

GLEICHZEITIGE GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON ÄTHYLEN- UND -KOHLENDIOXIDSPUREN IN DER LUFT BIOLOGISCHER VERSUCHSKONTAINER

J. BEČKA und P. OCELKA

Institut für Chemie, Landwirtschaftliche Hochschule, Brno, Abteilung Jihlava

Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 31. Juli 1972

Es wurde eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Äthylen in Konzentrationen von 10^{-3} Vol. % und von Kohlendioxid in Konzentrationen von 10^{-2} Vol. % in Proben von 1–2 ml Luft aus biologischen Versuchskontainern (Gasinhalate von reifendem Obst) ausgearbeitet. Die Detektion wird mittels Flammenionisationsdetektion nach Hydrierung und Hydrogenolyse der Gase zu Methan bei Gegenwart eines Ni-ThO₂-Katalysators in Wasserstoff als Trägergas durchgeführt.

Es wurden die Bedingungen bei der Hydrierung untersucht. Kohlendioxid wird im Temperaturbereich von 130–500°C (bei 500°C Konversionsgrad 99%) zu Methan, Äthylen wird bei Temperaturen von 20–40°C zu Äthan hydriert, Äthan bei 200–300°C zu Methan gespalten. Beide Reaktionen verlaufen quantitativ.

Äthylen ist das einfachste Pflanzenhormon, das die Pflanzendormation und das Reifen des Obstzellengewebes bedeutend beeinflusst¹. Die Bestimmung von Äthylenspuren wurde nach ihrer Konzentration mehrmals durchgeführt^{2,3}. Mittels des Flammenionisationsdetektors wird die direkte Äthylenbestimmung ermöglicht, sie gibt jedoch kein Signal für Kohlendioxid, bei dem es sich ähnlich wie beim Äthylen um ein dauerndes und bedeutsames Produkt des Pflanzenzellengewebes handelt. Kohlendioxidhydrierung in Gegenwart von Nickel ist möglich⁴, verläuft jedoch nicht genügend quantitativ⁵.

Es wurde von uns der Ni-ThO₂-Katalysator⁶ sowie eine entsprechende Anordnung des Gaschromatographen herangezogen und der Hydrierverlauf sowie die Komponentenhydrolyse wurde im Gemisch eingehend untersucht. Wir machten es uns zur Aufgabe, eine Methode zur gleichzeitigen Spurenbestimmung beider Gase als Produkte des Metabolismus der Pflanzengewebe auszuarbeiten⁷.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Materialien

Die Bestimmungen wurden mit Hilfe des Gaschromatographen „Giede GCHF 18,3“ mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Zur Untersuchung des Hydrierverlaufs wurde eine Apparatur nach Abb. 1 konstruiert. Dem Apparat wurde ein Sechsweghahn für die Gase 1 angeschlossen, der die Zuleitung des Wasserstoffträgergases 2 mit der Vorkolonne 3 verband. Aus der Vorkolonne wurde das Trägergas in die Hydrierkolonne aus nichtrostendem Stahl (50 × 0,4 cm) geleitet, die im mittleren Teil mit dem Katalysator 4 (20 cm), in den Randteilen mit Kieselgur 5 gefüllt war. Aus der Hydrierkolonne strömte das Trägergas durch den Sechsweghahn 1 in die im Thermostaten 7 (100°C) untergebrachte chromatographische Kolonne (100 cm × 0,4 cm) 6, die in diesem Fall mit Silikagel (Carlo Erba, Körnung 0,2–0,4 mm) gefüllt war. Die Temperatur, des Ofens 8 und des Katalysatorbettes 4 wurde mittels eines Thermoelements gemessen. Die Gasproben wurden über Silikonstopfen am Eintritt 9 oder 10 und 11 dosiert. Zur gleichzeitigen Äthylen- und Kohlendioxidbestimmung diente dieselbe, nach Abb. 2 konstruierte Apparatur. Die chromatographische Kolonne wurde mit „Porapak Q“ (Waters Assoc. Inc., Framingham, Mass., 50–80 mesh, batch No 816) gefüllt.

