

# Potentiometrische Bestimmung der Säurezahl von Ölen und Fetten



Reinhard Keller und Matthias Fuchs\*)

Im Rahmen der Prozess- und Qualitätskontrolle vor allem im Lebensmittel- und Pharmabereich wächst zunehmend die Forderung nach pH-Messungen und Titrations in nichtwässrigen Medien. Da der pH-Wert aber laut DIN 19260 nur in wässrigen Medien definiert ist, ist eine pH-Messung in nichtwässrigen Lösungen von vorne herein nicht möglich, bzw. nur unter erheblichem apparativen und wissenschaftlichen Aufwand zu betreiben.

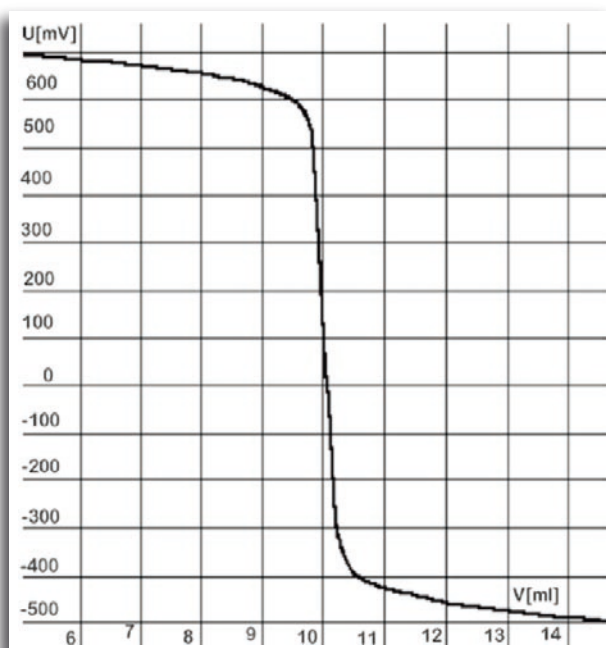


Bild 1: Bestimmung des Endpunkts (Wendepunkt).

Statt dessen kann zur Charakterisierung freier, organischer Säuren in Fetten, fetten Ölen, Lösemitteln und Tensiden die Säurezahl herangezogen werden [2]. Die Säurezahl ist eine der Fettkennzahlen und erfasst alle sauren Funktionen, die durch Kalilauge neutralisierbar sind. Sie gibt die Masse KOH in

\*) WTW GmbH, 82362 Weilheim,  
Tel. 0881/1830,  
E-Mail: info@wtw.de.

mg an, die zur Neutralisation der in 1 g der zu untersuchenden Probe enthaltenen Säuren erforderlich ist (DIN EN ISO 2114), und lässt sich durch Titration bestimmen. Die Säurezahl dient je nach Probensubstanz entweder zur Identitätsermittlung oder als Reinheitsprüfung.

So enthalten z.B. frische Wachse freie Fettsäuren, die sozusagen wie ein „Fingerabdruck“ die Ermittlung der Identität zulassen. Andererseits ist in frischen Fetten die Säurezahl sehr gering, da kaum freie Fettsäuren entstanden sind. Bei Lagerung der Fette an Licht und Luft steigt die Säurezahl mit fortschreitender Hydrolyse erheblich an. Bei Verderb brechen die Ketten auf. Somit gibt die Säurezahl Auskunft über Alter und Konsistenz von Fetten und Ölen.

Durch das Fehlen von nichtwässrigen Pufferlösungen und durch das veränderte Ionenprodukt in nichtwässrigen Lösungen lässt sich der von pH-Elektroden gelieferte Spannungswert nicht in einen pH-Wert umrechnen. Somit ist eine Kalibrierung der Messkette in pH-Werten nicht möglich [1].

Da die Spannung der Messkette aber über den realen Nernst-Faktor direkt proportional zum pH-Wert der Lösung ist, kann

der mV-Wert für beschriebenes Verfahren ohne Informationsverlust statt des pH-Werts verwendet werden.

