

Aplikační list pro HiQ speciální plyny.

Vodík jako alternativa helia v plynové chromatografii.

Autor Peter Adam, Linde AG, Linde Gases Division,
Seitnerstrasse 70, 82049 Pullach, Germany

Překlad: Pavla Vášová, Diana Jenne, Linde Gas a.s.,
U Technoplynu 1324, 198 00 Praha 9

Klíčová slova: vodík, helium, nosný plyn, GC, HiQ® speciální plyny



Obsah.

- 03 Abstrakt
- 04 Úvod
- 05 Separační charakteristika nosných plynů – helium, dusík a vodík
- 07 Vlastnosti vodíku a helia, materiálová kompatibilita
- 08 Nosný plyn pro různé detektory
- 09 Typické uspořádání cesty nosného plynu v plynovém chromatografu
- 10 Korekční faktor vodíku pro hmotnostní průtokoměry
- 11 Bezpečnost
- 12 Náležitosti přechodu z helia na vodík
- 13 Nejčastější dotazy
- 14 Speciální plyny HiQ a zařízení k jejich odběru
- 15 Použitá literatura

Abstrakt.

Výběr nosného plynu v plynové chromatografii závisí na použitém typu detektoru a na složkách, které mají být analyzovány. Základním požadavkem na nosný plyn pro plynové chromatografy je vysoká čistota a inertnost.

Mnozí analytici pracující s plynovými chromatografy zvažují použití vodíku namísto helia, ale současně si nejsou jistí změnou nosného plynu s ohledem na efektivnost, bezpečnost a náklady.

Tento materiál předkládá základní informace o možnostech využití vodíku namísto helia jako nosného plynu pro plynovou chromatografii. Prezentuje data potřebná k posouzení hospodárnosti a na příkladech ukazuje výbornou separační charakteristiku vodíku jako nosného plynu.



Úvod.

Nosný plyn má důležitou roli při průchodu vzorku kolonou do detektoru. Nosný plyn musí být inertní nebo alespoň nesmí reagovat se stacionární fází kolony. Nejčastěji používané nosné plyny jsou helium, dusík a vodík. Výběr vhodného nosného plynu závisí na typu detektoru, kolony, způsobu použití a požadavků na bezpečnost. Vodík je hořlavý a se vzduchem může tvořit explozivní směs. V neposlední řadě záleží výběr nosného plynu také na separačních schopnostech a rychlosti. Vodík, který má ze všech plynů nejnižší viskozitu a tudíž nejvyšší rychlost mobilní fáze, vykazuje nejkratší časy potřebné na analýzu. Helium vykazuje nejlepší rozdělení píků u mnoha aplikací nejvyšší efektivitu; v těchto případech je optimální variantou.

Dalším důležitým faktorem pro výběr správného nosného plynu je jeho čistota. Nečistoty, zejména uhlovodíky, způsobují šum nulové linie, snižují citlivost metody a mohou zvyšovat mez stanovitelnosti. Stopový obsah vody a kyslíku v nosném plynu může také způsobit rozklad stacionární fáze, který vede předčasně zhoršení dělicích schopností kolony.

Plynová chromatografie je metoda kvalitativní i kvantitativní analýzy široce používaná v mnoha procesech a laboratořích. S ohledem na velké množství možných detektorů, dělicích kolon a aplikací může tento návod dát pouze obecná doporučení.



Separační charakteristika nosných plynů – helium, dusík a vodík.

Van Deemterova teorie

Lineární rychlost nosného plynu má podobný vliv na dělení složek jako teplota kolony: vyšší lineární rychlost nosného plynu zkracuje retenční časy, ale snižuje účinnost dělení analytů. Lineární rychlost závisí na průměru kolony, tlakovém spádu a viskozitě nosného plynu.

Vodík je nejvhodnější ke snížení času analýzy pro svou vysokou difuzivitu a vysokou optimální lineární rychlost. Vyšší rychlost průtoku může být u vodíku využita lépe než u helia nebo dusíku při zachování výšky ekvivalentní teoretického patru a tím i účinnosti separace.

