

CHROM. 17 979

## ÄTHENMESSUNG DURCH EINE GASCHROMATOGRAPHISCHE ANREICHERUNGSTECHNIK MIT FLAMMENIONISATIONSDETEKTION

JAN GOLIÁŠ

*Institut für Obst- und Gemüsetechnologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Brno, 69144 Lednice na Moravě (Tschechoslowakei)*

und

JOSEF NOVÁK\*

*Institut für analytische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, 61142 Brno (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 25. Juni 1985)

---

### SUMMARY

*Determination of ethylene by a gas chromatographic enrichment technique with a flame ionization detector*

A method for the determination of ethylene produced by pulpy fruits is described, consisting in the equilibration trapping of ethylene in a column packed with Carbosieve G, thermal desorption of the deposit, and analysis of the concentrate by gas chromatography with a flame ionization detector. Ethylene concentrations at the nanograms per litre level in the ambient atmosphere can be determined in this way. With 0.1 g of Carbosieve in the trap, the detection limit is *ca.* 0.08 nl l<sup>-1</sup> (ppb) of ethylene in the air analyzed. The detection limits attainable when using different methodical variants of gas chromatographic analysis are compared. The detection limits have been calculated from the chromatographic conditions and the parameters of the detection system. From the theoretically derived equations, it is possible to estimate the ethylene concentration quickly without it being necessary to calibrate the instrument, which is advantageous in trace analysis.

---

### EINLEITUNG

Äthen als einfachstes Pflanzenhormon wird allgemein von pflanzlichen Geweben produziert. Bei fleischiges Obst ist es oft notwendig, Äthen in solchen niedrigen Konzentrationen zu messen, bei denen schon eine physiologische Aktivität eintreten kann. Wenn auch die Messgenauigkeit der direkten Probenanalyse durch Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor bei vielen praktischen Anwendungen ausreichend ist, gibt es doch Situationen, bei denen der Einsatz von Anreicherungstechniken ratsam erscheint oder notwendig ist. Durch direkte Dosierung des analysierten Gases in den Chromatographen kann man etwa bis auf 10 ppb Äthen genau

messen. Durch die Verwendung von Anreicherungstechniken, die die Adsorption des zu analysierenden Stoffes in der Anreicherungskolonnen mit einem geeigneten Sorbents<sup>1-4</sup>, die Wärmedesorption und die Analyse des Konzentrates umfassen, kann man entweder die Empfindlichkeit der Analyse noch bedeutend erhöhen oder unter stabileren Bedingungen arbeiten, indem man eine geringere Empfindlichkeit des Elektrometer einstellt und so zu sichereren Ergebnissen kommt. Jedoch bindet sich Äthen an den herkömmlichen Sorbentien nur schwach, so dass der Konzentrierungseffekt gering ist. Um eine höhere Konzentrierung zu erreichen, benutzten Goliáš *et al.*<sup>5</sup> eine zweistufige Methode. In einer Anreicherungskolonnen mit einer relativ grossen Menge (etwa 1 g) Porapak Q bindet sich Äthen durch einen Gleichgewichtsprozess<sup>6</sup> und nach thermischer Desorption gelangt das Konzentrat mit dem Strom des Trägergases in eine zweite, kleine Anreicherungskolonnen mit etwa 0,1 g Porapak Q, die durch festes Kohlendioxyd gekühlt wird. Von hier wird dann das Konzentrat nach thermischer Desorption in den Gaschromatographen eingeleitet und analysiert. Durch diese Methode wurde die Empfindlichkeit der Analyse um etwa eine Grössenordnung erhöht. Ein im wesentlichen gleiches Verfahren benutzten später Bečka und Feltl<sup>7</sup>.

In der vorliegenden Arbeit verwendeten wir als Füllung für die Anreicherungskolonnen Aktivkohle Carbosieve G (Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.), die dank ihrer hohen Sorptionsaktivität einen wesentlich höheren Konzentrierungseffekt, auch schon bei einstufiger Anordnung, ermöglicht.

