

Výhody a nevýhody záměny helia jako nosného plynu v plynové chromatografii za vodík

Část I. – Technická a bezpečnostní hlediska

Advantages and Disadvantages of Substitution of Helium as Carrier Gas in Gas Chromatography by Hydrogen. Part I. – Technical and Safety Aspects

Tomáš HORÁK, Jiří ČULÍK, Karel ŠTĚRBA, Jana OLŠOVSKÁ

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a. s., Pivovarský ústav Praha, Lípová 15, 120 44 Praha 2 / *Research Institute of Brewing and Malting PLC, Brewing Institute Prague, Lípová 15, CZ-120 44 Prague 2, Czech Republic*

e-mail: horak@beerresearch.cz

Recenzovaný článek / *Reviewed paper*

Horák, T. – Čulík, J. – Štěrba, K. – Olšovská, J.: Výhody a nevýhody záměny helia jako nosného plynu v plynové chromatografii za vodík. Část I. – Technická a bezpečnostní hlediska. *Kvasny Prum.* 59, 2013, č. 6, s. 162–166.

Plynová chromatografie je významnou analytickou technikou používanou při stanovování sensoricky aktivních látek, jejichž obsah je důležitý nejen pro sledování kvality již finálního výrobku, ale též při testování nových technologických postupů. K získání přesných a reprodukovatelných výsledků je nutné věnovat pozornost správnému nastavení všech podmínek chromatografické separace včetně nosného plynu. V této sérii článků jsou diskutována určitá úskalí, která přináší záměna helia jako nosného plynu za jiný plyn. K tomuto kroku mohou být laboratoře nuceny v důsledku „heliové krize“. Tento článek je zaměřen na technická a bezpečnostní hlediska této záměny.

Horák, T. – Čulík, J. – Štěrba, K. – Olšovská, J.: Advantages and disadvantages of substitution of helium as carrier gas in gas chromatography by hydrogen. Part I. – Technical and safety aspects. *Kvasny Prum.* 59, 2013, No. 6, p. 162–166.

Gas chromatography plays a significant role in the determination of flavors, which is important not only for monitoring the quality of final product but also when testing new technological procedures. Correct setting of all conditions having an influence on the chromatographic separations, including carrier gas, is necessary for acquiring accurate and reproducible results in gas chromatographic methods. Some difficulties with substitution of helium as carrier gas by another gas are discussed in this series of papers. Laboratories may be forced to make this change due to “helium crisis”. This paper is focused on technical and risk aspects of this substitution.

Horák, T. – Čulík, J. – Štěrba, K. – Olšovská, J.: Die Vor- und Nachteile der Heliumumwechslung für Wasserstoff als Treibgas in der Gaschromatographie. Teil I. – Technische und Sicherheitsaspekte. *Kvasny Prum.* 59, 2013, Nr. 6, S. 162–166.

Die Gaschromatographie gilt als eine bedeutende analytische Technik zur Bestimmung von sensorischen aktiven Stoffen, deren Gehalt ist wichtig nicht nur für Qualitätsverfolgung des Finalerzeugnisses aber auch für die Prüfung des neuen Herstellungsverfahrens. Um genaue und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, war es notwendig, die Aufmerksamkeit der richtigen Einstellung von allen Bedingungen der chromatographische Trennung einschließlich des Treibgasesais zu führen. In dieser Serie der Artikel werden welche Probleme mit der Umwechslung des Heliums für ein anderes Gas diskutiert. Aufgrund der „Helium Krise“ können einige Labors zur diesen Umwandlung gezwungen werden. Dieser Artikel wird auf die Technische- und Sicherheitsaspekte dieser Umwandlung fokussiert.

Klíčová slova: nosný plyn, helium, vodík, dusík, plynová chromatografie

Keywords: carrier gas, helium, hydrogen, nitrogen, gas chromatography

1 ÚVOD

Součástí všech oficiálních metodik pivovarských organizací jako je European Brewery Convention (EBC), Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission (MEBAK), The Institute of Brewing (IOB) nebo The American Society of Brewing Chemists (ASBC) jsou plynově chromatografické metody pro stanovení sensoricky aktivních látek v pivu. Touto separační technikou lze v meziproduktech a hotovém pivu stanovit jak sensoricky významné látky, tak některé cizorodé látky. Základní přehled těchto látek uvádí *tab. 1*.

K získání přesných a reprodukovatelných výsledků v co nejkratší době je nutné mít celý analytický postup velmi dobře optimalizovaný. V případě plynově chromatografického stanovení je nutné věnovat pozornost správnému nastavení všech podmínek chromatografické separace včetně nosného plynu.