Viskozita, vliv teploty a nosný plyn

Viskozita je vlastnost plynu způsobující odpor kladený při průtoku kapilárou. Viskozita plynu je ovlivněna dvěma faktory – molekulovou hmotností plynu a jeho teplotou. Pro všechny plyny platí, že viskozita se zvyšuje se zvyšující se teplotou. Protože viskozita vodíku je méně ovlivněna teplotou, než viskozita helia a dusíku, je u vodíku jednodušší dosáhnout vyšší lineární rychlosti.

Helium vs. vodík

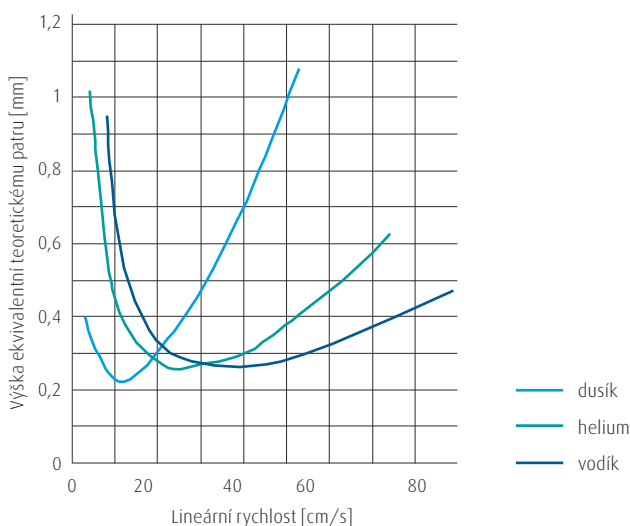
Rozdíl v účinnosti mezi vodíkem a heliem se zvyšuje se zvyšující se teplotou. Tato skutečnost je způsobená faktem, že viskozita helia s teplotou se zvyšuje rychleji než viskozita vodíku. Výsledkem jsou kratší časy analýzy, zvláště při vyšších teplotách.

Typický příklad separace

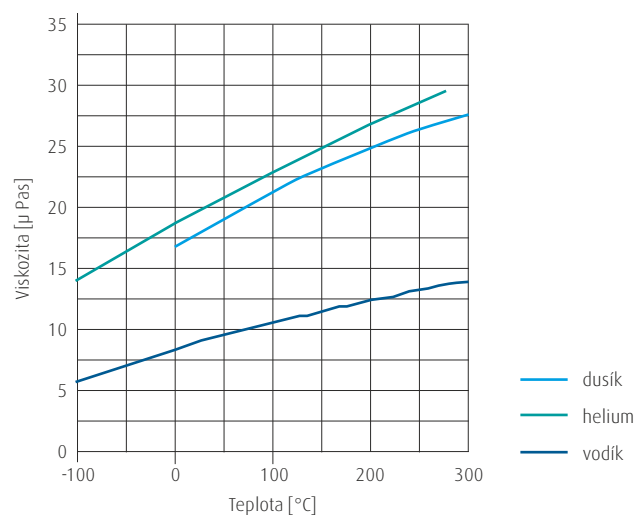
Rychlost chromatografie určuje také rychlost difúze analytu v nosném plynu. Vyšší rychlost difúze zvyšuje optimální rychlost, např. rychlost difúze plyn-plyn pro n-oktan v heliu při 130 °C je 0.38 cm²/s, zatímco ve vodíku 0.47 cm²/s. Takto se zvyšuje optimální rychlost pro vodík jako nosný plyn ve srovnání s heliem.

