

Samples will be retained for 3 months unless instructed otherwise.

\*\*\*End of analytical results\*\*\*

|   |
|---|
| Spijkensisse, the 31st December 2025              |
| K. Melissant                                      |
| Supervisor Customer Service - Analytical Services |

The results shown in this test report specifically refer to the sample(s) tested as received unless otherwise stated. All tests have been performed using the latest revision of the methods indicated, unless specifically marked otherwise on the report. Precision parameters apply in the determination of the above results. Users of analytical results, when establishing conformance with commercial or regulatory requirements should note the full provisions of ASTM D3244, IP 367 and ISO 4259 in that context, the default confidence level of petroleum testing having been set at the 95% confidence level. Your attention is specifically drawn to Sections 7.3.6., 7.3.7 and 7.3.8 of ASTM D3244. SGS' sole responsibility is to its client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. Warning: The sample(s) to which the findings recorded herein (the 'Findings') relate was (were) drawn and / or provided by the Client or by a third party acting at the Client's direction. The Findings constitute no warranty of the sample's representativeness of any goods and strictly relate to the sample(s). The Company accepts no liability with regard to the origin or source from which the sample(s) is/are said to be extracted.

Sample: S00935245

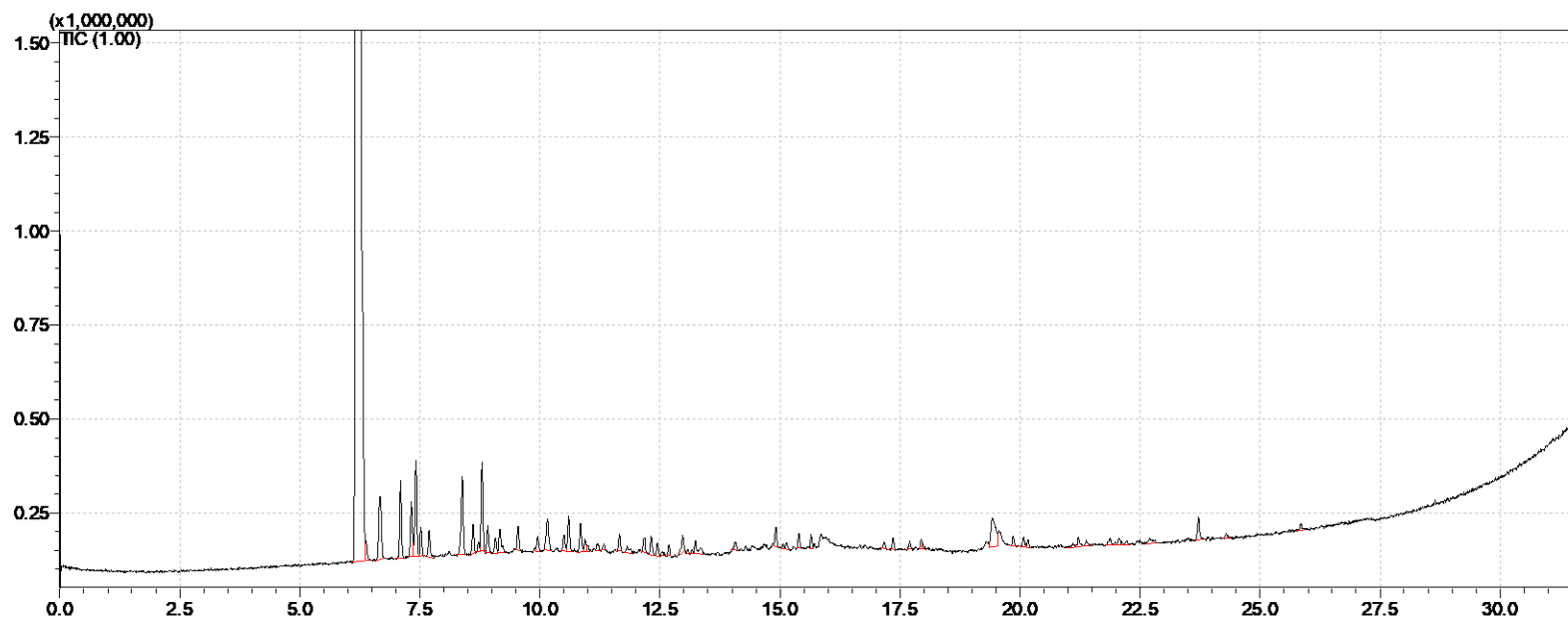
Description: Fuel oil

Table: Identified components (Headspace at 60 °C for 24 hours. 70% filled with sample)