Volba nosného plynu podstatným způsobem ovlivňuje rychlost chromatografické analýzy. (Blumberg, 1993; Blumberg, 1997a; Blumberg, 1997b) V kapilární plynové chromatografii se nejčastěji používají helium, dusík nebo vodík. Nesporná výhoda helia spočívá v tom, že se dá použít se všemi typy detektorů, včetně hmotnostních detektorů. Z tohoto důvodu jde o nejpoužívanější typ. Helium a dusík jsou netoxické, nehořlavé a také velmi bezpečné. Na druhé straně cena helia je podstatně vyšší, než ostatních nosných plynů. Vodík vytváří se vzduchem výbušnou směs, a proto z bezpečnostního hlediska může být používání vodíku poněkud rizikové. Oproti heliu a dusíku poskytuje vodík významné výhody, a to v rychlosti analýzy, citlivosti a rozlišení na jednotku času. (Korytář a Matisová, 2001; Matisová a Dömötörövá, 2003)

V poslední době dochází k výpadkům v dodávkách helia a roste jeho cena. Série těchto článků se proto zaměřuje na pochopení

1 INTRODUCTION

Official methods of brewery institutions such as European Brewery Convention (EBC), Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission (MEBAK), The Institute of Brewing (IOB) or The American Society of Brewing Chemists (ASBC) include gas chromatographic procedures used for the determination of beer flavors. Beer flavors or some contaminants can be determined by this separation procedure in intermediate products as well as in final beer. The review of the main of these compounds is shown in *Tab. 1*.

The use of a very good optimized analytical procedure is required in order to obtain accurate and reproducible results. In gas chromatographic determination the attention must be also focused on the correct setting of all conditions having an influence on the chromatographic separations including carrier gas.

The choice of carrier gas has a substantial influence on the speed of analysis (Blumberg, 1993; Blumberg, 1997a; Blumberg, 1997b). Helium, nitrogen, hydrogen or argon is very often used in gas capillary chromatography. The great advantage of helium consists in its universal use in all types of detectors, mass detectors included. For this reason helium is the most commonly used carrier gas. Helium and nitrogen are non toxic, non-flammable and also very safe. On the other hand, helium is much more expensive in comparison with other carrier gases. Hydrogen is not very popular because of the risk of explosions. Compared to helium or nitrogen the use of hydrogen provides significant advantage in speed of analysis, sensitivity and resolution within a time unit. (Korytář and Matisová, 2001; Matisová and Dömötörövá, 2003)

Tab. 1 Přehled významných látek stanovovaných v meziproduktech a hotovém pivu pomocí plynové chromatografie / List of important compounds determined by gas chromatography in brewing analytics.

| Látka / Compound | Literatura / Reference |
|---|---|
| Alkoholy / Alcohols | EBC, 2005a; IOB, 1997a; MEBAK, 1996a; ASBC, 2009a |
| Estery / Esters | EBC, 2005a; IOB, 1997a; MEBAK, 1996a; ASBC, 2009a |
| Acetaldehyd / Acetaldehyde | EBC, 2005a; IOB, 1997a; MEBAK, 1996a; ASBC, 2009a |
| Dimethylsulfid / Dimethyl sulfide | EBC, 2005a; IOB, 1997a; MEBAK, 1996a,b,c,d; ASBC, 2009a |
| Vyšší aromatické alkoholy / Higher aromatic alcohols | Čulík et al., 1997 |
| Mastné kyseliny / Fatty acids | Horák et al., 2013 |
| Vicinální diketony / Vicinal diketones | EBC, 2005b; IOB, 1997b; IOB, 1997b; MEBAK, 1996e; ASBC, 2009b; Horák et al., 2001 |
| Acetoin / Acetoin | MEBAK, 1996f |
| Chlorované alifatické uhlovodíky / Chlorinated aliphatic hydrocarbons | Čulík et al., 1995; Horák et al., 1999 |
| Chlorfenoly / Chlorophenols | Horák et al., 2008 |
| Halogenoctové kyseliny / Haloacetic acids | Čulík et al., 2010 |
| Polychlorované bifenily / Polychlorinated biphenyls | Horák et al., 1999 |
| Estery kyseliny ftalové / Phthalic acids esters | Horák et al., 1999 |

příčin tohoto stavu a jeho řešení, kdy jako nosný plyn v plynové chromatografii je namísto helia použit vodík. V této části je věnována pozornost především technickým a bezpečnostním hlediskům.

