

## Výhody a nevýhody záměny helia jako nosného plynu v plynové chromatografii za vodík. Část III. – Nástřík vzorku a detektory

### *Advantages and Disadvantages of Substitution of Helium as Carrier Gas in Gas Chromatography by Hydrogen. Part III. – Sample Introduction and Detectors*

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 III. – Nástřík vzorku a detektory.** *Kvasny Prum.* 59, 2013, č. 9, s. 242–245

Jak bylo ukázáno v předcházejících článcích této série, nejvhodnější náhradou helia jako nosného plynu v plynové chromatografii je vodík. V tomto článku jsou diskutována některá specifika, kterým je nutné při použití vodíku jako nosného plynu věnovat pozornost u různých technik nástříku vzorku na chromatografickou kolonu. Dále je pozornost věnována vlivu vodíku na použitelnost a citlivost různých typů detektorů používaných v plynové chromatografii zejména s ohledem na aplikace v oblasti pivovarských analýz.

**Horák, T. – Čulík, J. – Štěrba, K. – Olšovská, J.: Advantages and disadvantages of substitution of helium as carrier gas in gas chromatography by hydrogen. Part III. – Sample introduction and detectors.** *Kvasny Prum.* 59, 2013, No. 9, p. 242–245

As shown in the previous articles of this series, hydrogen is the most suitable choice as a substitution for helium as a carrier gas in gas chromatography. This paper addresses some specifics concerning the use of hydrogen as carrier gas in different techniques of sample introduction on chromatographic column. Attention is also focused on the performance and sensitivity of different types of gas chromatographic detectors, especially in brewing analysis.

**Horák, T. – Čulík, J. – Štěrba, K. – Olšovská, J.: Die Vor- und Nachteile der Heliumumwechslung für Wasserstoff als Treibgas in der Gaschromatographie. Teil III. Mustereinspritzung und Detektoren.** *Kvasny Prum.* 59, 2013, Nr. 9, S. 242–245

Wie in den vorgängigen Artikeln dieser Serie wurde gezeigt, das beste Medium als Heliumersatz für Treibgas in der Gaschromatographie gilt Wasserstoff. Im diesen Artikel werden einige Besonderheiten diskutiert, die unter Anwendung des Heliums als Treibgas bei den verschiedenen Techniken der Probeneinspritzung auf die chromatographische Kolonne eine Aufmerksamkeit erfordern. Weiterhin wurde die Aufmerksamkeit auf den Einfluss des Wasserstoffs auf die Verwendbarkeit und Empfindlichkeit von in der Gaschromatographie angewandten verschiedenen Detektortypen insbesondere mit Rücksicht auf die Applikationen im Bereich der Bieranalysen gewidmet werden.

**Klíčová slova:** *nosný plyn, vodík, plynová chromatografie, nástřík vzorku, detektory, pivovarská analytika*

**Keywords:** *carrier gas, hydrogen, gas chromatography, sample introduction, detectors, brewing analysis*

### 1 NÁSTŘÍK VZORKU

K nanesení vzorku na chromatografickou kolonu se používá několik různých technik. Přehled těch nejvýznamnějších, které se používají při pivovarských analýzách, je uveden v *tab. 1*. Dále jsou probrány jednotlivé způsoby nástříku vzorku vzhledem k použití vodíku jako nosného plynu.

#### 1.1 Split/Splitless injection

Nejrozšířenějším injektorem v plynové chromatografii je Split/Splitless injektor. Jak vyplývá z názvu, tento injektor je možné použít ve dvou režimech – split nebo splitless. Tento typ nástříku se používá hlavně k nástříku kapalných vzorků, které jsou ještě před vstupem do kapilární kolony v prostoru injektoru zplyněny.

Princip split/splitless injektoru se dá popsat následovně. Stříkačka se vzorkem propíchně septum, kterým je injektor plynotěsně utěsněn. Poté se vzorek rychle přenesení ze stříkačky do prostoru vyhřátého injektoru, kde dojde k jeho rychlému vypaření, a následně je nosným plynem nanesen na kolonu. V závislosti na použitém režimu injektoru může být buď veškerý vzorek nanesen na kolonu (splitless mód), nebo část vzorku může být odvedena mimo kolonu (split mód).