Die Messung in nichtwässrigen Medien wird durch unruhige und instabile Messwerte, bedingt durch die wesentlich geringere Leitfähigkeit der Lösungen im Vergleich zu Wasser, erschwert. Aus diesem Grund muss der Innenelektrolyt der Messkette an das Messmedium angepasst werden. Vorzugsweise besteht der Innenelektrolyt aus einer 3 M ethanolischen Lithiumchlorid-Lösung.

Um eine kurze Einstellzeit der Messkette zu gewährleisten, ist dieselbe vor der Messung ca. eine halbe Stunde im Lösungsmittelgemisch, bestehend aus gleichen Teilen 5M ethanolische Lithiumchloridlösung und Diethylether, zu konditionieren. 5M Lösung ist bedingt durch die Löslichkeit.

Zur Messung sind 2...3 g der Öl- oder Fettprobe in einem Gemisch gleicher Teile 5 M ethanolischer Lithiumchloridlösung und Diethylether (je ca. 100 ml) homogen zu lösen. Die Kenntnis der genauen Einwaage  $M_p$  ist wesentlich für die Berechnung der Säurezahl.

Die Titration wird mit ethanolischer 0,1 M Kaliumhydroxidlösung durchgeführt und liefert

als Ergebnis die Funktion Messkettenspannung vs. zugeführte Menge an KOH [U(V)]. Der Endpunkt ist der Wendepunkt der Kurve (größte Steigung) – siehe Bild 1.

Auf Grund der „verschmierten“ Kurvenformen sind oft graphische Auswerteverfahren kaum anzuwenden, wohingegen das rechnerische Verfahren immer zuverlässig zur Wendepunktsbestimmung führt. Es besteht in der bekannten Wendepunktsbedingung (Nullsetzen der 2. Ableitung):

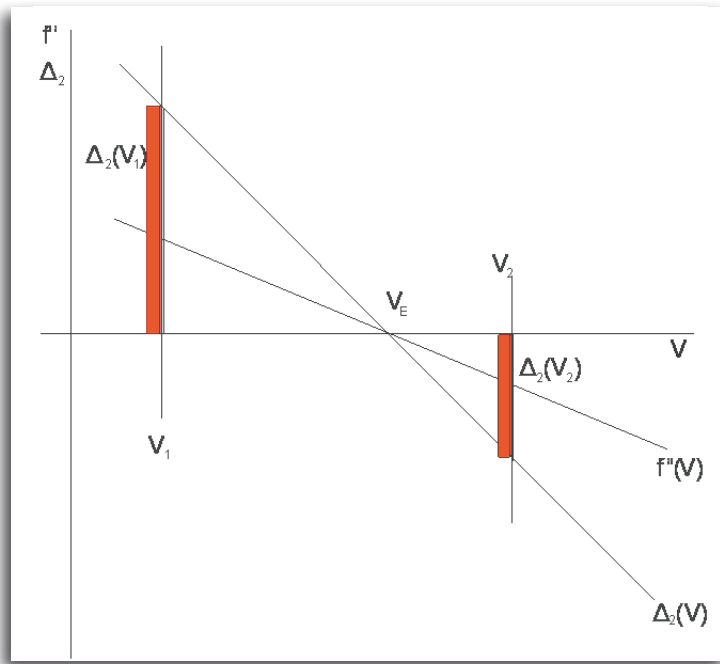
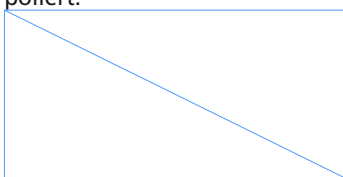


Da die Formel der Titrationsfunktion unbekannt ist, aber eine Wertetabelle mit konstanten, hinreichend kleinen Intervallen vorliegt, können die Differentialquotienten durch die Potentialdifferenzen  $\Delta_1$  ersetzt werden.

