

Razvoj i validacija kromatografske metode za određivanje ostatnih otapala u proizvodnom mulju

Bošnjak, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:671781>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENA KEMIJA; MODUL

PRIMIENJENA ORGANSKA KEMIJA

Jelena Bošnjak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Jelena Bošnjak**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 7. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sandra Babić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Irena Škorić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Doc. dr. sc. Dragana Vuk, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 12. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENA KEMIJA; MODUL
PRIMIJEJENA ORGANSKA KEMIJA

Jelena Bošnjak

RAZVOJ I VALIDACIJA KROMATOGRFSKE METODE ZA
ODREĐIVANJE OSTATNIH OTAPALA U PROIZVODNOM MULJU

Mentor: prof. dr. sc. Sandra Babić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Sandra Babić

prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

prof. dr. sc. Irena Škorić

Zagreb, rujan 2022.

Ovaj rad izrađen je u tvrtki Premifab d.o.o. akademske godine 2021./2022. godine u sklopu IRI2 projekta „Razvoj nove tehnologije za učinkovitiju uporabu otapala i drugih vrsta opasnog otpada”, šifra KK.01.2.1.02.0010. Projekt je sufinancirala Europska unija iz Europskog fonda za regionalan razvoj.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Babić na stručnom vodstvu. Zahvaljujem se cijelom timu Premifaba koji su mi provođenje ovog istraživanja učinili lijepim i ugodnim. Najveće hvala upućujem Silviji Petković, mag. appl. chem., voditeljici kontrole kvalitete i laboratorija u Premifabu, koja mi je iskazala povjerenje i neizmjereno strpljenje. Svakako želim zahvaliti svojoj obitelji i najbližima koji su mi bili podrška tijekom cijelog obrazovanja.

SAŽETAK

Oporaba je termin koji se često veže uz model kružnog gospodarstva pa tako tvrtka Premifab d.o.o. oporabljuje otpadna organska otapala različitih industrija s ciljem produljenja vrijednosti proizvoda. Oporaba se vrši šaržnom destilacijom nakon čega u destilatoru zaostaje mulj raznovrsnog kemijskog sastava koji ostaje neiskorišten i zbrinjava se o vlastitom trošku. S ciljem davanja vrijednosti proizvodnom mulju, potrebno je odrediti njegov kemijski sastav.

Cilj ovog rada bio je razviti i validirati kromatografsku metodu za određivanje ostatnih organskih otapala u proizvodnom mulju koji nastaje šaržnom destilacijom otpadnih organskih otapala. Metoda je razvijana na plinskom kromatografu s FID detektorom i *headspace* uzorkovanjem. Nakon razvoja metode provedena je validacija kako bi se potvrdila prikladnost metode za njezinu namjenu. Rezultati validacije pokazali su da je metoda prikladna za određivanje metanola, etanola, acetona, izopropanola, metil-etil-ketona, etil-acetata, cikloheksana, izooktana i toluena u proizvodnom mulju. Za određivanje ostalih organskih otapala - metoksi-2-propanola, butanola, metil-izobutil-ketona, etoksi-2-propanola, butil-acetata, etilbenzena i izomera ksilena - potrebna je daljnja optimizacija metode. Nakon validacije, analiziran je realni uzorak proizvodnog mulja koji je dobiven destilacijom smjese otpadnih otapala metil-etil-ketona i etil-acetata porijeklom iz industrije proizvodnje fleksibilne ambalaže. Primjenom metode unutarnjeg standarda i relativnog faktora odgovora, kvantifikacija ispitivanog uzorka proizvodnog mulja uspješno je provedena.

Ključne riječi: ostatna organska otapala, proizvodni mulj, plinska kromatografija, *headspace*, razvoj metode, validacija.

SUMMARY

Recovery is a term that is often associated with the circular economy model. It is implemented in the company Premifab Ltd. that recovers waste organic solvents from various industries with the aim of prolonging product value. Recovery is carried out by batch distillation, after which distillation sludge of various chemical composition remains unused what leads to its disposal at company's own expense. To give value to distillation sludge, it is necessary to determine its chemical composition.

The aim of this work was to develop and validate a chromatographic method for the determination of residual organic solvents in distillation sludge obtained by batch distillation of waste organic solvents. The method was developed on a gas chromatograph with an FID detector and *headspace* sampling. After the method was developed, validation was performed to confirm the suitability of the method for its purpose. The validation results showed that the method is suitable for the determination of methanol, ethanol, acetone, isopropanol, methyl-ethyl-ketone, ethyl-acetate, cyclohexane, isooctane, and toluene in distillation sludge. For the determination of other organic solvents, methoxy-2-propanol, butanol, methyl-isobutyl-ketone, ethoxy-2-propanol, butyl-acetate, ethylbenzene and xylene isomers, further optimization of the method is required. After validation, a real sample of distillation sludge obtained by distilling a mixture of waste solvents methyl-ethyl-ketone and ethyl-acetate originating from the flexible packaging industry was analyzed. By applying the method of internal standard and relative response factor, quantification of the examined sample of production sludge was successfully performed.

Keywords: residual organic solvents, production sludge, gas chromatography, *headspace*, development, validation.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Plinska kromatografija | 2 |
| 2.1.1. Nepokretna faza | 3 |
| 2.1.2. Pokretna faza | 3 |
| 2.1.3. Osnovni dijelovi plinskog kromatografa | 3 |
| 2.2. Detektori | 4 |
| 2.2.1. Spektrometar masa | 4 |
| 2.2.2. Detektor termalne provodljivosti | 5 |
| 2.2.3. Plameno-ionizacijski detektor | 5 |
| 2.3. Headspace tehnika uzorkovanja | 6 |
| 2.3.1. Temelj headspace tehnike | 7 |
| 2.3.2. Headspace tehnike uzorkovanja | 9 |
| 2.3.2.1. Statičko headspace uzorkovanje | 9 |
| 2.3.2.2. Dinamičko headspace uzorkovanje | 10 |
| 2.3.2.3. Mikroekstrakcija čvrstom fazom | 11 |
| 2.4. Validacija | 12 |
| 2.4.1. Selektivnost / Specifičnost | 13 |
| 2.4.2. Linearost | 13 |
| 2.4.3. Osjetljivost | 13 |
| 2.4.4. Granica detekcije i granica kvantifikacije | 14 |
| 2.4.5. Točnost | 15 |
| 2.4.6. Istinitost | 15 |
| 2.4.7. Preciznost | 16 |
| 2.4.8. Radno područje | 17 |
| 2.4.9. Robusnost | 17 |

| | |
|--|----|
| 2.5. Metode kvantifikacije analita..... | 17 |
| 2.5.1. Metoda vanjskog standarda | 18 |
| 2.5.2. Metoda standardnog dodatka | 19 |
| 2.5.3. Metoda unutarnjeg standarda | 19 |
| 2.5.4.. Metoda normalizacije površine..... | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 22 |
| 3.1. Materijali..... | 22 |
| 3.1.1. Kemikalije | 22 |
| 3.1.2. Realni uzorak..... | 23 |
| 3.2. Instrumenti | 23 |
| 3.3. Metoda rada..... | 23 |
| 3.3.1. Razvoj metode | 23 |
| 3.3.2. Validacija | 24 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 25 |
| 4.1. Razvoj metode za kromatografsko određivanje ostatnih otapala u proizvodnom mulju..... | 25 |
| 4.1.1. Izbor temperaturnog programa..... | 27 |
| 4.1.2. Izbor protoka dušika..... | 29 |
| 4.1.3. Izbor volumena injektiranja | 32 |
| 4.1.4. Izbor <i>split</i> omjera | 34 |
| 4.1.5. Izbor volumena uzorka..... | 35 |
| 4.1.6. Određivanje uvjeta ravnoteže <i>headspace</i> uzorkovanja | 35 |
| 4.2. Validacija metode za određivanje ostatnih otapala u proizvodnom mulju | 37 |
| 4.2.1. Selektivnost metode..... | 38 |
| 4.2.2. Linearnost | 39 |
| 4.2.3. Granica detekcije i granica kvantifikacije..... | 40 |
| 4.2.4. Preciznost | 41 |
| 4.2.4.1. Ponovljivost..... | 41 |

| | |
|--|----|
| 4.2.4.2. Međupreciznost | 42 |
| 4.2.5. Istinitost..... | 43 |
| 4.3. Analiza realnog uzorka | 45 |
| 4.3.1. Metoda normalizacije površine | 45 |
| 4.3.2. Metoda unutarnjeg standarda | 47 |
| 4.3.3. Metoda normalizacije korigirane površine..... | 53 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 55 |
| PRILOG | 58 |

1. UVOD

Primarna djelatnost tvrtke Premifab d.o.o. je regeneracija otpadnih otapala koja dolaze iz automobilske industrije, industrije boje i lakova te industrije proizvodnje fleksibilne ambalaže. Premifab se vodi modelom kružnog gospodarstva pri čemu regenerat plasira na tržište u obliku različitih proizvoda te na taj način produljuje njegov životni vijek, a istovremeno smanjuje količinu otpada. Procesom šaržne destilacije oporabljuje se većinski dio otapala ovisno o šarži iz koje nastaje novi proizvod. Završetkom destilacije, u šaržnom destilatoru zaostaje nedeštilirani dio u obliku proizvodnog mulja. Takav proizvodni mulj sadrži one tvari koje su primjenjivane u industriji iz koje je otpadno otapalo preuzeto. Prema gore nabrojanim industrijama radi se o tvarima poput anorganskih i organskih bojila, ljepila, veziva, tiskarske tinte, ostalih adheziva, polimera itd. Obzirom na visoki udio polimera, radi se o polimernoj frakciji dobrih mehaničkih i reoloških svojstava, što omogućuje primjenu kao antikoroziivni premaz te upotrebu u cestogradnji i građevinskoj industriji.

S obzirom da je proizvodni mulj dobiven destilacijom pripadajućeg otpadnog otapala, svakako se može očekivati i određeni udio otapala koji nije predestilirao. Cilj ovog rada bio je razviti metodu koja će kvalificirati i kvantificirati ostatna organska otapala u proizvodnom mulju nakon destilacije. U tu svrhu, razvijena je metoda za analizu proizvodnog mulja *headspace* tehnikom uzorkovanja na plinskom kromatografu spregnutim s FID detektorom. *Headspace* tehnika uzorkovanja omogućuje minimalnu pripremu uzorka te analizu uzorka s kompleksnom matricom poput proizvodnog mulja. Plinska kromatografija s FID detektorom omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju svih ostalih organskih otapala koji se mogu očekivati u proizvodnom mulju; metanol, etanol, aceton, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan, metoksi-2-propanol, butanol, metil-izobutil-keton, etoksi-2-propanol, toluen, butil-acetat, etilbenzen i izomeri ksilena. Nakon razvijanja metode, uslijedila je validacija kako bi se potvrdila valjanost metode za određenu namjenu i osigurala pouzdanost rezultata ispitivanja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) je analitička instrumentalna tehnika razdvajanja spojeva na temelju njihove interakcije s čvrstom nepokretnom fazom dok su nošeni plinskom pokretnom fazom. Spojevi se razdjeljuju između pokretne i nepokretne faze, a razdjeljivanje između dviju faza uvjetovano je temperaturom, fizikalno-kemijskim svojstvima spojeva te afinitetom prema nepokretnoj odnosno pokretnoj fazi [1].

Afinitet nekog spoja prema nepokretnoj fazi uzrokovan je intermolekularnim interakcijama, primjerice polarnosti, stoga će se polarne komponente duže zadržavati na nepokretnoj fazi ako je ona polarna i obrnuto. Spojevi s visokim afinitetom prema nepokretnoj fazi eluiraju kasnije i imaju duže vrijeme zadržavanja.

Još jedan faktor koji utječe na razdvajanje spojeva je njihovo vrelište. Što je vrelište spoja niže, to je tlak para veći zbog čega spoj, tijekom interakcije s nepokretnom fazom, većinu vremena provodi u plinovitom stanju. Spojevi nižeg vrelište eluiraju prije i imaju kraće vrijeme zadržavanja.

Protok plinske pokretne faze utječe na vrijeme zadržavanja spojeva. Što je protok pokretne faze veći, to je vrijeme zadržavanja spojeva kraće s obzirom da oni putuju kroz kromatografsku kolonu nošeni pokretnom fazom. Međutim, kada je taj protok previsok, spojevi nemaju dovoljno vremena za uspostavljanje interakcija s nepokretnom fazom i ne dolazi do razdvajanja sastojaka ispitivanog uzorka.

Faktor koji zasigurno utječe na razdvajanje spojeva i njihovo zadržavanje je temperatura na koju se sustav nepokretna faza – uzorak – pokretna faza zagrijava. Pri vrlo visokim temperaturama, spojevi nemaju mogućnost interakcije s nepokretnom fazom jer se nalaze u plinovitom stanju što za posljedicu ima kraće vrijeme zadržavanja. Važno je da spojevi stupaju u interakciju s nepokretnom fazom što se omogućava temperaturnim programom.

2.1.1. Nepokretna faza

Kromatografska kolona, unutar koje se nalazi nepokretna faza na kojoj dolazi do razdvajanja spojeva, srce je svakog kromatografskog sustava. Općenito, u plinskoj kromatografiji koriste se dvije vrste kolona; kapilarne kolone i kolone s punilima. Nepokretna faza kapilarne kolone može biti sloj tekućine, adsorbirani materijal ili kemijski vezan sloj koji se nalazi na nosaču, najčešće kvarcno staklo, na unutarnjim stijenkama cijevi. Kapilarne kolone imaju unutarnji promjer u rasponu od 0,1 do 0,53 mm i duljinu od 10 do 100 m. Kapilarne kolone manjeg promjera i veće duljine prikladne su za analize u kojima je potrebno bolje razlučivanje sastojaka ispitivane smjese. U kolonama s punilima, nepokretna faza je materijal u obliku granula smješten unutar cijevi od nehrđajućeg čelika ili stakla, a pokretna faza putuje s uzorkom kroz intersticijalni prostor. Trenutno, učestalija je primjena kapilarnih kolona jer je njihova učinkovitost odvajanja bolja u odnosu na kolone s punilima [1-3].

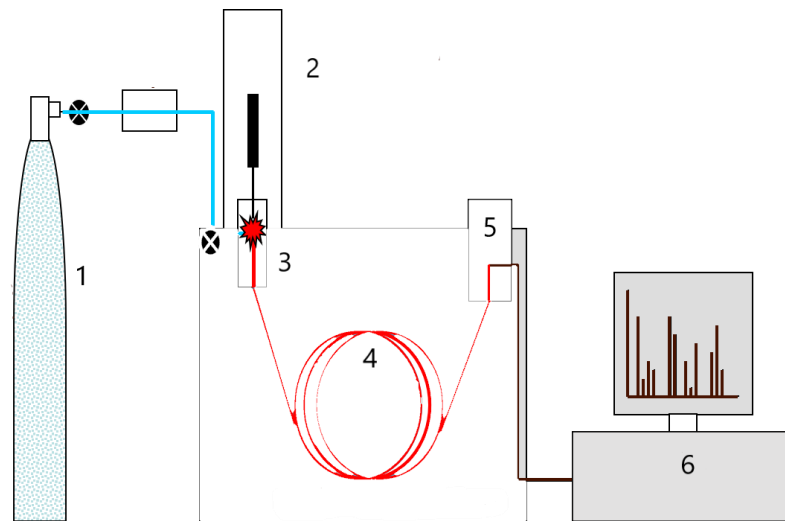
2.1.2. Pokretna faza

Pokretna faza u plinskoj kromatografiji naziva se plin nositelj. Plin nositelj mora biti inertan prema komponentama u uzorku i nositi uzorak kroz kolonu. Plinovi u ulozi plina nositelja su helij, vodik, dušik i argon od kojih se najčešće primjenjuju helij i dušik. Helij i dušik sigurni su za primjenu, ali helij ima prednost u pogledu relativno širokog optimalnog raspona linearne brzine. U slučaju dušika, koji ima prednost niže cijene, optimalni raspon linearne brzine je uzak i vrijeme analize je dugo. Kod plina nositelja bitna je njegova čistoća jer zajedno s uzorkom putuje do detektora zbog čega je važno koristiti plin čistoće 99,995% ili više [1].

2.1.3. Osnovni dijelovi plinskog kromatografa

Osnovni dijelovi plinskog kromatografa prikazani su na slici 1. Plinski kromatograf sastoji se od injektorskog dijela u kojem se uzorak uvodi u injektor (engl. *inlet*) plinskog kromatografa gdje na visokoj temperaturi prelazi u plinovito stanje. U injektorskom dijelu se također uvodi plin nositelj koji nosi plinoviti uzorak u kolonu gdje se odvija razdvajanje spojeva. U koloni, komponente plinovitog uzorka kondenziraju i ponovno isparavaju te zbog interakcija s nepokretnom fazom izlaze iz kolone pri različitim vremenima zadržavanja. Kolona je smještena u peći GC-a čime je omogućena temperaturom programirana GC analiza. Izlaz iz kolone spojen je s detektorom koji mjeri signale što ga daju komponente uzorka. Detektor pojačava taj signal i šalje ga računalu u obliku kromatografskih pikova. Analizom vremena

zadržavanja i odziva detektora analiti u uzorku se identificiraju, a površinom ili visinom pikova, oni se kvantificiraju.



Slika 1. Osnovni dijelovi plinskog kromatografa; 1 – boca s plinom nositeljem, 2 – autosampler, 3 – injektor, 4 – kolona, 5 – detektor i 6 – računalo [4]

2.2. Detektori

Kako komponente uzorka eluiraju iz kolone, dolaze na detektor koji mjeri signal što ga daju komponente. Selektivni detektori mjere signal specifičnih analita obzirom na strukturu, funkcionalnu skupinu ili atome, za razliku od univerzalnih detektora koji mjere signal svih sastojaka ispitivanog uzorka koji izlaze iz kolone. U ovom radu spomenut će se neki od najčešćih detektora u plinskoj kromatografiji.

2.2.1. Spektrometar masa

Uzorak se ionizira i fragmentira pod vakuumom, u električnom polju se ioni usmjeravaju i ubrzavaju, a magnetsko polje otklanja njihove putanje ovisno o omjeru njihove mase i naboja (m/z). Veličina otklona obrnuto je proporcionalna masi fragmenta. Na kraju spektrometra masa nalazi se detektor, sakupljač iona koji ih karakterizira. Signali se obrađuje i dobiva se spektar masa, ovisnost zastupljenosti pojedinog fragmenta (iona) o omjeru m/z što omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Spektrometar masa je detektor koji se često primjenjuje za analizu složenih smjesa u plinskoj kromatografiji [2, 5].

