

Protokoll zur Übung Ölanalyse

im Rahmen des Praktikums

Chemische Technologien organischer Stoffe



Betreuender Assistent
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Martin Schwentenwein

Verfasser des Protokolls: **Daniel Bomze 0726183**

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Aufgabenstellung

Aufgabe war es, zwei Öl- bzw. Fettproben auf Gehalt an unterschiedlichen Fettsäuren zu testen. Dafür sollten die Proben zuerst verseift und die so gewonnenen Fettsäuren im Anschluss zum Methyl ester umgewandelt werden. Die Fettsäure-Methyl ester konnten anschließend mittels Gaschromatographie aufgetrennt und auf Grund ihrer Retentionszeit mit Standards verglichen werden.

1.2 Fette und Öle

Als Fett bezeichnet man im Allgemeinen Ester von langkettigen Carbonsäuren (Fettsäuren) mit Glycerin, welche bei Raumtemperatur fest sind. Öle sind im Gegensatz dazu bei Raumtemperatur flüssig. Die Fettsäuren, die in der Natur vorkommen, haben stets eine gerade Anzahl von C-Atomen und können einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Die Eigenschaften der Fette oder Öle werden maßgeblich durch Kettenlänge und Sättigungsgrad der Fettsäuren beeinflusst. Durch Verseifung der Triglyceride erhält man die Salze der Fettsäuren und Glycerin. Anschließend kann durch Ansäuern der Lösung die freie Fettsäure gewonnen werden.

1.3 Veresterung der freien Fettsäuren

Die freien Fettsäuren werden vor der gaschromatographischen Bestimmung mit Methanol verestert, um eine ausreichende Flüchtigkeit für die gaschromatographische Messung zu erhalten. Als Katalysator kommt dafür Bortrifluorid in Diethylether (Bortrifluorid-Etherat) zum Einsatz.

1.4 Bestimmung des Fettes oder Öles

Die Art des Fettes oder Öles kann auf Grund seiner charakteristischen Zusammensetzung an unterschiedlichen Fettsäuren bestimmt werden. So weisen pflanzliche Fette im Allgemeinen viele ungesättigte Fettsäuren auf. Die genauen Muster vieler Öle und Fette sind in der Literatur ¹ zu finden.

¹Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Vol. 10a, 176-177

2 Praktischer Teil

2.1 Versuchsdurchführung

2.1.1 Verseifung der Proben

Erhalten wurden die Proben *K* und *L*. Jeweils ca. 2 g (Einwaagen, siehe Tabelle 2.1) wurden mit je 50 mL 0,5 N methanolischer KOH und je 5 mL Toluol versetzt. Anschließend wurden die Proben für 165 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde jede Probe mit 0,5 N Salzsäure auf pH 3 gebracht, um die freie Fettsäure aus den Salzen zu erhalten. Die Lösung wurde dreimal mit rund 25 mL Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit rund 25 mL Wasser ausgeschüttelt und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet.

Das Toluol wurde am Rotavapor abrotiert und die so erhaltenen freien Fettsäuren wurden unter Lichtschutz im Kühlschrank aufbewahrt.

Probe	Einwaage [g]
K	2,01
L	2,04

Tabelle 2.1: Einwaage der Fettproben K und L

2.1.2 Veresterung der Fettsäuren

Vor der gaschromatographischen Analyse der Fettsäuren sollten die leichter flüchtigen Fettsäure-Methylester hergestellt werden. Dazu wurden jeweils rund 0,5 g der Fettsäure in 5 mL Methanol aufgenommen und mit wenigen Tropfen Bortrifluorid-Etherat versetzt. Die so erhaltenen Lösungen wurden am Ölbad auf Rückfluss erhitzt. Probe L wurde für 25 Minuten erhitzt, Probe K 35 Minuten. Anschließend wurde jede Probe mit weiteren 10 mL Methanol verdünnt und rund 1 mL der so erhaltenen Lösung in ein GC-Vial eingebracht.

Probe	Einwaage [g]
K	0,51
L	0,50

Tabelle 2.2: Einwaage der Fettsäuren K und L

Tabelle 2.2 gibt die genauen Einwaagen der freien Fettsäuren für die Veresterung mit Methanol an.

Erhalten wurden an freier Fettsäure der Probe K 1,45 g und der Probe L 1,47 g.