#### THEORETISCHER TEIL

*Beziehungen zwischen den Ausgangsgrössen des Chromatographen und der Äthenkonzentration im analysierten Gas*

Die unmittelbare Anzeige des Flammenionisationsdetektors,  $R_i$ , auf die augenblickliche Konzentration des Analysates  $i$  im Effluent aus der Kolonne,  $q_i$ , ist<sup>8</sup>

$$R_i = \beta \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} F q_i \quad (1)$$

dabei sind  $\beta$  die Effektivität der Ionisation (in Coulomb pro Grammatom Paraffinkohlenstoff) in der Flamme;  $M_i$  und  $(\Sigma C_{\text{eff}})_i$  die Molekülmasse des Analysates und die Summe der effektiven Kohlenstoffatome im Molekül des Analysates (in Grammatomen des effektiven Paraffinkohlenstoffes in einem Mol des Analysates); und  $F$  die Volumenflussgeschwindigkeit des Effluents aus der Kolonne.  $F$  und  $q_i$  werden bei der Temperatur der Kolonne und dem Druck am Ausgang der Kolonne gemessen. Die Reaktion  $R_i$  hat die Einheiten eines Ionisationsstromes.

Die Gleichung 1 führt zu den Beziehungen<sup>9</sup>

$$A_i = \frac{b \beta}{a k_U k_D} \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} v_{(i)} \rho_i \quad (2)$$

$$h_i = \frac{\beta}{a k_U k_D} \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} \frac{\sqrt{N/2\pi}}{t_R} v_{(i)} \rho_i \quad (3)$$

Dabei sind:  $A_i$  und  $h_i$  die Fläche und die Höhe des Peaks des Analysates in der graphischen Aufzeichnung am Chromatographen;  $b$ , die Geschwindigkeit des Papiervorschubes bei der Registrierung;  $a$ , der Faktor der Empfindlichkeitsverringierung des Elektrometers;  $k_U$ , das Verhältnis des Ionisationsstromes zur entsprechenden Austrittsspannung aus dem Elektrometer bei voller Empfindlichkeit;  $k_D$ , das Verhältnis der Austrittsspannung aus dem Elektrometer zur entsprechenden Längenabweichung der Feder des Schreibers;  $N$ , die Anzahl der theoretischen Böden der Kolonne (für das das Analysat  $i$ );  $t_R$ , die Retentionszeit des Analysates in der chromatographischen Kolonne unter den Versuchsbedingungen;  $v_{(i)}$ , das dosierte Volumen des analysierten Gases;  $\rho_i$  die Konzentration (Masse/Volumen) des Analysates im analysierten Gas.

Bei Benutzung von Anreicherungstechniken gehen die Gleichungen 2 und 3 über in

$$A_i = \frac{b\beta}{a k_U k_D} \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} V \rho_i \quad (4)$$

bzw.

$$A_i = \frac{b \beta}{a k_U k_D} \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} V_{R,S} \rho_i \quad (5)$$

und

$$h_i = \frac{\beta}{a k_U k_D} \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} \frac{\sqrt{N/2\pi}}{t_R} V \rho_i \quad (6)$$

bzw.

$$h_i = \frac{\beta}{a k_U k_D} \frac{(\Sigma C_{\text{eff}})_i}{M_i} \frac{\sqrt{N/2\pi}}{t_R} V_{R,S} \rho_i \quad (7)$$

Gleichungen 4 und 6 gelten bei vollständiger Adsorption des Analysates und Gleichungen 5 und 7 bei Gleichgewichtsadsorption.  $V$  ist das Volumen des analysierten Gases, das man durch die Anreicherungskolonne durchsaugen kann, ohne die Front des Analysates zu durchbrechen.  $V_{R,S}$  ist das Retentionsvolumen des Analysates in der Anreicherungskolonne mit dem Sorbens S unter den Bedingungen der Probenentnahme. Für das Maximalvolumen  $V_{\text{max}}$  bei der vollständigen Adsorption und das Minimalvolumen  $V_{\text{min}}$  bei der Gleichgewichtsadsorption gilt näherungsweise<sup>10,11</sup>