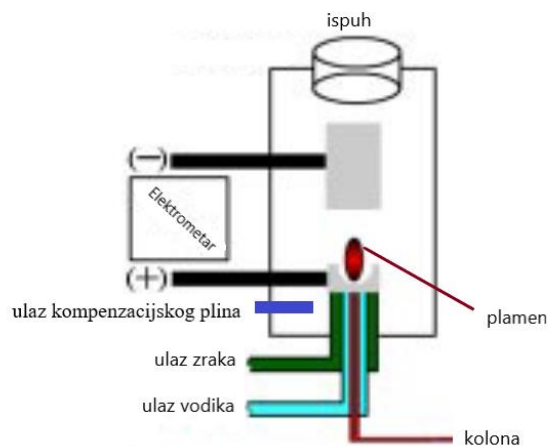
2.2.2. Detektor termalne provodljivosti

Detektor termalne provodljivosti (engl. *thermal conductivity detector*, TCD) sadrži dvije detektorske ćelije u kojima se nalazi po jedna zagrijana nit. Jedna ćelija je referentna i u njoj se nalazi plin nositelj, a uzorak prolazi kroz drugu detektorsku ćeliju. Ovakav detektor mjeri promjenu u termalnoj provodljivosti i uspoređuje ju s referentom. Termalna provodljivost mnogih spojeva manja je od plinova nositelja kao što su vodik i helij stoga kada komponente uzorka napuštaju kolonu i ulaze u detektor, termalna provodljivost se smanji i mjeri se signal. TCD može detektirati razne spojeve, organske i anorganske, s obzirom na to da imaju različitu termalnu provodljivost od plina nositelja [1, 6].

2.2.3. Plameno-ionizacijski detektor

Jedan od često primjenjivanih detektora u plinskoj kromatografiji je plameno-ionizacijski detektor (engl. *flame ionization detector*, FID) (slika 2). Plameno-ionizacijski detektor ionizira uzorak u struji vodika i zraka. Izlaskom iz kolone, eluenti ulaze u detektor zajedno s plinom nositeljem, miješaju se s posebno dovođenim vodikom i zrakom te sagorijevaju. Električki nabijene čestice stvaraju struju između elektroda koja je proporcionalna količini iona [7, 8].

Kako bi se poboljšala osjetljivost, u FID detektor dovodi se kompenzacijski plin (engl. *make up*), plin koji osigurava dodatan protok kroz detektor, jer je protok plina kroz kolonu nedovoljan. S obzirom da kompenzacijski plin mora biti inertan kako ne bi poremetio protok goriva (vodik i zrak) i da se dodaje u velikim količinama, dušik je najčešći izbor. FID detektor prikladan je za analite koji u svojoj strukturi sadrže ugljik i vodik (ugljikovodici) dok heteroatomi, karbonilne i karboksilne skupine u strukturi smanjuju odziv detektora [8].

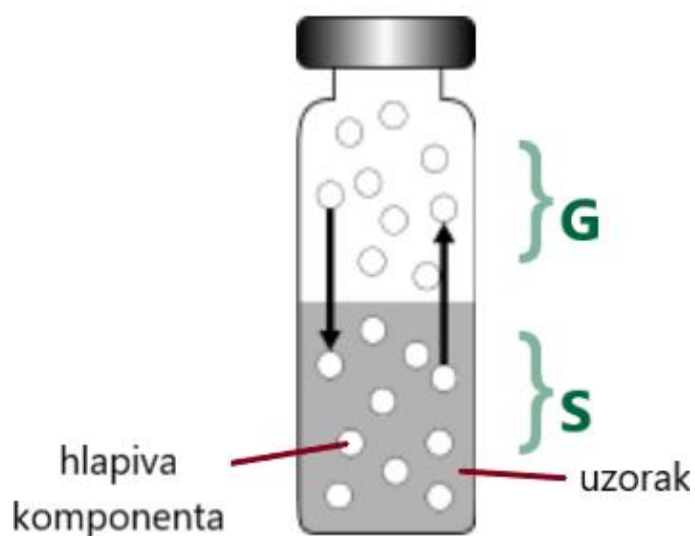


Slika 2. Slikovni prikaz FID detektora [8]

2.3. Headspace tehnika uzorkovanja

Mnogi laboratoriji suočavaju se s analizom uzoraka s matriksom neprikladnim za analizu plinskom kromatografijom. Riječ je o matriksu koji može sadržavati nehlapive komponente i/ili komponente s velikom molekularnom masom koje mogu zaostati u GC koloni čime smanjuju učinkovitost separacije, uzrokuju dobivanje loših i nepreciznih rezultata, mogu uzrokovati onečišćenja različitih dijelova kromatografa itd. Kako bi izbjegli te probleme, analitičari pribjegavaju vremenski zahtjevnim pripremama uzoraka prije analize kako bi izdvojili i koncentrirali analite koje žele analizirati iz kompleksnog matriksa [9, 10].

Headspace je tehnika razdvajanja hlapivih organskih spojeva iz nehlapivih komponenata uzorka uz minimalnu pripremu uzorka. Uzorak se stavlja u vijalu i zatvara se čepom. Hlapivi spojevi napuštaju uzorak i prelaze u prostor iznad uzorka koji se naziva *headspace* (slika 3). Alikvot pare iz *headspace*-a uvodi se u plinski kromatograf gdje se analiti razdvajaju. Analiza takvih uzoraka plinskom kromatografijom je lakša, čišća i brža [9].



Slika 3. Kretanje molekula hlapive komponente unutar zatvorene vijale; G – plinska faza, ujedno i *headspace*, S – faza uzorka [10]

2.3.1. Temelj *headspace* tehnike

Migracija komponenti u *headspace* ne ovisi samo o njihovoj hlapivosti već i o afinitetu prema originalnom uzorku. Ako je uzorak dovoljno dugo zatvoren u vijali, uspostavit će se ravnoteža u kojoj je omjer koncentracije komponente u *headspace*-u i u originalnom uzorku konstantan. Kako bi se iskazala ovakva raspodjela analita između dviju faza, koristi se koeficijent razdiobe K . Koeficijent razdiobe proporcionalan je omjeru koncentracije analita u uzorku (C_S) i *headspace*-u (C_G) kao što je prikazano jednačinom (1) [9].

$$K = \frac{C_S}{C_G} \quad (1)$$

Analiti s velikim koeficijentom razdiobe favorizirat će uzorak, dok oni s malim koeficijentom će favorizirati *headspace*. S obzirom na to da se *headspace* tehnikom analiziraju analiti u *headspace* prostoru, nastoji se smanjiti vrijednost koeficijenta razdiobe za analite u odnosu na ostale komponente uzorka. Zagrijavanjem uzorka koeficijent razdiobe se smanjuje jer veća količina analita napušta uzorak čime je koncentracija u *headspace*-u veća [9, 10].

Još jedan faktor koji utječe na koncentraciju analita u *headspace*-u je omjer volumena *headspace*-a (V_G) i uzorka (V_S) koji se naziva omjer faza i prikazan jednadžbom (2). Male vrijednosti β postižu se povećanjem uzorka u vijali čime se volumen *headspace*-a smanjuje što za posljedicu ima povećanje koncentracije analita u *headspace*-u [9].

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \quad (2)$$

Masa analita u originalnom uzorku, u uzorku nakon uspostavljanja ravnoteže i *headspace*-u dana je sljedećim izrazima (3), (4) i (5):

$$m_0 = C_0 \cdot V_S \quad (3)$$

m_0 – ukupna masa analita u originalnom uzorku

C_0 – ukupna koncentracija analita u originalnom uzorku

V_S – volumen uzorka

$$m_S = C_S \cdot V_S \quad (4)$$

m_S – masa analita u uzorku nakon uspostavljanja ravnoteže

C_S – koncentracija analita u uzorku nakon uspostavljanja ravnoteže

$$m_G = C_G \cdot V_G \quad (5)$$

m_G – masa analita u *headspace*-u

C_G – koncentracija analita u *headspace*-u

V_G – volumen *headspace*-a

Kako je masa analita u originalnom uzorku jednaka sumi masa analita u dvije faze, jednostavnim rješavanjem bilance (jednadžbe (6), (7) i (8)) dobiva se jednadžba (9) koja sadrži utjecaj koeficijenta razdiobe i omjera faza na koncentraciju analita u *headspace*-u.

$$C_0 \cdot V_S = C_S \cdot V_S + C_G \cdot V_G \quad (6)$$

$$C_0 \cdot V_S = K \cdot C_G \cdot V_S + C_G \cdot V_G \quad (7)$$

$$C_0 = C_G \cdot \left[K \cdot \frac{V_S}{V_S} + \frac{V_G}{V_S} \right] \quad (8)$$

$$C_G = \frac{C_0}{K + \beta} \quad (9)$$

Jednadžba (9) temeljna je jednadžba *headspace* analize. Govori sljedeće:

- a) povećanjem V_S , β se smanjuje što za posljedicu ima povećanje koncentracije analita u *headspace*-u,
- b) smanjenjem K , primjerice povećanjem temperature na kojoj se uzorak zagrijava, koncentracija analita u *headspace*-u se povećava,
- c) ako se K i β između uzoraka i kalibracijskih smjesa drže konstantnima, koncentracija analita u *headspace*-u direktno je proporcionalna koncentraciji u originalnom uzorku [9].

2.3.2. *Headspace* tehnike uzorkovanja

Postoje različite tehnike uzorkovanja koje se temelje na *headspace* tehnici. Temelj svake tehnike uzorkovanja je uzimanje alikvota *headspace*-a iz vijale s uzorkom kompleksnog matriksa. U ovom radu opisani su statičko i dinamičko *headspace* uzorkovanje te mikroekstrakcija čvrstom fazom.

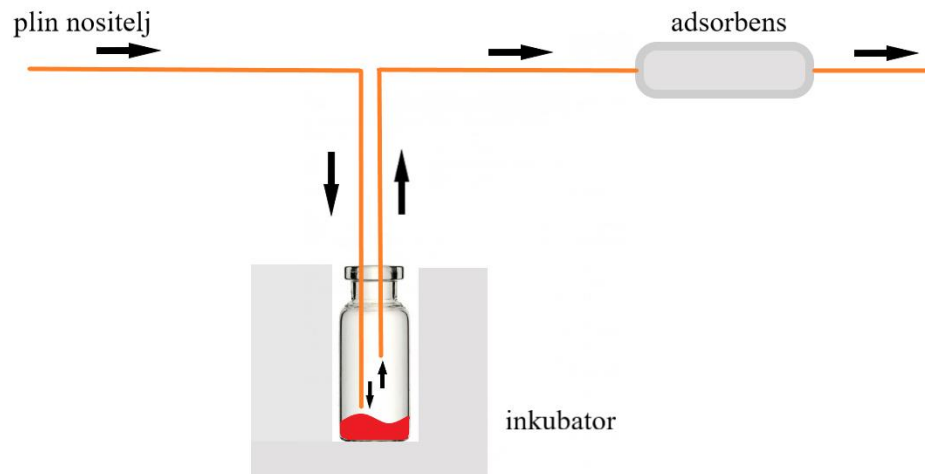
2.3.2.1. Statičko *headspace* uzorkovanje

Nakon što se uzorak stavi u čistu vijalu i vijala se zatvori, hlapivi spojevi iz uzorka će prelaziti u *headspace* prostor dok se ne postigne stanje ravnoteže. Brzina kojom se hlapivi

spojevi odvajaju iz matrice uzorka u *headspace*, kao i ravnotežna koncentracija hlapivih spojeva u *headspace* ovisi o vremenu i temperaturi inkubacije te miješanju uzorka u inkubatoru. Pri višoj temperaturi inkubacije uzorka, hlapivi analiti lakše napuštaju matriks uzorka što ide u korist *headspace*-a. Dva najduža procesa prilikom prelaska analita u *headspace* su molekularna difuzija unutar tekuće faze uzorka i prijenos mase kroz granicu faza [9]. Kako je matematički kompleksno prikazati ovakvo kinetičko ponašanje sustava, vrijeme inkubacije potrebno za postizanje ravnoteže određuje se eksperimentalno. Miješanje uzorka u inkubatoru tijekom zagrijavanja smanjuje vrijeme inkubacije jer povećava efektivnu površinu granice faza što promiče prijenos mase kroz granicu [9, 10]. Nakon uspostavljanja ravnoteže, uzima se alikvot *headspace*-a i uvodi u plinski kromatograf kako bi se analizirao. Statični *headspace* ima primjenu u analizi alkohola u krvi, ostatnih otapala u farmaceutskim proizvodima, analizi kozmetike, monomera u polimerima i plastici itd [10].

2.3.2.2. Dinamičko *headspace* uzorkovanje

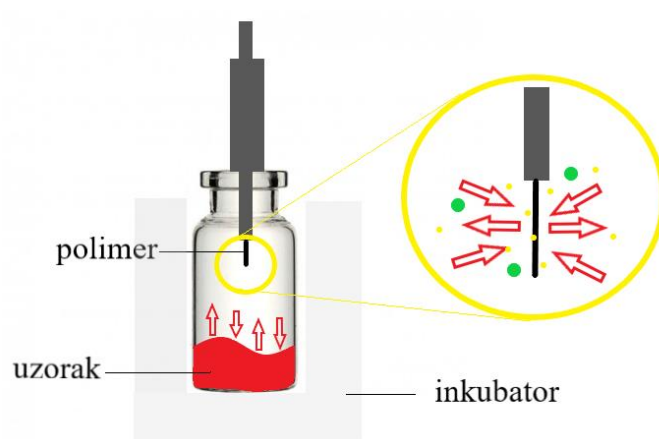
U dinamičkom *headspace* uzorkovanju uzorak se priprema kao i kod statičkog *headspace* uzorkovanja. Razlika je što u statičkom *headspace* uzorkovanju samo dio analita migrira u *headspace* i mali dio plina se uvodi u kolonu. Kod dinamičkog *headspace* uzorkovanja, namjera je (gotovo) sav *headspace* volumen uvesti u kolonu [9]. Dinamičko uzorkovanje primjenjuje dvije igle, jednu za dovod plina nositelja i jednu za izlaz hlapivih komponenti (slika 4). Plin koji se dovodi uzorku u vijali tjera hlapive spojeve iz uzorka prema adsorbensu gdje se adsorbiraju i koncentriraju. Nakon adsorpcije, provodi se zagrijavanje pri čemu dolazi do desorpcije hlapivih spojeva koji zajedno s plinom nositeljem putuju prema koloni gdje se separiraju. Dinamičko *headspace* uzorkovanje primjenjuje se kod niskih koncentracija hlapivih organskih spojeva zbog čega pronalazi široku primjenu u analizi okoliša, hrane, ostatnih otapala u pakiranjima hrane, analizi hlapivih organskih otapala u farmaceutskim proizvodima, itd [1, 9, 11].



Slika 4. Dinamičko *headspace* uzorkovanje [9]

2.3.2.3. Mikroekstrakcija čvrstom fazom

Još jedna tehnika koja koncentrira i uvodi gotovo sav *headspace* volumen je mikroekstrakcija čvrstom fazom (engl. *solid phase microextraction*, SPME). Igla prolazi kroz septu vijale u kojoj se nalazi uzorak (slika 5). Kroz iglu se uvodi adsorbensom obloženo vlakno od kvarcnog stakla na kojem dolazi do adsorpcije spojeva iz *headspace*-a. Sustav se određeno vrijeme zagrijava nakon čega se igla zajedno s vlaknom uvodi u injektor plinskog kromatografa gdje se odvija desorpcija analita pri visokoj temperaturi te plin nositelj nosi analite u kolonu [9]. SPME ima primjenu u analizi tla, vode, zraka i uzoraka sedimenata te hrane [12].



Slika 5. SPME [9]

2.4. Validacija

Kako bi se potvrdila valjanost metode za određenu namjenu i osigurala pouzdanost rezultata ispitivanja provodi se validacija metode. Validacija se provodi za nenormirane metode, metode razvijene u vlastitom laboratoriju, prilikom modifikacije postojeće metode i ukoliko se normirana metode želi primijeniti izvan normiranog područja. Validacijom metode određuju se izvedbene karakteristike metode, kvantitativne veličine koje naznačuju doseg kvalitete mjernog sustava i ukazuju na primjenjivost metode. Izvedbene karakteristike metode se onda uspoređuju s postavljenim zahtjevima [13].

Izvedbene karakteristike su:

- a) Selektivnost / specifičnost
- b) Linearnost
- c) Osjetljivost
- d) Granica detekcije i granica kvantifikacije
- e) Točnost
- f) Istinitost
- g) Preciznost
- h) Radno područje
- i) Robusnost

2.4.1. Selektivnost / Specifičnost

Selektivnost i specifičnost izvedbene su karakteristike metode koje ukazuju da je izmjerena vrijednost veličine neovisna o drugim veličinama u mjernom sustavu. Specifičnost je mogućnost nedvosmislenog kvalificiranja i kvantificiranja analita u prisutnosti drugih komponenti uzorka. Selektivnost je svojstvo mjernog sustava da određuje analit, ali se pri tome moraju ukloniti interferencije s mogućnošću utjecaja na rezultat. Selektivnost se može povećati uklanjanjem interferencija ili izolacijom analita [13].

2.4.2. Linearnost

Linearnost je izvedbena karakteristika metode kojom se opisuje linearna ovisnost odziva instrumenta o koncentraciji analita u uzorku. Nakon što se mjereni signal pripiše određenoj vrijednosti veličine analita, potrebno je odrediti odnos između signala i vrijednosti te veličine (koncentraciji). Taj odnos određuje se postupkom kalibracije. Kalibracija se provodi analizom standardnih otopina različitih koncentracija analita nakon čega se grafički i matematički prikaže ovisnost odziva instrumenta o koncentraciji analita (regresijska analiza).

Postoji nekoliko načina potvrde linearnosti:

- a) Vizualna
- b) Koeficijent korelacije
- c) Koeficijent determinacije
- d) Analiza odstupanja
- e) Graf konstantnog odziva

Ukoliko je odnos između signala i koncentracije analita nelinearan, tada se pribjegava ograničenju analize na uže koncentracijsko područje ili podijeli kalibracijskog pravca kako bi se dobila linearnost u užim koncentracijskim područjima. Također, moguće je ovisnost signala o koncentraciji opisati polinomnom funkcijom ili transformirati varijable da bi se dobio linearan odnos [14].

2.4.3. Osjetljivost

Osjetljivost je izvedbena karakteristike metode ili instrumenta da uz definiranu razinu pouzdanosti razlikuje uzorke bliskih koncentracija analita. U instrumentalnoj kemijskoj analizi, osjetljivost je nagib kalibracijskog pravca i nije jednaka granici detekcije [14].

2.4.4. Granica detekcije i granica kvantifikacije

Granica detekcije (GD) je najmanja količina analita u uzorku čiji je signal drugačiji od signala pozadinskog šuma instrumenta, dok je granica kvantifikacije (GK) najmanja količina analita u uzorku koja se može odrediti uz definiranu razinu pouzdanosti [14].