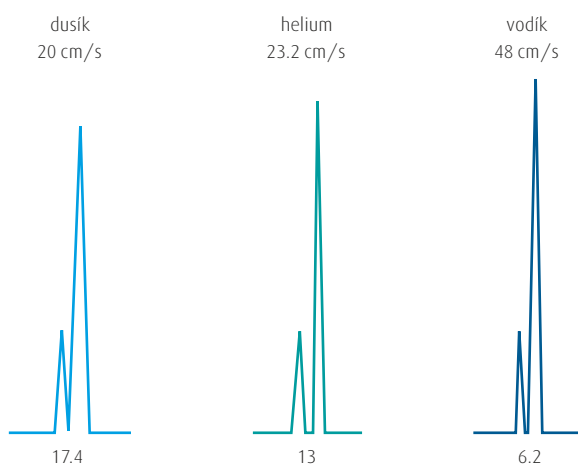
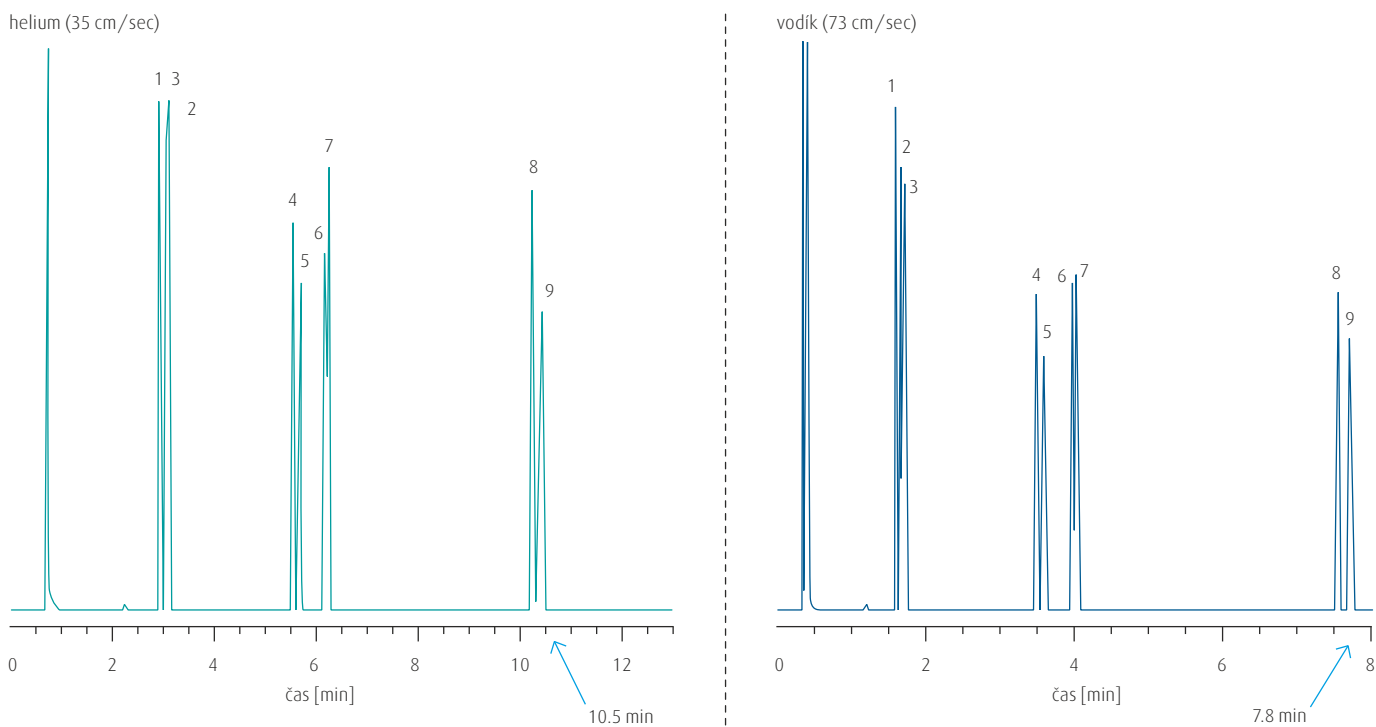
Vliv přechodu od helia jako nosného plynu na vodík na retenční čas bude jeho snížení zhruba na 50% až 70% při zachování vstupního tlaku.

Obrázek 1: Van Deemterova křivka pro helium, dusík a vodík



Obrázek 2: Vliv nosného plynu na teplotu a viskozitu



Obrázek 3²: Příklad dělení pro různé nosné plynyObrázek 4²

Vlastnosti vodíku a helia, materiálová kompatibilita.

