

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 60 (1969)

Heft: 2

Artikel: Erfahrung mit Bortrifluorid zur Herstellung der Fettsäuren-Methylester für gaschromatographische Analysen

Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982479>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 25.— per Jahrgang (Ausland Fr. 30.—)
Suisse fr. 25.— par année (étranger fr. 30.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 4.50 (Ausland Fr. 5.50)
Prix des fascicules fr. 4.50 (étranger fr. 5.50)

Band — Vol. 60

1969

Heft — Fasc. 2

Erfahrung mit Bortrifluorid zur Herstellung der Fettsäuren- Methylester für gaschromatographische Analysen

H. Hadorn und K. Zürcher

Zentrallaboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (Coop Schweiz),
Basel, Thiersteinerallee 14

Einleitung

Zur gaschromatographischen Trennung der Fettsäuren in Oelen und Fetten werden vor dem Einspritzen in die Säule die Fettsäuren meistens in ihre Methylester übergeführt. Kürzlich haben wir (1) verschiedene Methylierungs- und Umesterungsverfahren, die für diesen Zweck empfohlen wurden, überprüft und zum Teil verbessert. Die Methylierung mit Bortrifluorid als Katalysator ist seit einiger Zeit bekannt (2, 3). Da das Arbeiten mit dem gasförmigen, äußerst giftigen Bortrifluorid umständlich und gefährlich ist, haben wir damals auf Versuche mit dieser Verbindung verzichtet. Heute ist Bortrifluorid als Methanol-Komplex im Handel erhältlich und leicht zu handhaben. *Van Wijngaarden* (4) hat eine einfache Methode beschrieben, nach welcher man aus Triglyceriden durch Umesterung mit Bortrifluorid-Methanol-Reagens die Fettsäuren-Methylester auf elegante Weise erhalten kann. Wir haben diese Methode versuchsweise in unserem Labora-

torium benützt, aber gelegentlich Störungen am Detektor beobachtet, worüber hier kurz berichtet werden soll.

Arbeitsweise

Van Wijngaarden gibt folgende Arbeitsvorschrift für die Umesterung: Ungefähr 150 mg Fett oder Oel werden in ein 50-ml-Rundkölbchen mit Schliff gegeben und mit 2 ml 0,5-n methanolischer Natronlauge versetzt. Es wird ein Rückflußkühler aufgesetzt und auf einem Wasserbad erhitzt bis die Fett-Tröpfchen völlig in Lösung gegangen sind, was erfahrungsgemäß 2—5 Minuten dauert. Nun gibt man 2 ml BF_3 -Methanol-Reagens durch den Kühler zu. (Das BF_3 -Methanol-Reagens ist als Bortrifluorid-Methanol-Komplex mit etwa 14 % BF_3 beim British Drug Houses Ltd. erhältlich). Nun wird während 2 Minuten weiter gekocht. Hierauf gibt man 1,5 ml Heptan durch den Kühler und kocht während einer weiteren Minute. Anschließend kühlt man ab und setzt soviel gesättigte Kochsalzlösung zu, bis sich das Niveau der organischen Phase im Kolbenhals (Schliffteil) befindet. Von der überstehenden Heptan-Phase wird ungefähr 1 ml abpipettiert und in eine kleine Glasschliff-Flasche gebracht. Man gibt etwas wasserfreies Natriumsulfat zu, um die letzten Spuren Wasser zu binden. Diese Lösung wird direkt in den Gaschromatographen eingespritzt.

Eigene Erfahrungen

Nach obiger Methode erfolgt die Umesterung glatt, und das Estergemisch läßt sich gaschromatographisch sauber trennen. Die nach der Methode Höhe mal Retentionszeit aus isothermen Gaschromatogrammen berechnete Fettsäurenverteilung ergab richtige Werte. Sie stimmen mit den nach anderen, mehrfach überprüften Methylierungsmethoden gut überein. (Siehe Tabelle 1).

Wir beobachteten jedoch bei unseren ersten Vorversuchen an Kakaobutter und Leinöl, daß schon nach wenigen Einspritzungen des mit Bortrifluorid-Reagens erhaltenen Estergemisches die Empfindlichkeit unseres Flammenionisations-Detektors ganz beträchtlich abnahm. Sie betrug nach 4 bis 6 Bestimmungen nur noch einen Bruchteil der ursprünglichen Empfindlichkeit.

Auf der Elektrode bildete sich ein grauer, ziemlich fest haftender Belag, der vermutlich aus einer Borverbindung besteht. Nachdem die Elektrode durch Abschmirgeln von diesem Belag gereinigt worden war, zeigte sie wieder die ursprüngliche hohe Empfindlichkeit. Daß Bor-Rückstände für den Detektor schädlich sind, hat bereits *Schomburg* (5) in seiner Arbeit «Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der gaschromatographischen Detektoren» erwähnt. Er schreibt auf Seite 30 wörtlich: «Substanzen, die bei der Verbrennung im Detektor feste Rückstände geben, wie z. B. Boralkyle, die bei der Verbrennung Boroxid bilden, lassen sich in Flammenionisations-Detektoren nicht messen, da durch Ablagerung dieser Oxide die Isolation der Elektrode so verschlechtert wird, daß keine Messung mehr möglich ist.» Wir vermuteten, daß sich der als Reagens verwendete Bortrifluorid-Methanol-Komplex im Detektor ähnlich verhalten könnte.