GD i GK mogu se odrediti sljedećim metodama:

1. Na temelju omjera signala i šuma (engl. *signal to noise*, S/N)
2. Računanje na temelju analize slijepog uzorka
3. Računanje na temelju parametara kalibracijskog pravca

1. Na temelju omjera signala i šuma (S/N) – jednadžbe (10) i (11)

$$\text{GD}; S:N = 3:1 \quad (10)$$

$$\text{GK}; S:N = 10:1 \quad (11)$$

2. Računanje na temelju analize slijepog uzorka – jednadžbe (12) i (13)

Kako bi se odredile granica detekcije i kvantifikacije potrebno je provesti mjerenja 10 nezavisnih slijepih uzoraka iz kojih se računa srednja vrijednost (\bar{x}) i standardno odstupanje (s) [14].

$$\text{GD} = \bar{x} + 3 \cdot s \quad (12)$$

$$\text{GK} = \bar{x} + 10 \cdot s \quad (13)$$

3. Računanje na temelju parametara kalibracijskog pravca – jednadžbe (14) i (15)

Standardno odstupanje (s) može se izračunati iz niza mjerenja slijepog uzorka, kao standardno odstupanje kalibracijskog pravca ili kao standardno odstupanje odsječka kalibracijskog pravca. Parametar b je nagib kalibracijskog pravca [14].

$$GD = \frac{3,3 \cdot s}{b} \quad (14)$$

$$GK = \frac{10 \cdot s}{b} \quad (15)$$

2.4.5. Točnost

Točnost je mjera bliskosti jednog rezultata analize (x_i) i prave vrijednosti veličine (T). Točnost rezultata sastoji se od dvije komponente i određuju se procjenom sustavne (istinitost) i slučajne (preciznost) pogreške [14]. Kvantitativna mjera točnosti je mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja.

2.4.6. Istinitost

Sustavna pogreška je dio ukupne pogreške koji se može mjeriti i izračunati. Njezini izvori mogu biti analitičar, metoda i instrument. Pogreška metode se može otkriti i ukloniti analizom referencijskog ili sintetičkog uzorka, usporednom nezavisnom analizom standardnom metodom, određivanjem slijepe vrijednosti. Pogreška analitičara može biti uzrokovana mehaničkim gubitkom materijala, upotrebom nečistih reagensa, nepažljivim očitavanjem s instrumenta. Kako bi se uklonila pogreška analitičara važan je pažljiv rad. Pogreška instrumenta može biti posljedica neredovitog umjeravanja instrumenta zbog čega je potrebno redovito kalibrirati instrument [15].

Istinitost izražava bliskost srednje vrijednosti beskonačnog broja ponovljenih mjerenja (\bar{x}) i prave vrijednosti (T) i posljedica je sustavne pogreške. U praksi, istinitost se procjenjuje i izražava kao odmak (engl. *bias*) od referentne vrijednosti. Može se odrediti analizom referentnog uzorka (certificirani referentni materijal i referentni materijal), usporedbom s drugom metodom koja se trenutno koristi u laboratoriju ili analizom sintetičkog uzorka poznate koncentracije analita (metoda standardnog dodatka) kada se računa iskorištenje [14]. Kvantitativne mjere istinitosti prikazane su jednadžbama (16), (17) i (18):

- apsolutna mjera istinitosti:

$$\bar{x} - x_{ref} \quad (16)$$

- relativna mjera istinitosti (%):

$$\frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (17)$$

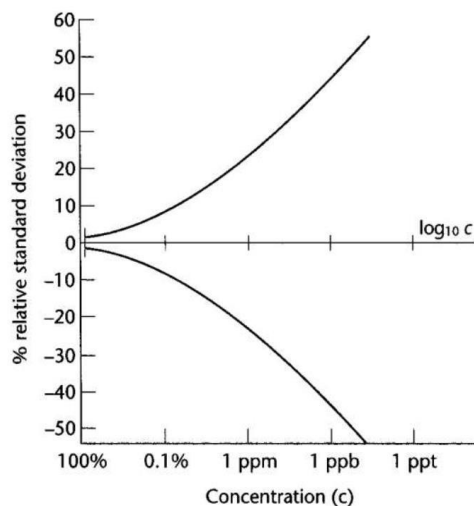
- iskorištenje:

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (18)$$

2.4.7. Preciznost

Preciznost izražava bliskost slaganja između izmjerenih vrijednosti veličina tj. podudaranje više mjerenja veličine iz istog homogenog uzorka pri definiranim eksperimentalnim uvjetima. Ono uključuje ponavljanje cijelog analitičkog postupka ujedno i pripremu uzorka. Preciznost se može iskazati kao ponovljivost, međupreciznost i obnovljivost. Ponovljivost je mjera rasipanja rezultata kao kratkoročno standardno odstupanje pri čemu je metoda ponovljiva ako se osigurava bliskost rezultata ponovljenih mjerenja. Kod ponovljivosti, svi uzorci prolaze kroz isti analitički postupak. Međupreciznost je mjera rasipanja rezultata kao dugoročno standardno odstupanje pri čemu se mogu mijenjati analitičar, reagensi, dan analize. Obnovljivost je međulaboratorijska usporedba gdje se uspoređuju preciznosti više laboratorija. Kod određivanja obnovljivosti dolazi do promjene mjernih okolnosti. Preciznost se iskazuje parametrima koje opisuju rasipanje mjerenih veličina; standardno odstupanje (s), relativno standardno odstupanje (engl. *relative standard deviation*, RSD) i varijancija (s^2). Ovisnost preciznosti iskazana kao RSD o koncentraciji analita prikazana je na slici 6. Ta ovisnost opisana je Horwitzovom jednadžbom (jednadžba (19)) koja govori kako standardno odstupanje raste sa smanjenjem koncentracije analita. Horwitzova jednadžba je empirijska jednadžba koja ne uzima u obzir prirodu analita, matriksa i primijenjene metode [14, 16].

$$\text{Očekivani RSD (\%)} = \pm 2^{(1-0,5 \log c)} \quad (19)$$



Slika 6. Grafički prikaz Horwitzove jednadžbe [14]

2.4.8. Radno područje

Radno područje je raspon unutar kojega metoda ima zadovoljavajuću točnost i linearnost. Raspon je omeđen donjom granicom, granicom kvantifikacije, i gornjom granicom, koncentracija kod koje nema značajne promjene u osjetljivosti [14].

2.4.9. Robusnost

Robusnost je otpornost na male promjene parametara metode npr. brzina miješanja, temperatura zagrijavanja, koncentracija reagensa i sl.

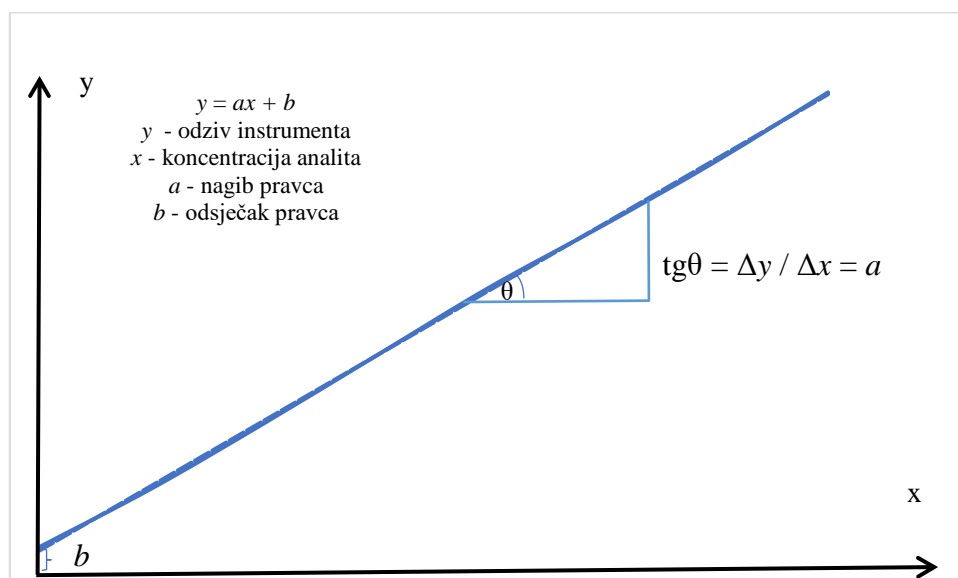
2.5. Metode kvantifikacije analita

U kromatografiji, površina ispod pika proporcionalna je količini analita. Kako bi se odredila količina analita, površina ispod pika se integrira i određuje se matematički odnos između integrirane površine pika i koncentracije analita. Matematički odnos određuje se postupkom kalibracije. Kalibracija ili umjeravanje je postupak usporedbe mjernog sustava sa standardiziranim sustavom u svrhu uklanjanja ili minimiziranja pogreške u mjernom procesu. Postupak kalibracije vanjskim standardom uključuje mjerenje signala što ih daju standardni

uzorci poznate koncentracije, grafičko i/ili matematičko opisivanje ovisnosti odziva instrumenta o koncentraciji standardnih uzoraka te određivanje koncentracije analita u nepoznatom uzorku [14]. Osim metode kalibracije vanjskim standardom, koja se najčešće primjenjuje, postoje i druge metode kalibracije: metoda standardnog dodatka i metoda unutarnjeg standarda. Uz navedene metode, kvantifikacija analita u kromatografiji često se provodi metodom (korigirane) normalizacije površine. Sve gore spomenute metode detaljnije su opisane u nastavku.

2.5.1. Metoda vanjskog standarda

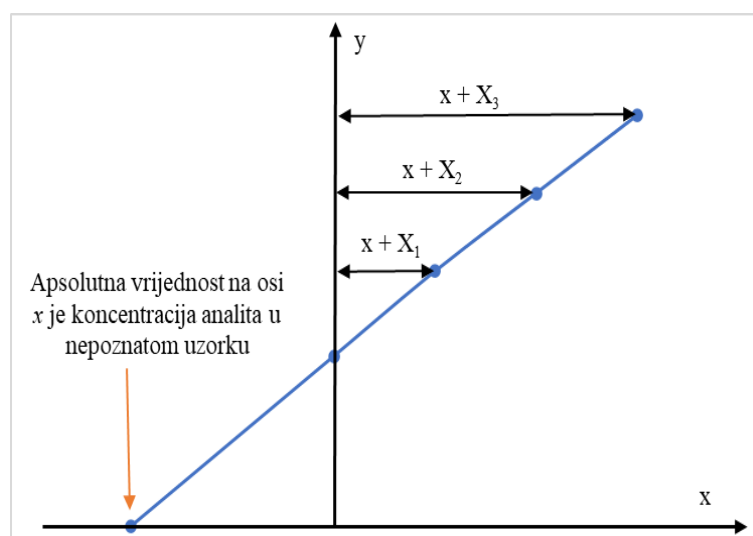
Metoda vanjskog standarda česta je metoda kalibracije koja se primjenjuje kada je utjecaj matrice zanemariv. Prvo se provedu mjerenja standardnih otopina s poznatom koncentracijom analita u koncentracijskom području u kojem se može očekivati analit, očitava se odziv instrumenta i određuje se odnos odziva i koncentracije. Nakon što se ustanovi odnos, koji može biti linearan kao što je to prikazano slikom 7, zasebno se mjeri nepoznati uzorak. Putem jednadžbe kalibracijskog pravca odredi se koncentracija analita u nepoznatom uzorku. Ukoliko postoji utjecaj matrice uzorka na određivanje analita, metoda vanjskog standarda nije prikladna za kvantifikaciju. [14, 17].



Slika 7. Kalibracijski pravac koji ne prolazi kroz ishodište [17]

2.5.2. Metoda standardnog dodatka

Kako bi se uzeo u obzir utjecaj matrice uzorka na određivanje analita, provodi se metoda standardnog dodatka. Ta metoda se provodi na način da se nizu uzoraka dodaje mali prirast količine analita i mjeri se odziv instrumenta. Utjecaj matrice uzorka na dodani analit je isti kao i na postojeći analit u uzorku jer se kalibracija i mjerenja provode unutar iste matrice. Pripravi se grafički prikaz ovisnosti odziva o dodanoj količini analita te ekstrapolacija do x -osi predstavlja koncentraciju analita u početnom uzorku (slika 8) [14, 17].



Slika 8. Grafički prikaz odnosa odziva i dodane količine analita za metodu standardnog dodatka [17]

2.5.3. Metoda unutarnjeg standarda

Istovremeno mjerenje kalibracijskih otopina i nepoznatog uzorka pri čemu je standard dodan uzorku naziva se umjeravanje *in situ*. Primjer takve metode umjeravanja je metoda unutarnjeg standarda. Primjenom metode unutarnjeg standarda, umjeravanje i mjerenje nepoznatog uzorka provodi se unutar što sličnije matrice kako bi se minimizirala sustavna pogreška uzorkovana matricom [14, 17]. U uzorak i standardne otopine dodaje se ista količina unutarnjeg standarda, stabilan spoj koji eluira u blizini analita, ali nije prisutan u nepoznatom uzorku. Signali analita i standarda moraju se razlikovati i nedvosmisleno kvalificirati i kvantificirati. U omjer se postave površine ispod pika analita (A_A) i unutarnjeg standarda (A_{US})

i koncentracija analita (c_A) i unutarnjeg standarda (c_{US}) i odredi se omjer odziva (R). Nakon toga u nepoznati uzorak dodaje se ista količina unutarnjeg standarda i analizira se na instrumentu [18, 19]. Poznavajući omjer odziva, lako se izračuna koncentracija analita u nepoznatom uzorku prema jednadžbi (20):

$$\frac{A_A}{c_A} = R \cdot \frac{A_{US}}{c_{US}} \quad (20)$$

2.5.4.. Metoda normalizacije površine

Metoda normalizacije površine ili metoda ukupne površine je kvantitativna metoda koja određuje postotak analita iz omjera površine ispod pika analita i ukupne površine svih detektiranih pikova prisutnih u uzorku. Računa se prema jednadžbi (21), gdje je x_A udio analita izražen u postotku, A površina ispod pika analita i N broj identificiranih komponenata.

$$x_A(\%) = \frac{A_A}{\sum_{i=1}^N A_i} \cdot 100 \quad (21)$$

Za primjenu metode normalizacije površine, koja uzima u obzir površine svih detektiranih komponenti, moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti:

- sve komponente moraju eluirati kako bi dobivena koncentracija bila što točnija koncentraciji u realnom uzorku
- svi analiti moraju se detektirati
- osjetljivost mora biti ista za sve komponente uzorka.

Ako osjetljivost nije jednaka za sve analite, u gornju jednadžbu (21) potrebno je uvrstiti faktor odgovora (engl. *response factor*, RF) da se dobije jednadžba (22):

$$x_A(\%) = \frac{A_A/RF_A}{\sum_{i=1}^N A_i/RF_i} \cdot 100 \quad (22)$$

RF je izraz koji se obično koristi u metodi normalizacije korigirane površine jer uzima u obzir omjer površine pika i koncentracije analita [20]. Faktor odgovora je korekcijski faktor koji omogućuje izračun prave vrijednosti koncentracije analita. Izračunate RF-vrijednosti zatim

se koriste za izračun relativnog faktora odgovora (engl. *relative response factor*, RRF) između dva analita (jednadžba (23)):

$$\text{RRF} = \frac{\text{RF}_A}{\text{RF}_B} \quad (23)$$

RRF-vrijednost može se koristiti za izračun koncentracije jednog analita kada je koncentracija drugog analita poznata. Kada se kao drugi analit poznate koncentracije koristi unutarnji standard, koncentraciju analita računamo prema izrazu (20), pri čemu je RRF jednak omjeru odziva (R).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

Kemikalije korištene tijekom izvođenja diplomskog rada prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Kemikalije korištene u radu

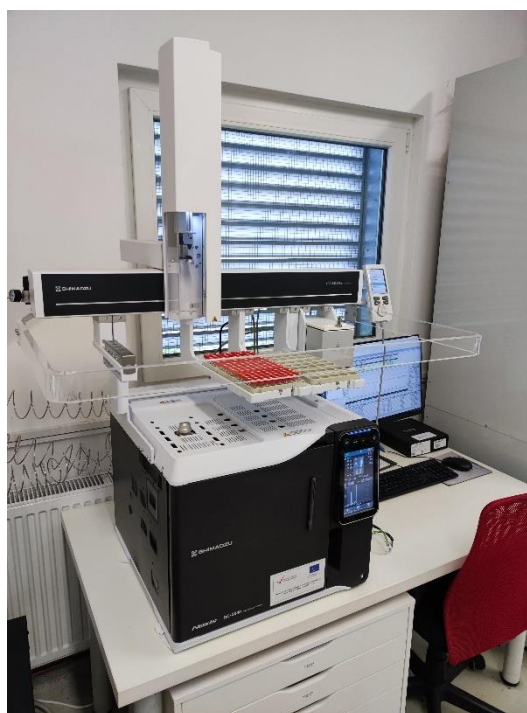
| Naziv | Molekulska formula | Čistoća (%) | Proizvođač |
|-----------------------|---|-------------|--------------------------------|
| Aceton | C ₃ H ₆ O | 99,9 | Gram-mol, Hrvatska |
| Acetonitril | C ₂ H ₃ N | 99,9 | Lach-Ner, Hrvatska |
| Butanol | C ₄ H ₁₀ O | 99,9 | Radin-Grafika, Hrvatska |
| Cikloheksan | C ₆ H ₁₂ | 99,5 | Kemika, Hrvatska |
| Diklormetan | CH ₂ Cl ₂ | 99,9 | Gram-mol, Hrvatska |
| Etanol | C ₂ H ₆ O | 99,8 | Honeywell, SAD |
| Etil-acetat | C ₄ H ₈ O ₂ | 99,5 | VWR International, SAD |
| Etilbenzen | C ₈ H ₁₀ | 99,0 | Tokyo Chemical Industry, Japan |
| Etoksi-2-propanol | C ₅ H ₁₂ O ₂ | 95,0 | Tokyo Chemical Industry, Japan |
| Izooktan | C ₈ H ₁₈ | 99,0 | PanReac AppliChem, Njemačka |
| Izopropanol | C ₃ H ₈ O | 99,9 | Gram-mol, Hrvatska |
| Kloroform | CHCl ₃ | 99,0 | Kemika, Hrvatska |
| Ksilen smjesa izomera | C ₈ H ₁₀ | 98,5 | Gram-mol, Hrvatska |
| Metanol | CH ₄ O | 99,5 | Gram-mol, Hrvatska |
| Metil-etil-keton | C ₄ H ₈ O | 99,9 | Radin-Grafika, Hrvatska |
| Metil-izobutil-keton | C ₆ H ₁₂ O | 99,0 | Kemika, Hrvatska |
| Metoksi-2-propanol | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 98,0 | VWR International, SAD |
| n-Butil-acetat | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 98,0 | Gram-mol, Hrvatska |
| Toluen | C ₇ H ₈ | 99,9 | Gram-mol, Hrvatska |

3.1.2. Realni uzorak

Tijekom validacije za određivanje ostatnih organskih otapala, uz standarde korišten je uzorak proizvodnog mulja interne oznake 20211119.