2 ZDROJE ZÍSKÁVÁNÍ PLYNU

2.1 Helium

Ačkoli helium tvoří druhou nejvíce zastoupenou složku vesmírné hmoty, na Zemi je přítomno jen velmi vzácně. V zemské atmosféře se vyskytuje jen ve vyšších vrstvách a díky své mimořádně nízké hmotnosti postupně z atmosféry uniká do meziplanetárního prostoru. V přírodě se vyskytuje jako izotop ^4He (se čtyřmi nukleony) a ve stopovém množství i izotop ^3He (se třemi nukleony).

Helium pochází z neobnovitelných zdrojů a na Zemi vzniká radioaktivním rozpadem těžkých prvků, jako je thorium a uran.

Helium se získává z ložisek zemního plynu a od ostatních plynů se odděluje poměrně složitým postupem, kryogenní frakční destilací. Největším celosvětovým dodavatelem helia jsou Spojené státy, kde se helium získává už od roku 1917. Podle některých odhadů by tyto zásoby mohly být vyčerpány do roku 2018. Další oblasti s velkými zásobami helia se nachází v Alžírsku a Kataru. Někteří odborníci se však domnívají, že během generace budou zásoby helia vyčerpány.

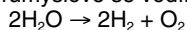
Snížená poptávka po zemním plynu ve svém důsledku vedla i k poklesu produkce helia a v některých regionech se již objevily problémy s jeho dodávkami a došlo ke zvýšení jeho ceny. Dá se tedy očekávat, že v budoucnosti se dostupnost helia bude snižovat a přitom bude docházet k růstu jeho ceny. Z tohoto důvodu je nezbytné hledat alternativy helia i v plynové chromatografii (Chromacademy, online).

2.2 Vodík

Vodík je nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek a tvoří převážnou část hmoty ve vesmíru. Za normální teploty je stabilní, ale jeho reaktivita značně stoupá při zahřátí. Vytváří sloučeniny se všemi prvky s výjimkou vzácných plynů. Jeho sloučeniny s uhlíkem, kyslíkem, sírou a dusíkem vytvářejí základní jednotky života na zemi.

Vodík je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Je hořlavý, ale hořeni nepodporuje. Pokud jeho koncentrace ve vzduchu dosáhne 4 %, může explodovat. Proto je nutné při manipulaci s ním dodržovat bezpečnostní předpisy. Je ale velmi nepravděpodobné, že by i ve velmi malé laboratoři koncentrace vodíku dosáhla kritické hodnoty 4 %, neboť spotřeba vodíku při běžných plynově chromatografických analýzách je zanedbatelná vzhledem k velkému objemu vzduchu v laboratoři.

Vodík se ve velkém vyrábí termickým rozkladem zemního plynu. Průmyslově se vodík vyrábí elektrolyzou vody.



Na tomto principu pracují i generátory vodíku používané pro plynově chromatografii (Chromacademy, online).

Helium has gradually been in short supply and its price has been increasing. The series of our papers is focused on grasping this problem and its solution when hydrogen is used instead of helium as carrier gas in gas chromatography. This part is focused on technical and risk aspects.

2 RESOURCES OF GASES

2.1 Helium

In spite of being the second most abundant element in the known universe, helium is rare on Earth. Helium is present in the Earth's atmosphere, especially in its outer part called the heterosphere and, due to its extra low weight, escapes into space. Most terrestrial helium is present as the isotope ^4He (its nucleus consists of 2 protons and 2 neutrons) and only in trace amounts as the isotope ^3He (2 protons and 1 neutron).

Helium is a non-renewable source and most terrestrial helium has been created by the natural process of radioactive decay of heavy elements such as thorium and uranium.

Helium is refined from natural gas deposits using a relatively complex process called cryogenic fractional distillation. The United States is world's leading supplier of helium. Helium has been gained here from 1917. Its stock is expected to be depleted by 2018. Other territories with large concentration of helium include Algeria and Qatar. However, some experts believe that total depletion could come within a generation.

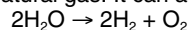
Low natural gas demand has led to sparse supplies of helium in some regions and an increase in price. So, many users worry about their ability to obtain helium when they need it more than about the increased price. For this reason it is necessary to find helium alternatives also in gas chromatography (Chromacademy, online).