Tabelle 1. Prozentuale Fettsäuren-Verteilung von Oelen und Fetten nach verschiedenen Umesterungs-Methoden

	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C _{16:1}	C ₁₇	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3} C _{20:1}	C ₂₀
<i>Kakaobutter</i>											
a) Natriummethylat-Methode	—	Sp	0,1	29,1	0,2	0,2	31,1	35,0	3,5	0,2	0,6
b) Bortrifluorid-Methode	—	Sp	0,1	29,9	0,2	0,2	30,9	34,3	3,4	0,3	0,6
<i>Leinöl</i>											
a) Natriummethylat-Methode	—	0,3	0,1	6,1	0,1	Sp	3,2	16,6	14,7	59,0	0,1
b) Bortrifluorid-Methode	—	0,3	0,1	6,4	Sp	0,1	3,5	16,5	14,7	58,1	0,3
<i>Olivenöl</i>											
a) Natriummethylat-Methode											
1. Spritzung	—	Sp	Sp	12,4	0,8	0,1	2,0	70,8	12,5	0,8	0,3
2. Spritzung	—	—	Sp	12,3	0,8	0,1	2,0	70,7	12,6	0,9	0,4
3. Spritzung	—	—	Sp	12,6	0,8	0,1	2,0	69,7	13,1	1,0	0,4
b) Bortrifluorid-Methode											
3. Spritzung	—	—	—	12,1	0,8	0,1	2,0	71,9	11,6	0,8	0,4
19. Spritzung	—	—	—	12,7	0,8	0,1	2,1	71,6	11,3	0,8	0,4
20. Spritzung	—	—	—	12,2	0,8	0,1	2,0	72,4	11,5	0,6	0,3
<i>Testgemisch</i> bestehend aus je 1/3 Kokosfett, 1/3 Kakao- butter, 1/3 Leinöl											
a) Natriummethylat-Methode	3,0	19,9	6,6	12,9	0	0	12,6	18,1	7,3	19,6	—
b) Natriumpropylat-Methode	2,8	19,0	6,5	13,0	0	0	12,8	17,9	7,6	20,5	—
c) Bortrifluorid-Methode	3,1	22,1	7,0	13,4	0	0	12,1	17,4	7,0	18,0	—

Um diese Angelegenheit abzuklären, haben wir einige Monate später mit dem gleichen, gut gereinigten Detektor systematische Versuche mit Olivenöl und anschließend noch mit Kokosfett durchgeführt. Die Oelprobe wurde genau nach der Vorschrift von *van Wijngaarden* mit Bortrifluorid-Methanol-Komplex umgeestert und das erhaltene Estergemisch in den Gaschromatographen eingespritzt. Zu unserem Erstaunen blieb die hohe Empfindlichkeit des Detektors auch nach mehrmaligem Einspritzen dieses Estergemisches erhalten. Wir haben im Verlaufe von 3 Tagen 21mal das Estergemisch aus Olivenöl und anschließend 11mal ein Estergemisch aus Kokosfett eingespritzt. Alle Gaschromatogramme waren einwandfrei, es wurde nicht die geringste Störung am Detektor beobachtet. Der einzige Unterschied in den Versuchsbedingungen gegenüber den Vorversuchen, wo die großen Störungen auftraten, war das Wasserstoff-Luft-Verhältnis im Flammenionisations-Detektor. Bei den Vorversuchen konnten die Gasströmungen für Wasserstoff und Luft noch nicht genau gemessen werden. Die Wasserstoffströmung betrug annähernd 30 ml/min., die Luftmenge schätzungsweise 300 ml/min. In der zweiten Versuchsserie betrug die Wasserstoffmenge genau 30 ml/min., der Luftstrom wurde so einreguliert, daß der Detektor die maximale Empfindlichkeit besaß. Bei konstantem Wasserstoffstrom wurde die Luftzufuhr am Regulierventil derart eingestellt, daß das Untergrundsignal einen maximalen Ausschlag zeigte, was bei 430 ml Luft pro min. der Fall war. Die Versuchsbedingungen in der 2. Versuchsserie waren folgende:

Trennsäule: 15' \times 1/8'' aus rostfreiem Stahl.

Säulenfüllung: 10% Polyäthylenglycol-succinat, EGS der Fa. Aerograph AG., Basel, auf Chromosorb W, säuregewaschen und mit Dimethylchlorsilan behandelt.

Detektor: Wasserstoff-Flammenionisationsdetektor.

Gasströmungen

Trägergas: N ₂ am Säulenausgang gemessen	25 ml/min.
H ₂ für Detektor	30 ml/min.
Luft für Detektor	430 ml/min.