3.2. Instrumenti

Plinski kromatograf GC NEXIS GC-2030 spregnut FID detektorom korišten je za određivanje šesnaest ostatnih organskih otapala u proizvodnom mulju (slika 9). Multifunkcionalni *autosampler* AOC 6000 Plus omogućuje *headspace* uzorkovanje. AOC 6000 Plus i GC-FID kontrolirani su softver-om *LabSolutions*. Kromatografska separacija provedena je na kapilarnoj koloni SH-I-624Sil MS 60 m, 0,25 mmID, 1,40 μ m df.



Slika 9. GC NEXIS GC-2030 s FID detektorom i *headspace autosampler*-om AOC 6000 Plus

3.3. Metoda rada

3.3.1. Razvoj metode

Radi određivanja optimalnih uvjete za razdvajanje 16 organskih otapala tj. 17 analita (iako su svi izomeri ksilena, *m*- i *p*-ksilen čine jedan analit, a *o*-ksilen čini drugi analit jer imaju

različito vrijeme zadržavanja) kreirane su metode u kojima su mijenjani sljedeći parametri: temperaturni program kolone, protok dušika kroz kolonu, volumen injektiranja uzorka, *split* omjer, volumen uzorka, vrijeme i temperatura inkubacije uzorka.

3.3.2. Validacija

Validacija je provedena nakon razvoja metode. Prvi korak u validaciji metode je postavljanje kriterija prihvatljivosti za izabrane izvedbene karakteristike. Kriteriji validacije za HS-GC-FID metodu određivanja ostatnih organskih otapala u proizvodnom mulju prikazani su s ukupnim rezultatima u tablici 15.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Razvoj metode za kromatografsko određivanje ostatnih otapala u proizvodnom mulju

Prvi korak u razvoju metode je pronalazak optimalnih vrijednosti parametara koji će omogućiti dobro razdvajanje svih analita i njihovu nedvosmislenu identifikaciju. Prvotni parametri odabrani za početak razvoja metode odabrani su prema literaturi [21] i nalaze se u tablici 2.

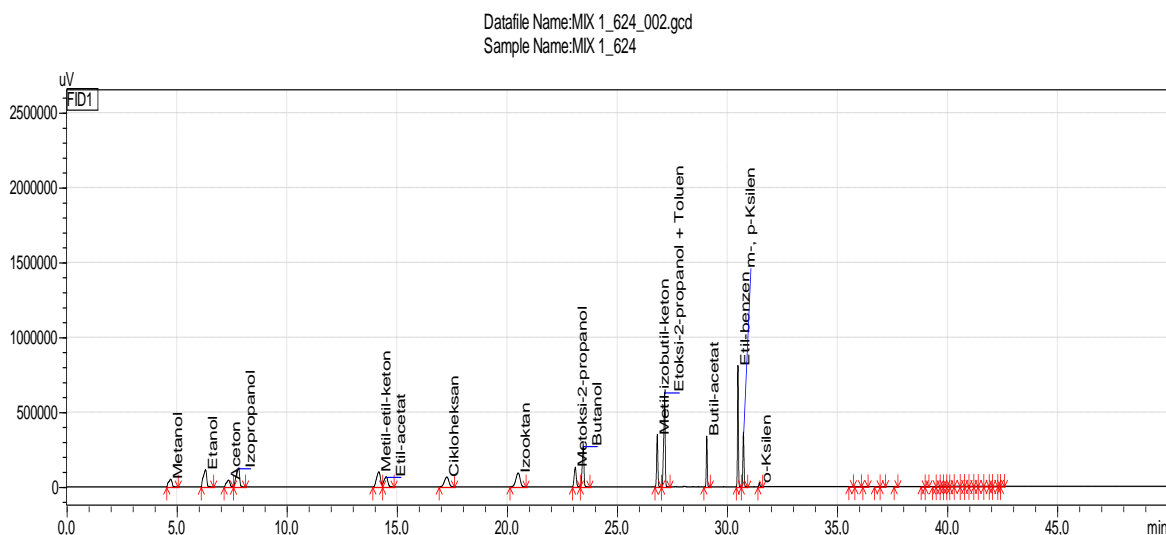
Tablica 2. Početni eksperimentalni uvjeti razvoja HS-GC-FID metode za određivanje ostatnih organskih otapala

| AOC-6000 Plus | | Nexis GC-2030 | | | |
|---|-----|-------------------------------|----------------|---|--|
| | | Injektor | | Kolona | |
| Dubina penetracije u vijalu (mm) | 15 | Temperatura (°C) | 140 | Temperatura (°C) | 40 |
| Dubina penetracije u injektor (mm) | 40 | Način injektiranja | <i>Split</i> | Vrijeme ravnoteže (min) | 0,5 |
| Temperatura inkubacije (°C) | 80 | Plin nositelj | N ₂ | Temperaturni program pećnice | 40 °C (20 min) 10 °C/min -240 °C 240 °C (10 min) |
| Vrijeme inkubacije (min) | 45 | Tlak (kPa) | 125,4 | Ukupno vrijeme temperaturnog programa (min) | 50 |
| Temperatura igle (°C) | 100 | Ukupan protok (mL/min) | 25,00 | Brzina hlađenja pećnice | Brzo (200 °C/min) |
| Brzina miješanja u inkubatoru (okretaj/min) | 250 | Protok dušika (mL/min) | 2,00 | FID | |
| Čišćenje prije uzimanja uzorka (s) | 0 | Linearna brzina (cm/s) | 42,2 | Temperatura (°C) | 240 |
| Protok injektiranja u injektor (mL/min) | 25 | Protok pročišćavanja (mL/min) | 3,00 | Vrijeme zaustavljanja (min) | 50 |
| Čišćenje nakon injektiranja (s) | 30 | <i>Split</i> omjer | 10 | Kompenzacijski plin | N ₂ |
| Vrijeme analize (min) | 30 | | | Protok kompenzacijskog plina (mL/min) | 30,0 |
| | | | | Protok H ₂ (mL/min) | 35,0 |
| | | | | Protok zraka (mL/min) | 350,0 |

Svih 16 organskih otapala po 100 μL stavljeno je u vijalicu od 20 mL. Analiza je započela inkubiranjem vijale MIX 1_624 na temperaturi 80 $^{\circ}\text{C}$ i vremenu 45 min. Nakon inkubacije, uzorak volumena 1 μL injektiran je u injektor plinskog kromatografa brzinom od 25 mL/min. Tu je uzorak *split*-an na omjer 10:1. Nakon *split*-anja, uzorak je doveden na kolonu gdje se odvijala separacija analita. Kapilarna kolona spojena je na FID detektor na kojem se plinoviti eluenti miješaju sa zrakom i vodikom te detektiraju.

Na slici 10 prikazan je kromatogram smjese analita snimljen s gore navedenim vrijednostima parametara s pripadajućom tablicom vremena zadržavanja analita (t_R) u pojedinačnim otopinama i u smjesi (tablica 3). Razlučivanje (R_S) je kvantitativna mjera razdvajanja dva kromatografska pika (analita). Za razdvajanje dvaju pikova A i B razlučivanje se računa prema formuli (24) gdje su (t_R)_B i (t_R)_A vremena zadržavanja pikova A i B te w_A i w_B širine pikova na baznoj liniji između tangenti povučene pri 50% visine pika. Vrijednosti R_S su dobivene software-om *LabSolutions* i ukazuju da promjena određenog parametra metode za posljedicu može imati bolje razdvajanje pikova analita.

$$R_S = \frac{2 \cdot [(t_R)_B - (t_R)_A]}{w_A + w_B} \quad (24)$$



Slika 10. Kromatogram smjese analita snimljen s početnim vrijednostima parametrima metode

Tablica 3. t_R analita u pojedinačnim otopinama i u smjesi te R_S -vrijednosti pri početnim vrijednostima parametara

| Analit | t_R (min) – pojedinačne otopine | t_R (min) – smjesa | R_S |
|----------------------|---|--|-------------------------|
| Metanol | 4,718 | 4,724 | -- |
| Etanol | 6,275 | 6,305 | 5,201 |
| Aceton | 7,399 | 7,350 | 3,047 |
| Izopropanol | 7,864 | 7,804 | 1,357 |
| Metil-etil-keton | 14,235 | 14,184 | 19,075 |
| Etil-acetat | 14,514 | 14,511 | 0,954 |
| Cikloheksan | 17,288 | 17,272 | 7,786 |
| Izooktan | 20,535 | 20,513 | 8,968 |
| Metoksi-2-propanol | 23,141 | 23,104 | 9,835 |
| Butanol | 23,527 | 23,463 | 2,254 |
| Metil-izobutil-keton | 26,862 | 26,826 | 27,263 |
| Etoksi-2-propanol | 27,125 | 27,162 | 3,05 |
| Toluen | 27,185 | | |
| Butil-acetat | 29,093 | 29,077 | 19,071 |
| Etilbenzen | 30,502 | 30,491 | 17,919 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | 30,749 | 30,739 | 2,905 |
| <i>o</i> -Ksilen | 31,468 | 31,465 | 8,596 |

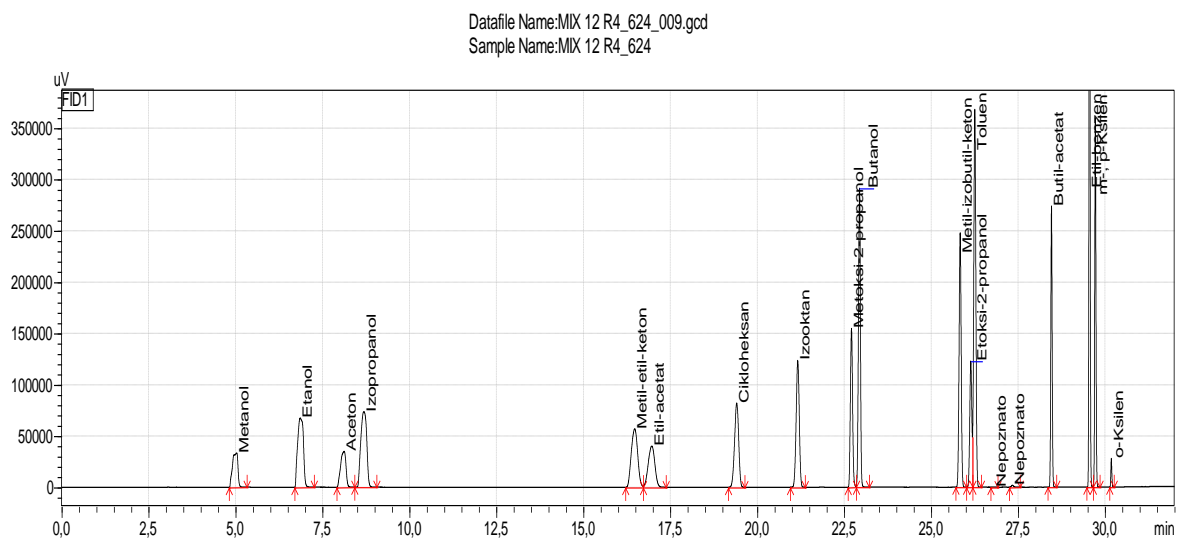
R_S za metil-etil-keton i etil-acetat iznosi 0,954 i potrebno je bolje razdvojiti pikove kako bi se nedvosmisleno identificirali i što točnije kvantificirali. Prema kromatogramu na slici 10, vidljiv je samo jedan pik koji odgovara etoksi-2-propanolu i toluenu. Analizom pojedinačnih analita, utvrđeno je kako su vremena zadržavanja navedenih analita vrlo bliska, etoksi-2-propanol; 27,125 min i toluen; 27,185 min zbog čega je potrebna daljnja optimizacija koja će omogućiti razdvajanje etoksi-2-propanola i toluena.

4.1.1. Izbor temperaturnog programa

S obzirom da je pokretačka sila razdvajanja analita u koloni temperaturni program pećnice unutar koje se nalazi kolona, kreirane su metode sa osam različitih temperaturnih programa. Svih 16 organskih otapala po 100 μ L stavljeno je u svaku od osam vijala od 20 mL. Temperaturni program koji je pokazao najbolje rezultate prikazan je u tablici 4 s pripadajućim kromatogramom na slici 11. U tablici 5 nalaze se vrijednosti t_R i R_S pri odabranom temperaturnom programu.

Tablica 4. Optimalni temperaturni program

| T / t ($^{\circ}\text{C} / \text{min}$) | T ($^{\circ}\text{C}$) | t (min) |
|---|----------------------------|-----------|
| - | 35 | 17,5 |
| 10 | 100 | 3,5 |
| 40 | 240 | 1 |



Slika 11. Kromatogram smjese analita snimljen pri optimalnom temperaturnom programu kolone

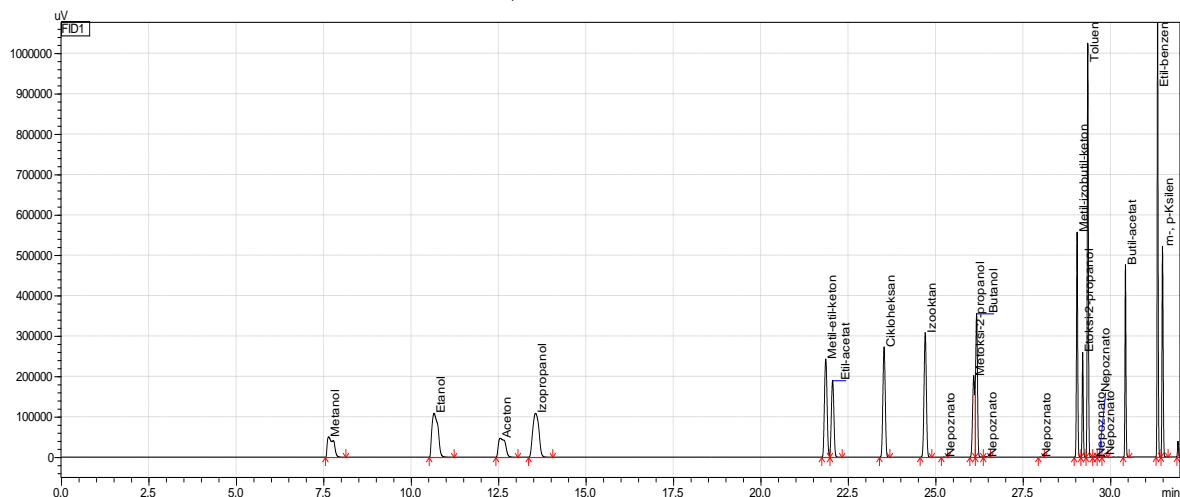
Tablica 5. t_R i R_S analita pri optimalnom temperaturnom programu kolone

| Analit | t_R (min) | R_S |
|----------------------|-------------|--------|
| Metanol | 5,035 | -- |
| Etanol | 6,858 | 6,868 |
| Aceton | 8,122 | 4,533 |
| Izopropanol | 8,694 | 2,007 |
| Metil-etil-keton | 16,478 | 23,688 |
| Etil-acetat | 16,973 | 1,411 |
| Cikloheksan | 19,411 | 8,556 |
| Izooktan | 21,165 | 8,998 |
| Metoksi-2-propanol | 22,711 | 10,766 |
| Butanol | 22,942 | 2,068 |
| Metil-izobutil-keton | 25,835 | 26,629 |
| Etoksi-2-propanol | 26,142 | 2,703 |
| Toluen | 26,257 | 1,017 |
| Nepoznato | 26,814 | 4,686 |
| Nepoznato | 27,337 | 4,219 |
| Butil-acetat | 28,462 | 11,508 |
| Etilbenzen | 29,555 | 17,003 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | 29,722 | 2,681 |
| <i>o</i> -Ksilen | 30,182 | 7,712 |

Izabranim temperaturnim programom postignute su veće vrijednosti R_S za gotovo svaki analit. Također, razdvojeni su pikova etoksi-2-propanola i toluena te je uočen porast R_S metil-etil-ketona i etil-acetata sa 0,954 na 1,411.

4.1.2. Izbor protoka dušika

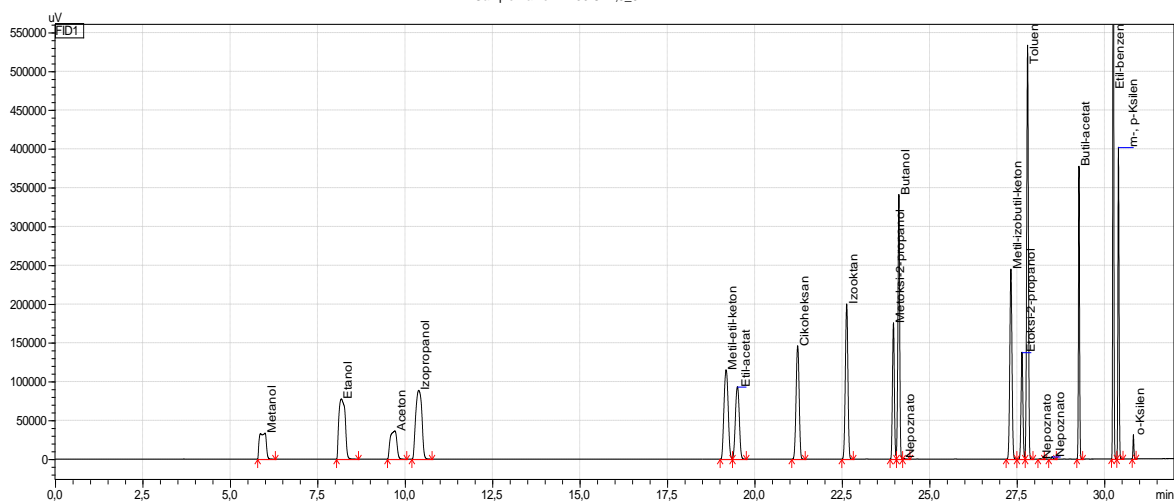
Brzina protoka plina nositelja u koloni utječe na vrijeme zadržavanja svakog analita čime i na njihovo razdvajanje. Visoka brzina protoka dušika može uzrokovati loše razdvajanje jer analiti nemaju dovoljno vremena za interakciju s kolonom stoga prolaze kroz nju bez zadržavanja. Iz tog razloga, pri prethodno definiranom temperaturnom programu, mijenjan je protok dušika kroz kolonu na 3,00; 1,50; 1,37 i 1,00 mL/min te je određen njegov utjecaj na razdvajanje analita. Svih 16 organskih otapala po 100 μ L stavljeno je u svaku od četiri vijale od 20 mL. Najbolji rezultati dobiveni su pri protoku dušika kroz kolonu od 1,50 mL/min i 1,00 mL/min. Kromatogrami snimljen pri brzini protoka od 1,00 mL/min i 1,50 mL/min nalaze se na slikama 12 i 13 s pripadajućim t_R i R_S analita u tablicama 6 i 7.