2.2 Hydrogen

Hydrogen is not only the lightest and the simplest of all elements but it is also the most common substance in the universe. At standard temperature hydrogen is stable but its reactivity sharply increases during warming. Hydrogen can be found combined with other elements with the exception of precious gases. Its compounds with carbon, oxygen, sulfur and nitrogen represent the fundamental units of life on Earth.

Hydrogen is a flammable, colorless, odorless, tasteless, non-toxic gas. It poses fire and explosive hazard when its concentration in air exceeds 4%. Proper safety precautions should be used in order to prevent an explosion. It should be noted that the concentration of hydrogen is very unlikely to exceed 4 % even in the smallest laboratory due to the large volume of air and to the relatively low rate at which hydrogen is produced or consumed during a typical gas chromatography analysis.

Hydrogen is industrially produced from the steam reforming of natural gas. It can also be produced by the electrolysis of water.



Hydrogen generators for gas chromatography are based on this principle (Chromacademy, online).

2.3 Dusík

Dusík je plyn bez barvy, chuti a zápachu. Je to inertní plyn, který není toxický ani jinak nebezpečný. Tvoří hlavní složku zemské atmosféry a patří mezi primární biogenní prvky.

Průmyslově se dusík vyrábí nízkoteplotní rektifikací zkvalitněného vzduchu. Pro laboratorní účely se používají generátory dusíku schopné produkovat dusík o vysoké čistotě (99,999 %+) vhodné pro plynovou chromatografii. Tyto generátory jsou vybaveny bezolejovým vzduchovým kompresorem, jako zdroj využívají vzduch přítomný v laboratoři. Vzduch je prosáván přes sady kolon vyplněných karbonovým molekulárním sítem (CMS). Pod tlakem tyto kolony zadržují všechny částice přítomné ve vzduchu (kyslík, oxid uhličitý a vlhkost). Tento proces se nazývá PSA (Pressure Swing Adsorption – střídavá tlaková adsorpce) (Parker, online).

3 TLAKOVÉ LAHVE NEBO GENERÁTORY PLYNŮ?

Jak vyplývá z výše uvedených kapitol, helium je možné mít k dispozici pouze v tlakových nádobách. Zatímco u dusíku nebo vodíku je možné zvolit mezi tlakovou lahví a příslušným generátorem.

Jednodušší a pro začátek bezesporu levnější variantou je použití tlakových nádob. Používají se lahve o objemu 20 nebo spíše 50 l s plynem stlačeným na tlak 20 MPa. Tlakové nádoby musí být opatřeny dvoustupňovým tlakovým redukčním ventilem. První stupeň redukuje tlak plynu v lahvi obvykle z 20 na 3 MPa. V druhém stupni dochází k omezení tlaku plynu obvykle z 3 na 0,5 MPa. Nevýhoda použití tlakových lahví spočívá především v nutnosti sledovat klesající množství plynu v lahvi a zajištění včasné výměny prázdné lahve za plnou. Při manipulaci s tlakovými nádobami je zapotřebí si počínat opatrně a dodržovat bezpečností předpisy (Linde-gas, online).

Generátory plynů eliminují potřebu tlakových lahví v laboratoři. Jejich výhodou jsou minimální nároky na obsluhu. Dusíkové generátory však vyžadují stlačený vzduch, obvykle z kompresoru, což do určité míry zvyšuje hlučnost zařízení (Chromservis, online). Generátor vodíku potřebuje k trvalé produkci vodíku o vysoké čistotě (99,9995 %) pouze deionizovanou vodu (Labicom, online).

4 BEZPEČNOSTNÍ HLEDISKA

Používání tlakových lahví je bezpečné, nicméně jejich přítomnost v laboratoři nese s sebou určité bezpečnostní riziko. V případě požáru totiž hrozí vlivem vysoké teploty exploze lahve i u inertních plynů jako je helium nebo dusík. Tlakové nádoby bývají často umístěny v rohu laboratoře nebo v jiné místnosti, což vyžaduje někdy poměrně dlouhý plynový vedení, ve kterém je nezanedbatelné množství plynu navíc pod tlakem. Pokud by někde došlo k netěsnosti, může dojít k nekontrolovatelnému úniku plynu z jedné nebo více tlakových nádob do prostoru laboratoře. Důsledky mohou být nejen ekonomické (ztráta drahého plynu, nedokončení probíhajících analýz, zničení stacionární fáze kapilární kolony), ale v případě vodíku může hrozit nebezpečí dosažení explozivní koncentrace plynu v laboratoři.

