

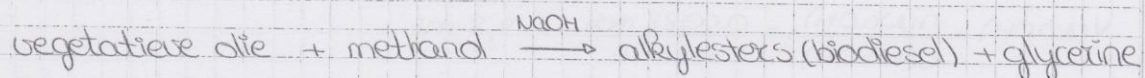
Bepaling van de vetzuursamenstelling in boter van biodiesel met GC

Marie Bossy en Kathleen Wuyts

1. Doelstelling

We hebben de vetzuur samenstelling van biodiesel en boter bepaald met behulp van gaschromatografie (GC).

Biodiesel wordt gemaakt uit vegetatieve olie door middel van transesterificatie.



NaOH is de katalysator. De alkylesters kunnen in de GC ingespoten worden.

Bij boter wordt ook de omesteringsreactie gebruikt maar wordt als katalysator Na-methanolaat gebruikt. Het principe blijft hetzelfde.

2. Voorbereiding

2.1 biodiesel

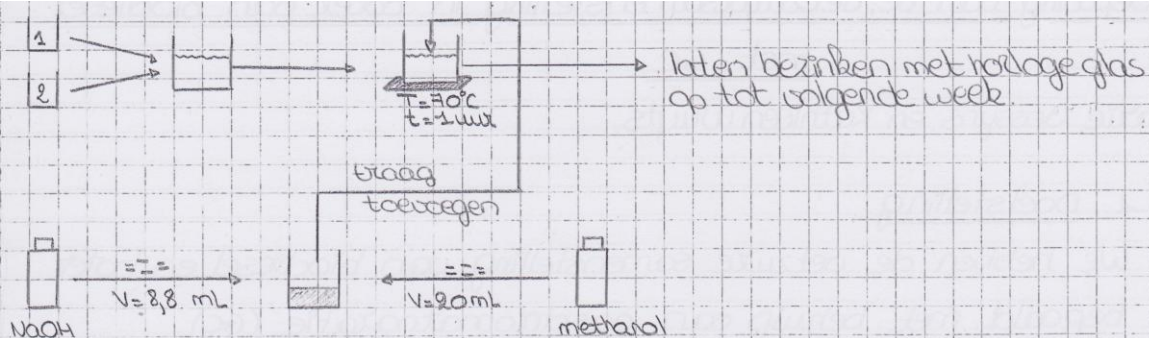
$$[1] \xrightarrow{\Delta T_A} m = 10,1504 \pm 0,0001 \text{ g}$$

$$[2] \xrightarrow{\Delta T_A} m = 10,1484 \pm 0,0001 \text{ g}$$

↓
lege kunststofflesjes

$$\begin{array}{c} \text{olie} \swarrow \pm 50 \text{ mL} \quad [1] \xrightarrow{\Delta T_A} m_1 = 42,8954 \pm 0,0001 \text{ g} \\ \searrow \pm 50 \text{ mL} \quad [2] \xrightarrow{\Delta T_A} m_2 = 64,2102 \pm 0,0001 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{1 mL} \quad [1] \xrightarrow{\Delta T_A} m_1^* = 41,9284 \pm 0,0001 \text{ g} \\ \text{1 mL} \quad [2] \xrightarrow{\Delta T_A} m_2^* = 66,2295 \pm 0,0001 \text{ g} \end{array}$$



$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{0.350 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0.0088 \text{ mol}$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0.0088 \text{ mol}}{1 \text{ mol/L}} = 8.8 \text{ mL}$$

dichtheidsbepaling van olie:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{m_1 - m_1^*}{1.000 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 967 \pm 3 \text{ g/L} \\ \rho_2 &= \frac{m_2 - m_2^*}{1.000 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 981 \pm 3 \text{ g/L} \end{aligned} \right\} \langle \rho \rangle_{\text{olie}} = (97 \pm 1) \cdot 10^1 \text{ g/L}$$

We hebben het gemiddelde bepaald met volgende formule:

$$\langle \rho \rangle = \frac{\sum \rho_i}{2} \quad (1)$$

De fout op het gemiddelde werd berekend met:

$$MF_{\langle \rho \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (\rho_i - \langle \rho \rangle)^2}{N-1}} = 1 \cdot 10^1 \text{ g/L} \quad (2)$$

De fout op de berekening van de dichtheid hebben we bepaald met (analog voor ρ_2)

$$MF_{\rho_2} = \rho_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{0.9667 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0.003 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{1.000 \cdot 10^{-3} \text{ L}}\right)^2} = 3 \text{ g/L} \quad (3)$$