Při nástříku v režimu *splitless* je použití vodíku jako nosného plynu ve srovnání s heliem výhodnější. Vzhledem k vyšší lineární rychlosti vodíku jsou analyty rychleji naneseny z prostoru injektoru do kolony. Díky tomu se získají ostřejší píky, což v konečném důsledku vede ke snížení detekčních limitů.

Při práci ve *split* módu může být při přechodu od helia k vodíku nutné přenastavení dělicího (splitovacího) poměru, zejména pokud se využije možnost zkrácení doby analýzy zvýšením lineární rychlosti vodíku. Nastavení správného dělicího poměru umožňuje nastavit správné množství vzorku, které se dostane na kolonu. Zbytek vzorku je z injektoru vyveden pryč mimo kolonu. Dělicí poměr je množství vzorku vstupujícího na kolonu oproti množství vzorku odvedeného z injektoru.

Dělicí poměr se obvykle nastavuje experimentálně, a to tak, aby bylo dosaženo dobré citlivosti a zároveň píky měly správný tvar. Pokud bude

### 1 SAMPLE INTRODUCTION

Several different techniques are used for sample introduction on chromatographic column. *Tab. 1* shows the overview of the most important methods used in brewing analysis according to sample introduction methods. Individual techniques of sample introduction with hydrogen as carrier gas are discussed in this paper.

#### 1.1 Split/Splitless injection

The most common inlet for capillary gas chromatography is known as the Split/Splitless inlet, which can be operated in two modes, split or splitless. This inlet is used mainly for injection of liquid samples. In the injector the liquid sample is vaporized into the gas phase prior to transfer onto the capillary column.

The injection principle of the split/splitless inlet can be described as follows: A syringe containing the sample is used to pierce a septum closing the injector. Then the sample is rapidly introduced to the heated inlet where it is rapidly volatilizes to the gaseous form and the gaseous sample is swept onto the column by the carrier gas. Depending upon the mode of operation, all of the sample may be introduced onto the column (splitless mode) or part of the sample may be directed away from the column (split mode).

In *splitless injection* hydrogen is preferred over helium as carrier gas. Due to its higher velocity the analytes could be introduced faster into the column. This results in sharper peaks which allows for lower detection limits.

In *split mode* the readjusting of split ratio could be required when moving from helium to hydrogen carrier gas, especially if shorter analysis is achieved by increasing hydrogen linear velocity. This adjustment of the split ratio is necessary to allow for only the correct amount of sample to enter the column. The rest of the sample goes to a vent. The ratio of sample entering the column versus that going to the vent is the split ratio.

totiž dělicí poměr příliš malý, píky budou široké a na svém počátku budou vykazovat známky přehlcení kolony. Na druhé straně při příliš vysokém splitovacím poměru se na kolonu dostane jen málo vzorku, což povede k poklesu citlivosti analýzy (Chromacademy, online).

## 1.2 Head-space metoda

Head-space technika je základní a velmi často používaná technika pro stanovení těkavých látek. Je založena na rozdělení sledovaných analytů mezi netěkavou kapalnou nebo pevnou fází a parní fází nad kapalným nebo pevným vzorkem.

Head-space analýza může být prováděna dvěma způsoby. Pokud je vzorek v rovnovážném stavu s plynnou fází v uzavřeném prostoru, potom se tato metoda nazývá statická head-space. Pokud nosný plyn proudí nad hladinou vzorku nebo probublává vzorkem a extrahované těkavé látky se zachytávají v sorpční pastí, pak se tento postup označuje jako dynamická head-space nebo purge-and-trap (Chromacademy, online).

### 1.2.1 Statická head-space metoda

Při statickém head-space postupu se ustavuje rovnováha mezi těkavými látkami obsaženými ve vzorku a v parní fází nad vzorkem v plynotěsně uzavřené vialce. Po určité době nutné k ustanovení rovnováhy je část plynné fáze odebrána z vialky a nastříknuta na kolonu plynového chromatografu. Statické head-space systémy jsou dvojího typu – buď k dávkování používají plynotěsnou stříkačku, nebo ventilový systém s dávkovací smyčkou.

Při použití systému s plynotěsnou stříkačkou dochází po nadávkování vzorku k proplachu stříkačky plynem, a tak se i v případě vzorku s vysokým obsahem stanovovaných analytů zamezí jejich přenosu mezi vzorky. K proplachu stříkačky je vhodné použít nějaký inertní plyn jako je dusík (Kolb, Ettre, 2006; Horák et al., 2012).