Tabulka 1

Vlastnosti	helium	vodík
Molekulová hmotnost [g/mol]	4.0026	2.016
Tepelná vodivost [W/m K]	0.146	0.161
Viskozita [μPa s]	18.6	8.4
Hustota [kg/m ³] (15 °C, 1.013 bar)	0.169	0.0852
Mez výbušnosti ve vzduchu [% objemu]	nevýbušné	4.0 – 74.5
Materiálová kompatibilita	helium	vodík
kovy		
hliník	vhodné	vhodné
mosaz	vhodné	vhodné
měď	vhodné	vhodné
nerezová ocel	vhodné	vhodné
plasty		
PA	vhodné	vhodné
PCTFE	vhodné	vhodné
PVDF	vhodné	vhodné
PTFE	vhodné	vhodné
PFA	vhodné	vhodné

PA: Polyamid (např. Nylon®)
 PCTFE: Polychlorotrifluoroethylen (např. Kel-F®)
 PVDF: Polyvinyliden fluorid
 PTFE*: Polytetrafluoroethylen (např. Teflon®)
 PFA*: Perfluoroalkoxyl (např. Teflon PFA)

*Použití PFA a PTFE se nedoporučuje, protože kyslík a vodík mohou difundovat a tím zhoršovat kvalitu vodíku.

Nosné plyny pro různé detektory.

Tabulka 2

Nosný plyn	Detektor					
	DID	MSD	TCD	FID	FPD	PID
helium	ano	ano	ano	ano	ano	ano
vodík	ne	ano	ano	ano	ano	ano

DID: Heliový ionizační detektor (vyžaduje helium jako nosný plyn)

MSD: Hmotnostně spektrometrický detektor

TCD: Tepelně vodivostní detektor

FID: Plamenoionizační detektor

FPD: Plamenofotometrický detektor

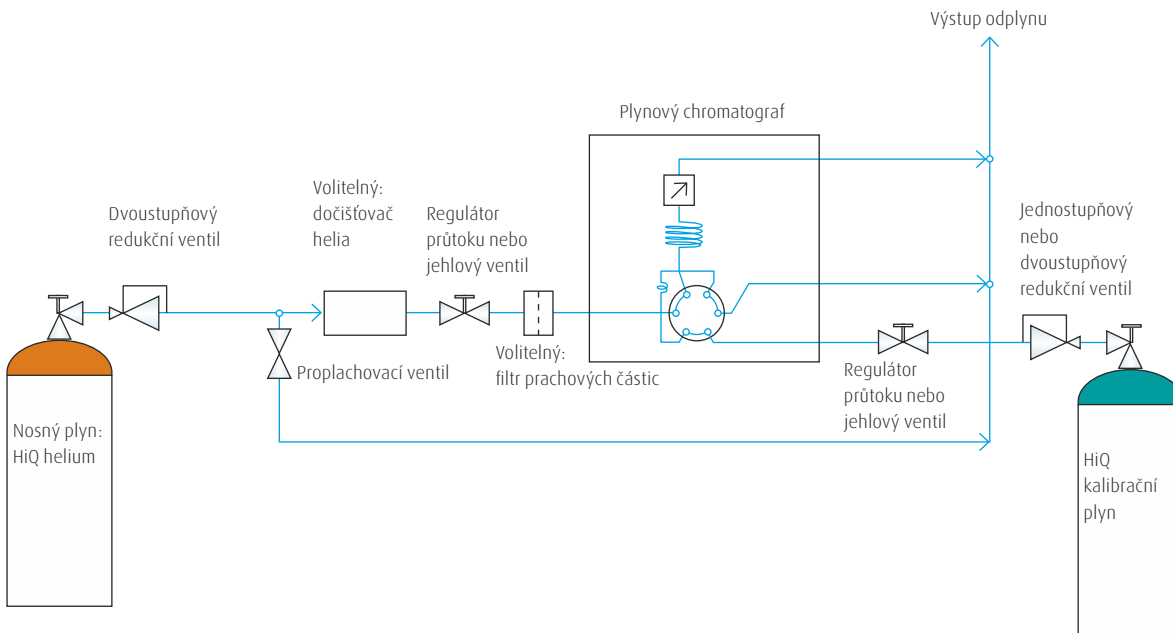
PID: Fotoionizační detektor

Pokud si nejste jisti o vhodnosti použití vodíku pro vaše aplikace, kontaktujte vašeho dodavatele chromatografu.