Gas. Das verwendete Äthylen (Chemické závody ČSSP, Záluží v Krušných horách) wies die Volumzusammensetzung N_2 0,6%, O_2 0,08%, CO_2 0,09%, C_2H_6 0,5% auf. Kohlendioxid wurde durch Sublimation von festem CO_2 (Technoplyn, Ostrava) gewonnen. Methan (ČND-Hodonín) wies die Volumzusammensetzung CH_4 99,7%, N_2 0,2%, C_2H_6 0,1% auf. Das Eichgemisch wurde mit der Zusammensetzung CH_4 0,060%, C_2H_4 0,150%, CO_2 0,140% hergestellt⁸. Die Gasproben wurden mit Hilfe der Injektionsspritze „Hamilton“, Typ 1705 N (Clark Hamil-

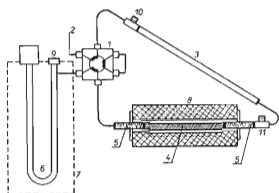


ABB. 1

Schema des Apparates zur Untersuchung der Hydriervorgänge

1 Sechswegbahn, 2 Zuleitung des Trägergases, 3 Vorkolonne, 4 Katalysator, 5 Kieselgur, 6 Chromatographische Kolonne (im Thermostaten), 7 Thermostat, 8 elektrischer Ofen, 9–11 Silikonstopfen zur Dosierung der Probe.

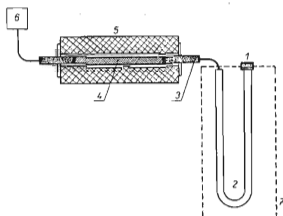


ABB. 2

Schema des analytischen Apparates

1 Dosierungsvorrichtung, in die chromatographische Kolonne, 2 chromatographische Kolonne (im Thermostaten), 3 Kieselgur, 4 Katalysator, 5 elektrischer Ofen, 6 Flammenionisationsdetektor, 7 Thermostat.

ton Manufacturing, Switzerland) oder mittels der medizinischen 1 ml-Injektionsspritze „Record“, Modell 397161 – 301 (Chirana, Stará Turá, ČSSR) dosiert.

Der Katalysator wurde durch Verdampfen der Lösung von 3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,45 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit 30 g Kieselgur und durch Erhitzen bis zur Entfernung der Stickoxide hergestellt. Die eigentliche Aktivierung wird direkt in der Hydrierkolonne während 5 Stunden bei der Temperatur von 500°C im Wasserstoffstrom bei einer Durchflußgeschwindigkeit von $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Äthylenhydrierung und Äthanhydrogenolyse

In das Hydrierrohr (Abb. 1, Eintritt 11) wurden Proben von je $20 \mu\text{l}$ Äthylen (Durchfluß des Wasserstoffs als Trägergas $18,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, chromatographische Kolonne mit Silicagel gefüllt, Thermostat 100°C) eingeleitet. Die Messungen wurden im Temperaturbereich des Katalysators $18\text{--}590^\circ\text{C}$ in Intervallen von maximal 10°C bei Überdruck des Trägergases von $0,5 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ durchgeführt.

Der Reaktionsverlauf wird durch das Diagramm in Abb. 3 qualitativ ausgedrückt, wo die Abhängigkeit der Pikhöhen des Äthylens, Äthans und Methans von der Temperatur der Hydrierkolonne beim gleichen Versuch veranschaulicht wird. Zuzufolge der verschiedenen Elutionszeiten sind die Pikhöhen des Äthans, Äthylens und Methans nicht kommensurabel. Die quantitativen Verhältnisse werden durch das Diagramm in Abb. 4 erfaßt. Bei der Katalysatortemperatur von 18°C zeigt sich unter den oben angeführten Bedingungen kaum eine bemerkbare Hydrierung des Äthylens zu Äthan. Die Konversion wächst jedoch mit steigender Temperatur sehr

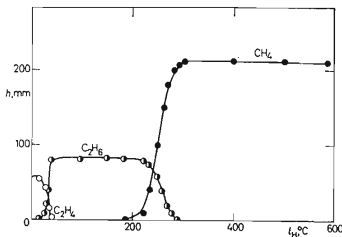


ABB. 3

Qualitativer Verlauf der Reaktionen $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4$ in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur (gemessen die Höhen der chromatographischen Pike)

schnell an und ist bei 40°C quantitativ. Die Dekomposition des Äthans zu Methan beginnt bei der Katalysatortemperatur von ungefähr 200°C und ist bei 300°C beendet. Auch die Hydrogenolyse verläuft auf Grund der festgestellten Ergebnisse quantitativ.

Wie in den früheren Berichten^{9,10} angeführt wird, erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit Äthylen → Äthan in Gegenwart von Nickelkatalysatoren das Maximum bei 130–200°C. Auf Grund unserer Feststellung wird das Maximum der Konversion des Äthylens zu Äthan in Gegenwart des von uns verwendeten Katalysators bereits bei 40°C erreicht. Diesen Ergebnissen nähert sich am meisten das in der Mitteilung¹¹ angeführte Maximum der Konversion bei 60°C.