Slika 12. Kromatogram smjese analita snimljen pri protoku dušika 1,00 mL/min

Tablica 6. t_R i R_s analita pri protoku dušika 1,00 mL/min

| Analit | t_R (min) | R_s |
|-----------------------|-------------|--------|
| Metanol | 7,647 | -- |
| Etanol | 10,664 | 10,376 |
| Aceton | 12,556 | 6,224 |
| Izopropanol | 13,564 | 3,217 |
| Metil-etil-ke-ton | 21,863 | 36,897 |
| Etil-acetat | 22,059 | 1,457 |
| Cikloheksan | 23,531 | 11,404 |
| Izooktan | 24,708 | 9,513 |
| Nepoznato | 25,243 | 4,615 |
| Metoksi-2-propanol | 26,094 | 6,454 |
| Butanol | 26,177 | 0,629 |
| Nepoznato | 26,443 | 2,262 |
| Nepoznato | 27,992 | 13,507 |
| Metil-izobutil-ke-ton | 29,05 | 12,538 |
| Etoksi-2-propanol | 29,211 | 2,576 |
| Toluen | 29,356 | 2,431 |
| Nepoznato | 29,544 | 3,012 |
| Nepoznato | 29,671 | 0,896 |
| Nepoznato | 29,81 | 1,008 |
| Butil-acetat | 30,433 | 11,214 |
| Etilbenzen | 31,353 | 17,99 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | 31,493 | 2,511 |
| <i>o</i> -Ksilen | 31,935 | 7,913 |



Slika 13. Kromatogram smjese analita pri protoku dušika 1,50 mL/min

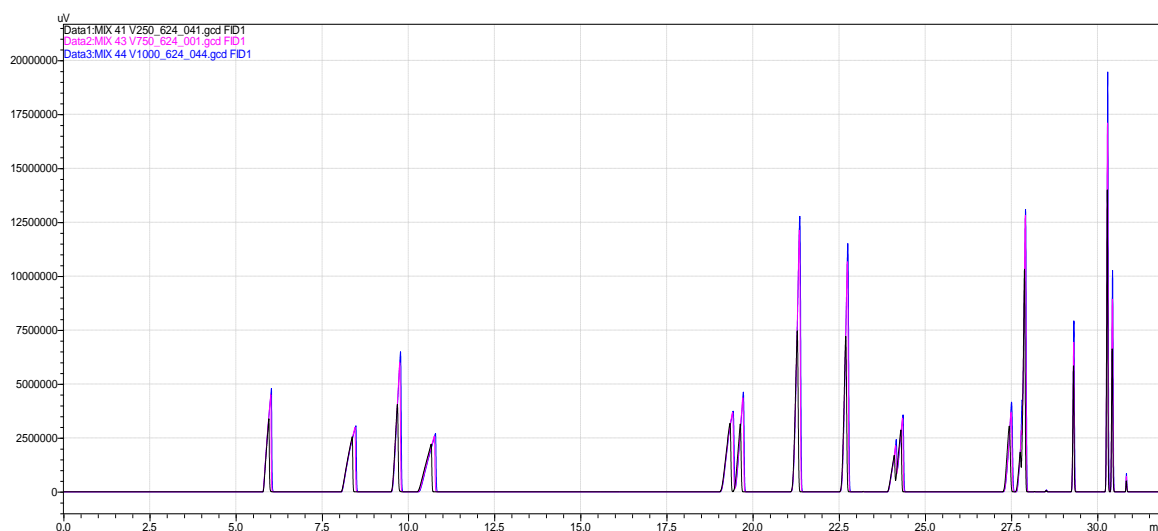
Tablica 7. t_R i R_s analita pri protoku dušika 1,50 mL/min

| Analit | t_R (min) | R_s |
|-----------------------|-------------|--------|
| Metanol | 6,002 | -- |
| Etanol | 8,183 | 7,841 |
| Aceton | 9,712 | 5,291 |
| Izopropanol | 10,394 | 2,287 |
| Metil-etil-ke-ton | 19,182 | 33,834 |
| Etil-acetat | 19,51 | 1,564 |
| Cikoheksan | 21,232 | 9,445 |
| Izooktan | 22,633 | 9,376 |
| Metoksi-2-propanol | 23,97 | 11,262 |
| Butanol | 24,127 | 1,604 |
| Nepoznato | 24,258 | 1,016 |
| Metil-izobutil-ke-ton | 27,33 | 21,847 |
| Etoksi-2-propanol | 27,646 | 2,961 |
| Tolu-en | 27,806 | 1,696 |
| Nepoznato | 28,169 | 4,097 |
| Nepoznato | 28,508 | 4,302 |
| Butil-acetat | 29,276 | 11,877 |
| Etilbenzen | 30,257 | 17,882 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | 30,404 | 2,584 |
| <i>o</i> -Ksilen | 30,832 | 7,677 |

Vizualnom procjenom kromatograma na slici 12 i 13 uočeno je da su pikovi etoksi-2-propanola i toluena razdvojeni. R_s za metil-etil-keton i etil-acetat pri 1,50 mL/min dušika porastao je s 1,411 na 1,564 i za etoksi-2-propanol i toluen s 1,017 na 1,696. Smanjenje protoka dušika na 1,00 mL/min dovelo je do dodatnog razdvajanja pikova etoksi-2-propanola i toluena ($R_s = 2,431$), ali su se pikovi metoksi-2-propanola i butanola preklopili. Pri protoku od 1,00 mL/min rezolucija pikova metoksi-2-propanola i butanola se smanjila sa 2,068 na 0,629 (tablica 6) stoga je odlučeno da se razvoj metode nastavi pri 1,50 mL/min.

4.1.3. Izbor volumena injektiranja

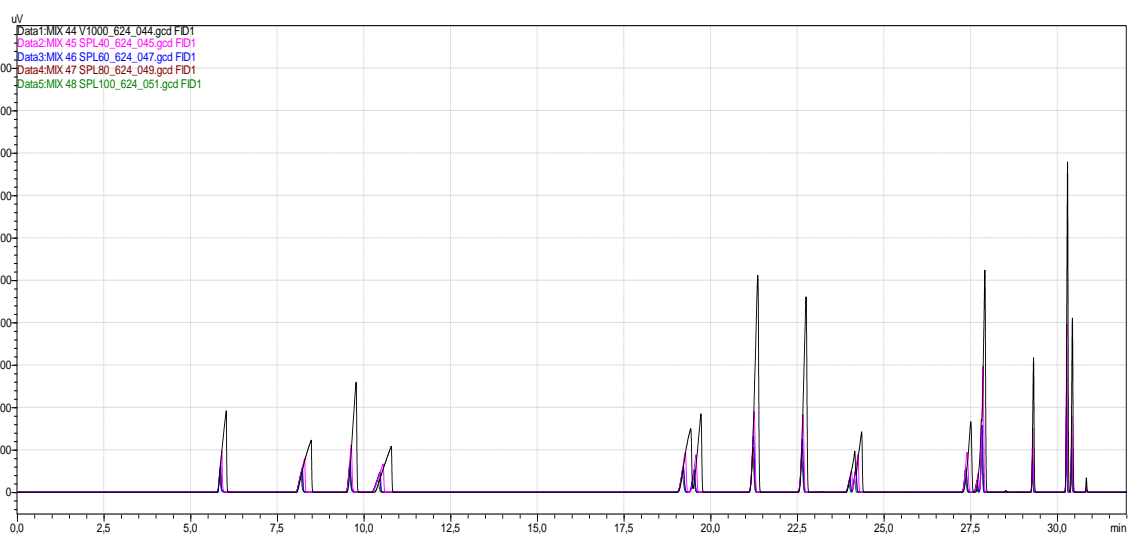
Tijekom razvoja metode volumen injektiranja iznosio je 1 μL . Obzirom da se primjenjuje igla od 2,5 mL koja može uzeti najmanji volumen uzorka od 250 μL , daljnje analize provedene su s različitim volumenima injektiranja. Kako bi se odredio optimalan volumen injektiranja kod kojeg pikovi svih analita moraju biti prisutni radi identifikacije i kvantifikacije, provedene su analize s tri različita volumena injektiranja: 250, 750 i 1000 μL (slika 14). Svih 16 analita po 100 μL stavljeno je u svaku od tri vijale od 20 mL. *Split* omjer povećan je s 10 na 20 kako se kolona ne bi opteretila velikom količinom analita. Povećanjem volumena injektiranja, *fronting* pikova je sve izraženiji stoga su daljnje analize provedene pri 250 μL injektiranog uzorka (slika 15).



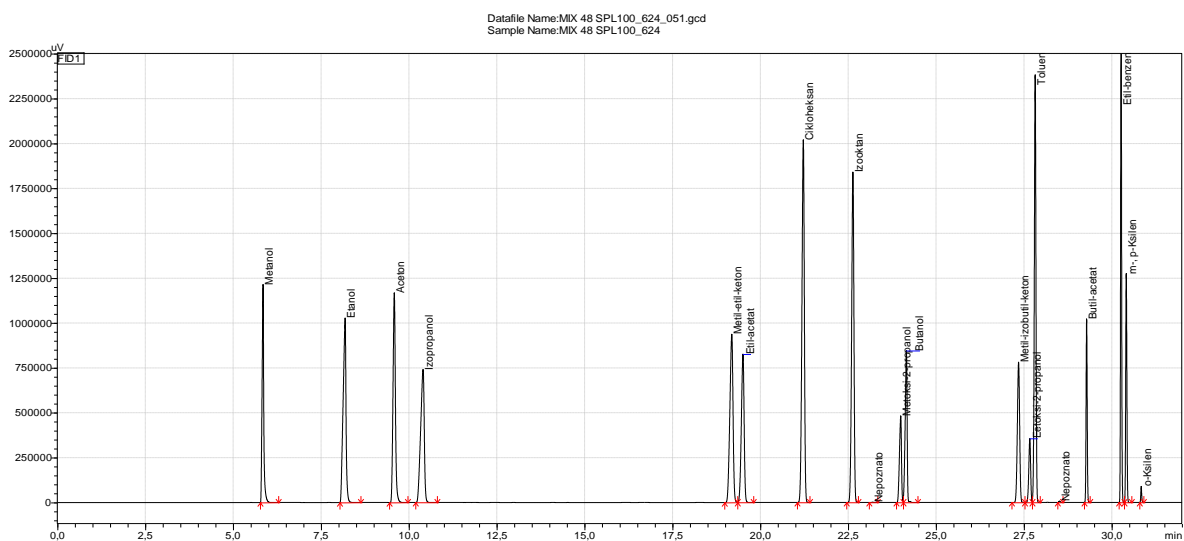
Slika 14. Preklopljeni kromatogrami smjese analita; volumen injektiranja 250 μL , **volumen injektiranja 750 μL** , **volumen injektiranja 1000 μL**

4.1.4. Izbor *split* omjera

S povećanjem *split* omjera smanjuje se količina uzorka koja ulazi u kolonu na razdvajanje. Kako bi se umanjio utjecaj *fronting*-a na pikove analita, provedene su analize uzorka pri sljedećim *split* omjerima: 40, 60, 80 i 100. Svih 16 organskih otapala po 100 μ L stavljeno je u svaku od četiri vijale od 20 mL. Na slici 16 nalaze se preklapljeni kromatogrami snimljeni pri *split* omjerima 20, 40, 60, 80 i 100. Najmanji utjecaj *fronting*-a na pikove dobiven je pri *split* omjeru 100 (slika 17).



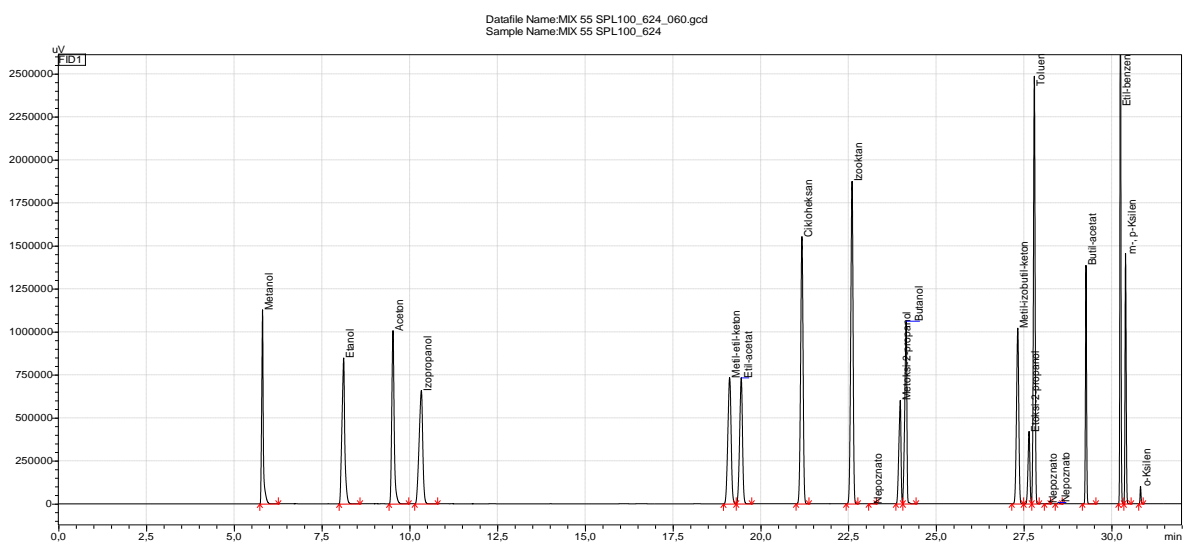
Slika 16. Preklapljeni kromatogrami smjese analita; *split* omjer 20, *split* omjer 40, *split* omjer 60, *split* omjer 80, *split* omjer 100



Slika 17. Kromatogram snimljen pri *split* omjeru 100

4.1.5. Izbor volumena uzorka

Kako bi se dodatno smanjio utjecaj *fronting*-a pikova, promijenjen je volumen uzorka sa 100 μL na 50 μL svakog analita. Svih 16 organskih otapala po 50 μL stavljeno je u svaku od pet vijala od 20 mL. U slučaju nedovoljne količine uzorka, provedena je analiza pri pet različitim *split* omjera: 10, 40, 60, 80 i 100. Vizualnom procjenom, najmanji utjecaj *fronting*-a na pikove pokazala je analiza pri *split* omjeru jednakom 100 čiji se kromatogram nalazi na slici 18. Daljnje analize provedene su na ukupnom volumenu uzorka od 800 μL i *split* omjeru od 100.

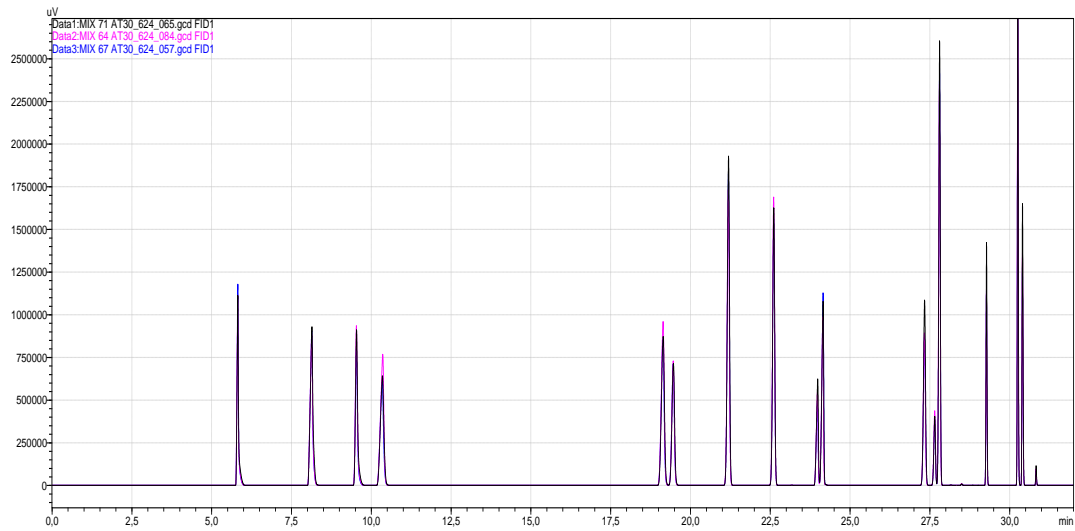


Slika 18. Kromatogram smjese analita snimljen pri ukupnom volumenu uzorka 50 μL i *split* omjeru 100

4.1.6. Određivanje uvjeta ravnoteže *headspace* uzorkovanja

Kako bi ustanovili vrijeme i temperaturu inkubacije potrebno za postizanje ravnoteže unutar vijale s uzorkom, provedene su analize s jednakom količinom uzorka pri različitim vremenima i temperaturama inkubacije. Svih 16 organskih otapala po 50 μL stavljeno je u svaku od dvanaest vijala od 20 mL. Mjerenja su provedena pri tri različite temperature inkubacije: 70, 80 i 90 $^{\circ}\text{C}$ pri čemu je svaka temperatura inkubacije provedena pri četiri različita perioda u trajanju od: 15, 30, 45 i 60 min. Mjerenja su pokazala kako ne postoji značajna razlika u odzivima pri različitim vremenima inkubacije stoga je, radi osiguranja stanja ravnoteže, odabrano vrijeme trajanja od 30 minuta inkubacije te pri

70, 80 i 90 °C nalaze se na slici 19. Ne postoji značajna razlika u površinama ispod pikova na tri različite temperature stoga je odabrana srednja temperatura od 80 °C kao temperatura inkubacije.



Slika 19. Preklapljeni kromatogrami smjese analita nakon 30 minuta inkubacije pri 70 °C, 80 °C i 90 °C

4.2. Validacija metode za određivanje ostatnih otapala u proizvodnom mulju

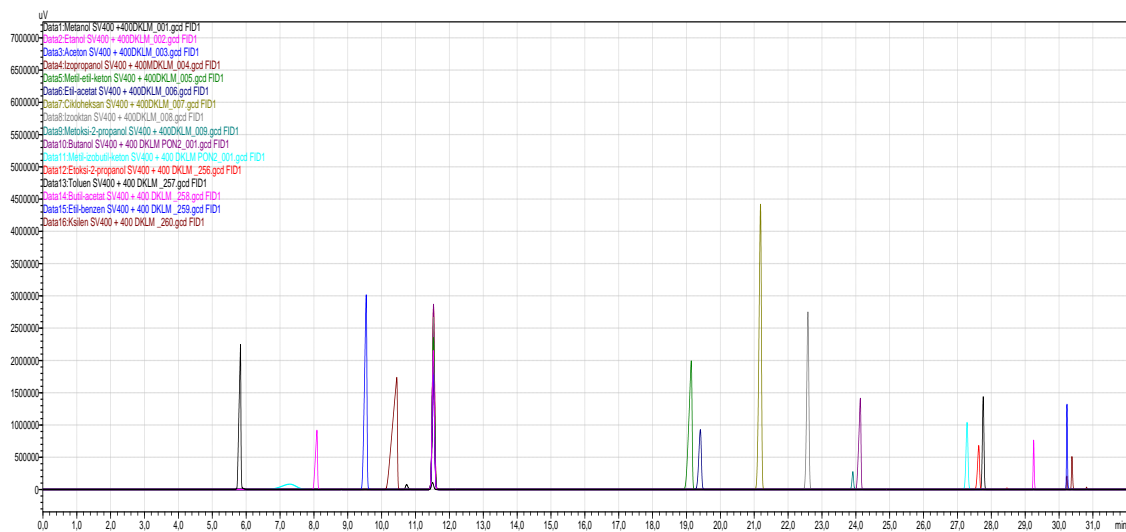
Nakon što su određeni optimalni uvjeti razdvajanja svih 17 ispitivanih analita, provedena je validacija razvijene HS-GC-FID metode. Prilikom provedbe validacije, analiti visokog vrelišta nisu pokazali dobru ponovljivost. S pretpostavkom da analiti kondenziraju u injektoru, temperatura injektora povišena je sa 140 °C na 200 °C. Prema preporuci proizvođača, temperatura igle smanjena je s maksimalnih 140 °C na 130 °C. S ciljem postizanja ravnoteže za analite širokog raspona vrelišta, temperatura inkubacije povećana je s 80 °C na 90 °C i vrijeme inkubacije produženo je s 30 na 45 minuta. U tablici 9 prikazani su optimalni uvjeti za razdvajanje svih 17 analita pri kojima je provedena validacija.