Generátory plynů jsou dnes vybaveny bezpečnostními systémy monitorujícími průtok plynu, tlak plynu, únik plynu, a varovnými systémy. Pokud dojde k neočekávanému poklesu tlaku nebo průtoku, generátory okamžitě zastaví produkci plynu. Objem plynu v generátorech je obvykle velmi malý, asi okolo 60 cm³ (Peak Scientific, online).

Touto funkcí disponují i moderní plynové chromatografy vybavené elektronickou plynovou regulací a díky tomu je možné zabránit zničení chromatografické kolony. Tento systém může selhat pouze v případě, kdy dojde k nalomení kolony u nebo v detektoru. V tomto případě se totiž nijak nezmění zpětný tlak nosného plynu v injektoru a systém není schopen regovat. Z tohoto důvodu je třeba věnovat bedlivou pozornost správné instalaci kapilární kolony a dbát na to, aby se kolona nedotýkala vnitřních stěn pece plynového chromatografu. Tím se omezí mechanické namáhání kolony, které by mohlo vést k jejímu možnému poškození. Únik vodíku z poškozené kolony do prostoru pece plynového chromatografu lze eliminovat osazením detektoru vodíku do prostoru pece, který v případě nebezpečí zastaví proud plynu do plynového chromatografu.

Při záměně helia jako nosného plynu za vodík může být nezbytné vyměnit plynové vedení do plynového chromatografu. K přívodu plynu se často používají měděné kapiláry, které je vhodné vyměnit za nerezové. Měď totiž časem oxiduje a tvrdne. Měděné rozvody se tak stávají křehké a hrozí nebezpečí poškození plynového rozvodu.

2.3 Nitrogen

Nitrogen is a colorless, odorless, tasteless gas. It is also inert, nontoxic and very safe. Nitrogen is the largest constituent of the Earth's atmosphere. Nitrogen occurs in all organisms, primarily in amino acids.

As an industrial gas, nitrogen is produced by the low temperature fractional distillation of liquid air. Nitrogen generators are used in laboratories. These generators produce ultra high purity nitrogen (99.999+) suitable for gas chromatography. The gas generators are designed to take compressed air from the existing laboratory supply or via an integrated oil-free compressor. This flow of air then passes through the carbon molecular sieve column. These columns eliminate under pressure all compounds present in air (oxygen, carbon dioxide and humidity). This technology is called PSA (Pressure Swing Adsorption) (Parker, online).

3 CYLINDERS OR GENERATORS?

As seen above, helium is available only in cylinders. Nitrogen and hydrogen are available also in gas cylinders or can be produced by gas generators.

Gas cylinders represent uncomplicated and cheaper solution especially for the beginning. Most laboratories use 20 or usually 50 l cylinders for gas storage at 20 MPa. Gas cylinders are equipped with a two-stage regulator. The first stage reduces the pressure of the gas from the cylinder, usually from 20 to 3 MPa. The second stage reduces the pressure of the gas usually from 30 bar to the desired line pressure, usually of the order of 0.5 MPa. When using gas cylinders it is necessary to monitor the decreasing amount of gas in the cylinder and guarantee a timely exchange of empty cylinder for a full one. Manipulation with gas cylinders must be carried out carefully and all safety instructions must be kept (Linde-gas, online).

Gas generators eliminate the use of gas cylinders in the laboratory. Their big advantage is the minimum requirements for their servicing. Nitrogen generators require compressed air, so an air compressor must be included and this entails an increase in noise level (Chromservis, online). Hydrogen generator needs only deionized water for continuous hydrogen production with high purity (99.9995%) (Labicom, online).

4 SAFETY CONCERNS

The use of gas cylinders is safe but their presence in the laboratory represents a certain safety risk. In case of emergency, e.g. fire, an explosion of the cylinders can occur due to high temperature even with such inert gases as helium or nitrogen. Cylinders often involve long lines leading to gas chromatographic systems and the hook-ups are often at the end of benches or in other rooms. With the long tubing, large volumes of gas are present under pressure in the lines, and the possibility of venting of these lines through a line break cannot be excluded. This could allow for the entire venting of the volume of one or more cylinders into the laboratory. The consequences can be not only economical and could include loss of expensive gas, interruption of running analysis, column breakage in the gas chromatographic hot oven and, in case of hydrogen, an explosive level of the gas in the laboratory.

Gas generators with their safety shutoffs and monitoring safety features such as gas flow, gas pressure or leak detection only allow for small volumes of gas in their lines and units. If a sudden release of pressure or flows is detected, the gas generators will turn off. Generators only store about 60 cm³ of gas. (Peak Scientific, online).