U ventilového systému s dávkovací smyčkou analýza probíhá v několika krocích. Nejprve je vialka se vzorkem zahřívána po předem stanovenou dobu při určené teplotě. Poté je septum vialky propíchnuto jehlou a prostor vialky je natlakován plynem. V dalším kroku se přepne ventil tak, že se dávkovací smyčka naplní párami head-space prostoru. Nato se ventil opět přepne, a to tak, aby se plyn z dávkovací smyčky vypláchnul do propojovací kapiláry a byl tak přenesen na chromatografickou kolonu. Použití vodíku k tlakování vialek není vhodné, protože v uzavřeném tlakovaném objemu se vytvoří hořlavá směs (Kolb, Ettre, 2006; Horák et al., 2012).

Při head-space analýzách je možné použít vodíku jako nosného plynu, ale pro proplach nebo tlakování vialek je nutné použít dusík nebo jiný inertní plyn (Chromacademy, online).

## 2 DETEKTORY

Úloha vodíku v plynové chromatografii není omezena jen na nosný plyn, ale vodík hraje důležitou roli i v některých typech detektorů buď jako palivo nebo jako pomocný plyn, tak zvaný make up. Přehled nejpoužívanějších detektorů, používaných při pivovarských analýzách, je uveden v tab. 2 (Horák et al., 2011).

Všechny výše uvedené detektory používají pomocný plyn. Pomocný plyn je zaveden mezi kolonu a detektor. Jeho úkolem je zlepšit přenos vzorku mezi kolonou a detektorem a dále snížit objem detektoru, a tak zamezit rozmytí píků. Vodík není vhodný jako pomocný plyn u detektorů, kde dochází ke shoření látek (FID, FPD), protože stechiometrie hoření (poměr vodíku a kyslíku) má vliv na odezvu signálu. Jako pomocný plyn se nejčastěji používá dusík. Přehled plynů používaných u jednotlivých typů detektorů je uveden v tab. 3 (Chromacademy, online).

### 2.1 FID a FPD detektory

V tab. 4 jsou uvedeny maximální hodnoty průtoku vodíku obvyklé pro většinu plynových chromatografů vybavených detektorem FID

Tab. 1 Techniky nástřiku podle nejvýznamnějších skupin látek stanovovaných v pivo plynovou chromatografií / *Sample introduction according to the most important groups of analytes determined in beer by gas chromatography*

Analyty / Analytes	Technika nástřiku / Sample introduction	Literatura / References
Pesticidy, polychlorované bifenylly, chlorfenoly, estery kyseliny ftalové, halogenoctové kyseliny / <i>Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, Phthalic Acids Esters, Chlorinated Phenols, Halogenoacetic acids</i>	Splitless	Horák et al., 1999; Čulík et al., 1998; Horák et al., 2008
Mastné kyseliny, vyšší aromatické alkoholy / <i>Fatty Acids, Higher Aromatic Alcohols</i>	Split	Horák et al., 2013; Čulík et al., 1999; Čulík et al., 2009 a; Čulík et al., 2009 b
Vicinální diketony, dimethylsulfid, vysoce těkavé senzory aktivní látky, acetoin, chlorované alifatické uhlovodíky / <i>Vicinal Diketones, Dimethyl sulfide, High Volatile Beer Flavours, Aliphatic Chlorinated Hydrocarbons</i>	Head-space	EBC, 2005 a; IOB, 1997 a; MEBAK, 1996 a; EBC, 2005 b; IOB, 1997 b; MEBAK, 1996 b; MEBAK, 1996 c; IOB, 1997 b; MEBAK, 1996 d; MEBAK, 1996 e; Horák et al., 1999
Karboonyly / <i>Carbonyls</i>	Purge and trap	Čulík et al., 1997

Tab. 2 Přehled látek stanovovaných plynovou chromatografií v pivovarské analytice podle typu detektoru. (FID – plamenionizační detektor, ECD – detektor elektronového záchytu, FPD – plamenofotometrický detektor) / *List of compounds determined by gas chromatography in brewing analytics according to detector type. (FID – flame ionization detector, ECD – electron capture detector, FPD – flame photometric detector)*