2.1.3 GC-Analyse

Mit einer Mikroliterspritze wurde die Lösung in die GC eingespritzt und mit folgenden Einstellungen die GC durchgeführt.

Parameter	Wert
Säule	Supelco, 2-4110 / SP 2380 / Methode: FSME
Split	1:10
Starttemperatur	120 °C (4 Min)
Endtemperatur	230 °C
Heizrata	8 °C/Min
Detektor	FID
Trärgase	He

Tabelle 2.3: GC-Parameter der Analyse

2.2 Auswertung

Die Chromatogramme wurden bereits ausintegriert und normalisiert erhalten. Es zeigte sich folgendes Peakmuster

Peak #	Retentionszeit [min]	Fläche [%]
1	11,702	9,09727
2	13,736	5,49759
3	14,259	38,64596
4	15,045	45,67122
5	15,804	1,08796

Tabelle 2.4: Peakliste des Chromatogrammes der aufbereiteten Probe K

Peak #	Retentionszeit [min]	Fläche [%]
1	9,432	1,30278
2	11,766	24,35940
3	12,315	2,09649
4	13,764	15,15169
5	14,272	42,35158
6	14,976	12,68240
7	15,812	2,05567

Tabelle 2.5: Peakliste des Chromatogrammes der aufbereiteten Probe L

Tabelle 2.4 und 2.5 zeigen die erhaltenen Peakmuster mit den entsprechenden, normalisierten Flächen. Aus den Retentionszeiten konnte mit Hilfe eines Referenz-Chromatogrammes auf die Art der Fettsäure bzw. den Fettsäuremethylester geschlossen werden und aus der Fläche konnte auf die prozentuelle Zusammensetzung der Fettsäuren in der Fettprobe geschlossen werden.

Retentionszeit [min]	C-Atome:Doppelbindungen []	Fettsäure []
3,340	C-8	Caprylsäure
4,783	C-10	Caprinsäure
7,113	C-12	Laurinsäure
9,509	C-14	Myristinsäure
11,718	C-16	Palmitinsäure
13,660	C-18:0	Stearinsäure
14,197	C-18:1	Ölsäure
14,947	C-18:2	Linolsäure
15,807	C-18:3	Linolensäure

Tabelle 2.6: Referenzdaten der Fettsäuren

Mit Hilfe der Tabelle 2.6 konnten die einzelnen Peaks den entsprechenden Fettsäuren zugeordnet werden.

Peak #	Retentionszeit [min]	Fläche [%]	Fettsäure []
1	11,702	9,09727	Palmitinsäure
2	13,736	5,49759	Stearinsäure
3	14,259	38,64596	Ölsäure
4	15,045	45,67122	Linolsäure
5	15,804	1,08796	Linolensäure

Tabelle 2.7: Zuordnung der Peaks der Probe K zu den entsprechenden Fettsäuren

Peak #	Retentionszeit [min]	Fläche [%]	
1	9,432	1,30278	Myristinsäure
2	11,766	24,35940	Palmitinsäure
3	12,315	2,09649	Palmitoleinsäure
4	13,764	15,15169	Stearinsäure
5	14,272	42,35158	Ölsäure
6	14,976	12,68240	Linolsäure
7	15,812	2,05567	Linolensäure

Tabelle 2.8: Zordnung der Peaks der Probe L zu den entsprechenden Fettsäuren

Mit Hilfe der Tabelle 2.6 wurden die Peaks der Proben K und L den enthaltenen Fettsäuren zugeordnet. Das Ergebnis der Zuordnung ist in den Tabellen 2.7 und 2.8 aufgelistet. Mit Hilfe weitere rLiteraturdaten konnte auf Grund der prozentuellen Zusammensetzung der Fettsäuren auf das Fett geschlossen werden. Die Probe K ist demnach Sesamöl und die Probe L ist demnach Schmalz.

Fettsäure	Probe K	Sesamöl
	Gehalt [%]	Gehalt [%]
Myristinsäure	0	< 0,05
Palmitinsäure	9,1	8-10
Stearinsäure	5,5	3-6
Arachinsäure	0	0,5
Palmitoleinsäure	0	< 0,05
Ölsäure	38,65	35-46
Linolsäure	45,67	40-48
Linolensäure	1,09	0,05 - 0,5
Icosensäure	0	< 0,5

Tabelle 2.9: Gegenüberstellung der Gehalte an Fettsäuren von Probe K und Sesamöl

Tabelle 2.9 zeigt den Gehalt an Fettsäuren von Sesamöl und den der Probe K im Vergleich. Werte, die voneinander abweichen, wurden fett hervorgehoben.