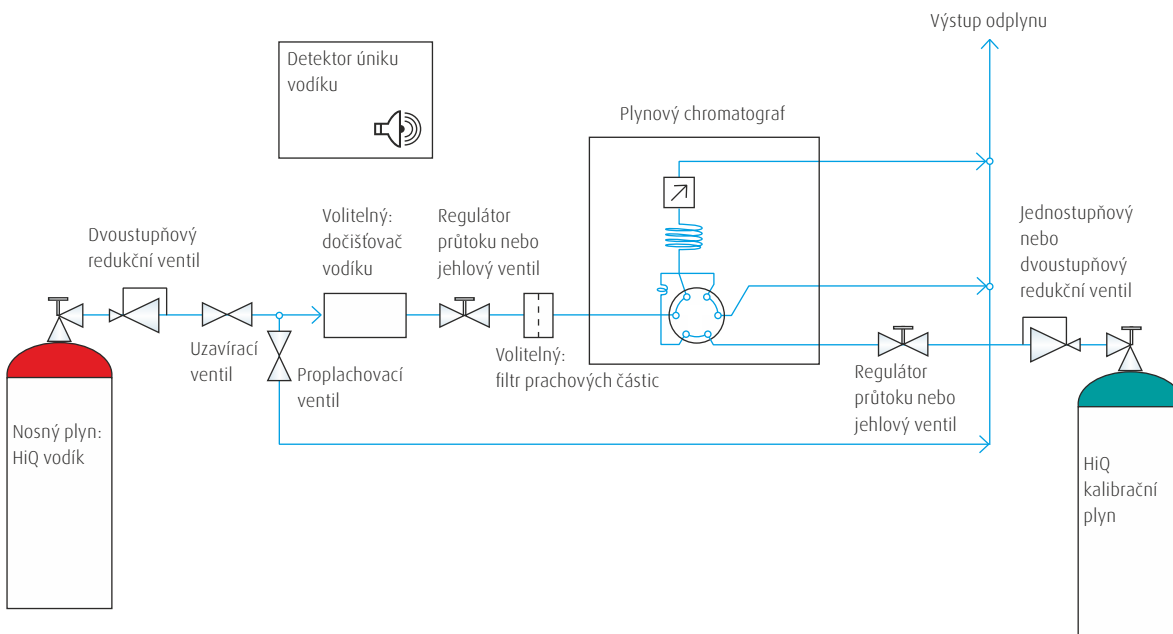


Typické uspořádání cesty nosného plynu v plynovém chromatografu.

Obrázek 5: Helium odebírané z tlakové lahve



Obrázek 6: Vodík odebíraný z tlakové lahve



Možné rozdíly v uspořádání zařízení při použití vodíku jako nosného plynu v porovnání s heliem:

- Vodík má jinou přípojku lahvého ventilu než helium.
- Zkontrolujte, zda je vyžadována klasifikace prostředí s nebezpečím požáru nebo výbuchu.
- Zkontrolujte, zda je ve vaší laboratoři vyžadován při daném detekčním systému uzavírací ventil na rozvodu vodíku.
- Zkontrolujte, zda může být tlaková lahev s vodíkem instalována vně laboratoře (doporučeno).
- Zkontrolujte, zda je používaný dočišřovač vhodný pro vodík (např. dočišřovač helia nelze použít pro vodík).
- Zkontrolujte, zda je filtr prachových částic vhodný pro vodík.
- Zkontrolujte, zda je regulátor průtoku vhodný pro vodík.
- Zkontrolujte, zda jsou výstupní rozvody z chromatografu instalovány správně.
- Zkontrolujte, zda je odplyn vyveden na bezpečné místo.

Korekční faktor vodíku pro hmotnostní průtokoměry.

Většina moderních plynových chromatografů řídí průtok elektronicky s použitím hmotnostních průtokoměrů. Při použití jiného nosného plynu, než na který je průtokoměr kalibrován, musí být pro výpočet správného průtoku použit korekční faktor. Pokud je plynový chromatograf řízen počítačem, je zpravidla možné vybrat v softwaru přímo měřený plyn (viz. obr. 9). Program pak použije korekční faktor pro nastavení přesného průtoku.

Pro manuální výpočet korekčního faktoru se použije rovnice:

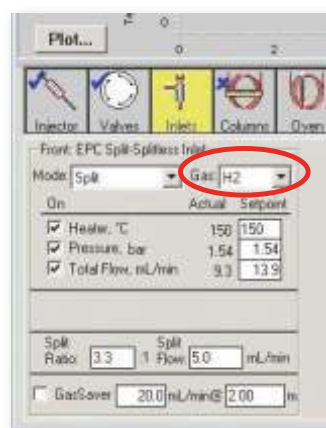
$$C_f = \frac{\rho_{n_1} \cdot C_{p_1}}{\rho_{n_2} \cdot C_{p_2}}$$

Kde: C_f : korekční faktor, $\rho_{n_{1,2}}$: hustota plynu, $C_{p_{1,2}}$: tepelná kapacita při konstantním tlaku, indexy 1 a 2 pro plyn 1 a 2, index 1 určuje plyn, pro který je průtokoměr kalibrován.