Látka / Compound	Detektor / Detector
Alkoholy / <i>Alcohols</i>	FID
Estery / <i>Esters</i>	
Acetaldehyd / <i>Acetaldehyde</i>	
Dimethylsulfid / <i>Dimethyl sulfide</i>	
Vyšší aromatické alkoholy / <i>Higher aromatic alcohols</i>	
Mastné kyseliny / <i>Fatty acids</i>	ECD
Vicinální diketony / <i>Vicinal diketones</i>	
Chlorované alifatické uhlovodíky / <i>Chlorinated aliphatic hydrocarbons</i>	
Chlorfenoly / <i>Chlorophenols</i>	
Halogenoctové kyseliny / <i>Haloacetic acids</i>	
Polychlorované bifenylly / <i>Polychlorinated biphenyls</i>	FPD
Estery kyseliny ftalové / <i>Phthalic acids esters</i>	
Dimethylsulfid / <i>Dimethyl sulfide</i>	

The split ratio is usually adjusted empirically to obtain a good balance between analytical sensitivity and peak shape. If the split ratio is too low, peak shape will be broad and may show the fronting behavior associated with overloading. Of course if the split ratio is too high, too little sample will reach the column and the sensitivity of the analysis will decrease as peak areas decrease (Chromacademy, online).

### 1.2 Head-space

Head-space technique is a primary and very often used procedure for the determination of volatile compounds. Head-space analysis can be generally defined as a vapor-phase extraction, involving the partitioning of analytes between a non-volatile liquid or solid phase and the vapor phase above the liquid or solid.

Head-space analysis can be practiced in two ways. If the sample is in equilibrium with the gas phase in closed vessel, then the method is called a static head-space. If a carrier gas is passed over, or through, the sample and the extracted volatile compounds accumulated in a sorbent trap, then the procedure is generally referred to as dynamic head-space or purge-and-trap (Chromacademy, online).

#### 1.2.1 Static Head-space method

In static head-space analysis, the volatiles in the sample are equilibrated with a gas phase above the sample in a gas-tight closed vial. After a predetermined equilibration time, part of the gas phase is

Tab. 3 Přehled plynů používaných u jednotlivých typů detektorů /  
List of gases used with different detectors

Detektor / Detektor	Nosný plyn / Carrier gas	Pomocný plyn / Make-up gas	
		První volba / First choice	Druhá volba / Second choice
FID	Vodík / Hydrogen	Dusík / Nitrogen	Helium / Helium
	Helium / Helium		
	Dusík / Nitrogen		
	Argon / Argon		
FPD	Vodík / Hydrogen	Dusík / Nitrogen	
	Helium / Helium		
	Dusík / Nitrogen		
	Argon / Argon		
ECD	Vodík / Hydrogen	Argon/methan / Argon/Methane	Dusík / Nitrogen
	Helium / Helium		
	Dusík / Nitrogen	Dusík / Nitrogen	Argon/methan / Argon/Methane

Tab. 4 Maximální hodnoty průtoku vodíku obvyklé pro většinu  
plynových chromatografů vybavených detektorem FID nebo FPD /  
Maximum hydrogen gas flow rates which are typically with most gas  
chromatographs equipped with FID or FPD

Vodík / Hydrogen	Obvyklý maximální průtok (ml/min) / Typical maximum flow rate (ml/min)
Pomocný plyn / Make-up gas	30
Palivový plyn* / Fuel gas*	35
Nosný plyn / Carrier gas	10
Splitovací průtok / Split flow	250
Oplach septa / Septum purge	10

\*) ještě je zapotřebí okysličovací plyn, zpravidla vzduch nepřekračující průtok 400 ml/min / require oxidizing gas usually air at flow rate not exceeding 400 ml/min

nebo FPD. Nastavení správné stechiometrie hoření (poměr vodíku a kyslíku) je klíčové pro dosažení maximální citlivosti detektoru. Pokud není ovlivněna stechiometrie hoření (poměr vodíku a kyslíku), je možné použít vodík i jako pomocný plyn. Jinak je nutné použít jako pomocný plyn jiný plyn, nejčastěji dusík. Obecně se dá ale říci, že u těchto typů detektorů se vodík jako pomocný plyn nepoužívá. (Chromacademy, online)

## 2.2 ECD detektor

U detektoru typu ECD se používá pouze nosný plyn a pomocný plyn. Detektor elektronového záchytu ECD využívá principu, že vodivost plynů v ionizační komůrce se dramatickým způsobem mění přítomností nebo absencí kontaminujících látek v plynu. ECD sestává z ionizační komůrky obsahující radioaktivní zdroj  $\beta$  záření, obvykle nikl-63, a trysky přivádějící inertní plyn, obvykle dusík.  $\beta$  paprsky z ionizačního zdroje ionizují inertní plyn a vytváří tok volných elektronů (Horák et al., 2011). Vzhledem k tomu, že ani vodík ani helium za normálních podmínek v ECD neionizují, nemohou být použity jako pomocný plyn (viz tab. 3).