Modern gas chromatographs equipped with electronic pressure control module also incorporate this feature. So the destruction of chromatographic column can be prevented. The only instance in which this check might fail would be a column break at or near the detector, hence maintaining back pressure at the inlet. To guard against this, column installation should be carefully and properly carried out and the column should never rest against the internal oven walls as this may reduce its mechanical strength, leading to possible breakage. Hydrogen leak from damaged column to gas chromatographic oven can be eliminated by in-oven hydrogen detector with a cut-off relay.

When switching the carrier gas from helium to hydrogen, it might be necessary to change the external tubing connections to the gas chromatograph. Copper tubing used for delivery of the carrier gas should be replaced with stainless steel tubing as copper tubing will

Nerezové vedení je mnohem více odolné. Aby se předešlo kontaminaci plynově chromatografického systému, je doporučeno používat čisté trubky, pokud možno v GC kvalitě (Bartram a Froehlich, 2010).

5 EKONOMICKÉ ASPEKTY

Při ekonomických úvahách je nutné si uvědomit, že cena vodíku je a bude výrazně nižší než cena helia. Dále je nutné zvážit, zda investovat do generátoru plynů nebo používat plyn dodávaný v tlakových lahvích. Ekonomickou návratnost investice do generátoru bude ovlivňovat pořizovací cena generátoru plynů vzhledem k nákladům na plyn dodávaný v tlakových lahvích a výdajům za pronájem tlakových nádob během určité doby. K tomu bude přispívat i skutečnost, jakými typy detektorů jsou v laboratoři vybaveny plynové chromatografy. Nejběžnějším detektorem v pivovarsko-sladařské laboratoři je plamenoionizační detektor, který ke svému provozu potřebuje vodík, jehož spotřeba mnohonásobně přesahuje množství spotřebované průtokem kolony. Obecně platí, že návratnost investice bude rychlejší, když generátorem plynů budou nahrazeny tlakové lahve s heliem než levnější stlačené nádoby s vodíkem.

6 ZÁVĚR

Navzdory tomu, že je vodík explozivní, bylo v tomto článku uvedeno několik výhod a důvodů, proč a za jakých instalačních a bezpečnostních podmínek lze použít vodík místo helia jako nosný plyn v plynové chromatografii.

První a nespornou výhodou je, že je vodík na rozdíl od helia „zeleň“ plynem a jeho příprava nezasahuje do environmentální sféry. Vodík je dostupný prostřednictvím elektrolyzy vody a nepatří mezi kritické, nedostatkové zdroje. Helium jakožto vedlejší produkt při získávání zemního plynu nebo ropy vyžaduje ke své produkci a čištění procesy, mající dopad na životní prostředí.

Další nespornou výhodou vodíku z ekonomického hlediska jsou významně nižší provozní náklady s ním spojené ve srovnání s heliem, které je mnohem dražší.

Další výhodou je jeho dobrá dostupnost, jelikož je možné získávat ho poměrně jednoduchým způsobem z vody. Protože je na trhu stále dobře dostupný, pro analytiku je tento plyn jistotou, že nebudou muset zastavit analýzy při výpadcích na trhu, jak je tomu v současné době u helia.

Poděkování

Výsledky byly získány využitím poskytnuté institucionální podpory Ministerstva zemědělství České republiky na dlouhodobý rozvoj VÚPS.

Autoři si dále velmi váží pomoci a rad kolegů, kteří tak přispěli k vytvoření tvůrčí atmosféry v laboratoři.

LITERATURA / REFERENCES

- Bartram, R. J., Froehlich, P., 2010: Considerations on switching from helium to hydrogen. *LCGC North America* 10: 1–8.
- Blumberg, L. M., Berger, T. A., 1993: Molecular basis of peak width in capillary gas chromatography under high pressure drop. *Anal. Chem.* 65: 2686–2689.
- Blumberg, L. M., 1997: Theory of fast capillary gas chromatography. Part 1: Column efficiency. *J. High Resolut. Chromatogr.* 20: 597–604.
- Blumberg, L. M., 1997: Theory of fast capillary gas chromatography. Part 2: Speed of analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.* 20: 679–687.
- Čulík, J., Figalla, K., Horák, T., Kellner, V., 1999: Stanovení vyšších senzoričky aktivních alkoholů v pivě pomocí extrakce na pevné fázi a kapilární plynové chromatografie. *Kvasny Prum.* 45: 4–7.
- Čulík, J., Horák, T., Kellner, V., Jurková, M., Čejka, P., Hašková, D., Dvořák, J., 2010: Stanovení některých vedlejších produktů dezinfekce ve varní vodě a v pivu. *Kvasny Prum.* 56: 303–305.
- Čulík, J., Kellner, V., Frantík, F., Jurková, M., 1995: Stanovení nižších alifatických halogenuhlovodíků v pivu pomocí statické a dynamické headspace analýzy. *Kvasny Prum.*, 41: 105–110.
- European Brewery Convention, 2005: *Analytica EBC*, 5th update, Method 9.39 – Dimethyl sulphide and other lower boiling point volatile compounds in beer by gas chromatography. Verlag Hans Carl Getränke-Fachverlag: Nürnberg, Germany.
- European Brewery Convention, 2005: *Analytica EBC*, 5th update, Method 9.24.2 – Vicinal diketones in beer: gas chromatographic method. Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, Germany.

