



Ed Connor

GC-MS Uygulama Uzmanı
GC-MS Application Specialist
Dr.Sc. (Doctor of Sciences)
Peak Scientific Instruments Ltd.

Çeviri / Translated by: Serhat Köstereli

Elektrik-Elektronik Mühendisi
Electrical and Electronics Engineer
İstanbul Servis Müdürü
Service Manager (Istanbul)
Ant Teknik Cihazlar

Hidrojenin Gaz Kromatografisi (GC) için Taşıyıcı Gaz Olarak Seçimi Choosing a Carrier Gas for GC

Laboratuvarlarda hedef en kısa sürede en iyi ayrımı elde edebilmektir. GC için taşıyıcı gaz olarak en sık kullanılan gazlar azot, hidrojen ve helyumdur. Söz konusu gazlar arasındaki farklar van Deemter eğrileri karşılaştırıldığında açıkça görülebilmektedir. Şekil 1'de van Deemter Denklemi görülmektedir.

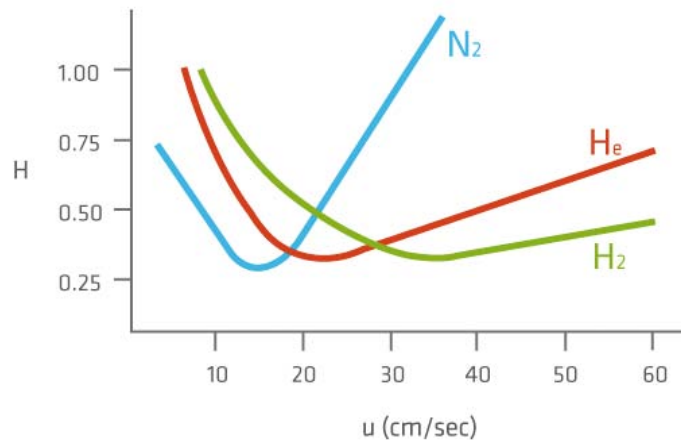
Azot gazı, helyum ve hidrojenle karşılaştırıldığında en düşük minimum plaka yüksekliğine sahip olduğu halde, daha dar bir hız aralığı ve daha dik bir van Deemter eğrisine sahiptir. Bu nedenle yüksek akış hızlarında, çözünen madde verimliliği ciddi anlamda düşmektedir (Şekil 1). Öte yandan, helyum kullanıldığında analiz süreleri azotun yarısı kadar iken verimlilik kaybı da düşük olmaktadır. Helyumun van Deemter eğrisi azot eğrisinden daha düz olduğundan ortalama lineer hızdaki değişimler verimliliği fazla düşürmemektedir. Hidrojen ise yüksek lineer hızlarda en etkin taşıyıcı gazdır. Hidrojenin optimum lineer hızı (u_{opt}) 40cm/sn'dir. Hidrojenin yüksek optimum lineer hız değeri, bu gaz ile söz konusu üç gaz arasında en kısa analiz süresinin elde edilmesini sağlamaktadır. Yüksek verimliliğin elde edilebildiği geniş aralık, hidrojeni geniş bir sıcaklık aralığında ayırışan bileşikler için en iyi taşıyıcı gaz yapmaktadır.

Azot, helyum ve hidrojen gazlarının tümü GC için kullanılabilir gazlar olduğu halde, hidrojenle ilgili güvenlik endişeleri, azotun da nispeten daha düşük verim sağlaması nedeniyle, yakın geleceğe kadar helyum en sık tercih edilen taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktaydı.

The aim within the laboratory should be to achieve the best separation in the shortest time period. The most commonly used gases as carrier gas for GC are nitrogen, hydrogen and helium. The differences between the gases are evident when comparing their van Deemter curves. This is illustrated in the Van Deemter Equation (Figure 1).

Although it displays the lowest minimum plate height compared with that of helium or hydrogen, nitrogen has a much narrower velocity range and a steeper van Deemter curve, so at higher flow rates, solute efficiency decreases dramatically (Figure 1). Analysis times with helium are about half of the value of nitrogen and with only a minor loss of efficiency. The helium Van Deemter curve is much flatter than the nitrogen curve, thus changes in the average linear velocity do not greatly decrease efficiency. Hydrogen is the most efficient carrier gas at higher linear velocities, with an optimum linear velocity (u_{opt}) of 40cm/sec. Hydrogen's high u_{opt} results in the shortest analysis times of the three gases. The wide range over which high efficiency is obtained makes hydrogen, the best carrier gas for samples containing compounds that elute over a wide temperature range.