## 2.3 Hmotnostní detektor

Použití hmotnostního detektoru (MS) není sice předepsáno v žádné pivovarsko-sladařské metodice, ale vzhledem ke svým nesporným výhodám především v kvalitativní analýze se tento detektor stává stále častěji nedílnou součástí plynových chromatografů.

Většina plynových chromatografů s hmotnostním detektorem pracuje s heliem jako nosným plynem. V tomto systému konec kapilární kolony ústí do prostoru, kde je vytvářeno vakuum, na rozdíl od konvenčních detektorů, kde je atmosférický tlak. Toto vakuum snižuje vstupní tlak na hlavu kolony nutný k vytvoření určitého průtoku nebo lineární rychlosti. Tudiž helium, které má větší viskozitu než vodík, následkem toho vytváří vyšší vstupní tlak na hlavu kolony a tím potlačuje rozpínání nastříknutého vzorku při splitless nástřiku. Vodík díky nižší viskozitě umožňuje větší a dokonce nekontrolovatelnou expanzi objemu nastříknutého vzorku. V důsledku toho může dojít k chvostování a rozšíření piků. Tento problém je možné řešit zvýšením průtoku

withdrawn from the vessel, and injected into a gas chromatographic column. Static head-space systems are available in two different modes – syringe-based system or valve and loop-based system.

In syringe based system the gastight syringe is purged by gas for programmed period after injection of the sample. This is important when the samples with high concentration of compounds of interest are determined and so the carry-over can be eliminated. An inert gas such as nitrogen is recommended for syringe purge (Kolb, Etre, 2006; Horák et al., 2012).

In valve and loop-based system the analysis includes several following steps. Initially the vial is heated for a length of time at a specified temperature. Then the vial is pierced with a needle and pressurized with a gas. In the next step the valve is turned so that the flow of gas changes direction and a portion of the head-space flows into the sample loop. After that the valve is turned again so that gas in the sample loop is flushed through the transfer line and into the gas chromatographic column. Pressurization of head-space vials with hydrogen is not recommended as it will create an enclosed pressurized volume of flammable gas (Kolb, Etre, 2006; Horák et al., 2012).

Hydrogen carrier gas can be used with head-space samplers if separate nitrogen or another inert gas is used for purge or vial pressurization (Chromacademy, online).

## 2 DETECTORS

The role of hydrogen in gas chromatography is not limited only to the use as a carrier gas. Hydrogen is also a significant gas in some detectors as a fuel or make-up gas. Tab. 2 presents an overview of the most important methods used in brewing analysis according to detector type (Horák et al., 2011).

All the above detectors use make-up gas. The make-up gas is delivered between the column and the detector. The purpose of the make-up gas is to improve the transfer of sample between the column and the detector and helps to rapidly sweep the detector volume, thus reducing peak broadening and distortion. Hydrogen is not the ideal make-up gas for combustion detectors (FID, FPD) as the stoichiometry of combustion (hydrogen to oxygen) will determine signal response. Nitrogen as the make-up gas should be the best choice. Tab. 3 presents a list of gases used with different detectors (Chromacademy, online).

### 2.1 FID and FPD detectors

Tab. 4 demonstrates maximum hydrogen gas flow rates which are typical for most gas chromatographs equipped with FID or FPD. The adjustment of correct stoichiometry of combustion (hydrogen to oxygen ratio) is necessary in determining the maximum sensitivity of the detector. The use of hydrogen as a carrier gas and as a fuel will impose restrictions to the make-up gas. So, for as long as the stoichiometry of the combustion (hydrogen to oxygen ratio) is not affected, hydrogen is a valid make-up gas. Otherwise it is necessary to use another gas, usually nitrogen. Generally, hydrogen is not used as make-up gas with FID or FPD (Chromacademy, online).

