

DIFFERENTIAL-THERMOANALYSE VON ÖLEN UND FETTEN IM TEMPERATURBEREICH -100° bis $+150^{\circ}$

K. B. OTTE und P. DENECKE

VEB Laborelektronik Halle, Halle, DDR; Institut für die Öl- und Margarineindustrie der DDR, Magdeburg, DDR

(Eingegangen am 9. Oktober 1972; in revidierter Form am 22. Mai 1973)

A DTA apparatus is described which is suitable for investigations by thermal analysis in the temperature range from -100° to $+150^{\circ}$. While the system of measuring is a recent development, modified models of the DTA 02 Universal Apparatus manufactured wholesale in the German Democratic Republic are used. The experimental results demonstrate that this apparatus permits high-sensitivity oil and fat investigations by differential thermal analysis, with good zero-line behaviour.

The problem of analysing oils and fats is also dealt with.

1. Einleitung

Die für die Durchführung von thermoanalytischen Untersuchungen an Ölen und Fetten im Temperaturbereich von -100°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ benötigte DTA-Apparatur wurde aus Baugruppen der in der DDR gefertigten DTA-Apparatur "DTA-02-Universal" (Hersteller: VEB Laborelektronik Halle, Halle-DDR) und einem neuentwickelten Meßsystem zusammengestellt.

Die Baugruppen der "DTA-02-Universal" wurden durch Umbau an das Meßsystem und den veränderten Temperaturbereich angepaßt.

2. Beschreibung der Apparatur

Abb. 1 zeigt die DTA-Apparatur. Sie ist nach dem Baukastenprinzip aufgebaut und besteht aus den Baugruppen: Meßsystem, Gleichspannungsverstärker, Registriergerät und Regelgerät.

Die Apparatur weist folgende technische Parameter auf:

Temperaturbereich	-100 bis $+150^{\circ}\text{C}$
Temperaturprogramme	linear aufheizen, linear abkühlen, konstant halten
Kühlmittel	flüssiger Stickstoff
Temperaturänderungs- geschwindigkeit	0.5 bis $20^{\circ}/\text{min}$
Temperaturfühler	NiCr – Ni-Mantel-Thermo- elemente
Volumen der Probenhalter	0.1 ml

Die technischen Parameter des Gleichspannungsverstärkers, des Registriergerätes und des Regelgerätes entsprechen bis auf den Temperaturbereich den in dem Prospekt "DTA-02-Universal" [1] angegebenen Werten.