Although nitrogen, helium and hydrogen can all be considered suitable carrier gases for use in GC, historically helium has been the most widely used due to the safety concerns associated with hydrogen and also the fact that nitrogen is much less efficient.



Şekil 1 / Figure 1

Helyumun Daha Az Tercih Edilmeye Başlanmasının Nedeni Nedir?

Son dönemlerde, helyum gazının tedarikinde yaşanan sorunlar nedeniyle kullanıcılar farklı alternatiflere yönelmeye başladılar. Peki helyum tamamen terk mi ediliyor? Hayır, henüz değil. Ancak helyum tedarikinde yaşanan sorunlar ve medikal, bilimsel ve endüstriyel alanlarda artan helyum gazı talepleri bu az bulunan gazın fiyatının yükselmesine neden oldu. Birçok önde gelen GC üreticisi bu konunun laboratuvarındaki çalışmalara olası etkilerini fark ederek, taşıyıcı gaz olarak her iki gazın da kullanımına olanak sağlayan cihazlar ürettiler ve kullanıcılarına helyumdan hidrojene geçişi etkin bir şekilde tavsiye ettiler.

Hidrojenin GC için Taşıyıcı Gaz Olarak Kullanımı

Hidrojenin taşıyıcı gaz olarak kullanılmasına ilişkin en önemli avantajlar aşağıdaki gibidir:

- Daha yüksek hız: Lineer akış hızının artırılması analiz edilen numune sayısını ve dolayısıyla laboratuvarınızın verimliliğini artırır.
- Daha düşük sıcaklıkta ayırım: Daha hızlı ayırım sürelerinde, fırın rampa hızının artırılması gerekli olmayabilir. Hatta analiz için gerekli olan maksimum sıcaklığın düşürülmesi bile mümkün olabilir.
- Daha uzun kolon ömrü: Daha düşük sıcaklıklar daha az kolon kanamasına neden olur ve kolonların daha uzun sürelerde kullanımına olanak sağlar. Ayrıca, hidrojen indirgen bir gaz olduğu için kolon üzerindeki potansiyel asidik bölgeleri ortadan kaldırarak kolon ömrünü daha da uzatabilir!
- Temin edilebilme: Hidrojen suyun elektrolizinden elde edilmektedir ve Peak Precision Jeneratör ile istek üzerine üretilebilmektedir.
- Hidrojen gazı laboratuvarında farklı amaçlar için de kullanılabilir. Örnek olarak, en sık kullanılan GC dedektörü olan ve birçok GC laboratuvarında mevcut olan (FID) dedektör için ateşleyici gaz olarak kullanılmaktadır.

GC için en uygun hidrojen tedarik kaynağının seçimi, sistemin ve sistemden alınan sonuçların güvenilir olmasında etkili olacaktır. Bu amaçla hidrojen jeneratörünün seçimi ise laboratuvara birçok farklı açıdan fayda sağlayabilir.

Hidrojen Tüplerinin Temini ile İlgili Hususlar

Laboratuvarlarda hidrojen tüplerinin kullanımına ilişkin birçok güvenlik hususu bulunmaktadır:

- Tüplerin kullanımı ve bulundurulması - Tüplerin sık değiştirilmesi GC çalışmasını yarıda kesmekte ve zaman kaybına neden olmaktadır. Tüpün dolu olduğundan emin olmak üzere sistem sürekli takip edilmelidir. Tüplerin değiştirilmesi ayrıca GC sisteminin ortam havası ile kontamine olmasına dair riski arttıracak ve bu da analizde problemlere neden olacaktır.
- Güvenlik – Hidrojenin yanıcı doğası ve yüksek hacimde hidrojen gazı içeren tüplerin laboratuvar ortamında bulundurulması güvenlik endişeleri doğurmaktadır. Ayrıca, hidrojen tüplerinin boyutu ve ağırlığı bile tüp değişimini gerçekleştiren personel açısından risk teşkil etmektedir. Tüplerin değişimi esnasında önlem alınmalı ve tüpler uygun tüp tutucuları ile duvara veya tezgaha sabitlenmelidir.
- Temin edilen gazın kalitesinde olası farklılıklar – Kararlı ve düz bir baseline eldesi için taşıyıcı gaz olarak kullanılan hidrojenin yüksek saflıkta olması (zero grade veya daha iyi) bü-

Why Change from Helium?