| Nr. | RT (min) | Component (NIST Library)          | Area % |
|-----|----------|-----------------------------------|--------|
| 1   | 6.212    | Air (Coelute methane)             | 92.16  |
| 2   | 6.375    | Ethane                            | 0.09   |
| 3   | 6.674    | Propane                           | 0.54   |
| 4   | 7.098    | Isobutane                         | 0.44   |
| 5   | 7.322    | 1-Propene, 2-methyl-              | 0.35   |
| 6   | 7.420    | Butane                            | 0.58   |
| 7   | 7.518    | 1-Butene                          | 0.16   |
| 8   | 7.693    | 2-Butene                          | 0.17   |
| 9   | 8.380    | Butane, 2-methyl-                 | 0.54   |
| 10  | 8.609    | 1-Pentene                         | 0.17   |
| 11  | 8.723    | Cyclopropane, 1,1-dimethyl-       | 0.05   |
| 12  | 8.795    | n-Pentane                         | 0.48   |
| 13  | 8.918    | 2-Pentene, trans-                 | 0.16   |
| 14  | 9.074    | 2-Pentene, cis-                   | 0.09   |
| 15  | 9.163    | Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis- | 0.19   |
| 16  | 9.543    | 1,3-Cyclopentadiene               | 0.13   |
| 17  | 9.953    | Cyclopentene                      | 0.10   |
| 18  | 10.157   | Pentane, 2-methyl-                | 0.26   |
| 19  | 10.503   | Pentane, 3-methyl-                | 0.11   |
| 20  | 10.598   | 1-Pentene, 2-methyl-              | 0.21   |
| 21  | 10.846   | n-Hexane                          | 0.19   |
| 22  | 10.934   | 1-Penten-3-one                    | 0.08   |
| 23  | 10.980   | 2-Pentene, 4-methyl-, (Z)-        | 0.03   |
| 24  | 11.209   | 2-Hexene, (E)-                    | 0.05   |
| 25  | 11.330   | 2-Pentene, 3-methyl-, (E)-        | 0.03   |
| 26  | 11.655   | Cyclopentane, methyl-             | 0.10   |
| 27  | 11.817   | 1,4-Cyclohexadiene                | 0.07   |
| 28  | 12.178   | Cyclopentene, 1-methyl-           | 0.09   |
| 29  | 12.315   | Benzene                           | 0.12   |
| 30  | 12.445   | Hexane, 2-methyl-                 | 0.07   |
| 31  | 12.555   | Cyclohexane                       | 0.03   |
| 32  | 12.685   | Hexane, 3-methyl-                 | 0.05   |
| 33  | 12.974   | Cyclopentane, 1,1-dimethyl-       | 0.12   |
| 34  | 13.074   | Cyclopentane, 1,3-dimethyl-       | 0.02   |
| 35  | 13.164   | Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis- | 0.02   |
| 36  | 13.238   | n-Heptane                         | 0.13   |
| 37  | 14.076   | Cyclohexane, methyl-              | 0.06   |
| 38  | 14.914   | Toluene                           | 0.11   |
| 39  | 15.065   | Heptane, 3-methyl-                | 0.02   |
| 40  | 15.131   | Cyclohexane, methylene-           | 0.04   |

|    |        |                                     |      |
|----|--------|-------------------------------------|------|
| 41 | 15.391 | Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-  | 0.07 |
| 42 | 15.651 | Octane                              | 0.07 |
| 43 | 17.170 | Ethylbenzene                        | 0.04 |
| 44 | 17.354 | p-Xylene                            | 0.07 |
| 45 | 17.704 | Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-       | 0.04 |
| 46 | 17.942 | Nonane                              | 0.06 |
| 47 | 17.973 | o-Xylene                            | 0.02 |
| 48 | 19.420 | Phenol                              | 0.46 |
| 49 | 19.859 | Benzene, 1-ethyl-4-methyl-          | 0.05 |
| 50 | 20.072 | Decane                              | 0.05 |
| 51 | 20.168 | Mesitylene                          | 0.05 |
| 52 | 21.096 | Cyclohexane, butyl-                 | 0.04 |
| 53 | 21.213 | o-Cymene                            | 0.07 |
| 54 | 21.376 | Decane, 4-methyl-                   | 0.04 |
| 55 | 21.871 | 1-Undecene                          | 0.05 |
| 56 | 22.062 | Dodecane                            | 0.07 |
| 57 | 22.213 | Indan, 1-methyl-                    | 0.02 |
| 58 | 22.699 | Dodecane, 4-methyl-                 | 0.08 |
| 59 | 23.717 | Thiophene, tetrahydro-, 1,1-dioxide | 0.16 |
| 60 | 24.293 | Naphthalene                         | 0.04 |
| 61 | 25.848 | Pentadecane                         | 0.04 |

GC-MS chromatogram





Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

april 2026

De zorg voor morgen  
begint vandaag