Tablica 9. Optimalne vrijednosti parametara za određivanje ostatnih otapala u proizvodnom mulju HS-GC-FID metodom

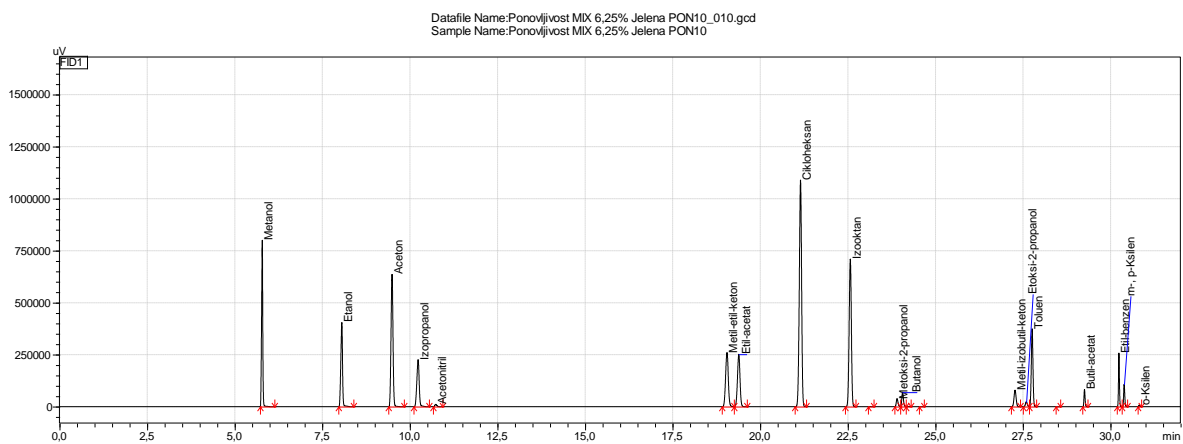
| AOC-6000 Plus | | Nexis GC-2030 | | | |
|---|-----|-------------------------------|----------------|---|---|
| | | Injektor | | Kolona | |
| Dubina penetracije u vijalu (mm) | 15 | Temperatura (°C) | 200 | Temperatura (°C) | 35 |
| Dubina penetracije u injektor (mm) | 40 | Način injektiranja | Split | Vrijeme ravnoteže (min) | 0,5 |
| Temperatura inkubacije (°C) | 90 | Plin nositelj | N ₂ | Temperaturni program pećnice | 35 °C (17,5 min) 10 °C/min -100 °C (3,5 min) 40 °C/min – 240 °C (1 min) |
| Vrijeme inkubacije (min) | 45 | Tlak (kPa) | 168,0 | Ukupno vrijeme temperaturnog programa (min) | 32 |
| Temperatura igle (°C) | 130 | Ukupan protok (mL/min) | 154,5 | Brzina hlađenja pećnice | Brzo (200°C/min) |
| Brzina miješanja u inkubatoru (okretaj/min) | 250 | Protok dušika (mL/min) | 1,50 | <u>FID</u> | |
| Čišćenje prije uzimanja uzorka (s) | 0 | Linearna brzina (cm/s) | 27,6 | Temperatura (°C) | 240 |
| Protok injektiranja u injektor (mL/min) | 25 | Protok pročišćavanja (mL/min) | 3,00 | Vrijeme zaustavljanja (min) | 32 |
| Čišćenje nakon injektiranja (s) | 30 | <i>Split</i> omjer | 100 | Kompenzacijski plin | N ₂ |
| Vrijeme analize (min) | 41 | | | Protok kompenzacijskog plina (mL/min) | 30,0 |
| | | | | H ₂ Flow [mL/min] | 35,0 |
| | | | | Protok zraka | 350,0 |

4.2.1. Selektivnost metode

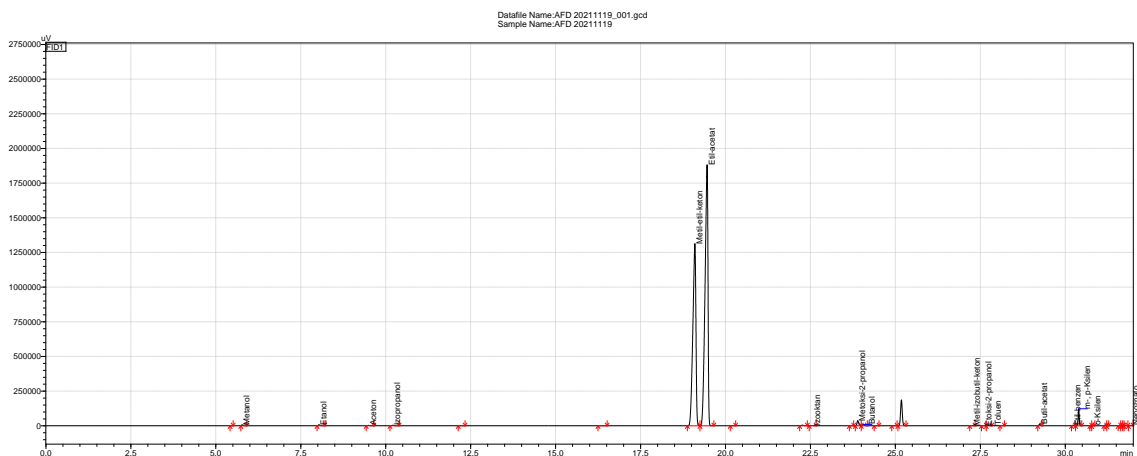
Razvijena metoda jest selektivna metoda jer može razlučiti svih 17 analita što je potvrđeno kromatogramima koji su dobiveni analizom pojedinačnih otopina analita (slika 20) i njihove smjese (slika 21). t_R analita u realnom uzorku poklapaju se s t_R pojedinačnih analita u standardnim otopinama (slika 22).



Slika 20. Preklopljeni kromatogrami 17 ispitivanih analita; metanol, etanol, aceton, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan, metoksi-2-propanol, butanol, metil-izobutil-keton, etoksi-2-propanol, toluen, butil-acetat, etilbenzen, ksilen



Slika 21. Kromatogram smjese ispitivanih analita



Slika 22. Kromatogram proizvodnog mulja 20211119

4.2.2. Linearnost

Kalibracija je provedena metodom vanjskog standarda u svrhu određivanja granice detekcije i kvantifikacije. Standardne otopine analita pripremljene su u volumnim udjelima prema tablicama P1 do P17 u Prilogu pri čemu se za određivanje točnog volumnog udjela analita uzimala u obzir čistoća kemikalija. Kao otapalo korišten je diklormetan. U tablici 10 predstavljene su jednadžbe kalibracijskih pravaca i koeficijenti determinacije (R^2) za svaki analit. A predstavlja srednju vrijednost površina ispod pika, a φ volumni udio analita.

Tablica 10. Jednadžbe kalibracijskih pravaca i R^2 analita

| Analit | Jednadžba kalibracijskog pravca | R^2 |
|----------------------|--|--------|
| Metanol | $A = 306598,0265\varphi - 22998,8707$ | 0,9974 |
| Etanol | $A = 237857,4054\varphi - 10079,7239$ | 0,9994 |
| Aceton | $A = 376548,2198\varphi - 12111,2377$ | 0,9821 |
| Izopropanol | $A = 167491,6475\varphi + 22911,6269$ | 0,9941 |
| Metil-etil-keton | $A = 172259,8612\varphi + 210817,5703$ | 1,0000 |
| Etil-acetat | $A = 152322,0561\varphi + 183094,6753$ | 0,9997 |
| Cikloheksan | $A = 818141,2788\varphi + 57974,6805$ | 0,9943 |
| Izooktan | $A = 495103,4754\varphi + 163244,3134$ | 0,9981 |
| Metoksi-2-propanol | $A = 34680,7949\varphi - 8146,2614$ | 0,9731 |
| Butanol | $A = 56933,5268\varphi - 15796,7943$ | 0,9670 |
| Metil-izobutil-keton | $A = 69427,0752\varphi - 8278,2903$ | 0,9895 |
| Etoksi-2-propanol | $A = 26525,8284\varphi - 6753,9824$ | 0,9579 |
| Toluen | $A = 219253,7118\varphi - 9518,3649$ | 0,9982 |
| Butil-acetat | $A = 44698,6765\varphi - 11116,5543$ | 0,9711 |
| Etilbenzen | $A = 92277,8187\varphi + 25562,6508$ | 0,9721 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | $A = 89592,1128\varphi - 12934,0728$ | 0,9786 |
| <i>o</i> -Ksilen | $A = 79384,8658\varphi - 956,3059$ | 0,9698 |

4.2.3. Granica detekcije i granica kvantifikacije

Granica detekcije i kvantifikacije određena je na temelju parametara kalibracijskog pravca. Vrijednosti GD i GK nalaze se u tablici 11. Eksperimentalni podatci za izračun GD i GK nalaze su tablicama u Prilogu u tablicama P18 do P34.

Tablica 11. GD i GK

| Analit | GD (vol. %) | GK (vol. %) |
|----------------------|--------------------|--------------------|
| Metanol | 0,009 | 0,03 |
| Etanol | 0,008 | 0,02 |
| Aceton | 0,01 | 0,03 |
| Izopropanol | 0,01 | 0,03 |
| Metil-etil-keton | 0,21 | 0,65 |
| Etil-acetat | 0,16 | 0,50 |
| Cikloheksan | 0,005 | 0,02 |
| Izooktan | 0,12 | 0,36 |
| Metoksi-2-propanol | 0,11 | 0,32 |
| Butanol | 0,11 | 0,34 |
| Metil-izobutil-keton | 0,11 | 0,34 |
| Etoksi-2-propanol | 0,19 | 0,58 |
| Toluen | 0,06 | 0,17 |
| Butil-acetat | 0,14 | 0,42 |
| Etilbenzen | 0,15 | 0,45 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | 0,09 | 0,27 |
| <i>o</i> -Ksilen | 0,01 | 0,03 |

4.2.4. Preciznost

4.2.4.1. Ponovljivost

Za određivanje ponovljivosti, pripremljena je smjesa svih 16 organskih otapala. Ponovljivost je određena analizom te iste standardne otopine analita u 10 vijala. Rezultati ponovljivosti, iskazani kao RSD (%) volumnih udjela dobiveni metodom normalizacije površine, prikazani su u tablici 12. Za određivanje točnog volumnog udjela analita u pripremljenoj standardnoj otopini, u obzir je uzeta čistoća kemikalije. Detaljni podaci određivanja ponovljivosti nalaze se u Prilogu u tablicama P35 do P51.

Tablica 12. Ponovljivost

| Analit | φ (%) | RSD (%) |
|----------------------|---------------|---------|
| Metanol | 6,21 | 7,94 |
| Etanol | 6,23 | 1,64 |
| Aceton | 6,23 | 7,67 |
| Izopropanol | 6,23 | 3,74 |
| Metil-etil-keton | 6,23 | 0,88 |
| Etil-acetat | 6,21 | 1,99 |
| Cikloheksan | 6,21 | 8,48 |
| Izooktan | 6,18 | 5,12 |
| Metoksi-2-propanol | 6,12 | 39,29 |
| Butanol | 6,23 | 37,52 |
| Metil-izobutil-keton | 6,18 | 25,36 |
| Etoksi-2-propanol | 5,93 | 44,85 |
| Toluen | 6,23 | 7,62 |
| Butil-acetat | 6,12 | 36,01 |
| Etilbenzen | 6,18 | 29,67 |
| <i>m/p</i> -Ksilen | 4,40 | 31,57 |
| <i>o</i> -Ksilen | 0,28 | 35,05 |

Analiti visokog vrelišta, čije je vrijeme zadržavanja veliko, imaju veliku vrijednost RSD-a. Riječ je o metoksi-2-propanolu, butanolu, metil-izobutil-ketonu, etoksi-2-propanolu, butil-acetatu, etilbenzenu, *m/p*-ksilenu i *o*-ksilenu (izuzev toluena). Ostalih devet analita – metanol, etanol, aceton, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan i toluen – imaju zadovoljavajuće vrijednosti RSD-a ($RSD < 15\%$).

4.2.4.2. Međupreciznost

Međupreciznost je ispitana kao i ponovljivost, ponovljenim (10 puta) analizama smjese svih 16 organskih otapala, međutim pripremljene od strane drugog analitičara. Rezultati međupreciznosti iskazani su kao RSD (%) volumnih udjela dobiveni metodom normalizacije površine. Za određivanje točnog volumnog udjela analita u pripremljenoj standardnoj otopini, u obzir je uzeta čistoća kemikalije. Rezultati dobiveni od strane drugog analitičara te rezultati *F*-testa i *t*-testa prikazani su u tablici 13. Detaljni podaci korišteni za određivanje međupreciznosti nalaze se u Prilogu u tablicama P52 do P68, a *F*-testa i *t*-testa u tablicama P69 do P85.

Tablica 13. Međupreciznost (drugi analitičar), F -test i t -test

| Analit | φ (%) | RSD (%) | F -test | $F_{\text{krit.}}$ | $F_{\text{eksp.}}$ | t -test | $t_{\text{krit.}}$ | $t_{\text{eksp.}}$ |
|------------------------------|---------------|---------|-----------|--------------------|--------------------|-----------|--------------------|--------------------|
| Metanol | 6,21 | 9,80 | | 3,18 | 1,04 | | 2,26 | 0,16 |
| Etanol | 6,23 | 4,00 | | 3,18 | 1,07 | | 2,26 | 0,28 |
| Aceton | 6,23 | 11,33 | | 3,18 | 1,71 | | 2,26 | 0,68 |
| Izopropanol | 6,23 | 5,39 | | 3,18 | 1,24 | | 2,26 | 0,20 |
| Metil-etil-keton | 6,23 | 3,91 | | 3,18 | 1,34 | | 2,26 | 0,15 |
| Etil-acetat | 6,21 | 5,59 | | 3,18 | 1,43 | | 2,26 | 0,11 |
| Cikloheksan | 6,21 | 12,18 | | 3,18 | 2,14 | | 2,26 | 1,46 |
| Izooktan | 6,18 | 9,34 | | 3,18 | 2,00 | | 2,26 | 0,41 |
| Metoksi-2-propanol | 6,12 | 60,53 | | 3,18 | 2,55 | | 2,26 | 0,43 |
| Butanol | 6,23 | 61,82 | | 3,18 | 2,99 | | 2,26 | 0,52 |
| Metil-izobutil-keton | 6,18 | 37,09 | | 3,18 | 2,02 | | 2,26 | 0,35 |
| Etoksi-2-propanol | 5,93 | 68,90 | | 3,18 | 2,38 | | 2,26 | 0,32 |
| Toluen | 6,23 | 9,62 | | 3,18 | 1,35 | | 2,26 | 0,28 |
| Butil-acetat | 6,12 | 52,90 | | 3,18 | 2,23 | | 2,26 | 0,38 |
| Etilbenzen | 6,18 | 43,87 | | 3,18 | 2,05 | | 2,26 | 0,30 |
| <i>m</i> -/ <i>p</i> -Ksilen | 4,40 | 47,08 | 3,18 | 2,20 | 2,26 | 0,37 | | |
| <i>o</i> -Ksilen | 0,28 | 53,12 | 3,18 | 2,31 | 2,26 | 0,36 | | |

RSD-vrijednosti dobivene od strane drugog analitičara odgovaraju RSD-vrijednostima dobivene ispitivanjem ponovljivosti što je potvrđeno F -testom. F -test usporedbe standardnih odstupanja dvaju nizova pokazao je kako ne postoji značajna razlika između standardnih odstupanja dva niza mjerenja, odnosno u preciznosti dva analitičara. t -test usporedbe eksperimentalnih aritmetičkih sredina dvaju nizova pokazao je kako ne postoji značajna razlika između aritmetičkih sredina dva uzorka i smatra se da su dio iste cjeline.

4.2.5. Istinitost

Istinitost je određena kao iskorištenje; omjer srednje vrijednosti triju volumnih udjela analita i referentnog volumnog udjela. Referentni volumni udio je volumni udio analita koji je pripremljen dok je srednja vrijednost volumnog udjela dobivena metodom normalizacije površine. Rezultati istinitosti (iskorištenja) nalaze se u tablici 14.

Tablica 14. Istinitost

| Analit | Referentni volumni udio (%) | φ (%) | Istinitost (%) |
|----------------------|-----------------------------|---------------|----------------|
| Metanol | 10,0 | 9,10 | 91,2 |
| Etanol | 7,5 | 8,40 | 112,2 |
| Aceton | 10,0 | 14,97 | 149,8 |
| Izopropanol | 5,0 | 5,29 | 105,9 |
| Metil-etil-keton | 5,0 | 5,42 | 108,5 |
| Etil-acetat | 7,5 | 6,35 | 85,1 |
| Cikloheksan | 7,5 | 27,51 | 368,6 |
| Izooktan | 5,0 | 11,11 | 224,4 |
| Metoksi-2-propanol | 9,8 | 2,54 | 25,9 |
| Butanol | 10,0 | 4,23 | 42,4 |
| Metil-izobutil-keton | 9,9 | 4,91 | 49,6 |
| Etoksi-2-propanol | 9,5 | 1,64 | 17,3 |
| Toluen | 10,0 | 9,77 | 97,8 |
| Butil-acetat | 7,4 | 2,24 | 30,5 |
| Etilbenzen | 7,4 | 5,81 | 78,2 |
| <i>m-p</i> -Ksilen | 5,28 | 3,02 | 57,2 |
| <i>o</i> -Ksilen | 0,34 | 0,17 | 50,6 |

Analiti metanol, etanol, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat i toluen zadovoljavaju kriterij istinitosti (iskorištenje unutar $\pm 20\%$) na volumnim udjelima pri kojima je istinitost provedena.