Die Anordnung der gaschromatographischen Apparatur ermöglicht die Arbeit mit Wasserstoff im Überschuß, der eine glatte Hydrierung gestattet^{12,13} und die Kohlenstoffbildung ausschließt¹⁴.

Beim Vergleich der Ergebnisse muß allerdings die Qualität des Katalysators in Betracht gezogen werden. Bei unseren Versuchen wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt, wenn die zur Aktivierung des Katalysators erforderliche Temperatur nicht eingehalten wurde. Das Absinken der Aktivität erfolgte namentlich beim Überschreiten der Aktivierungstemperatur. Als aktiver erwies sich der frisch hergestellte Katalysator. Die in Abb. 3 und 5 veranschaulichten Ergebnisse wurden mit einem höchstens eine Woche alten Katalysator gewonnen.

Hydrierung des Gemisches von Äthylen, Kohlendioxid und Methan

Die Proben des Gasgemisches mit dem Volumen vom 1 ml wurden in Teilmengen zugegeben (Abb. 1, Eintritt 10). In der Vorkolonnen („Porapak Q“, Raumtemperatur) wurde das Gemisch chromatographisch getrennt, die Komponenten wurden in das

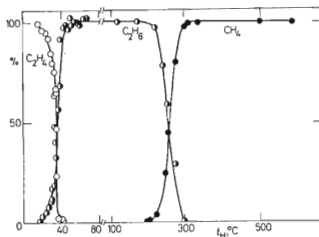


ABB. 4

Quantitative Interpretation des Verlaufs der Reaktionen $C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow CH_4$

Hydrierrohr und schließlich in die mit Silicagel gefüllte chromatographische Kolonne (Temperatur 100°) geleitet. Der Überdruck des Wasserstoffs als Trägergas betrug $0,4 \text{ kp. cm}^{-2}$, die Volumengeschwindigkeit $14,4 \text{ ml/min}^{-1}$. Mittels dieser Anordnung wurde die gleichzeitige Beobachtung der Kohlendioxid- und Äthylenhydrierung und der Hydrogenolyse des Äthans zu Methan ermöglicht. Die Pikhöhen des mittels der untersuchten Prozesse entstandenen Methans wurden mit denen des in das Gemisch als Innenstandard zugegebenen Methans verglichen. Zur Vermeidung einer Interferenz dem chromatographischen Piks des Methans mit dem des Stickstoffs wurde das Eichgemisch im Wasserstoff hergestellt.

Die Abhängigkeit der Größen der den verschiedenen Methanquellen im Gemisch entsprechenden Pikflächen ist in Abb. 5 veranschaulicht. Das Diagramm unterscheidet sich von der Interpretation in Abb. 4, da das Verzeichnis des nichthydrierten CO_2 fehlt, das nicht mit Hilfe des Flammenionisationsdetektors detektiert wurde und nicht den Übergang des Äthylens in Äthan wiederholt. Wie aus der Steilheit der Kurve $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ hervorgeht, verläuft die Hydrierung des CO_2 zu CH_4 zum Unterschied von der Hydrogenolyse des C_2H_6 zu CH_4 in ziemlich weiten Temperatur-

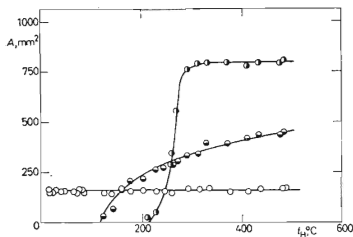


ABB. 5

Bilanz der Methanbildung bei der Hydrierung des Gemisches CH_4 , CO_2 und C_2H_4

○ Standard des Methans, ● durch Kohlendioxidhydrierung entstandenes Methan, ● durch Hydrogenolyse von Äthan aus reduziertem Äthylen entstandenes Methan.

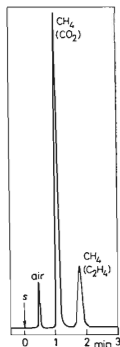


ABB. 6

Chromatogramm der durch reife Äpfel produzierten Atmosphäre

grenzen. Sie beginnt bei 130°C und erreicht das Maximum bei 500°C, nichtsdestoweniger beträgt die bei 500°C durchgeführte CO₂-Konversion 99,1%.