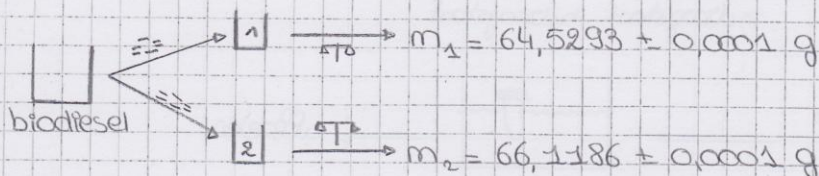
De fout op de automatische pipet ($0.003 \cdot 10^{-3} \text{ L}$) werd bepaald in het practicum 'bepaling van F^- in tandpasta m.b.v. iongevoelige elektrode'

dichtheidsbepaling van biodiesel:

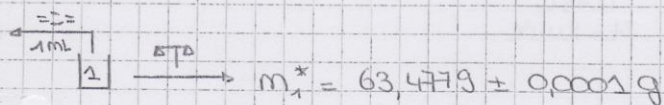
plastic recipienten (leeg)

$$\boxed{1} \xrightarrow{\Delta T_D} m = 9,4956 \pm 0,0001 \text{ g}$$

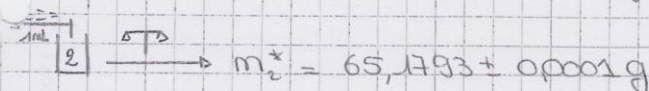
$$\boxed{2} \xrightarrow{\Delta T_D} m = 9,5390 \pm 0,0001 \text{ g}$$



$$\boxed{1} \xrightarrow{\Delta T_D} m_1 = 64,5293 \pm 0,0001 \text{ g}$$
$$\boxed{2} \xrightarrow{\Delta T_D} m_2 = 66,1186 \pm 0,0001 \text{ g}$$



$$\boxed{1} \xrightarrow{\Delta T_D} m_1^* = 63,4779 \pm 0,0001 \text{ g}$$



$$\boxed{2} \xrightarrow{\Delta T_D} m_2^* = 65,1793 \pm 0,0001 \text{ g}$$

$$\rho_1 = \frac{m_1 - m_1^*}{1,000 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1051 \pm 3 \text{ g/L}$$

$$\rho_2 = \frac{m_2 - m_2^*}{1,000 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 939 \pm 3 \text{ g/L}$$

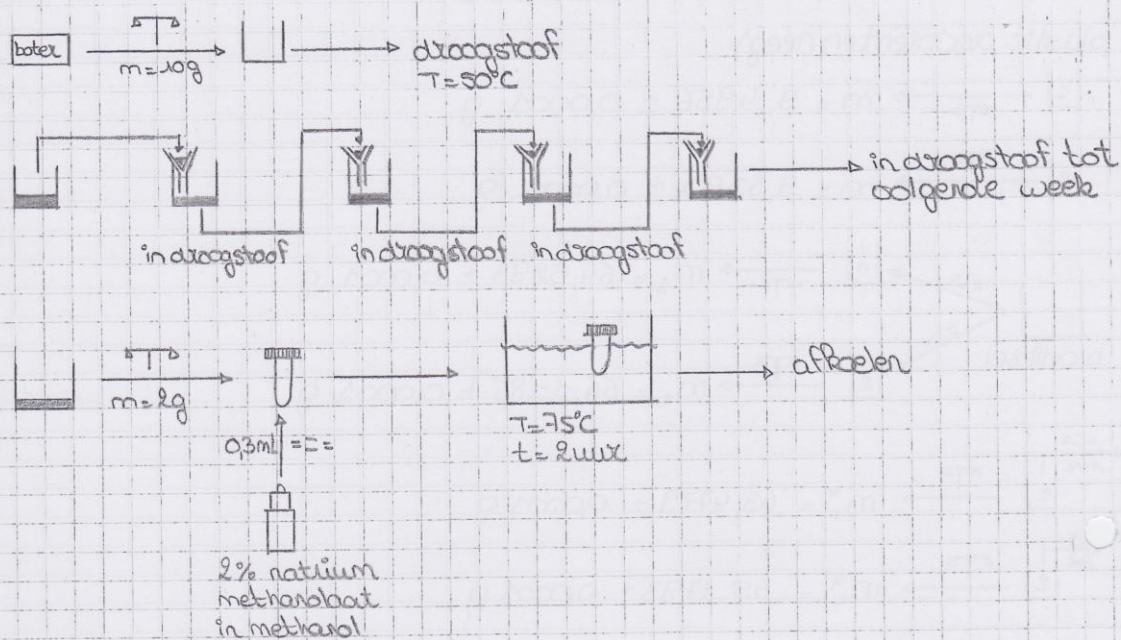
$$\left. \begin{array}{l} \rho_1 \\ \rho_2 \end{array} \right\} \langle \rho \rangle_{\text{biodiesel}} = (1000 \pm 8) \cdot 10^1 \text{ g/L}$$