Tabulka 3

Plyn	ρ	C_p
helium	0.178	5.196
vodík	0.0899	14.27
dusík	1.250	1.041

Obrázek 9



Bezpečnost.

Potenciální bezpečnostní rizika spojená s použitím vodíku

Před instalací vodíkového rozvodu a zařízení v laboratoři je nutno provést odpovídající opatření, kterými bude zajištěno, že rizika spojená s vodíkovým rozvodem a zařízením jsou minimalizována.

Vlastnosti vodíku vztahující se k potenciálním rizikům:

- Bezbarvý plyn, bez zápachu. Pro detekci úniků se doporučuje instalovat vodíkový detektor.
- Velmi lehká molekula (1/15 hustoty vzduchu), při úniku stoupá vzhůru.
- Široké rozmezí výbušnosti, koncentrace 4 – 74,5 % vodíku ve vzduchu
- Nízká energie vznícení, vodík se může vznítit i pomocí statické elektřiny
- Hoří téměř neviditelným plamenem, nevydává kouř ani teplo jako normální plamen.
- Netoxický.
- Dusivý při vysokých koncentracích.

Více informací je obsaženo v příslušném bezpečnostním listu.

Nejběžnější riziko spojené s vodíkem je možnost vznícení při jeho úniku, proto je doporučeno:

- Instalovat detektory úniku vodíku napojené na zvukový/světelný výstup (alarm) a uzavírací ventil
- Pokud je detekován únik vodíku, zvýšit úroveň ventilace, aby se plyn rozptýlil v okolní atmosféře pod mez hořlavosti.

Posouzení rizik a bezpečnostní hlediska rozvodů vodíku

V zájmu bezpečného přechodu z vodíku na helium:

- Konzultujte projekt s odpovědným bezpečnostním technikem.
- Před instalací vodíkového rozvodu v laboratoři proveďte analýzu rizik, zvažte rekonstrukci elektrických rozvodů v souladu s klasifikací prostředí s nebezpečím požáru nebo výbuchu.
- Zdokumentujte rizika a požadovaná bezpečnostní opatření.
- Seznamte obsluhu s riziky spojenými s používáním vodíku.
- Zajistěte bezpečnostní školení obsluhy.
- Doplněte výstražné tabulky zakazující použití otevřeného ohně, kouření, použití mobilního telefonu a dalších zdrojů jiskření.

Zvláštním rizikem, ke kterému je nutno přihlédnout při použití vodíku jako nosného plynu, jsou exploze v pecích chromatografů. Vlivem vysokého tlaku nosného plynu může vodík uniknout do pece, topná vlákna mohou zapálit výbušnou směs vodíku ve vzduchu.

Ke snížení tohoto rizika vypínejte zdroj přívodu vodíku během výměny kolon nebo při údržbě plynového chromatografu.

Pro konzultaci specifických opatření souvisejících s vaším chromatografem a použitím vodíku jako nosného plynu prostudujte bezpečnostní instrukce a návod k použití přístroje nebo se obraťte na výrobce či dodavatele přístroje.

Náležitosti přechodu z helia na vodík.

Obecně platná pravidla

Následující průvodce vám pomůže při změně nosného plynu z helia na vodík:

- Zkonzultujte projekt s vaším bezpečnostním technikem.
- Zkontrolujte těsnost celého systému.
- Proveďte proplach systému inertním plynem, abyste zajistili, že před připojením vodíku neobsahuje vzduch.
- Zdokumentujte všechny podmínky používané metody.
 - Změřte a zapište si stávající průtoky.
 - Zaznamenejte používané teplotní programy.
 - Pro srovnání si uložte vhodný chromatogram.
- Vypněte přístroj.
- Instalujte nové rozvody, příp. dočišťovač.
- Nastavte průtok vodíku.
 - Při vypnutém termostatu a detektoru nastavte průtok vodíku přes kolonu.
 - S pomocí detektoru úniku vodíku zkontrolujte těsnost.
 - Pokud je nezbytné, změňte nastavený typ nosného plynu ve vašem chromatografickém softwaru na vodík.
 - Minimálně jednu hodinu proplachujte celý systém. Doporučuje se provádět proplach přes noc.
 - Zapněte detektor a ostatní elektronické prvky, vyčkejte stabilizace systému.
- Nadávkujte vzorek a srovnajte průběh analýzy s analýzou provedenou s heliem jako nosným plynem.
 - Rozhodněte, zda chcete urychlit analýzu nebo zlepšit separaci píků.
 - Provéřte identifikaci píků.

Případová studie

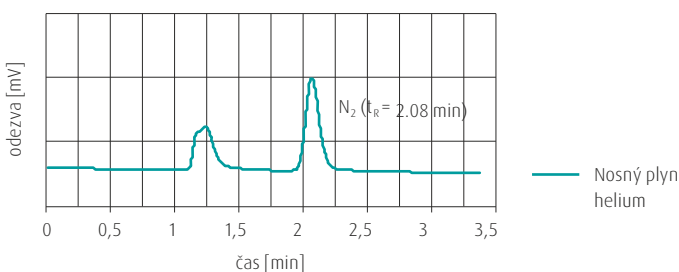
Přechod z helia na vodík s využitím výše uvedeného průvodce byl zdokumentován na následujícím příkladu: směs 2,0 % (mol/mol) dusíku ve vodíku. Obr. 8 ukazuje chromatogram, který byl získán s použitím helia jako nosného plynu.

Chromatograf byl vypnut a tři hodiny proplachován vodíkem. Po opětovném spuštění byl pro zkušební vzorek získán chromatogram uvedený na obr. 9. Analýza byla provedena při stejném nastavení tlaku nosného plynu jako v případě helia (2,5 bar). Nebylo nijak změněno nastavení průtoků. Retenční čas dusíku se zkrátil z hodnoty 2,08 min. u helia na 0,95 min. u vodíku. Chromatograf v tomto případě neobsahuje pík vodíku ze zbytkového plynu směsi.

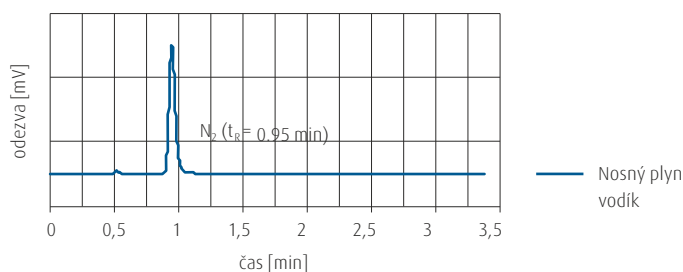
Parametry plynového chromatografu

- Detektor: TCD
- Typ: Shimadzu GC 14B
- Kolona: 2,6 m náplňová MS4A
- Teplota: 160 °C
- Průtok helia jako nosného plynu při 2.5 bar: 13 ml/min
- Průtok vodíku jako nosného plynu při 2.5 bar: 28 ml/min

Obrázek 8



Obrázek 9



Nejčastější dotazy.

Ovlivňuje vodík použitý jako nosný plyn retenční časy?

Při stejném nastavení tlaku nosného plynu se retenční časy při použití vodíku oproti heliu zkracují.

Reaguje vodík s nenasycenými uhlovodíky?

V závislosti na materiálu kolony, teplotě a tlaku nosného plynu může vodík hydrogenovat nenasycené a aromatické uhlovodíky.

Jaká jsou nezbytná preventivní opatření pro zvýšení bezpečnosti při využití vodíku jako nosného plynu?

Konzultujte váš projekt se zodpovědným bezpečnostním technikem. Preventivní opatření závisejí zejména na použitém zdroji vodíku a měla by vycházet z patřičného hodnocení rizik.

Mohu použít dočišřovač na helium také na dočištění vodíku?

Dočišřovač helia zpravidla nemůže být použit pro dočištění vodíku. V případě nejasnosti kontaktujte vašeho dodavatele dočišřovačů.

Jaké jsou meze výbušnosti vodíku ve vzduchu?