$$V_{\text{max}} \leq V_{R,S} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{n}} \right) \quad (8)$$

$$V_{\text{min}} \geq V_{R,S} \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{n}} \right) \quad (9)$$

wobei  $n$  die Zahl der theoretischen Böden in der Anreicherungskolonne ist. Das Retentionsvolumen ist gegeben durch

$$V_{R,S} = K V_S + V_G = V_g W_S \frac{T}{273} + V_G \quad (10)$$

$K$  und  $V_g$  sind der Verteilungskoeffizient und das spezifische Retentionsvolumen<sup>12</sup> des Analysates auf dem Sorbens unter den Bedingungen der Probenentnahme;  $V_S$  und  $W_S$  das Volumen und die Masse des Sorbens in der Anreicherungskolonne;  $T$  ist die absolute Temperatur der Anreicherungskolonne bei der Probenentnahme; und  $V_G$  ist das freie Volumen der Anreicherungskolonne. Die Gleichungen 4–7 ermöglichen es, aus der Fläche oder der Höhe des chromatographischen Peaks des Analysates die Konzentration Äthens im analysierten Gas ausreichend genau zu bestimmen, ohne eine direkte Eichung durchführen zu müssen.

Die minimal wahrnehmbare Konzentration des Analysates im analysierten Gas (die Höhe des Peaks ist gleich zweimal der Rauschbreite)  $\rho_i^{\min}$  kann man für die Variante der vollständigen bzw. Gleichgewichtsadsorption aus den folgenden Gleichungen<sup>13</sup> schätzen:

$$\rho_i^{\min} = \frac{2 d_n}{V_{R,S} [1 - (2/\sqrt{n})]} \frac{k_U k_D}{\beta} \frac{M_i}{(\Sigma C_{\text{eff}})_i} \frac{t_R}{\sqrt{N/2\pi}} \quad (11)$$

bzw.

$$\rho_i^{\min} = \frac{2 d_n k_U k_D}{V_{R,S} \beta} \frac{M_i}{(\Sigma C_{\text{eff}})_i} \frac{t_R}{\sqrt{N/2\pi}} \quad (12)$$

Dabei ist  $d_n$  die Rauschbreite bei der graphischen Aufzeichnung des Chromatogramms. Für die Bestimmung von  $\rho_i^{\min}$  im Falle der direkten Analyse ersetzt man in

Gleichung 11  $V_{R,S} [1 - (2/\sqrt{n})]$  durch das maximale Volumen des analysierten Gases, das man noch ohne Probleme direkt in den Chromatographen dosieren kann.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Prinzip der Methode

Eine Probe des untersuchten Obstes wird in ein Gefäß gegeben, das mit Luft durchströmt wird. Das Äthen, das aus der Probe in den Luftstrom abgegeben wird, bindet sich nach dem Gleichgewichtsprinzip an das Sorbens in der Anreicherungskolonne. Die Masse der analysierten Fruchtanteile beträgt etwa 50 g. Die Zeitdauer der Analyse ist im wesentlichen durch die Zeit gegeben, die notwendig ist, damit sich zwischen der Äthenkonzentration in der durchströmenden Luft und im Gewebe der Frucht ein Gleichgewicht einstellt. Das durchströmte Volumen im System Probendurchströmendes Gas wurde so klein wie möglich gehalten, indem der Innenraum des Gefäßes die Form einer Hohlkugel erhielt, wodurch weitgehend die Entstehung nichtdurchmischter Räume verhindert wurde. Der Luftstrom wurde durch eine Membranluftpumpe erzeugt. Die Durchströmgeschwindigkeit der Luft wurde mit einem

Kapillar-Durchflussmesser gemessen und durch ein Nadelventil gesteuert. Zum Auffangen des Wasserdampfes aus der Luft und aus der Probe wurde in das System eine Trocknungskolonnie mit Silikagel eingefügt. Die einzelnen Teile sind wie folgt nacheinander angeordnet: Probengefäß–Trockenturm–Anreicherungskolonnie–Kapillar-Durchflussmesser–Nadelventil–Saugpumpe.