The emerging helium shortage means that people have no choice but to look at other alternatives. Are we running out of helium completely? No, not yet. But a shortage of helium and increased demand within the medical, scientific and industrial fields is leading to this rare commodity rising in price. Many leading GC manufacturers understand the impact this may have in the laboratory and have started to actively recommend switching carrier gas from helium to hydrogen by developing instruments capable of running with both carrier gases.

Using Hydrogen as a Carrier Gas for GC

There are major benefits of using hydrogen as your carrier gas:

- *Increased speed:* Increasing the linear flow rate increases sample throughput, thereby increasing the efficiency of your laboratory.
- *Lower temperature separations:* At the faster elution times, it may not be necessary to increase the oven ramp rate. It may even be possible to lower the maximum temperature needed for the analysis.
- *Longer column life:* Lower temperatures lead to less column bleed, which can mean a longer column life. In addition, hydrogen is a reducing gas and can remove potential acidic sites from the column, further increasing column life!
- *Availability:* Hydrogen is readily available through the electrolysis of water and with a Peak Precision Generator it can be generated on demand.
- *Hydrogen gas is already being used in the laboratory for a variety of purposes:* It is the fuel gas for the most commonly used detectors (FID) and therefore already present in most GC Labs.

The selection of an appropriate hydrogen supply source for GC contributes to the reliability of the system and results gained. Using a hydrogen generator can benefit a laboratory in a number of ways.

Hydrogen Cylinders Supply Concerns and Considerations

There are many safety concerns associated with the use of hydrogen cylinders including:

- *Cylinder handling and storage -* The frequent changing of cylinders interrupts the GC's operation, and can be time consuming and the system must be monitored to ensure that the gas supply does not empty. Changing cylinders can also increase the risk of contamination the GC system with ambient air which can interfere with the analysis.
- *Safety -* The flammable nature of hydrogen and the high volume of hydrogen in cylinders present concerns for cylinder handling and storage within the lab. In addition, the size and weight of hydrogen cylinders present hazards to personnel performing cylinder changes. Care must be taken and cylinders should be secured to the wall or bench top using appropriate cylinder holders and restraints.
- *Variation in quality of the gas -* High purity hydrogen

yük önem taşımaktadır. Belirli bir hidrojen sınıfındaki safsızlık seviyeleri ise istenen seviyeleri karşılıyor olsa bile tüpten tüpe farklılık gösterebilmektedir. Tüpler arasındaki bu farklılıklar hassas analizlerde sonuçları olumsuz etkileyebilmektedir.

- Sistem saflığını sağlayabilmek için uygun gaz temin ekipmanının seçimi – Tüp değişimi esnasında, oksijen ve nem gibi safsızlıkların GC sistemine giriş riskinin minimize edilebilmesi için, yüksek saflıkta gaz temin ekipmanı kullanılmalıdır.

Hidrojen Jeneratörleri Tüplere Alternatif Sunuyor

Güvenlik hidrojen jeneratörlerinin laboratuvarında tercih edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Hidrojen jeneratörleri hem yüksek saflıkta hidrojen gazının sürekli olarak eldesini sağlamada hem de laboratuvarında hidrojen tüplerinin kullanımının getireceği birçok güvenlik riskinin ortadan kalkmasında yardımcı olacaktır.

Hidrojen Jeneratörü Sayesinde Daha Güvenli Gaz Temini

Hidrojen jeneratörünün kullanımı aşağıdaki nedenlerden dolayı güvenlidir:

- Bir hidrojen jeneratörünün içerisinde, herhangi bir anda 1 litreden daha az hidrojen bulunmakta iken büyük bir hidrojen tüpü 9000 litreye kadar hidrojen içerebilmektedir.
- Jeneratörden gaz çıkışı laboratuvarında paylayıcı seviyesine ulaşmayacak kadar düşüktür.
- Personelin yüksek miktarlarda yanıcı ve yüksek basınçlı gazla çalışması gerekliliğini ortadan kaldırır.
- Sızıntı durumlarında cihaz otomatik olarak kendini kapatır.
- Arızanın tespit edilmesinde sorun olması durumuna karşılık mekanik kapatma da mümkündür.
- Tüp değişiminde yaşanabilecek sızıntılar jeneratör kullanımı durumunda söz konusu değildir.