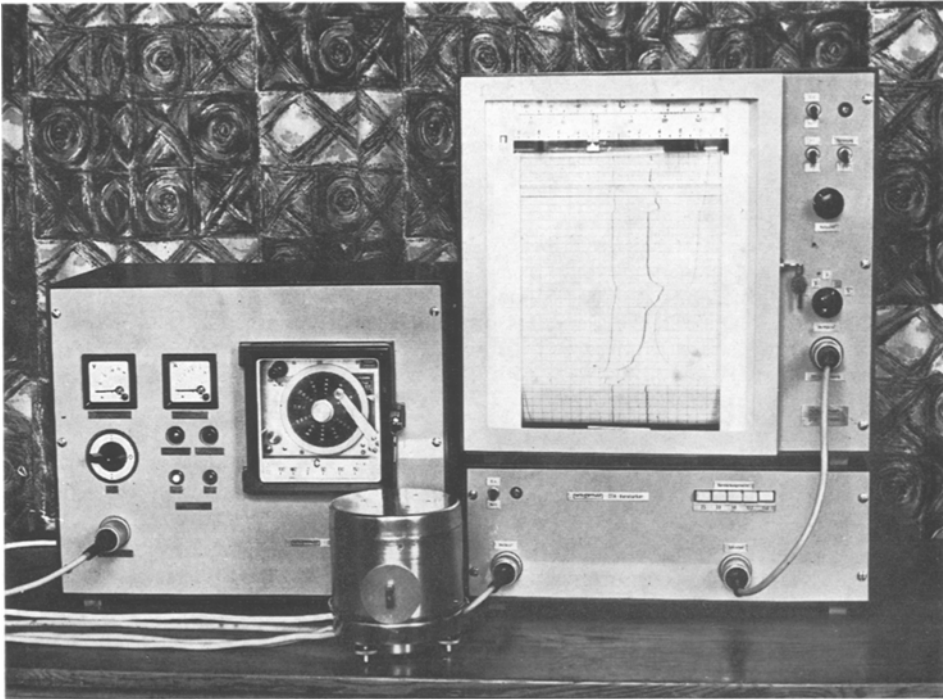


Abb. 1. Gesamtansicht der beschriebenen Apparatur

Das neuentwickelte Meßsystem wurde speziell für die Untersuchung von Ölen und Fetten, d. h. von schlecht wärmeleitenden Substanzen mit relativ kleinen thermischen Effekten, ausgelegt. Es ist ein Blockmeßsystem, das die Forderung nach hoher Verstärkung bei hinreichend gerader Nulllinie gut erfüllt. Zur Erhöhung der Registrierempfindlichkeit werden als Probenhalter flache Aluminiumtiegel (Höhe: 3 mm; Durchmesser: 7 mm) eingesetzt, die einen guten Wärmekontakt zwischen der Substanz und dem Temperaturmeßfühler ermöglichen.

Zur Temperaturmessung werden Mantel-Thermoelemente eingesetzt, die aufgrund ihres kleinen Durchmessers von nur 0.5 mm eine hohe Ansprechgeschwindigkeit und Empfindlichkeit aufweisen. Sie verhindern außerdem mit Sicherheit die Störung der Nulllinie durch Kondensationseffekte bei Analysen im Temperaturbereich unter 0°.

Das Meßsystem ist über den beschriebenen Anwendungsfall hinaus im Temperaturbereich von -115 bis $+350^{\circ}$ universell für thermoanalytische Untersuchungen z. B. an organischen Substanzen einsetzbar. Es ist auseinandernehmbar

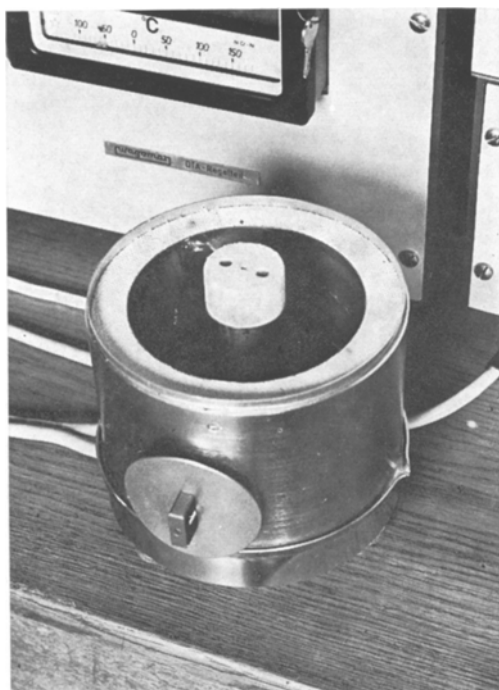


Abb. 2. Ansicht des Meßsystems (Deckel abgenommen)

und besteht aus dem Meßblock, der auf der Grundplatte befestigt ist, einem Kühlmantel mit Deckel und einem Verschlussstopfen (Abb. 2 und 3). Eine ausführliche Beschreibung des neuentwickelten Meßsystems wird in [2] gegeben.

3. Meßergebnisse

3.1 Vergleichsmessungen

Mit der Apparatur wurden während der Erprobungszeit eine Vielzahl von Analysen anorganischer und organischer Substanzen durchgeführt. Die erzielten Meßergebnisse lagen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten, insbesondere bei Messungen mit den Standardsubstanzen des "Committee of Standardization of the International Confederation for Thermal Analysis".