De fout op de berekening en op het gemiddelde werden bekomen met formules (2) en (3).

rendementsbepaling van biodiesel

$$\begin{aligned} \text{rendement} &= \frac{m(\text{biodiesel})}{m(\text{olie})} = \frac{m_1(\text{biodiesel}) - m_1(\text{leeg}) + m_2(\text{biodiesel}) - m_2(\text{leeg})}{m_1(\text{olie}) - m_1(\text{leeg}) + m_2(\text{olie}) - m_2(\text{leeg})} \\ &= 0,93 = 93\% \end{aligned}$$

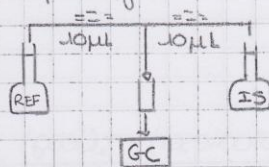
2.2. bater



3. GC

3.1 isotherme elutie

Onze isotherme elutie hebben we gedaan met een 1:1 mengsel van referentie en inwendige standaard. We hebben voor beiden 10 µl genomen.



20 µl GC?!

In bijlage 1 vinden we de gegevens van de GC.

We berekenen ons plaatgetal met:

$$N_p = \left(\frac{z \cdot t_R}{w_{0.5}} \right)^2$$

We hebben de breedte op halve hoogte ($w_{0.5}$) gemeten in cm. Dit hebben we omgezet in min met behulp van de regel van drie. we doen de berekeningen voor de eerste piek, anderen zijn analog.

figuur 1a, piek 1 (vergroting):

$$0,0306 \text{ min} \longrightarrow 4,3 \pm 0,1 \text{ cm}$$

$$0,0412 \pm 0,0044 \text{ min} \longleftarrow 5,8 \pm 0,1 \text{ cm (gemeten)}$$

$$= w_{0,5} \quad = w$$

De fout op $w_{0,5}$ hebben we berekend met:

$$MF_{w_{0,5}} = w_{0,5} \sqrt{\left(\frac{0,1}{5,8}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{4,3}\right)^2} = 0,0011 \text{ min}$$

$$w_{0,5} = 0,041 \pm 0,002 \text{ min}$$

$$N_p = 3471,796336$$

De fout op het plaatgetal hebben we berekend met:

$$MF_{N_p} = N_p \cdot \sqrt{4 \cdot \left(\frac{0,002}{0,041}\right)^2} = 4 \cdot 10^2$$

$$N_p = (35 \pm 4) \cdot 10^2$$

t_x (min)	$w_{0,5} \pm 0,002$ (min)	N_p ($\cdot 10^2$)
1,028	0,041	35 ± 4
1,670	0,050	62 ± 6
3,635	0,094	83 ± 4
		60 ± 7

we hebben het gemiddeld plaatgetal berekend met:

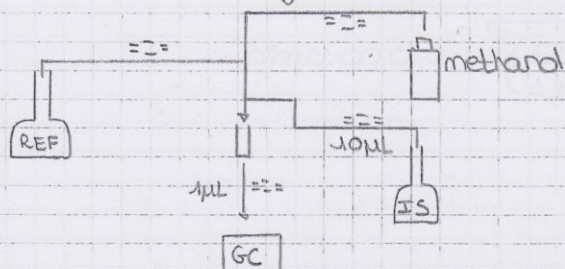
$$\langle N_p \rangle = \frac{\sum_i \frac{N_{p,i}}{(MF_i)^2}}{\sum_i \left(\frac{1}{MF_i}\right)^2}$$

De fout op het gemiddelde hebben we berekend met:

$$MF_{\langle N_p \rangle} = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \left(\frac{1}{MF_i}\right)^2}}$$

3.2 yklijn

Voor de yklijn hebben we 3 oplossingen gemaakt van referentie (REF) en inwendige standaard (IS). In ieder mengsel is de hoeveelheid IS constant terwijl de hoeveelheid referentie varieert. Ieder mengsel hebben we nog eens 5x verdund.