Vodík má ve vzduchu široké rozmezí výbušnosti 4,0% - 74,4% vodíku ve vzduchu.

Speciální plyny HiQ[®] a zařízení k jejich odběru.

Speciální plyny HiQ a zařízení k jejich odběru mají důležitou úlohu v mnoha oblastech výzkumu a vývoje. Čisté plyny vyšší čistoty jako syntetický vzduch, helium, vodík nebo dusík se používají k nulování a proplachu analytických přístrojů, a také jako nosné plyny. Všechny čisté speciální plyny HiQ jsou pojmenovány HiQ + typ plynu + čistota. Například HiQ Hydrogen 5.0 dodávaný v tlakových lahvích je vodík čistoty 99,999 % s celkovým obsahem nečistot menším než 10 ppm (part per milion). HiQ Hydrogen 6.0 je vodík čistoty 99,9999 % s obsahem nečistot < 1 ppm.

Produktová řada REDLINE reprezentuje špičkové zařízení pro odběr a rozvod plynů včetně lahvových redukčních ventilů a plného sortimentu vybavení pro instalace rozvodného systému. Nabídka komponent REDLINE zahrnuje širokou škálu zařízení od poloautomatických redukčních nástěnných panelů, po uzavírací ventily či odběrové ventily montované do laboratorního nábytku. Všechny komponenty REDLINE jsou navrženy pro vysoké čistoty plynů do stupně 6.0 (99,9999 %).

Ke kalibrování analytických přístrojů a k zajištění jejich správného výkonu se používá řada kalibračních plyných směsí. Běžně jsou tyto plyné směsi dodávány v tlakových lahvích nebo v jednorázových tlakových nádobách malého objemu. Linde Gas dodává tlakové lahve o objemu 1 až 50 litrů; volba vhodného objemu závisí na výši spotřeby a požadované mobilitě. Společnost Linde Gas vyvinula mobilní tlakové lahve ECOCYL, které představují inovativní řešení – lahve o objemu 1 litr jsou opakovaně plnitelné, lehce přenosné, vybavené integrovaným ventilem s regulací průtoku (není nutno kupovat další redukční ventily)



Použitá literatura.

1. J.V. Hinshaw, Chromatography Online, "Frequently asked questions about hydrogen carrier gas", 2008
2. "Carrier Gases in Capillary GC Analysis", Agilent J&W Scientific Technical Support

Náskok díky inovacím.

Díky svým inovativním koncepcím je Linde Gas průkopníkem na globálním trhu. V roli technologického lídra je naším úkolem neustále zvyšovat laťku. Průběžně pracujeme na vývoji nových vysoce kvalitních produktů a inovativních procesů.

Linde Gas nabízí více. Vytváříme přidanou hodnotu, jasné a rozeznatelné konkurenční výhody a vyšší ziskovost. Každá koncepce je přizpůsobena požadavkům zákazníka – nabízíme standardizovaná i zákazníkům na míru vytvořená řešení pro všechna průmyslová odvětví, bez ohledu na velikost firem.

Jestliže chcete držet krok s konkurencí zítřka, potřebujete na své straně partnera, pro kterého je špičková kvalita, optimalizace procesů a zvyšování produktivity součástí každodenní práce. Partnerství v podnikání chápeme nejen jako „jsme tu pro Vás“, ale jako „jsme tu s Vámi“. Vždyť spolupráce tvoří základ obchodního úspěchu.

Linde Gas – ideas become solutions.

© Copyright 2012. The Linde Group. Všechna práva vyhrazena. Překlad 2014, Linde Gas a.s.

Vyloučení odpovědnosti: Linde Gas a.s. neodpovídá za provedení či neprovedení, mylný výklad, řádné nebo nesprávné využití jakékoli informace, návrhu či doporučení obsažených v tomto textu ze strany jakékoli osoby nebo subjektu. Linde Gas a.s. se v této souvislosti zříká jakékoliv odpovědnosti.



Česká republika

Linde Gas a.s.
U Technoplynu 1324, 198 00 Praha 9
www.linde-gas.cz
Zelená linka: 800 121 121
e-mail: spgcz@linde.com



Slovenská republika

Linde Gas k.s.
Tuhovská 3, 831 06 Bratislava
www.linde-gas.sk
Infolinka: 0800 154 633
e-mail: spcialne_plyny.sk@linde.com