3.2 Öl- und Fettuntersuchungen

Die Anwendung der Differential-Thermoanalyse für die Untersuchung von Ölen und Fetten nimmt in der Literatur einen immer breiteren Raum ein. Als

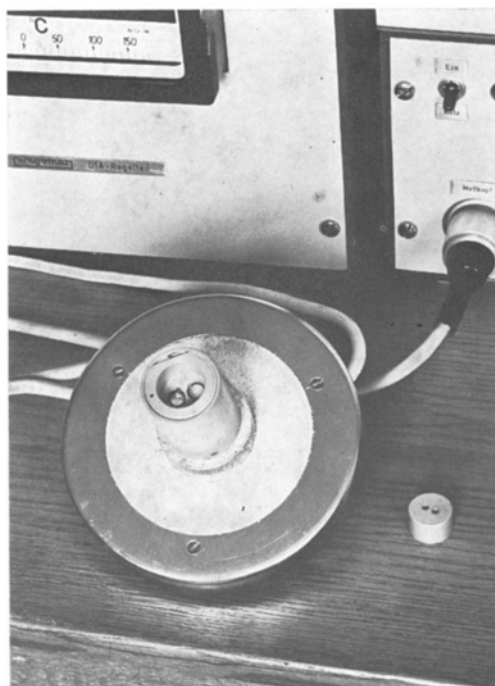


Abb. 3. Ansicht des Meßsystems (Kühlmantel und Verschlußstopfen entfernt)

Schwerpunkte des Einsatzes kristallisieren sich mehr und mehr folgende Aufgaben heraus:

1. Bestimmung des fest-flüssig-Verhältnisses bei Fetten bei gegebener Temperatur.
2. Konsistenzermittlungen an Margarine.
3. Nachweis von Fettverfälschungen.

Daneben besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von DTA-Apparaturen Schmelzpunkte von Fetten und kalorische Daten der Fette zu bestimmen.

Im Institut für die Öl- und Margarineindustrie der DDR ist ein entsprechender Einsatz des beschriebenen Gerätes vorgesehen, wobei die Schmelzpunktbestimmung von Fetten und die Konsistenzuntersuchungen an Margarine bzw. Fettmischungen vorrangig bearbeitet werden sollen.

Die Abb. 4 und 5 zeigen die DTA-Kurven hydrierter Baumwollsaatöle. Für den Fettchemiker beginnt hier das Problem der Zuordnung dieser Kurve bzw. markanter Kurvenpunkte zu den in der Fettuntersuchung bisher verwendeten drei

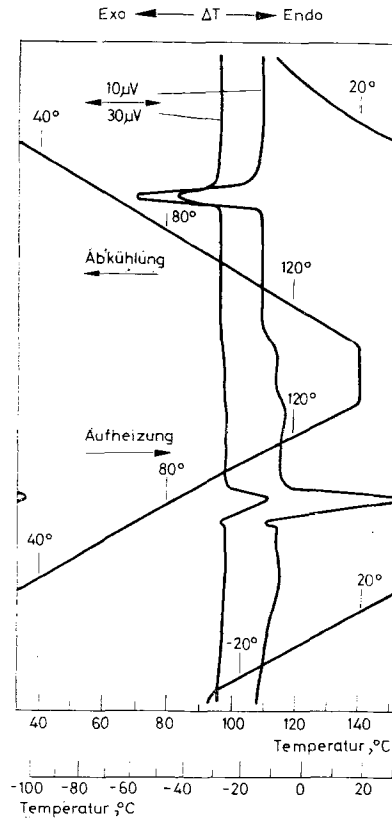


Abb. 4. Analyse von Baumwollsaatöl (voll hydriert). Einwaage: 80 mg; Vergleichssubstanz: Al_2O_3 ; Atmosphäre: Luft; Temperaturänderungsgeschwindigkeit: $3.4^\circ/\text{min}$

Schmelzpunkten: dem Steig-, Fließ- und Klarschmelzpunkt. Die Definition der Schmelzpunkte ist, daß am Steigschmelzpunkt eine 1 cm lange Fettsäule durch den hydrostatischen Druck einer 4 cm hohen Wassersäule in einer Kapillare nach oben bewegt wird, daß am Fließschmelzpunkt eine 1 cm lange Fettsäule im Kapillarrohr selbständig nach unten fließt, daß am Klarschmelzpunkt auch die letzten Fettkristalle schmelzen.