Hidrojen Jeneratörü Kullanımının Sağlayacağı Faydalar:

- Gaz kalitesinde değişiklik söz konusu değildir.
- Gaz yalnızca ihtiyaç halinde ve ihtiyaç oranında üretilecektir.
- Tüp değişimi esnasında yaşanan zaman kayıpları ortadan kalkacaktır.
- Peak hidrojen jeneratörlerinin kapladığı küçük alan sayesinde laboratuvar tezgahında yerden tasarruf edilecektir.
- Tüp kullanımı halindeki maliyetlerle karşılaştırıldığında, satın alınan bir hidrojen jeneratörü kendisini bir ya da iki yılda amorte edecektir.
- Cihazın gerektirdiği servis desteği minimumdur.

Sonuç

GC için uygun gaz seçiminde dikkate alınan hususlar çeşitlidir. Helyum ve azotla kıyaslandığında, hidrojenin tercih edilmesi, gerek kromatografik sonuçlar gerekse laboratuvar bütçesi açısından birçok avantaj sağlamaktadır. Taşıyıcı gazın değiştirilmesi laboratuvar işleyişi açısından sıkıntılı bir işlem değildir. Ayrıca, hidrojen kullanımı analiz edilecek numune sayısını arttırmakta ve kolonun daha uzun sürelerde kullanımına olanak sağlamaktadır. Laboratuvarında tüplerin kullanımı tehlikeli olduğundan, hidrojen jeneratörüne geçiş birçok güvenlik riskinin ortadan kalkmasını sağlayacaktır. Helyum gazının temininde yaşanan sorunlar ve artan helyum gazı fiyatları dikkate alınacak olursa, hidrojene geçiş, özellikle de verimlilikte ve kolon ömründe sağlayacağı avantajlar açısından, laboratuvar maliyetlerini düşürecek bir çözüm olabilmektedir.

(zero grade or better) is required for use as a carrier gas to ensure a stable, low baseline. Contaminant levels for a given grade of hydrogen may vary from cylinder to cylinder, and still meet the specifications. This cylinder-to-cylinder variation may affect sensitive analyses, which can have consequences for results.

- Selection of appropriate gas delivery equipment to ensure system purity – To minimise the chance of contaminants such as oxygen and moisture from entering the GC system during cylinder changes, high purity gas handling equipment should be used.

Hydrogen Generators as an Alternative to Cylinders

The safety also plays a major role in justifying the use of hydrogen generators within the laboratory; they provide a continuous source of high purity hydrogen, and can eliminate many safety concerns over using hydrogen cylinders.

Increased Safety Using a Hydrogen Generator

Using a hydrogen generator provides the following safety features:

- A hydrogen generator contains less than 1 litre of hydrogen at any one time compared with 9000 litres in a large hydrogen cylinder.
- The output from a generator is low enough that it is very unlikely to reach explosive levels in a laboratory.
- Eliminates the need for personnel to handle large quantities of the flammable, high-pressure gas.
- Automatic shut down on leak detection.
- Mechanical shut down fail-safe mechanism.
- No risk of new leaks when changing of cylinders.

Using a Hydrogen Generator Has the Following Benefits:

- No change in gas quality as can be encountered when using gas from an almost empty cylinder.
- Gas on demand.
- No changing of cylinders, therefore saving time.
- The small footprint of Peak hydrogen generators saves laboratory space.
- Based on cylinder gas savings, purchasing a hydrogen generator can pay for itself in one or two years.
- Minimal maintenance required.

Conclusion

There are many considerations when choosing a suitable gas for GC. Using hydrogen as opposed to helium or nitrogen has many advantages for both chromatographic results and the laboratory budget. Switching carrier gas can be achieved with minimal disruption to the laboratory. Additionally, using hydrogen allows for higher throughput in the lab and increased column life. Whilst the presence of cylinders in the lab is often deemed to be dangerous, many of these safety concerns are eliminated when using a hydrogen generator. With the shortage and increasing expense of helium, the switch to hydrogen can be a cost saving solution, particularly in view of increased productivity and prolonged column life.