### 2.2 ECD detector

Only carrier gas and make-up gas are used with ECD. The electron capture detector ECD utilizes the fundamental observation that the conductivity of gases in an ionization chamber can be drastically altered by the presence or absence of contamination in the gas. Thus the ECD consists of an ionization chamber containing a radioactive source, usually nickel-63, with a stream of inert gas, usually nitrogen, flowing through it. The  $\beta$ -ray emanation from the source causes ionization of the inert gas with a consequent liberation of free electrons (Horák et al., 2011). Neither hydrogen nor helium ionize under normal ECD operating conditions and should not be used as the make-up gas (see Tab. 3).

### 2.3 Mass detector

No brewing or malting methods require the use of mass detector, but this detector has become the most often linked to gas chromatographs due to its indisputable advantages, especially in quantitative analysis.

Most gas chromatographs equipped with mass detector use helium as carrier gas. Moreover, in this system the column outlet is kept in vacuum rather than at ambient pressure, as occurs with conventional detectors. This vacuum reduces the column head pressure required to provide a certain column flow rate (linear velocity). Thus, helium that has a higher viscosity than hydrogen and, consequently, a higher head pressure will suppress the expansion of the injection solvent during splitless injection while hydrogen with its lower viscosity will allow a greater and perhaps uncontrolled solvent expansion

vodíku. Avšak důsledkem toho mohou vzniknout problémy s vytvořením dostatečného vakuu na konci kolony, protože do detektoru bude přicházet velký objem vodíku. Tím může vzrůstat počet molekul na pozadí, které mohou kolidovat s vytvářenými ionty, a tak může dojít nejen k poklesu citlivosti, ale také ke změně v relativní odezvě iontů v hmotnostním spektru. Nekompatibilitu získaných spekter se spektrometry v dodávaných knihovněch lze do určité míry obejít tvorbou vlastní knihovny spekter při použití vodíku jako nosného plynu.

Proto je při použití vodíku jako nosného plynu výhodné provádět separace na kolonách s menším vnitřním průměrem (0,15, 0,18 nebo 0,20 mm), kde se dostatečného tlaku v injektoru dosáhne při nižším průtoku a v hmotnostním detektoru je tak možné vytvořit dostatečující vakuu, a tím eliminovat změny v hmotnostních spektrech.

Při záměně helia za vodík může vodík vyčistit systém od kontaminantů adsorbovaných na zdrsňených nebo nečistěných plochách. Určitou dobu pak může trvat, než se v hmotnostním spektrometru opět odstraní zvýšený šum. Jakmile ale dojde k tomuto „vyčištění“, vodík bude udržovat systém v čistém stavu (Heseltine, 2010).

### 3 ZÁVĚR

Jak vyplývá ze všech tří článků této série, vodík jako nosný plyn může být efektivně použit namísto helia při mnoha plynové chromatografických analýzách. Vyniká širokou použitelností, poskytuje dobrou účinnost chromatografické separace a chromatografické analýzy s jeho použitím jsou většinou rychlejší než s jinými nosnými plyny jako je helium nebo dusík. Ve srovnání s heliem je levnější. Snadno a levně se dá získat ve velmi vysoké čistotě pomocí vodíkových generátorů.

Pro jeho explozivitu je však nutné dodržovat všechna bezpečnostní opatření.