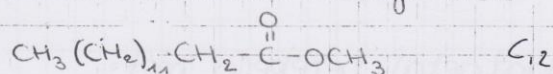


verhouding	V(IS) (µL)	V(REF) (µL)	V(methanol) (µL)
1:1	10	10	80
2:1	10	20	120
1:2	10	5	60

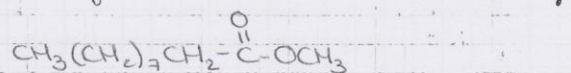
Met de gegevens uit de GC hebben we een yklijn gemaakt (zie bijlage 2 en 3)

Hieronder hebben we de samenstelling van de referentie neergeschreven met bijhorende structuurformule

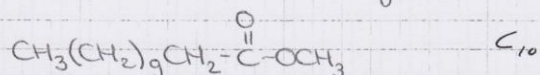
① tetradecaanzuur methyl ester



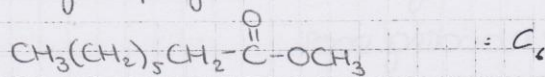
② methyldecanoaat



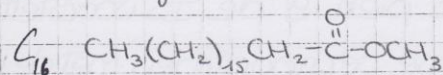
③ dodecaanzuur methylester



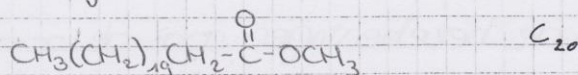
④ methylcaprylaat



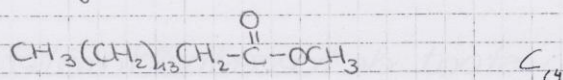
⑤ methylstearaat



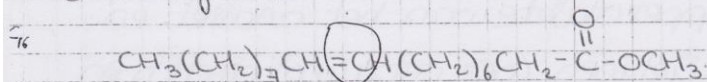
⑥ methylbeheeraat



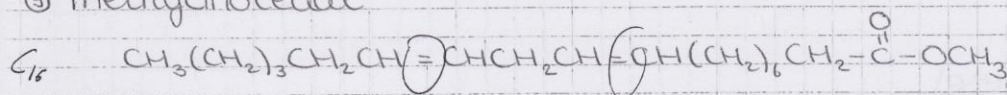
⑦ methylpalmitaat



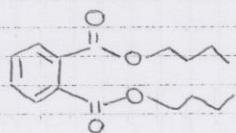
⑧ methyloleaat



⑨ methylinoleaat



IS = dibutylphthalaat



We gaan de volgorde van de vetzuren bepalen
nee, via miche! → identificeer / ant
kwantificeer / ant (p/ant)

Hoe meer apolair het vetzuur is, hoe sneller het mee met de mobiele fase zal gaan. Hoe meer koolstofatomen het vetzuur bevat, hoe apolairder het aantal dubbele bindingen is recht evenredig met de polariteit. De bekomen volgorde kan men vinden in bijlage III.

uit de figuren 2a, 2b, 2c en respectievelijke vergrotingen kunnen we afleiden welke piek de inwendige standaard is.

Figuur 2a stelt de 1:1 verhouding voor.

Figuur 2b stelt de 2:1 verhouding voor.

Figuur 2c stelt de 1:2 verhouding voor.

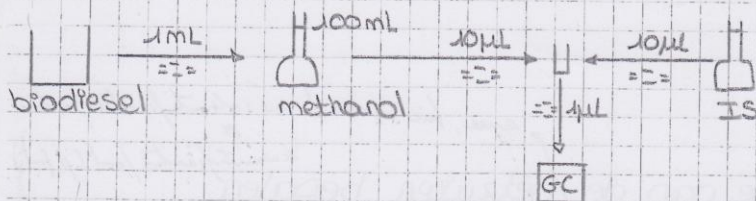
Uit deze figuren concluderen we dat piek 9 de IS voorstelt. Dit bepalen op basis van de relatieve verhoudingen met de andere pieken.

In bijlagen II en III staan de berekeningen voor de x- en y-waarden. In bijlage IV staan de definitieve waarden nog eens samengevat.

Op de x-as van de lijnen staat de hoeveelheid analiet g deeld door de hoeveelheid IS, op de y-as staat de verhouding van de piekoppervlakte van het analiet en de IS. De verschillende lijnen (per vetzuur) vindt men achteraan deze bundel.

3.3 biodiesel

we hebben de biodiesel 100x verdund opdat er geen overload zou zijn.



Uit de GC bekomen we Figuur 3 en daarvan hebben we nog een vergroting gemaakt. De waarden kan men terug vinden in bijlage V.

Om de vetzuren te identificeren die in onze biodiesel zitten vergelijken we de retentietijden en de relatieve retentietijden met deze in bijlage II.