4.2.6. Sažetak rezultata validacije

U tablici 15 nalaze se vrijednosti izvedbenih karakteristika određeni tijekom validacije HS-GC-FID metode te zadovoljavaju li postavljene kriterije prihvatljivosti.

Tablica 15. Sažetak rezultata validacije HS-GC-FID metode

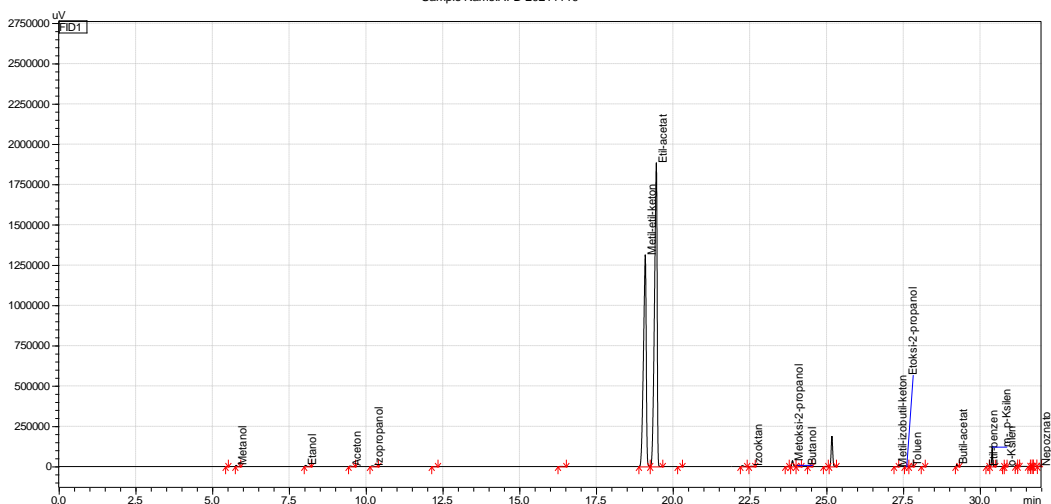
| Kriterij prihvatljivosti | | Specifičnost / selektivnost | Granica detekcije (φ , %) | Granica kvantifikacije (φ , %) | Preciznost (RSD, %) | Međupreciznost (RSD, %) | Istinitost (iskorištenje, %) | Zadovoljava kriterij |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|---------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------|
| | | informacija | informacija | informacija | RSD \leq 15 | RSD \leq 15 | 80 – 120 | DA ili NE |
| Analiti | Metanol | Slike 20 i 21 | 0,009 | 0,03 | 7,94 | 9,80 | 91,2 | DA/DA/DA |
| | Etanol | | 0,008 | 0,02 | 1,64 | 4,00 | 112,2 | DA/DA/DA |
| | Aceton | | 0,01 | 0,03 | 7,67 | 11,33 | 149,8 | DA/DA/NE |
| | Izopropanol | | 0,01 | 0,03 | 3,74 | 5,39 | 105,9 | DA/DA/DA |
| | Metil-etil-keton | | 0,21 | 0,65 | 0,88 | 3,91 | 108,5 | DA/DA/DA |
| | Etil-acetat | | 0,16 | 0,50 | 1,99 | 5,59 | 85,1 | DA/DA/DA |
| | Cikloheksan | | 0,005 | 0,02 | 8,48 | 12,18 | 368,6 | DA/DA/NE |
| | Izooktan | | 0,12 | 0,36 | 5,12 | 9,34 | 224,4 | DA/DA/NE |
| | Metoksi-2-propanol | | 0,11 | 0,32 | 39,29 | 60,53 | 25,9 | NE/NE/NE |
| | Butanol | | 0,11 | 0,34 | 37,52 | 61,82 | 42,4 | NE/NE/NE |
| | Metil-izobutil-keton | | 0,11 | 0,34 | 25,36 | 37,09 | 49,6 | NE/NE/NE |
| | Etoksi-2-propanol | | 0,19 | 0,58 | 44,85 | 68,90 | 17,3 | NE/NE/NE |
| | Toluen | | 0,06 | 0,17 | 7,62 | 9,62 | 97,8 | DA/DA/DA |
| | Butil-acetat | | 0,14 | 0,42 | 36,01 | 52,90 | 30,5 | NE/NE/NE |
| | Etilbenzen | | 0,15 | 0,45 | 29,67 | 43,87 | 78,2 | NE/NE/NE |
| | <i>m-p</i> -Ksilen | | 0,09 | 0,27 | 31,57 | 47,08 | 45,4 | NE/NE/NE |
| o-Ksilen | 0,01 | 0,03 | 35,05 | 53,12 | 23,0 | NE/NE/NE | | |

4.3. Analiza realnog uzorka

Uzorak proizvodnog mulja interne oznake 20211119 nastao je destilacijom otpadnog otapala industrije proizvodnje fleksibilne ambalaže koja primjenjuje metil-etil-keton i etil-acetat kao nosače tinte, odnosno u tim hlapivim organskim otapalima suspendirane su čestice tinte za digitalno tiskanje na fleksibilnim ambalažama.

4.3.1. Metoda normalizacije površine

Uzorak 20211119 od 800 μ L je uzet i stavljen u vijalicu od 20 mL bez ikakve prethodne pripreme. Analizom uzorka 20211119 dobiven je kromatogram na slici 23, a u tablici 16 nalaze se vrijednosti volumnih udjela analita dobivenih metodom normalizacijom površine.



Slika 23. Kromatogram realnog uzorka interne oznake 20211119

Tablica 16. Rezultati analize uzorka 20211119

| Analit | t_R (min) | A | φ (%) |
|----------------------|-------------|----------|---------------|
| Metanol | 5,773 | 17721 | 0,09 |
| Etanol | 8,035 | 24322 | 0,12 |
| Aceton | 9,492 | 12292 | 0,06 |
| Izopropanol | 10,209 | 18636 | 0,09 |
| Metil-etil-keton | 19,1 | 8222405 | 39,52 |
| Etil-acetat | 19,459 | 11308851 | 54,35 |
| Izooktan | 22,56 | 7264 | 0,03 |
| Metoksi-2-propanol | 23,894 | 125642 | 0,6 |
| Butanol | 24,053 | 32184 | 0,15 |
| Metil-izobutil-keton | 27,268 | 853 | 0,00 |
| Etoksi-2-propanol | 27,604 | 1710 | 0,01 |
| Toluen | 27,746 | 8582 | 0,04 |
| Butil-acetat | 29,247 | 30492 | 0,15 |
| Etilbenzen | 30,231 | 9487 | 0,05 |
| <i>m-/p</i> -Ksilen | 30,397 | 254346 | 1,22 |
| <i>o</i> -Ksilen | 30,811 | 10659 | 0,05 |
| Nepoznato | 31,941 | 5331 | 0,03 |

Najveće volumne udjele u uzorku 2021119 imaju analiti metil-etil-keton; 39,52% i etil-acetat; 54,35%. S obzirom da metoda normalizacije površine ne uračunava faktor odgovora,

potrebno je provesti metodu unutarnjeg standarda i odrediti relativne faktore odgovora kako bi se odredila što točniji volumni udio metil-etil-ketona i etil-acetata u uzorku.

4.3.2. Metoda unutarnjeg standarda

Unutarnji standard bi trebao biti kemijski sličan analitu i ne bi trebao biti prisutan u uzorcima. U idealnom slučaju, za svaki analit u metodi postoji unutarnji standard no s obzirom na to da je riječ o metodi sa 16 organskih otapala, odnosno 17 analita, takav izbor unutarnjeg standarda nije praktičan. U tom slučaju odabire se nekoliko unutarnjih standarda koji će odgovarati analitima ranog, srednjeg i kasnijeg eluiranja u kromatogramu.

Pregledom strukture, točke vrelišta i vremena zadržavanja analita kao unutarnji standard izabran je kloroform. Kloroform je halogenirano otapalo vrelišta 66,2 °C s vremenom zadržavanja 20,551 min prema čemu izlazi iz kolone slično kao i etil-acetat i metil-etil-eton.

S obzirom da je volumni udio metil-etil-ketona određen metodom normalizacije površine 39,52%, a etil-acetata 54,35% pripremljene su kalibracijske otopine s volumnim udjelima 30%, 40% i 50% metil-etil-ketona i etil-acetata 60%, 50% i 40% s 10% kloroforma u svakoj otopini. U tablici 17 predstavljene su pripremljene kalibracijske otopine različitih volumnih udjela metil-etil-ketona i etil-acetata zajedno s poznatim i konstantnim volumnim udjelom unutarnjeg standarda.

Tablica 17. Pripremljene standardne otopine za provedbu metode unutarnjeg standarda

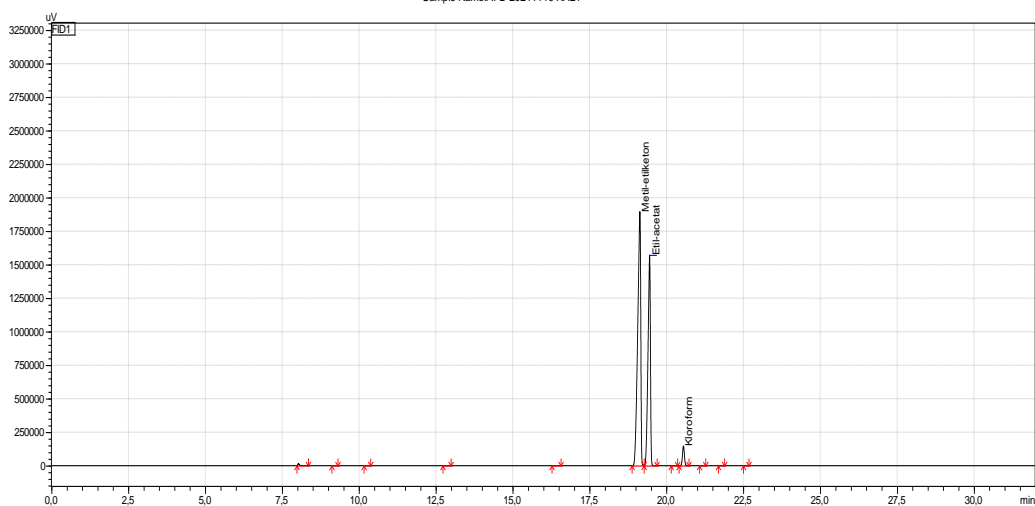
| # kalibracijske otopine | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------|----------------|-----|-----|
| Analit | $\varphi / \%$ | | |
| Metil-etil-eton | 50 | 40 | 30 |
| Etil-acetat | 40 | 50 | 60 |
| Unutarnji standard | 10 | 10 | 10 |
| Σ | 100 | 100 | 100 |

Rezultati analize kalibracijskih otopina i uzorka 20211119 prikazani su u tablici 18 s pripadajućim kromatogramima na slikama 24 do 27.

Tablica 18. Rezultati analize kalibracijskih otopina i uzorka 20211119 metodom unutarnjeg standarda

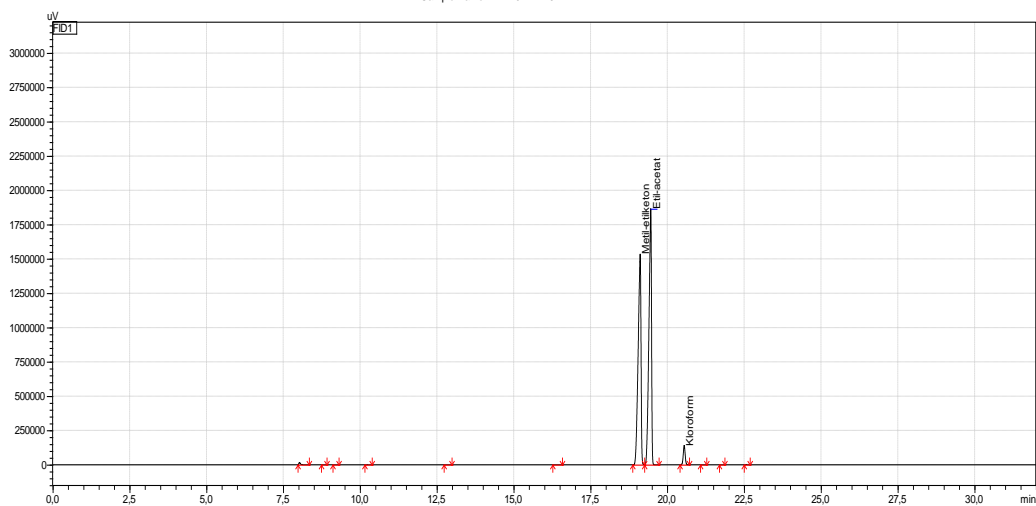
| # kalibracijske otopine | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| Analit | A | | |
| Metil-etil-keton | 12928530 | 9897980 | 7687655 |
| Etil-acetat | 8669311 | 10923992 | 12972362 |
| Unutarnji standard | 638165 | 600970 | 606391 |
| 20211119 + unutarnji standard | | | |
| Analit | A | | |
| Metil-etil-keton | 6950025 | | |
| Etil-acetat | 9708953 | | |
| Unutarnji standard | 538623 | | |

Datafile Name:AFD 20211119 KAL1_269.gcd
Sample Name:AFD 20211119 KAL1

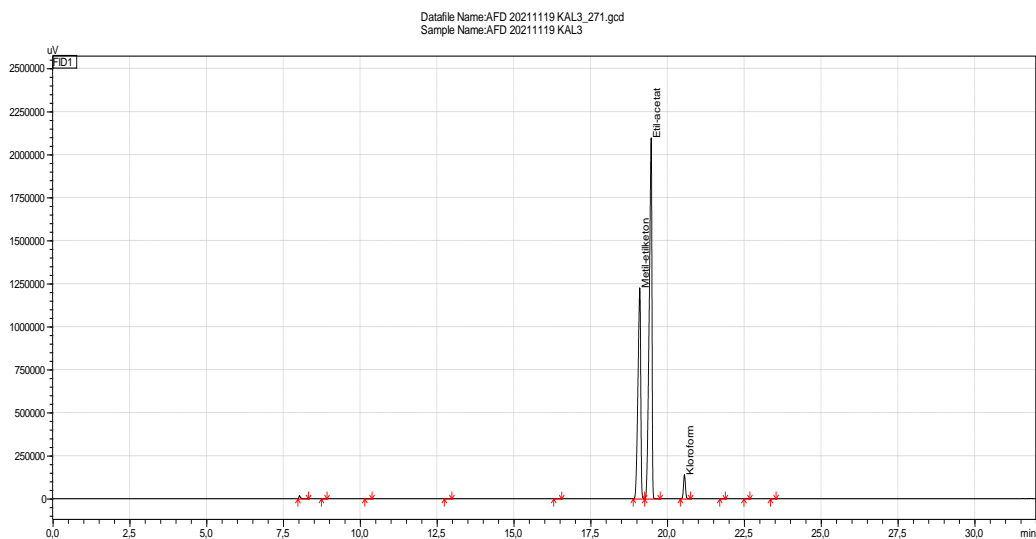


Slika 24. Kromatogram kalibracijske otopine 1

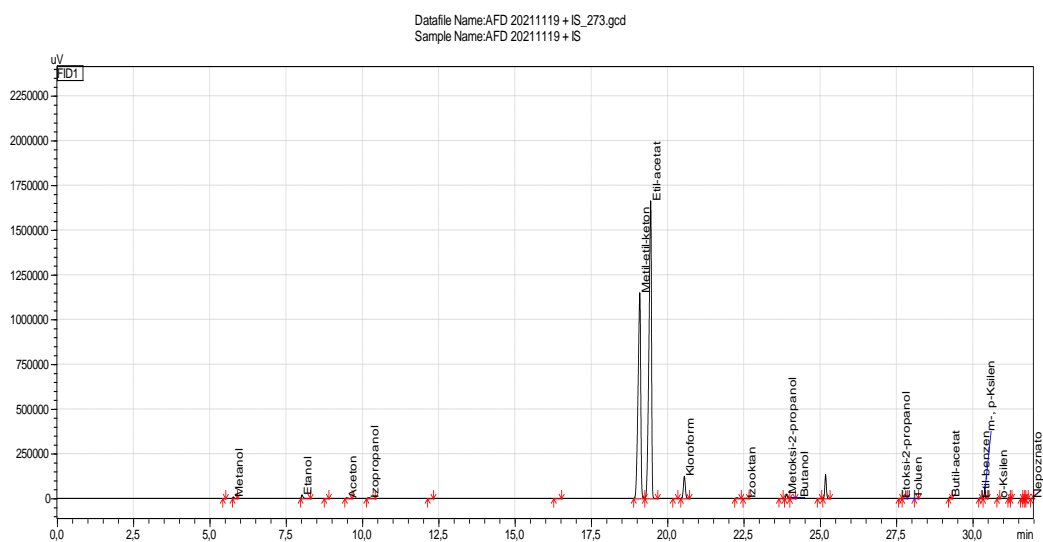
Datafile Name:AFD 20211119 KAL2_270.gcd
Sample Name:AFD 20211119 KAL2



Slika 25. Kromatogram kalibracijske otopine 2



Slika 26. Kromatogram kalibracijske otopine 3



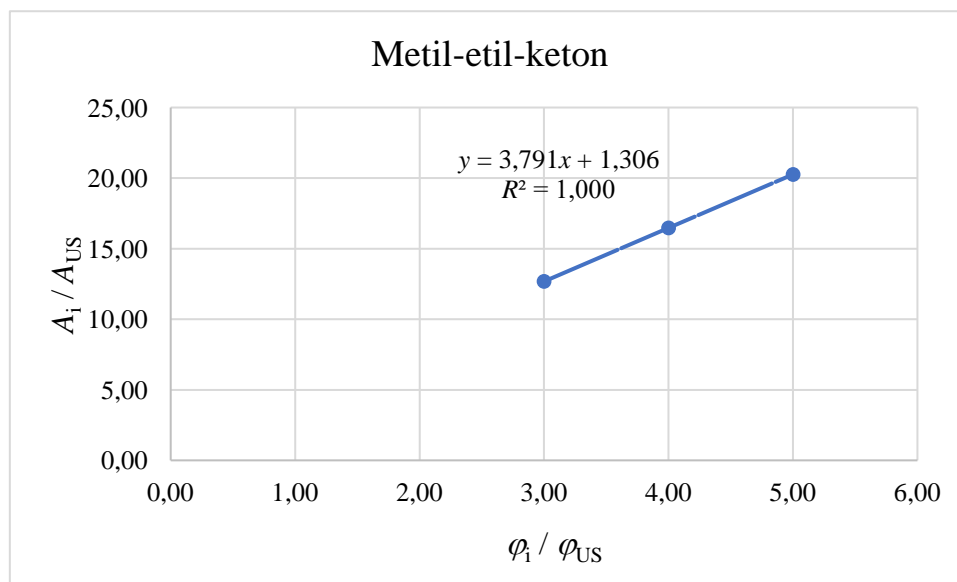
Slika 27. Kromatogram uzorka 20211119 s unutarnjim standardom

Kako bi se pripravo kalibracijski pravac, postavljeni su omjeri površina analita i unutarnjeg standarda kao i volumni udjeli analita i unutarnjeg standarda (tablica 19).