*Spezifisches Elutionsvolumen des Äthens auf dem Sorbens Carbosieve G*

Das Sorbens Carbosieve G ist eine speziell präparierte Aktivkohle, die eine hohe spezifische innere Oberfläche von etwa 1000 m<sup>2</sup>/g Adsorbens hat und die man folglich zur wirksamen Konzentrierung von Äthen benutzen kann. Den Wert  $V_g$  ermittelt man auf herkömmliche Art und Weise<sup>12</sup>, das heisst durch Messung der Verweilzeit des Äthens in der chromatographischen Kolonne, die mit diesem Sorbens gefüllt ist, unter definierten Bedingungen. Die Messung erfolgte bei einigen Temperaturen im Bereich zwischen 30°C und 90°C. Für die Beziehung zwischen  $\log V_g$  und dem Kehrwert der absoluten Temperatur ( $1/T$ ) wurde folgende lineare Regressionsgleichung ermittelt (Korrelationskoeffizient  $r = 0,99986$ ):

$$\log V_g = 1720,430554/T - 2,499852 \quad (13)$$

*Arbeitsmethode und Berechnung der Ergebnisse*

Etwa 8 min nach dem Einlegen der Probe in das Strömungssystem erreicht die Äthenkonzentration im Luftstrom einen stationären Wert. Dann wird die vorher aktivierte Anreicherungskolonnie mit dem Sorbens mit einer Masse  $W_s = 41,5$  mg eingeschaltet. Die Durchströmzeit, die zum Erreichen des Gleichgewichts notwendig ist, wird durch den Wert  $V_{R,S}$  und durch die Volumengeschwindigkeit des Luftstromes bestimmt. Bei einer Temperatur von 20 bis 25°C und einer Sauggeschwindigkeit von 100 ml min<sup>-1</sup> reichen 6 min. Das adsorbierte Äthen wird in einer Heizpatrone bei 170°C desorbiert und das so erhaltene Konzentrat gelangt mit dem Strom des Trägergases in die chromatographische Kolonne, die mit Poropak Q gefüllt ist (Länge der Kolonne 1,2 m). Im Chromatogramm des Konzentrats miss man die Fläche des Äthenpeaks. Einen Eichpeak für Äthen erhält man, indem man getrennt ein definiertes Volumen der Eichlösung mit bekannter Äthenkonzentration unter gleichen Bedingungen dosiert und das Chromatogramm aufnimmt. Die Äthenkonzentration im Luftstrom  $c_i$  ist gegeben durch

$$c_i = \frac{(A_i/A_s) v_{(s)} c_s}{V_g W_s T/273,16} \quad (14)$$

mit:  $A_i$ , Fläche des Peaks im Chromatogramm der untersuchten Probe (mm<sup>2</sup>);  $A_s$ , Peakfläche des Äthens im Chromatogramm der Eichlösung (mm<sup>2</sup>);  $v_{(s)}$ , Volumen der eingespritzten Eichprobe (ml);  $c_s$ , Konzentration des Standards in der Eichprobe (ml l<sup>-1</sup>);  $V_g$ , spezifisches Elutionsvolumen des Äthens (ml g<sup>-1</sup>);  $W_s$  Masse des Sorbens in der Anreicherungskolonnie (g);  $T$  absolute Temperatur der Anreicherungskolonnie (°K).

Das spezifische Elutionsvolumen  $V_g$  bestimmt man aus der empirischen Gleichung 13 für die gegebene Temperatur der Anreicherungskolonnie, die vor der

Äthenadsorption immer auf gleicher Temperatur gehalten wird. Die Äthenproduktion  $G_i$  (in  $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), die in den Abbildungen angegeben ist, erhält man aus der Beziehung

$$G_i = \frac{c_i F}{W} 1000 \quad (15)$$

mit:  $F$ , Volumenflussgeschwindigkeit des Luftstromes ( $1.\text{h}^{-1}$ );  $W$ , Masse der Obstprobe im Probengefäß (kg).