#### Poděkování

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

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

#### LITERATURA / REFERENCES

- Čulík, J., Figalla, K., Horák, T., Kellner, V., 1999: Stanovení vyšších senzoricke aktivních alkoholů v pivě pomocí extrakce na pevné fázi a kapilární plynové chromatografie. *Kvasny Prum.* 45: 4–7.
- Čulík, J., Horák, T., Jurková, M., Čejka, P., Kellner, V., Dvořák, J., 2009: Stanovení aromatických alkoholů v pivu s využitím metody extrakce na pevné fázi (SPE) a detekce pomocí spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Část I. – Vypracování a validace vhodné analytické metody. *Kvasny Prum.* 55: 177–186.
- Čulík, J., Horák, T., Jurková, M., Čejka, P., Kellner, V., Dvořák, J., 2009: Stanovení aromatických alkoholů v pivu s využitím metody extrakce na pevné fázi (SPE) a detekce pomocí spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Část II. – Obsah aromatických alkoholů v českých pivech. *Kvasny Prum.* 55: 273–277.
- Čulík, J., Jurková, M., Čejka, P., Kellner, V., 1997: Zkušenosti s využitím nových technik plynové chromatografie při analýze senzoricke aktivních látek. Část I. Aplikace Purge and Trap Injektoru (PTI) a Thermal Desorption Cold Trap Injektoru (TCT) při analýze karbohylových sloučenin v pivu. *Kvasny Prum.* 43: 300–304.
- Čulík, J., Jurková, M., Kellner, V., 1998: Stanovení halogenoocetových kyselin v pivě pomocí kapilární plynové chromatografie. *Kvasny Prum.* 44: 168–171.
- European Brewery Convention, 2005a: *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, 2005b. *Analytica EBC*, 5th update, Method 9.24.2 – Vicinal diketones in beer: gas chromatographic method. Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, Germany, 2005.
- Heseltine, J.V., 2010: Hydrogen as a carrier gas for GC and GC-MS. *LCGC N. Am.* 28: 16–19.
- Horák, T., Čulík, J., Jurková, M., Čejka, P., Kellner, V., Dvořák, J., Hašková, D., 2011: Main gas chromatographic detectors used in brewing analytics. *Kvasny Prum.* 57: 138–142.
- Horák, T., Čulík, J., Jurková, M., Čejka, P., Kellner, V., Dvořák, J., Hašková, D., 2012: Head space analysis in brewing analytics. *Kvasny Prum.* 58: 2–5.

volume. Peak tailing or broadening can result. This problem can be solved by increasing the hydrogen flow rate. But a large volumetric gas flows into the detector and this makes it slightly more difficult to pump away for high vacuum equipment. This may increase the number of background molecules which can collide with the ions formed, leading to a potential reduction in sensitivity and a change in the relative abundance of ions within the mass spectrum.

Thus, injection with a hydrogen carrier gas is best performed using a smaller internal diameter column such as 0.15, 0.18 or 0.20 mm. Higher linear velocities can be achieved at lower volumetric flow rates and sufficient vacuum level can be reached within the system and there should be no substantial changes in the appearance of the spectra.

Hydrogen can act as a scrubber in the flow system because it can displace contaminants that can be adsorbed on roughened or unswept areas when using helium carrier. On the mass spectrometer, this contamination typically looks like hydrocarbon contamination and it may take some time to have a completely noise-free system. However, once cleaned, hydrogen seems to keep contaminants from building up on filaments and other areas (Heseltine, 2010).

### 3 CONCLUSIONS

The papers of this series show that hydrogen can be used as an effective replacement for helium in many gas chromatographic applications. It is excellent in a wide range of applicability, provides good efficiency of chromatographic separation, and, for the most part, analyses are faster than with other popular carrier gases like helium and nitrogen. It is much cheaper to purchase than helium and can be generated easily and cheaply with a very high level of purity by using hydrogen generators.

Due to its explosive properties, precautions must be observed in its use.

#### 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., Jurková, M., Kellner, V., 1999: Stanovení chlorovaných alifatických uhlovodíků v pivu. *Kvasny Prum.* 45: 317–320.
- Horák, T., Jurková, M., Čulík, J., Kellner, V., 1999: Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenyly 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]

Chromatographyonline [online]. <http://www.chromatographyonline.com/lcgc/article/articleDetail.jsp?id=682340&sk=&date=&pageID=5>, [cit. 2012-11-30]

- Kolb, B., Ettre, L.S., 2006: *Static headspace-gas chromatography: theory and practice*, 2nd ed., Wiley, Chichester.
- MEBAK, 1996a: *Brautechnische Analysenmethoden*, Band II, Methode 1.1.1. – Leichtflüchtige Gärungsnebenprodukte – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.
- MEBAK, 1996b: *Brautechnische Analysenmethoden*, Band III, Methode 1.3.1.1. – Freies DMS in Würze und Bier – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.
- MEBAK, 1996c: *Brautechnische Analysenmethoden*, Band II, Methode 1.2.4.3. – 3-hydroxy-2-butanon (acetoin) – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.
- MEBAK, 1996d: *Brautechnische Analysenmethoden*, Band III., Methode 1.2.1. – Vicinal Diketone – Headspace-Methode, MEBAK Freising-Weihenstephan: Germany.
- The Institute of Brewing, 1997a: *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, 1997b: *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, 1997c: *IOB methods of analysis*, Vol. 1, Method 9.22 – Vicinal diketones in beer by gas chromatography: capillary column. The Institute of Brewing: London, England.

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