**Wertetabelle (Ausschnitt)**

| V [ml]          | U [mV] | $ \Delta_1 $ | $\Delta_2$         |
|-----------------|--------|--------------|--------------------|
|                 |        | 20           |                    |
| 9,50            | +573   | 173          | 153                |
| (9,75) = $V_1$  | +400   | (300) *      | (127) <sub>1</sub> |
| (10,00) = $V_2$ | +100   | 270          | (-30) <sub>2</sub> |
| 10,25           | -170   | 148          | -122               |

$|\Delta_1|$  ist die positive Differenz zweier benachbarter Potentiale U;  $\Delta_2$  die Differenz zweier benachbarter  $\Delta_1$  ( $\Delta_{1,n+1} - \Delta_{1,n}$ ).  $|\Delta_1| = \max$  (\*) beschreibt den Volumenschritt mit der größten Potentialänderung, in welchem der Wendepunkt liegt und welcher von  $V_1$  und  $V_2$  eingerahmt wird. Der Verbrauch an Kaliumhydroxid ( $V_2$ ) bis zum Endpunkt (Wendepunkt) wird mit Hilfe der zweiten Differenzbildung  $\Delta_2$  in den Punkten  $V_1$  und  $V_2$  interpoliert.



**Bild 2: Geometrische Interpolation des KOH-Verbrauchs.**

Die Titrationskurve U(V) ist in der Umgebung des Wendepunkts eine Kurve 3. Ordnung.  $f'' = U''(V)$  stellt demzufolge eine

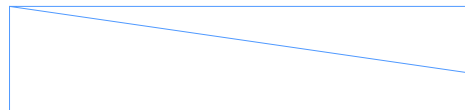
**Literatur**

[1] Sound, I und Becker H.: Fachartikel „Grenzen der pH-Messung in nichtwässrigen Systemen“ – Laborpraxis November 2007.

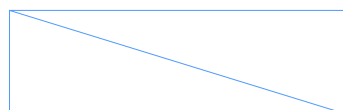
[2] [www.pharm.uni-duesseldorf.de/studium/semester\\_6/forms/seminare\\_1.pdf](http://www.pharm.uni-duesseldorf.de/studium/semester_6/forms/seminare_1.pdf).



Gerade dar (Bild 2). Somit kann  $V_E$  durch Verhältnisbildung der Strecken  $|\Delta_2(V_1)|$  und  $|\Delta_2(V_2)|$  berechnet werden.



Die Säurezahl berechnet sich nach folgender Formel:



mit  $V_E$  = Verbrauch an 0,1 M KOH-Lösung bis zum Endpunkt in [ml]. (5,610 mg KOH sind in 1 ml 0,1 M-KOH-Lösung enthalten) und  $M_p$  = Einwaage der Probensubstanz in [g].

**CONTROL 2009 mit neuen Themen**



Mit dem Kernthema „Qualitätssicherung“ wurde die CONTROL Internationale Fachmesse für Qualitätssicherung zur weltweit anerkannten Leitmesse. Auch die 23. CONTROL trägt als Leitthema die Qualitätssicherung, will jedoch im Sinne der Prozessketten-Philosophie die Einflussfaktoren auf alle Belange in der Produktion und Montage stärker berücksichtigen. Denn die Trendthemen Energieeffizienz, Leichtbau, Ressourcenschonung, Recycling, Mikrosystemtechnik, Bionik und Nanotechnologie sind inzwischen elementarer Bestandteil in Forschung und Entwicklung neuer Produkte und Herstellungs-Technologien.

Die 23. CONTROL (5. bis 8. Mai, Stuttgart, Landesmesse) berücksichtigt Themen wie Visionsysteme und Bildverarbeitung noch stärker. Außerdem soll laut Veranstalter der Mikromess-, der industriellen Wäge- und Zähltechnik sowie der sich schnell weiterentwickelnden Sensortechnik mehr Raum als je zuvor gewidmet werden.

Weitere Informationen unter [www.control-messe.de](http://www.control-messe.de) sowie [www.schall-messen.de](http://www.schall-messen.de).