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die praktische Anwendung der Gleichungen 11 und 12 kann man durch die Berechnung von  $\rho_i^{\text{min}}$  aus den Parametern auf den rechten Seiten dieser Gleichungen darstellen. Die Parameter  $k_U$  und  $k_D$  sind durch die technischen Eigenschaften des Elektrometer- und des Registriersystems gegeben,  $M_i$  und  $(\Sigma C_{\text{eff}})_i$  durch die chemische Zusammensetzung des gemessenen Stoffes,  $\beta$  wird durch Eichung oder Schätzung bestimmt,  $d_n$  liest man aus dem Chromatogramm ab,  $t_R$  und  $N$  berechnet man aus den Parametern des Peaks des gemessenen Stoffes im Chromatogramm,  $V_{R,S}$  berechnet man nach Gleichung 10, wobei  $V_g$  aus der empirischen Gleichung 13 und  $n$  aus der Länge der Anreicherungskolonne bestimmt werden (in der Regel kann man davon ausgehen, dass  $V_{R,S} [1 - (2/\sqrt{n})] = 0,5 V_{R,S}$  ist). Alle Parameter, die zur Berechnung von  $\rho_i^{\text{min}}$  notwendig sind, lassen sich also leicht bestimmen. In Tabelle I sind einige Werte von  $\rho_i^{\text{min}}$  angeführt, die für einige methodische Varianten unter typischen Arbeitsbedingungen berechnet wurden. Für die Rechnungen wurden folgende Werte der einzelnen Parameter verwendet:  $d_n = 5 \text{ mm}$ ,  $k_U = 10^{-12} \text{ A/mV}$ ,  $k_D = 4 \times 10^{-3} \text{ mV/mm}$ ,  $\beta = 0,15 \text{ Coulomb/g-Atom } C_{\text{par}}$ ,  $M_i = 28 \text{ g/mol}$ ,  $(\Sigma C_{\text{eff}})_i = 2 \text{ g Atom } C_{\text{par}}/\text{mol}$ ,  $t_R = 51 \text{ s}$ ,  $n = 20$ ,  $N = 554$ ; Carbosieve G:  $\log V_g = 1720,43/T - 2,4998$ ; Porapak Q:  $\log V_g = 1282,9/T - 3,084$  (siehe Literaturhinweis 5); Temperatur der Anreicherungskolonne  $20^\circ\text{C}$ . Mit Ausnahme der Werte  $W_s$  (bei den Versuchen in dieser Arbeit waren  $W_s = 0,0415 \text{ g}$  und die Länge der Anreicherungskolonne  $20 \text{ mm}$ ) und dem geschätzten Wert  $n = 20$  (für eine angenommene Länge der Anreicherungskolonne von  $40 \text{ mm}$ ) stellen alle angeführten Werte reelle experimentelle Parameter dar. Die Werte  $W_s = 0,1 \text{ g}$  bei den Methoden 2–5 und  $W_s = 1 \text{ g}$  bei den Methoden 6 und 7 (siehe Tabelle I) wurden in Hinsicht auf einen leichteren Vergleich gewählt. Die Verwendung einer Anreicherungskolonne mit  $0,1 \text{ g}$  Carbosieve G wäre durchaus real, und der Unterschied zwischen den Werten von  $\rho_i^{\text{min}}$  mit  $W_s = 0,1 \text{ g}$  und  $W_s = 0,0415 \text{ g}$  ist nicht gravierend. Der berechnete Wert  $\rho_i^{\text{min}} = 0,792 \times 10^{-1} \text{ ppb}$  für Variante 3 in Tabelle I stellt also gut die minimale wahrnehmbare Äthenkonzentration unter den Bedingungen dieser Methode dar. Was die Beispiele mit zweistufigem trapping (Varianten 6 und 7 in Tabelle I) betrifft, so unterscheidet sich die gewählte Masse  $W_s = 1 \text{ g}$  kaum von der Masse ( $W_s = 1,139 \text{ g}$ ), die in unserer vorhergehenden Arbeit<sup>5</sup> verwendet wurde.