oxidize and harden with time. Hardened copper tubing is quite brittle and may break if bumped while stainless steel tubing is much more robust. To avoid contamination to the gas chromatographic system, clean, preferably GC-quality tubing is recommended to use (Bartram and Froehlich, 2010).

5 ECONOMICAL ASPECTS

In terms of balance sheet it must be considered that the cost of hydrogen is significantly lower than that of helium. Afterwards it is necessary to decide to invest in gas generator or to use gas in gas cylinders. The return on investment time will depend on the cost of the generator relative to the number of cylinders it replaces over time. A type of gas chromatographic detectors is another fact influencing the return on investment time. The most used detector in brewing laboratory is the flame ionization detector. This detector needs hydrogen whose consumption is much larger than the volume exhausted by carrier gas. Generally, the shortest return on investment time would be attained if the hydrogen generator is considered in relation to replacement of helium cylinders instead of the less expensive hydrogen cylinders.

6 CONCLUSIONS

We are showing several reasons why, in spite of being explosive, hydrogen in appropriate installations and under appropriate safety conditions seems as an ideal replacement for helium as a gas chromatographic carrier gas.

The benefits rest in environmental concerns. Hydrogen is a “green” gas. Hydrogen is available via the electrolysis of water and is not a critical resource. In contrast, helium is a by-product of natural gas or petroleum production and there are environmental concerns with the production and purification of the gas.

Another benefit is economical. The cost of hydrogen is significantly lower than that of helium.

Availability concerns represents one more advantage – because the generation of hydrogen is from water, it is always accessible on the market, so the chromatographer need not be concerned about availability issues.

Acknowledgements

The results were obtained using the institutional support of the Ministry of Agriculture of the Czech Republic for a long-term conceptual development of the RIBM.

The authors also thank to close colleagues for their help and friendly atmosphere in laboratory.

- Horák, T., Čulík, J., Čejka, P., Jurková, M., Kellner, V., 2001: Stanovení vicinálních diketonů v pivu metodou SPME. *Kvasny Prum.* 47: 316–321.
- Horák, T., Čulík, J., Jurková, M., Čejka, P., Olšovská, J., 2013: Determination of fatty acids in beer by fast routine analysis. *Kvasny Prum.* 59: 58–62.
- Horák, T., Čulík, J., Jurková, M., Kellner, V., 1999: Stanovení chlorovaných alifatických uhlovodíků v pivu. *Kvasny Prum.* 45: 317–320.
- Horák, T., Čulík, J., Kellner, V., Jurková, M., Čejka, P., 2008: Využití SPE při stanovení chlorfenolů ve varní vodě a pivu. *Kvasny Prum.* 54:2–5.
- Horák, T., Jurková, M., Čulík, J., Kellner, V., 1999: Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenylylů v pivě. *Kvasny Prum.* 45: 190–192.
- Chromacademy [online]. <http://www.chromacademy.com/Translating-GC-Methods-from-Helium-to-Hydrogen-Carrier-Gas>, [cit. 2012-11-30]
- Chromservis [online] <http://chromservis.cz/item/n2-generator-n2-borra-mini-500-ml-min-bez-kompresoru?lang=CZ>, [cit. 2013-02-14]
- Korytář, P., Matisová, E., 2001: Rýchla plynová chromatografie. *Chem. Listy*, 95: 470–476.
- Labicom [online] <http://www.labicom.cz/generatory-vodiku-54/>, [cit. 2013-02-14]
- Linde [online] http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/ig/cz/prodcatlgcz.nsf/docbyalias/nav_cisteplynny, [cit. 2013-02-14]

Matisová, E., Dömötörövá, M., 2003: Fast gas chromatography and its use in trace analysis. *J. Chromatogr. A* 1000: 199–221.