Fettsäure	Probe L	Schweineschmalz
	Gehalt [%]	Gehalt [%]
Myristinsäure	1,3	1,5
Palmitinsäure	24,36	24-30
Stearinsäure	15,15	12-18
Arachinsäure	0	0,5
Palmitoleinsäure	2,1	2-3
Ölsäure	42,35	36-52
Linolsäure	12,68	10-12
Linolensäure	2,06	1
Icosensäure	0	0,5-1

Tabelle 2.10: Gegenüberstellung der Gehalte an Fettsäuren von Probe L und Schweineschmalz

Auch von Probe L wurde eine Gegenüberstellung der Gehalte an Fettsäuren durchgeführt. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit Schweineschmalz. Der Vergleich wurde in Tabelle 2.10 dargestellt. Werte, die voneinander abweichen, wurden wieder fett hervorgehoben.

Ausgehend von den gemessenen Zusammensetzungen wurde mit Hilfe der Molekulargewichte der einzelnen Fettsäuren das mittlere Fettsäure-Mol-Gewicht bestimmt. Die Probe L beträgt dieses 274 g/mol, für Probe K beträgt dieses 279 g/mol.

Unter der Annahme, dass jedes Fettmolekül aus einer Fettsäure mit dem vorher berechneten Molekulargewicht besteht, ergibt sich ein Molekulargewicht des Triglycerids. Mit Hilfe des Triglycerids und der Einwaage lässt sich nun die Molmenge an Fett bestimmen, die eingesetzt wurde und daraus die theoretische Ausbeute.

$$Ausbeute = \frac{erhalteneAusbeute}{theoretischeAusbeute} = \frac{erhalteneAusbeute}{n_{Fettsaeure} \cdot M_{Fettsaeure}} = \frac{erhalteneAusbeute}{\frac{m_{Fett}}{M_{Triglycerid}} \cdot 3 \cdot M_{Fettsaeure}}$$

Somit ergeben sich für die Proben K und L folgende Ausbeuten:

Probe K	theoretische Ausbeute	1,92
Probe K	praktische Ausbeute	1,45 (= 75% d.Th.)
Probe L	theoretische Ausbeute	1,95
Probe L	praktische Ausbeute	1,47 (= 75% d.Th.)

Tabelle 2.11: Theoretische und praktische Ausbeuten der Fettsäuren-Extraktion

Tabelle 2.11 gibt die theoretisch möglichen und praktisch erhaltenen Ausbeuten an freier Fettsäure der Proben K und L unter Annahme eines mittleren, berechneten Molekulargewichtes einer fiktiven Fettsäure an.

2.3 Ergebnisse & Diskussion

	Probe	K
	Fettart	Sesamöl
	gesättigte Fettsäuren [%]	14,60
	ungesättigte Fettsäuren [%]	85,41
	Einwaage Fettprobe [g]	2,01
	Ausbeute freie Fettsäure [g]	1,45 (=75% d.Th.)
	mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren [g/mol]	279

Tabelle 2.12: Zusammengefasste Ergebnisse der Fettprobe K

	Probe	L
	Fettart	Schweineschmalz
	gesättigte Fettsäuren [%]	40,81
	ungesättigte Fettsäuren [%]	59,19
	Einwaage Fettprobe [g]	2,04
	Ausbeute freie Fettsäure [g]	1,47 (=75% d.Th.)
	mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren [g/mol]	274

Tabelle 2.13: Zusammengefasste Ergebnisse der Fettprobe L

Die Tabellen 2.12 und 2.12 fassen die Ergebnisse der Ölanalyse zusammen. Eine Steigerung des Ausbeute an freier Fettsäure wäre eventuell durch eine längere Verseifungszeit oder durch noch besseres Ausschütteln möglich. Obwohl bei der Extraktion der Fettsäure auf ein besonders sauberes Arbeiten geachtet wurde, können Verluste nie gänzlich vermieden werden.