Aus den Ergebnissen von Tabelle I ist ersichtlich, dass die Verwendung von Porapak Q als Anreicherungsorbens beim einstufigen trapping praktisch wirkungslos ist (vergleiche Varianten 4 und 5 mit Variante 1), während Carbosieve G unter den gleichen Bedingungen die Wahrnehmbarkeitsgrenze etwa um zwei Zehnerpoten-

TABELLE I

NACHWEISGRENZEN (DETEKTIONSLIMITEN) FÜR VERSCHIEDENE METHODISCHE VARIANTEN

No.	Methode	$\rho_i^{min}$	
		g/ml	Volumen ppb
1	Direktes Einspritzen von 1 ml des zu analysierenden Gases	$2,03 \cdot 10^{-11}$	$1,74 \cdot 10^1$
2	Vollständiges trapping, Anreicherungskolonne mit Carbosieve G, $W_s = 0,1$ g	$1,67 \cdot 10^{-13}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$
3	Gleichgewichtstrapping, Anreicherungskolonne mit Carbosieve G, $W_s = 0,1$ g	$0,923 \cdot 10^{-13}$	$0,792 \cdot 10^{-1}$
4	Vollständiges trapping, Anreicherungskolonne mit Porapak Q, $W_s = 0,1$ g	$1,63 \cdot 10^{-11}$	$1,40 \cdot 10^1$
5	Gleichgewichtstrapping, Anreicherungskolonne mit Porapak Q, $W_s = 0,1$ g	$0,902 \cdot 10^{-11}$	$0,774 \cdot 10^1$
6	Zweistufiges trapping <sup>5</sup> , Anreicherungskolonne mit Carbosieve G, $W_s = 1$ g	$0,923 \cdot 10^{-14}$	$0,792 \cdot 10^{-2}$
7	Zweistufiges trapping <sup>5</sup> , Anreicherungskolonne mit Porapak Q, $W_s = 1$ g	$0,902 \cdot 10^{-12}$	$0,774 \cdot 10^0$

zen vergrößert. Im Falle zweistufigen trappings mit Carbosieve G als Anreicherungsorbens und  $W_s = 1$  g kann man Äthenkonzentrationen im analysierten Gas noch in der Größenordnung von einigen ppt ( $1 \cdot 10^{-12}$  Volumenteile) nachweisen. Es besteht kein wesentlicher Unterschied in der Nachweisbarkeitsgrenze zwischen dem vollständigen und dem Gleichgewichtstrapping. Bei den Angaben in Tabelle I handelt es sich um die Wahrnehmbarkeitsgrenzen. Von einer Messung der Konzentration kann man erst dann sprechen, wenn die Konzentrationen um etwa eine Zehnerpotenz höher sind. Durch Einsetzen der oben angeführten Werte für  $\beta$ ,  $k_U$ ,  $k_D$ ,  $(\Sigma C_{eff})_i$ ,  $M_i$ ,  $N$  und  $t_R$  in Gleichungen 2 und 3 erhalten wir

$$A_i = 2,678 \frac{b}{a} v_{(i)} \rho_i \cdot 10^{12}$$

$$h_i = \frac{4,933}{a} v_{(i)} \rho_i \cdot 10^{11}$$

Diese zwei Gleichungen sind eigentlich theoretisch abgeleitete Eichgeraden in den Koordinaten  $A_i - v_{(i)} \rho_i$  und  $h_i - v_{(i)} \rho_i$ . Werden konstante Arbeitsbedingungen eingehalten, so kann man bei gegebener Anordnung der Geräte diese Gleichungen benutzen, um die Äthenkonzentration aus der Fläche oder Höhe ihres Peaks in Chromatogramm und aus dem Volumen der dosierten Probe ohne Eichung zu bestimmen.

Aus den Daten aus den Fig. 1–3 geht nach entsprechenden Berechnungen hervor, dass die niedrigste stationäre Äthenkonzentration im Luftstrom einige  $\text{nl l}^{-1}$  beträgt, was einer Konzentration entspricht, die sich durch direktes Einspritzen nur schwierig messen lässt. Die Durchsaugtemperatur kann man in einem breiten Bereich wählen ( $0\text{--}30^\circ\text{C}$ ), so dass man die Probenentnahme unter verschiedenen Bedingungen durchführen kann. In allen Fällen müssen aus dem zu analysierendem Gas, bevor es in die Anreicherungskolonie eintritt, verschiedene Stoffe, wie Ester, Alkohole und ähnliches, entfernt werden, da diese das Sorbens inaktivieren und den  $V_g$ -Wert des Äthens herabsetzen würden. Bei den untersuchten Obstarten zeigt die Äthenproduktion zwei Grundtendenzen.