Diese Bestimmungen sind aufwendig und nicht frei von subjektiven Einflüssen. Untersuchungen über die Zuordnung der Aussagen von DTA-Kurven zu den konventionellen Schmelzpunkten werden z. Z. ausgeführt und später mitgeteilt.

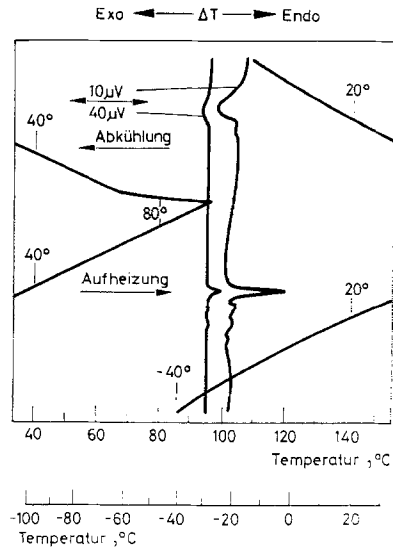


Abb. 5. Analyse von Baumwollsaatöl (teilhydriert). Einwaage: 30 mg; Vergleichssubstanz: Al_2O_3 ; Atmosphäre: Luft; Temperaturänderungsgeschwindigkeit: $3.4^\circ/\text{min}$

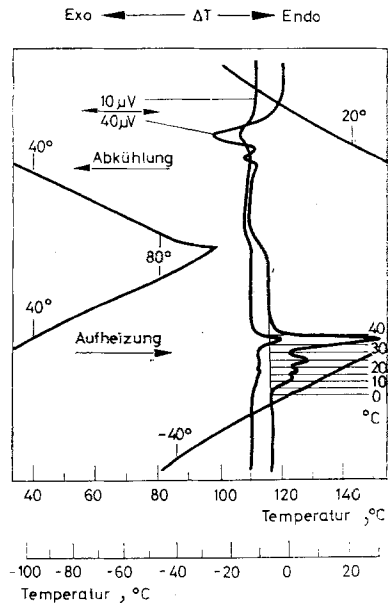


Abb. 6. Darstellung der Konsistenzbestimmung anhand einer Analyse von Baumwollsaatöl (teilhydriert). Einwaage: 40 mg; Vergleichssubstanz: Al_2O_3 ; Atmosphäre: Luft; Aufheizgeschwindigkeit: $3.4^\circ/\text{min}$

Erste Ergebnisse liegen bereits über die Bestimmung von festflüssig-Verhältnissen an hydrierten Fetten vor. Dieses Verhältnis spielt insbesondere eine Rolle bei der Suche nach Kakaobutter-Ersatzfetten und Spezialfetten [3–5].

In Abb. 6 wird eine DTA-Kurve von teilweise hydriertem Baumwollsaatöl gezeigt, in der dargestellt ist, in welcher Weise fest-flüssig-Verhältnisse aus diesen Kurven gewonnen werden können. Die Fläche über der Grundlinie wird bei vorgegebenen Temperaturen in Streifen geteilt und diese als Verhältnis zur Gesamtfläche berechnet. Die Flächenbestimmung kann durch Planimetrie erfolgen, oder die Kurve über der Grundlinie wird ausgeschnitten und gewogen und die Massen der Teilabschnitte werden als Prozent der Gesamtmasse berechnet.

Für die Meßtechnik ist zu beachten, daß sowohl gleiche Massen als auch gleiche Bedingungen (Aufheizgeschwindigkeit) eingehalten werden, da eine Verschiebung der Peaks in der DTA-Kurve eine Änderung des fest-flüssig-Verhältnisses bei gegebenen Temperaturen zur Folge hat.

Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß Fette, die aus relativ wenigen Glyceriden bestehen, einen schmalen Schmelzbereich haben (z. B. Kakaobutter und völlig hydriertes Baumwollsaatöl) und daß dieser Schmelzbereich mit steigender Anzahl der im Fett vermischten Glyceride ansteigt.

Tabelle 1

Zusammenstellung der fest-flüssig-Verhältnisse von teilhydriertem und völlig hydriertem Baumwollsaatöl, sowie Kakaobutter (in % festes Fett)

°C	Baumwollsaatöl (teilhydriert)	Kakaobutter	Baumwollsaatöl (völlig hydriert)
0	—	—	—
5	98.5	97.9	—
10	94	94.5	—
15	87.5	89.4	—
20	78.3	80.9	—
25	68.5	59.8	—
30	59.8	20.2	—
35	45.4	—	—
40	7.6	—	—
45	—	—	—
50	—	—	—
55	—	—	—
60	—	—	—
65	—	—	100
70	—	—	91.3
75	—	—	84.4
80	—	—	66.2
85	—	—	33.2
90	—	—	3.4

Gerät: DTA-02-Universal Ausführung S 01
 Einwaage: 40 mg, Vergleichssubstanz: Al₂O₃, Atmosphäre: Luft, Aufheizgeschwindigkeit: 3.4°/min.

Das teilhydrierte Baumwollsaatöl zeigt bis 20° das gleiche Schmelzverhalten wie Kakaobutter, hat aber einen höher liegenden Klarschmelzpunkt, weil wahrscheinlich mehr Tristearin in ihm enthalten ist.

Mit Hilfe der Thermoanalyse wird es möglich sein, auch auf dem schwer zugänglichen Gebiet des thermischen Verhaltens der Fette neue Erkenntnisse zu gewinnen.

Literatur

1. Prospekt der Differential-Thermoanalyse-Apparatur: DTA-02-Universal, VEB Labor-elektronik Halle, DDR.
2. DDR-Patentschrift 91 923.
3. J. POKORNY und I. ZELENKA, *Prumysl potravin*, 11 (1960) 265; *Sb. Vysoke Skoly Chem. Technol. Prase Oddil Fak. Potravinareške Technol.*, 5 (1961) 3.
4. E. G. SAMBUC, G. REYMOND und M. NAUDET, *Revue franç. des Corps Gras*, 18 (1971) 215.
5. C. WALKER und W. A. BOSIN, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 48 (1971) 50.

RÉSUMÉ — Description d'un appareil ATD fonctionnant entre -100 et $+150$ °C. Les auteurs ont mis au point un nouveau système de mesure; la programmation de la température et l'enregistrement ont fait l'objet de modifications sur l'appareil ATD-02 universel, répandu dans la République Démocratique Allemande. On montre, à l'aide de quelques résultats que l'appareil permet l'étude du comportement thermique des huiles et des graisses avec une sensibilité élevée et une bonne ligne de base. On discute, en outre, les problèmes des analyses des huiles et des graisses.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird eine DTA-Apparatur beschrieben, die zur Durchführung von thermoanalytischen Untersuchungen im Temperaturbereich von -100 bis $+150$ ° geeignet ist. Während das Meßsystem eine Neuentwicklung darstellt, werden zur Temperregelung und Registrierung modifizierte Baugruppen, der serienmäßig in der DDR gefertigten Apparatur DTA-02-Universal verwendet. An einigen Meßergebnissen wird gezeigt, daß sich mit der Apparatur thermoanalytische Öl- und Fettuntersuchungen mit hoher Empfindlichkeit bei gutem Verlauf der Nulllinie durchführen lassen. Weiterhin wird auf die Problematik von Öl- und Fettuntersuchungen eingegangen.

Резюме — Описан аппарат ДТА для исследований с помощью термического анализа в области температур -100 — $+150$ °C. Результаты измерений показывают, что прибор дает возможность проводить исследования масел и жиров при высокой чувствительности и характеризуется хорошей нулевой линией.