Temperaturen:

Injektor mit Glaseinsatz	275 ° C
Detektorofen	275 ° C
Säulenofen	175 ° C isotherm
<i>Einspritzmenge</i>	0,5 µl
<i>Empfindlichkeit</i>	16 bis 64 \times 10 ⁻¹⁰ Amp.
<i>Auswertung</i>	Handauswertung
	Höhe mal Gesamtretentionszeit

Schlußfolgerungen

Die Umesterungsmethode von *van Wijngaarden* mit Bortrifluorid-Methanol-Komplex als Reagens ist sehr einfach und rasch. Sie liefert richtige Resultate. Die gelegentlich beobachteten Störungen die sich in einem starken Nachlassen der Detektor-Empfindlichkeit bemerkbar machten, traten bei einer späteren Versuchsserie nicht mehr auf. Ob die Störungen, die auf der Abscheidung eines grauen Belages auf der Elektrode beruhen und zu einer Einbuße der Empfindlichkeit führen, von der Geometrie des Detektors oder vom Verhältnis von Wasserstoff zu Luft im Detektor abhängen, konnte nicht abgeklärt werden. Es wäre interessant, zu vernehmen, ob in anderen Laboratorien bei der Umesterung mit Bortrifluorid ähnliche Störungen am Flammenionisations-Detektor beobachtet wurden.

Zusammenfassung

1. Die von *van Wijngaarden* für die gaschromatographische Untersuchung von Fetten und Oelen beschriebene Methode zur Herstellung der Methylester mit Bortrifluorid-Reagens wurde überprüft.
2. Die aus den erhaltenen Gaschromatogrammen berechneten Fettsäurenverteilungen verschiedener Oele und Fette stimmten mit den Resultaten, die wir nach anderen, bewährten Umesterungsverfahren erhielten, überein.
3. Auf dem Flammenionisations-Detektor wurde gelegentlich die Bildung eines grauen Belages beobachtet, der zu einer starken Verminderung der Empfindlichkeit des Detektors führte und schließlich das Arbeiten verunmöglichte. In einer neuen Versuchsserie, bei welcher das Wasserstoff-Luftverhältnis im Detektor optimal einreguliert wurde, ergaben sich keine Störungen. Nach über 30 Einspritzungen zeigte der Detektor noch keine Empfindlichkeitsverminderung.

Résumé

On a examiné la méthode de *van Wijngaarden* pour l'estérification des acides gras au moyen d'un réactif au trifluorure de bore, méthode utilisée pour l'examen des graisses et des huiles par chromatographie au phase gazeuse. Les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus en utilisant d'autres procédés d'estérification.

On a observé parfois le dépôt d'une couche grise sur le détecteur à ionisation de flamme, dépôt qui conduisait à une forte diminution de la sensibilité du détecteur et finissait par rendre tout travail impossible.

Dans une série ultérieure d'essais, pour lesquels le rapport hydrogène air était réglé de façon optimale dans le détecteur, ce phénomène ne fut pas observé.

Summary

The method described by *van Wijngaarden* for the preparation of methyl esters with BF_3 -reagent in the gaschromatographic analysis of fats and oils has been tested.

The fatty acid distributions were computed from the gaschromatograms obtained; they are in agreement with the results obtained by different, proved transesterification methods.

Initial trouble with the FID resulting in loss of detector sensitivity was resolved by choice of an optimum H₂/air ratio.

After more than 30 injections no loss of sensitivity of the detector could be observed.

Literatur

1. *Hadorn H. und Zürcher K.*: Methoden zur Herstellung der Fettsäurenester. *Diese Mitt.* **58**, 236 (1967).
2. *Metcalf L. D. und Schmitz A. A.*: *Anal. Chem.* **33**, 363 (1961).
3. *Metcalf L. D. und Schmitz A. A.*: *Pelka J. R. Anal. Chem.* **38**, 514 (1966).
4. *Van Wijngaarden*: *Anal. Chem.* **39**, 484 (1967).
5. *Schomburg G.*: *Z. anal. Chem.* **189**, 14 (1962).

Dosage de l'anhydride carbonique dans les vins tranquilles et mousseux

E. Capt, J-F. Schopfer et A. Dufour
Station fédérale de recherches agronomiques, Lausanne

Le dosage de l'anhydride carbonique prend une importance de plus en plus grande en oenologie tant sur le plan technologique (vins pétillants, perlants ou mousseux que sur le plan légal et fiscal. Nous proposons une méthode simple, ayant le double avantage:

- a) De travailler en circuit fermé, évitant ainsi toute cause de perturbation extérieure;
- b) de travailler à froid, c'est-à-dire dans des conditions normales pour un vin, en évitant de produire par la chaleur une hydrolyse d'éventuelles combinaisons du CO₂, ainsi que le dégagement des acides volatils.

Principe de la méthode

Après oxydation de l'anhydride sulfureux par l'eau oxygénée, l'anhydride carbonique est déplacé du vin par une solution tampon de phosphate et entraîné en circuit fermé au travers d'un barboteur contenant de l'hydroxyde de baryum titré. On mesure l'excès de cet hydroxyde de baryum au moyen d'acide chlorhydrique titré.