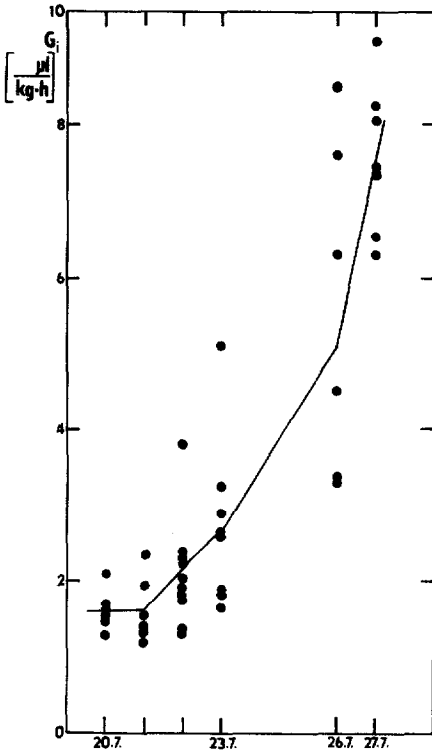


Fig. 1. Äthenproduktion bei Aprikosen während des Reifens am Baum.

(a) Grund- oder Schwellenphase der Äthenproduktion. Sie beträgt bei Aprikosen  $1,5\text{--}2,0 \mu\text{l kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ , bei Pfirsichen  $0,6\text{--}1,5 \mu\text{l kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ , bei Äpfeln ist sie kleiner als  $0,6 \mu\text{l kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Diese vorklimakterische Phase wird durch wenig veränderliche Schwankungen der Äthenkonzentration gekennzeichnet.

(b) Phase des progressiven Anstiege der Äthenproduktion. Sie eröffnet den typischen Reifeprozess, bei dem viele weitere Merkmale auftreten (z.B. Bildung von Aromastoffen, Färbung der Schale). In dieser eingeleiteten klimakterischen Phase verläuft die Äthenproduktion exponentiell (Aprikosen, Pfirsichen); bei Äpfeln ist die Reaktion auf die Äthenproduktion im fortgeschrittenen Reifenzustand sortenmässig



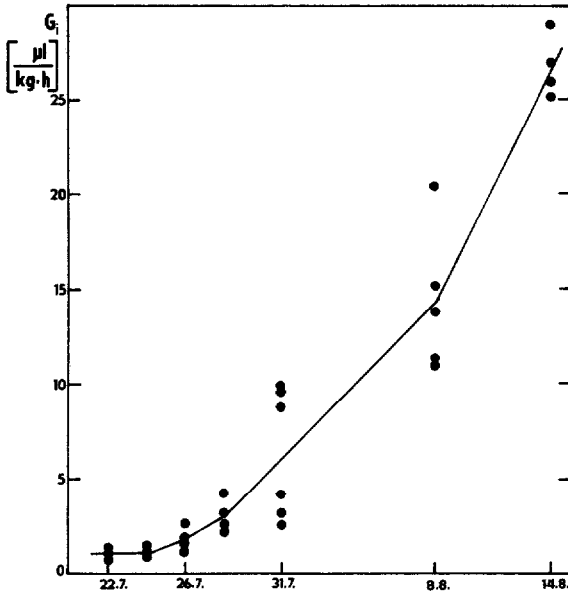


Fig. 2. Äthenproduktion bei Pfirsichen der Sorte "Red Haven" beim Reifen am Baum.