MEBAK, 1996: Brautechnische Analysenmethoden, Band II, Methode 1.1.1. – Leichtflüchtige Gärungsnebenprodukte – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.

MEBAK, 1996: Brautechnische Analysenmethoden, Band III, Methode 1.3.1.1. – Freies DMS in Würze und Bier – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.

MEBAK, 1996: Brautechnische Analysenmethoden, Band III, Methode 1.3.2. – DMS – Vorstufen in Würze, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.

MEBAK, 1996: Brautechnische Analysenmethoden, Band III, Methode 1.3.3. – DMS – Vorstufen in Malz, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.

MEBAK, 1996: Brautechnische Analysenmethoden, Band III., Methode 1.2.1. – Vicinal Diketone – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.

MEBAK, 1996: Brautechnische Analysenmethoden, Band II, Methode 1.2.4. – 3-hydroxy-2-butanon (acetoin) – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.

Parker [online] <http://www.parker.com/portal/site/PARKER>, [cit. 2013-02-04]

Peak [online] http://www.peakscientific.com/media/ph_leaflet_copy1.pdf, [cit. 2013-02-14]

The American Society of Brewing Chemists, 2009: ASBC Methods of Analysis, Beer – 25E: Diacetyl. ASBC 2009, CD-ROM, ISBN 976-1-881696-17-9.

The American Society of Brewing Chemists, 2009: ASBC Methods of Analysis, Beer – 29: Lower Boiling Volatiles in Beer or Ale. ASBC 2009, CD-ROM, ISBN 976-1-881696-17-9.

The Institute of Brewing, 1997: IOB methods of analysis, Vol. 1, Method 9.32 – Lower boiling point volatile compounds in beer by headspace gas chromatography. The Institute of Brewing, The Institute of Brewing: London, England.

The Institute of Brewing, 1997: IOB methods of analysis, Vol. 1, Method 9.33 – Dimethyl sulphide in beer by gas chromatography. The Institute of Brewing, London, England.

The Institute of Brewing, 1997: IOB methods of analysis, Vol. 1. Method 9.22 – Vicinal diketones in beer by gas chromatography: capillary column. The Institute of Brewing: London, England.

The Institute of Brewing, 1997: IOB methods of analysis, Vol. 1. Method 9.23 – Vicinal diketones in beer by gas chromatography: packed column. The Institute of Brewing, London, England.

Do redakce došlo / Manuscript received: 17. 4. 2013
Přijato k publikování / Accepted for publication: 2. 5. 2013

Pivovary na Kutnohorsku

České muzeum stříbra v Kutné Hoře připravilo v letošním roce pro své návštěvníky celosezónní výstavu *Pivovary na Kutnohorsku*, která probíhá od 1. dubna do 30. listopadu 2013 v mážhausu Kamenného domu (Václavské nám. 183). Poměrně malý prostor neumožňuje žádné rozsáhlé texty, a proto jsme se snažili podat vše co nejstručněji.

Výstava tak přináší stručné dějiny piva od dob nejstarších až po vznik českého státu, od středověku se výklad již více zaměřuje na kutnohorský region a končí výkazy z dob Tereziánských katastrů. Období od poloviny 18. století do současnosti je již rozděleno podle jednotlivých pivovarů. Přesněji řečeno představuje pouze deset vybraných, které na přelomu 19. a 20. století stáčely své pivo do lahví. Zbývající malé pivovary reprezentují pouze fotografie budov v jejich sou-



Pivovary Kácov a Malešov (foto P. Šeplavý, ČMS)



Plakát

časném stavu. Na těchto vybraných deset pivovarů navazuje instalace jejich reliéfně zdobených lahví doplněných dobovou inzercí, příp. starými vyobrazeními nebo etiketami. A o které pivovary se tedy vlastně jedná?

Měšťanský pivovar v Čáslavi, městský pivovar Lorec v Kutné Hoře, soukromý pivovar v Křeseticích, státní v Kácově a šlechtické pivovary v Malešově, Sedlci, Ovčárech (posléze jediný akciový), Tupadlech, Zbraslavicích a Žehušicích. Více však nebudeme prozrazovat v naději, že si naši výstavu přijedete prohlédnout. A bude-li nám přát štěstí, vyjde ještě letos sběratelský katalog pivních lahví okresu Kutná Hora.

Josef Kremla, kurátor výstavy