Bestimmung des Äthylens und Kohlendioxids in der Atmosphäre eines Containers mit reifenden Äpfeln

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Äthylen und Kohlendioxid diente die nach Abb. 2 konstruierte Apparatur. Bei der Eichung wurde dem Stickstoff in der Injektionspritze „Record“ mittels der Injektionspritze „Hamilton“ die entsprechende CO₂- und Äthylenmenge in früher beschriebener Weise⁸ zugegeben. Die Dosierung in die chromatographische Kolonne wurde in Teilmengen von je 1 ml dieses Gemisches durchgeführt. Die Chromatogramme wurden durch Messen der Pikhöhe verarbeitet. Die Eichkurve wurde für den Konzentrationsbereich der durch Äpfel produzierten Äthylen- und Kohlendioxidmengen konstruiert. In Abb. 6 wird das praktische Chromatogramm der Atmosphäre aufgezeigt, die im Versuchskontainer durch reifende Äpfel gebildet wird.

Mit Hilfe der beschriebenen Methode können nebeneinander Äthylen noch beim Gehalt in der Größenordnung 10⁻³ Vol. % und Kohlendioxid in der Größenordnung 10⁻² Vol. % in Proben mit dem Volumen von 1–2 ml bestimmt werden. Die ermittelte relative Breite des Verlässlichkeitsintervalls in drei Messungsserien der Gemische betrug im Konzentrationsbereich von 1–5 Abs.% für CO₂ $\tau = 0,38, 0,75, 1,25$ Rel. %; für C₂H₄ $\tau = 0,70, 0,83, 1,6$ Rel. %.

SCHLUSSFOLGERUNG

Die gleichzeitige chromatographische Bestimmung von CO₂ und Äthylen ist nach ihrer Hydrierung in Gegenwart des auf Kieselgur aufgetragenen Ni–ThO₂-Katalysators bei Verwendung des Flammenionisationsdetektors möglich. Sowohl CO₂ als auch C₂H₄ werden beim Kontakt mit einem hochwirksamen Katalysator hydriert, und zwar CO₂ direkt zu Methan im Temperaturbereich von 130–500°C, Äthylen im Temperaturbereich von 18 bis 40°C vorerst zu Äthan, bei 200 bis 300°C wird es zu Methan dekomponiert. Die CO₂-Konversion zu Methan verläuft zu 99,1%, die C₂H₄-Konversion zu Methan ist 100%ig.

Das resultierende Chromatogramm des Gemisches beider Gase setzt sich aus zwei gut getrennten Pike des Methans zusammen, das nach Hydrierung der Gase nach ihrer Trennung in der chromatographischen Kolonne entsteht.

Für Serienbestimmung kam eine Kolonne 1 m × 0,4 cm mit der Füllung „Porapak Q“ bei der Thermostatentemperatur von 60°C und bei 450°C in der Hydrierkolonne zur Anwendung. Die berechnete Relativbreite des Verlässlichkeitsintervalls für CO₂ betrug 0,4–1,3 Rel. %, für C₂H₄ 0,7–1,6 Rel. %, entsprechend für beide Gase 1–5 Abs. %. Mittels der beschriebenen Methode wurden nebeneinander Äthylen-

mengen noch bei einem Gehalt in der Größenordnung 10^{-3} Vol. % und Kohlendioxidmengen in der Größenordnung von 10^{-2} Vol. % in Proben vom Volumen 1–2 ml bestimmt.

LITERATUR

1. Burg S. P.: *Ann. Rev. Plant Physiol.* **13**, 265 (1962).
2. Young R. E., Pratt H. K., Biale J. B.: *Anal. Chem.* **24**, 551 (1952).
3. Janák J., Rusek M.: diese Zeitschrift **20**, 923 (1955); *Chem. listy* **49**, 191 (1955).
4. Schwenk U., Hachenberg H., Förderreuter M.: *Brennstoff-Chem.* **42**, 295 (1961).
5. Porter K., Volman D. H.: *Anal. Chem.* **34**, 748 (1962).
6. Gal'Pern G. D., Chudakova I. K., Jegoruškina M. V.: *Ž. Anal. Chim.* **19**, 598 (1964).
7. Bečka J.: *Biol. Plant.* **14**, 197 (1972).
8. Novák J.: *Chem. listy* **54**, 1189 (1960).
9. Kwan Z.: *Advan. Catalysis* **6**, 116 (1954).
10. Twigg G. H.: *Trans Faraday Soc.* **35**, 934 (1939).
11. Miller S. A.: *Ethylene and its Industrial Derivatives*, S. 1149. E. Benn, London 1969.
12. Foss J. G., Eyring H.: *Phys. Chem.* **62**, 103 (1958).
13. Parena J. M.: *Rev. Fac. Ing. Quim. (Arg.)* **29**, 185 (1960).
14. Shirasaki T., Kitahara T., Sakamoto S., Morikawa K.: *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.* **68**, 596 (1965).

Übersetzt von K. Grundfest.