We leiden hieruit af dat de eerste piek overeenkomt met

dodecaanzuur methyl ester en de tweede piek met methyldecanoat.

we berekenen de relatieve piekoppervlakten van de twee vetzuren. Deze waarden vullen we in, in de y-waarde van de corresponderende lijn. Hieruit bekomen we de x-waarden die de hoeveelheid analiet gedeeld door de hoeveelheid IS voorstellen.

voor dodecaanzuur methyl ester:

$$y = 0,8502x + 0,0613$$

$$x = 0,246369$$

Om de massa van het analiet te berekenen oermenigvuldigen we de x-waarde met de massa van de IS. De massa van de IS vinden we terug in bijlage III.

$$m(\text{analiet}) = m(\text{IS}) \cdot x$$

$$= 8,4 \mu\text{g} \cdot 0,246369 = 2,07 \mu\text{g}$$

voor methyldecanoat:

$$y = 0,8096x + 0,0605$$

$$x = 0,493517$$

$$m(\text{analiet}) = 4,15 \mu\text{g}$$

Deze massa's gelden voor 10 μL (zie schema). we berekenen nu de totale massa in onze biodiesel voor de twee vetzuren.

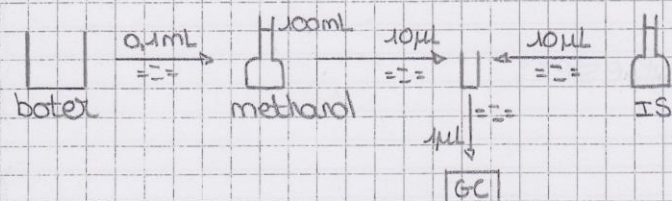
$$V(\text{biodiesel}) = \frac{(128,6542 \pm 0,0002) \text{ g}}{(100 \pm 8) \cdot 10^3 \text{ g/L}} = 0,13 \pm 0,01 \text{ L}$$

$$m(\text{analiet}) = 2,07 \mu\text{g} \cdot 10.000 = 0,0207 \text{ g} \quad \text{in } 1 \text{ mL biodiesel}$$

$$m(\text{analiet}) = (2,7 \pm 0,2) \text{ g} \quad \text{in } 130 \text{ mL biodiesel}$$

	massa in onze biodiesel (g)
dodecaanzuur methyl ester	$2,7 \pm 0,2$
methyldecanoaat	$5,4 \pm 0,5$

3.4 boter



De bijhorende figuur kan men terug vinden in het verslag van Karen van Craenenbroeck en Kevin de Boel.

We hebben de massa in $10 \mu\text{L}$ analoog uitgerekend zoals bij biodiesel. De gegevens vindt men terug in bijlage VI.

	massa (μg)
methylpalmitaat	1,95
tetradecaanzuur methylester	0,483
methyldecanoaat	1,22

De totale massa in onze boter kunnen we niet berekenen omdat we geen dichtheid hebben bepaald voor de boter.

4. bespreking

In biodiesel hebben we twee vetzuren terug gevonden, namelijk dodecaanzuur methylester en methyldecanoat.

In de boter hebben we drie vetzuren terug gevonden: tetradecaanzuur methylester, methyldecanoat en methylpalmitaat.

We merken op dat de massa van tetradecaanzuur methylester negatief is, wat niet realistisch is.

In bijlage VI vindt men de relatieve piekoppervlakte terug. Deze waarde is te klein in vergelijking met de intercept van de gebruikte ijklijn. Hieruit kunnen we afleiden dat we de verkeerde ijklijn hebben gebruikt. De relatieve retentietijd (bijlage VI) komt niet overeen met de relatieve retentietijd van een vetzuur in het referentiemengsel (bijlage II). Daarom hebben we gekozen voor de dichtstbijgelegen waarde en dus overeenkomend vetzuur wat niet juist blijkt te zijn.

We weten dat in boter meer vetzuren zitten dan in biodiesel. We kunnen echter niet verklaren waarom we er slechts zo weinig hebben gezien.

Ons berekend plaatgetal komt overeen met het gemiddelde van de plaatgetallen afgelezen op de CPU.

In figuur 2c (vergroting) (2) zien we duidelijk dat de GC op dezelfde manier integreert als wij zouden doen.

<u>toevallige fouten</u>	<u>systematische fouten</u>
Fout op aflezen meniscus	Fout op eppendorfpipet
Fout op aflezen balans	Fout op de ijklijnen
Fout op injecteren in GC	Fout op de balans