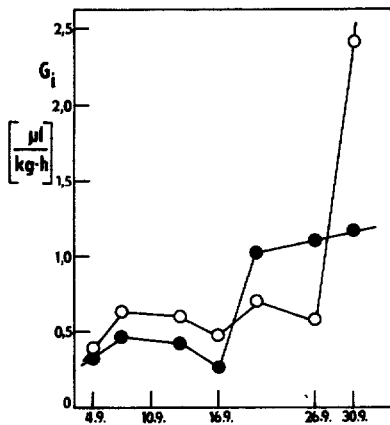


Fig. 3. Äthenproduktion bei Äpfeln der Sorten "Idared" (●) und "Starkrimson" (○) beim Reifen am Baum.

unterschiedlich und hängt, neben anderen Faktoren, besonders von der Lagertemperatur ab.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf der Grundlage chromatographischer Gleichgewichtsmethode wurde ein Verfahren der einstufigen Äthenadsorption aus dem analysierten Gas in einem Sorbens und seiner nachfolgenden gaschromatographischen Messung ausgearbeitet. Die

Methode ermöglicht die Messung von Äthenkonzentrationen in der Größenordnung von einigen  $\text{nl l}^{-1}$ . Die Geräteanordnung ist für die Messung der Äthenproduktion bei fleischigem Obst geeignet, und zwar bei intakten Früchten wie auch bei Schnitten mit einer Masse von etwa 30–50 g. Die Zeit für die Vorbereitung des Konzentrats ausser der eigentlichen gaschromatographischen Analyse überschreitet nicht 15 min. Es werden die Grenzkonzentrationen von Äthen bestimmt, die sich unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit bei den verschiedenen methodischen Varianten der gaschromatographischen Analyse noch bestimmen lassen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Messung des von fleischigen Früchten produzierten Äthens beschrieben. Sie besteht aus der Gleichgewichtsadsorption des Äthens in einer Kolonne mit Carbosieve G, aus der Wärmedesorption des Deposits und der gaschromatographischen Analysen des Konzentrats mit Flammenionisationsdetektor. Es können mit ihr Äthenkonzentrationen im Bereich von  $\text{nl l}^{-1}$  in der Umgebungsluft gemessen werden. Beträgt die Carbosieve-Masse 0,1 g, liegt die Wahrnehmungsgrenze etwa bei 0,08 ppb. Die Wahrnehmungsgrenzen für verschiedene Varianten der gaschromatographischen Analyse werden verglichen. Sie werden aus den chromatographischen Bedingungen und den Parametern des elektrometrischen Detektorsystems berechnet. Aus den theoretisch abgeleiteten Gleichungen kann man schnell die Äthenkonzentration im analysierten Gas abschätzen, ohne dass man eine Eichprobe benutzen muss, was bei der Spurenanalyse vorteilhaft ist.

#### LITERATUR

- 1 K. Widmark und G. Widmark, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 575.
- 2 A. P. Altshuller, *J. Gas Chromatogr.*, 1 (1963) 6.
- 3 E. R. Colson, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1111.
- 4 F. R. Crooper und S. Kaminski, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 737.
- 5 J. Goliáš, J. Růžicková und J. Novák, *Acta Univ. Agric. Ser. C. Brno*, 23 (1975) 115.
- 6 J. Novák, V. Vašák und J. Janák, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 660.
- 7 J. Bečka und L. Feltl, *J. Chromatogr.*, 131 (1977) 179.
- 8 J. Novák, *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1975, S. 57.
- 9 J. Novák, VI. Konferenz "Chromatographische Methoden und ihre Bedeutung für die Gesundheit des Menschen", Stará Lesná, 6.–8. November, 1984.
- 10 A. Raymond und G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1975) 173.
- 11 J. Novák, J. Goliáš und J. Janák, *NBS Spec. Publ. U.S.*, 519 (1979) 739.
- 12 D. H. Desty, E. Glueckauf, A. T. James, A. I. M. Keulemans, A. J. P. Martin und C. S. G. Phillips, in D. H. Desty (Herausgeber), *Nomenclature Recommendations: Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1957, S. XI.
- 13 J. Novák, *Pokroky Chemie 1, Kvantitativní analýza kolonovou chromatografií*, Academia, Prag, 1981, S. 71.