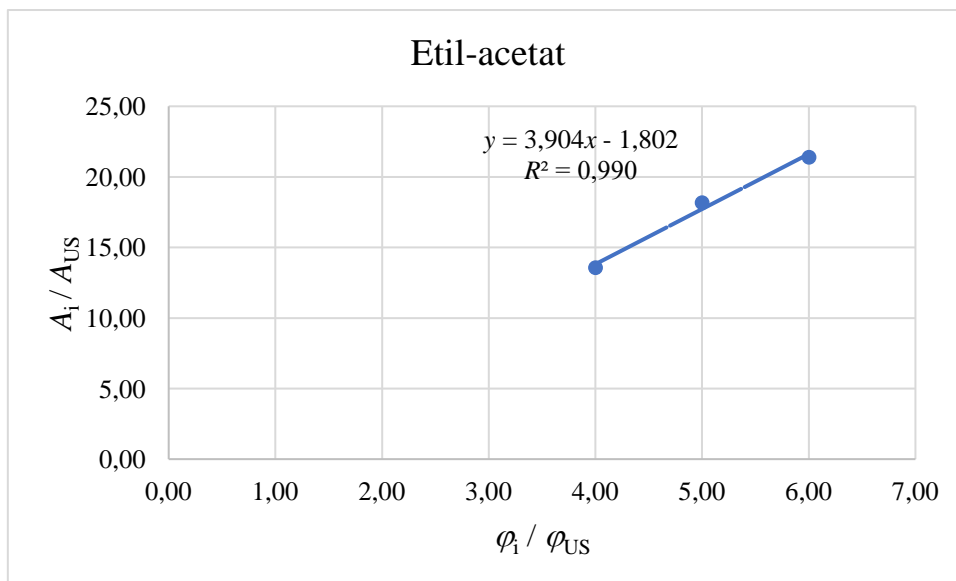
Tablica 19. Rezultati dobiveni obradom podataka iz tablica 17 i 18

| Metil-etil-keton | | Etil-acetat | |
|--------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| A_i / A_{US} | φ_i / φ_{US} | A_i / A_{US} | φ_i / φ_{US} |
| 20,259 | 5,00 | 13,585 | 4,00 |
| 16,470 | 4,00 | 18,177 | 5,00 |
| 12,678 | 3,00 | 21,393 | 6,00 |
| A_{MEK} / A_{US} | | A_{EtAc} / A_{US} | |
| 12,903 | | 18,026 | |

Grafičke ovisnosti omjera površine pojedinačnog analita i unutarnjeg standarda o omjeru volumnih udjela analita i unutarnjeg standarda nalaze se na slikama 28 i 29.



Slika 28. Kalibracijska krivulja za metil-etil-keton



Slika 29. Kalibracijska krivulja za etil-acetat

Konačni volumni udjeli metil-etil-ketona i etil-acetata u uzorku 20211119 određeni su iz pripadajućih kalibracijskih jednadžbi i nalaze se u tablici 20.

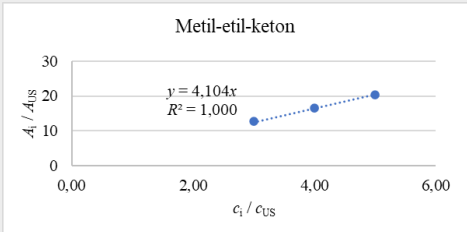
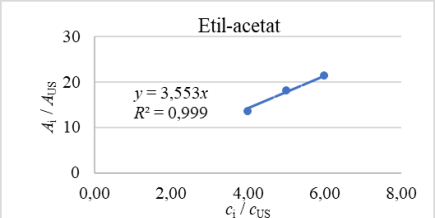
Tablica 20. Određivanje volumnih udjela metil-etil-ketona i etil-acetata u uzorku 20211119 iz odgovarajuće jednadžbe kalibracijske krivulje

| Metil-etil-ke-ton | | Etil-acetat | |
|---|--------|---|--------|
| Nagib | 3,791 | Nagib | 3,904 |
| Odsječak | 1,306 | Odsječak | -1,802 |
| y, A_i / A_{US} | 12,903 | y, A_i / A_{US} | 18,026 |
| x, φ_i / φ_{US} | 3,059 | x, φ_i / φ_{US} | 5,079 |
| $\varphi_{MEK} / \%$ | 30,59 | $\varphi_{EtAc} / \%$ | 50,79 |

4.3.3. Metoda normalizacije korigirane površine

S obzirom da je provedena metoda unutarnjeg standarda, moguće je odrediti relativni faktor odgovora za metil-etil-eton i etil-acetat. Relativni faktor odgovora određen je na dva načina; kao nagib kalibracijske krivulje dobiven kalibracijskim otopinama metodom unutarnjeg standarda gdje krivulja prolazi kroz nulu i kao srednja vrijednost triju relativnih faktora odgovora prema jednadžbi (23) za svaku koncentracijsku razinu analita u pripremljenim kalibracijskim otopinama. Dobivene vrijednosti relativnog faktora odgovora kao i izračunati volumni udjeli analita u uzorku 20211119 nalaze se u tablici 21.

Tablica 21. Određivanje relativnog faktora odgovora za metil-etil-eton i etil-acetat

| | Metil-etil-eton | | | Etil-acetat | | |
|--|--|-----------|-----------|---|-----------|-----------|
| Kalibracijski pravac koji prolazi kroz sjecište (0,0) |  | | |  | | |
| RRF (nagib kalibracijskog pravca) | 4,10 | | | 3,55 | | |
| φ (%) | 31,47 | | | 50,73 | | |
| $\frac{A_A}{c_A}$ (1/%) | Kalibracijska otopina # | | | Kalibracijska otopina # | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | 258570,60 | 247449,50 | 256255,17 | 216732,78 | 218479,84 | 216206,03 |
| $\frac{A_{US}}{c_{US}}$ (1/%) | Kalibracijska otopina # | | | | | |
| | 1 | | 2 | | 3 | |
| | 63816,50 | | 60097,00 | | 60639,10 | |
| RRF | Kalibracijska otopina # | | | Kalibracijska otopina # | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | 4,05 | 4,12 | 4,23 | 3,40 | 3,64 | 3,57 |
| RRF | 4,13 | | | 3,53 | | |
| φ (%) | 31,23 | | | 51,03 | | |

Bliske vrijednosti RRF-a za metil-etil-eton i RRF-a za etil-acetat ukazuju kako su oba načina izračuna RRF-vrijednosti ispravna. Kako su vrijednosti RRF-a bliske, volumni udjeli metil-etil-ketona; 31,47% i 31,23% te etil-acetata 50,73% i 51,03% odgovaraju volumni udjeli dobivenih iz kalibracijske krivulje metodom unutarnjeg standarda.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu proveden je razvoj metode za određivanje ostatnih organskih otapala u proizvodnom mulju *headspace* uzorkovanjem s plinskom kromatografijom spregnutom FID detektorom. Nakon razvoja, uslijedila je validacija metode kojom se dokazuje njezina prikladnost za određivanje sljedećih analita u proizvodnom mulju: metanol, etanol, aceton, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan, metoksi-2-propanol, butanol, metil-izobutil-keton, etoksi-2-propanol, toluen, butil-acetat, etilbenzen i izomeri ksilena (*o*-, *m*- i *p*-ksilen). Nakon obrade rezultata zaključci su sljedeći:

- Metoda je selektivna za određivanje ostatnih organskih otapala u proizvodnom mulju.
- Metoda je ponovljiva u ispitivanom području za devet analita: metanol, etanol, aceton, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan i toluen. Ostali analiti, analiti visokog vrelišta, pokazuju visoke RSD-vrijednosti ($RSD > 15\%$) zbog čega je potrebno daljnje razvijanje metode kako bi se omogućila precizna mjerenja.
- Statistički testovi *F*-test i *t*-test pokazali su kako ne postoji statistička značajna razlika u preciznosti dva analitičara, odnosno u srednjim vrijednostima dva niza mjerenja.
- Metoda je istinita u ispitivanom području za šest analita: metanol, etanol, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat i toluen. Ostali analiti ne zadovoljavaju postavljen kriterij prihvatljivosti za iskorištenje ($\pm 20\%$).

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako je razvijena metoda prikladna za određivanje metanola, etanola, acetona, izopropanola, metil-etil-ketona, etil-acetata, cikloheksana, izooktana i toluena u proizvodnom mulju dok je daljnja optimizacija potrebna za određivanje preostalih šest analita; metoksi-2-propanol, butanol, metil-izobutil-keton, etoksi-2-propanol, butil-acetat, etilbenzen i izomeri ksilena. Metoda normalizacije površine prikladna je za kvantifikaciju metanola, etanola, izopropanola, metil-etil-ketona, etil-acetata i toluena. Analiti aceton, cikloheksan i izooktan zadovoljili su sve kriterije prihvatljivosti osim istinitosti (iskorištenja) prema metodi normalizacije površine. Za što točniju kvantifikaciju acetona, cikloheksana i izooktana potrebno je odrediti njihove pripadajuće relativne faktore odgovora.

6. LITERATURA

- [1] Shimadzu, Basics and Fundamentals Gas Chromatography. Shimadzu Corp., Kyoto (2020). URL: <https://www.shimadzu.eu.com/sites/shimadzu.seg/files/SEG/c10ge082-GC-Basics-and-Fundamentals.pdf> (preuzeto 23. svibnja 2022.)
- [2] A. Škunca, Fototransformacije spojeva u prisutnih u eteričnim uljima. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [3] URL: <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamentals/columns.html> (pristup 23. svibnja 2022.)
- [4] URL: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/gas-chromatography-how-a-gas-chromatography-machine-works-how-to-read-a-chromatograph-and-gcxcg-335168> (pristup 9. lipnja 2022.)
- [5] URL: [Mass spectrometry \(MS\) | HiQ \(linde-gas.com\)](https://www.linde-gas.com/hiq/analytical/MS) (pristup 23. svibnja 2022.)
- [6] URL: [Thermal conductivity detector \(TCD\) | HiQ \(linde-gas.com\)](https://www.linde-gas.com/hiq/analytical/TCD) (pristup 23. svibnja 2022.)
- [7] URL: [Flame ionisation detector \(FID\) | HiQ \(linde-gas.com\)](https://www.linde-gas.com/hiq/analytical/FID) (pristup 23. svibnja 2022.)
- [8] T. G. Chasteen, The Flame Ionization Detector. Department of Chemistry, Sam Houston State University, Huntsville, 2000.
- [9] A. Tipler, An Introduction to Headspace Sampling in Gas Chromatography Fundamentals and Theory. PerkinElmer, Inc., Waltham, Massachusetts, 2014.
- [10] Restek, A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC. Restek Corp., Bellefonte, Pennsylvania, 2000.
- [11] URL: <https://www.chromservis.eu/i/dynamic-headspace?lang=EN> (pristup 23. svibnja 2022.)
- [12] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/applications/analytical-chemistry/sample-preparation/solid-phase-microextraction> (pristup 23. svibnja 2022.)
- [13] S. Babić, Validacija, 1. dio, nastavni materijal. URL: https://moodle.srce.hr/2021-2022/pluginfile.php/5661470/mod_resource/content/3/4_PREDAVANJE.pdf (preuzeto 23. svibnja 2022.)
- [14] S. Babić, Validacija, 2. dio, nastavni materijal. URL: https://moodle.srce.hr/2021-2022/pluginfile.php/5661471/mod_resource/content/3/5_PREDAVANJE.pdf (preuzeto 23. svibnja 2022.)

- [15] S. Babić, Kvaliteta analitičkog rezultata, nastavni materijal. URL: https://moodle.srce.hr/2021-2022/pluginfile.php/5661468/mod_resource/content/4/3_PREDA-VANJE.pdf (preuzeto 23. svibnja 2022.)
- [16] I. Taverniers, M. De Loose, E. Van Bockstaele, Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. Trends Anal. Chem. 23 (2004) 535-552.
- [17] D. Ašperger, Karakterizacija materijala 1. dio, nastavni materijali. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022., URL: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/1_predavanje_KIM-KM-2021-2022-Asperger_Danijela.pdf (pristup 19. srpnja 2022.)
- [18] URL: <https://www.chromatographytoday.com/news/gc-mdgc/32/breaking-news/what-is-a-response-factor/31169> (pristup 1. lipnja 2022.)
- [19] URL: <https://www.biosyn.com/faq/What-is-the-response-factor.aspx> (pristup 1. lipnja 2022.)
- [20] I. Šušanj, Razvoj i validacija LC metode za vrednovanje procesa čišćenja opreme nakon proizvodnje Betazon kreme i Betazon masti. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2018.
- [21] A. Khan, L. Pereira, Analysis of Residual Solvents using GC/FID with Headspace and a Cyanopropylphenyl Polysiloxane Phase. Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, Massachusetts, 2010.

PRILOG

Tablica P1. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca metanola

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| Metanol | 7,46 | 2207528 |
| | 4,98 | 1575729 |
| | 6,21 | 1892782 |
| | 0,249 | 4099 |
| | 0,0124 | 1866 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 306598,0265\varphi - 22998,8707$ |
| R^2 | 0,9974 | |

Tablica P2. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca etanola

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| Etanol | 4,99 | 1198261 |
| | 6,23 | 1454560 |
| | 0,250 | 35035 |
| | 0,0125 | 2308 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 237857,4054\varphi - 10079,7239$ |
| R^2 | 0,9994 | |

Tablica P3. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca acetona

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| Aceton | 7,49 | 2855225 |
| | 6,23 | 2513131 |
| | 5,00 | 1574678 |
| | 0,250 | 140099 |
| | 0,0125 | 4513 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 376548,2198\varphi - 12111,2377$ |
| R^2 | 0,9821 | |

Tablica P4. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca izopropanola

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| Izopropanol | 7,49 | 1224138 |
| | 6,23 | 1131141 |
| | 0,250 | 76389 |
| | 0,0125 | 2935 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 167491,6475\varphi + 22911,6269$ |
| R^2 | 0,9941 | |

Tablica P5. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca metil-etil-ketona

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|-----------|
| Metil-etil-keton | 7,49 | 1502241 |
| | 2,50 | 638567 |
| | 0,250 | 255543 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca $A = 172259,8612\varphi + 210817,5703$ | |
| R^2 | 1,0000 | |

Tablica P6. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca etil-acetata

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|-----------|
| Etil-acetat | 4,98 | 937235 |
| | 2,49 | 569338 |
| | 0,0124 | 181309 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca $A = 152322,0561\varphi + 183094,6753$ | |
| R^2 | 0,9997 | |

Tablica P7. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca cikloheksana

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|---|-----------|
| Cikloheksan | 2,49 | 2357448 |
| | 6,21 | 5035910 |
| | 0,249 | 160538 |
| | 0,0124 | 6493 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca $A = 818141,2788\varphi + 57974,6805$ | |
| R^2 | 0,9943 | |

Tablica P8. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca izooktana

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|--|-----------|
| Izooktan | 7,43 | 3851166 |
| | 2,48 | 1485428 |
| | 6,18 | 3171178 |
| | 0,248 | 227819 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 495103,4754\varphi + 163244,3134$ | |
| R^2 | 0,9981 | |

Tablica P9. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca metoksi-2-propanola

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|-------------------------------------|-----------|
| Metoksi-2-propanol | 2,45 | 56520 |
| | 6,12 | 212043 |
| | 0,0123 | 4471 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 34680,7949\varphi + 8146,2614$ | |
| R^2 | 0,9731 | |

Tablica P10. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca butanola

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|--------------------------------------|-----------|
| Butanol | 2,50 | 88632 |
| | 6,23 | 354197 |
| | 0,0125 | 7593 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 56933,5268\varphi - 15796,7943$ | |
| R^2 | 0,9670 | |

Tablica P11. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca metil-izobutil-ketona

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|-------------------------------------|-----------|
| Metil-izobutil-keton | 2,48 | 138114 |
| | 6,18 | 430776 |
| | 0,0124 | 7859 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 69427,0752\varphi - 8278,2903$ | |
| R^2 | 0,9895 | |

Tablica P12. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca etoksi-2-propanola

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|-------------------------------------|-----------|
| Etoksi-2-propanol | 2,38 | 37256 |
| | 5,93 | 158076 |
| | 0,0119 | 4965 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 26525,8284\varphi - 6753,9824$ | |
| R^2 | 0,9579 | |

Tablica P13. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca toluena

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|--------------------------------------|-----------|
| Toluen | 2,50 | 504322 |
| | 6,23 | 1370736 |
| | 0,0125 | 13486 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca | $A = 219253,7118\varphi - 9518,3649$ | |
| R^2 | 0,9982 | |

Tablica P14. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca butil-acetata

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|-----------|
| Butil-acetat | 2,45 | 71219 |
| | 6,12 | 273080 |
| | 0,0123 | 5752 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca $A = 44698,6765\varphi - 11116,5543$ | |
| R^2 | 0,9711 | |

Tablica P15. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca etilbenzena

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|--|-----------|
| Etilbenzen | 2,48 | 221723 |
| | 9,90 | 885790 |
| | 6,18 | 694009 |
| | 0,0124 | 13864 |
| | Jednadžba kalibracijskog pravca $A = 92277,8187\varphi + 25562,6508$ | |
| R^2 | 0,9721 | |

Tablica P16. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca *m-/p*-ksilena

| | φ (%) | \bar{A} |
|--|---------------|-----------|
| <i>m-/p</i>-Ksilena | 4,40 | 394319 |
| | 1,76 | 111270 |
| | 0,0088 | 8024 |
| Jednadžba kalibracijskog pravca $A = 89592,1128\varphi - 12934,0728$ | | |
| R^2 | 0,9786 | |

Tablica P17. Podaci potrebni za određivanje jednadžbe kalibracijskog pravca *o*-ksilena

| | φ (%) | \bar{A} |
|-------------------------|------------------------------------|-----------|
| <i>o</i>-Ksilena | 0,280 | 22147 |
| | 0,112 | 5679 |
| | 0,00056 | 445 |
| | $A = 79384,8658\varphi - 956,3059$ | |
| R^2 | 0,9698 | |

Tablica P18. Podaci potrebni za određivanje GD i GK metanola

| | |
|------------------------|-------------|
| 0,0124% Metanol | A |
| | 1263 |
| | 969 |
| | 2579 |
| | 1199 |
| | 2699 |
| | 1501 |
| | 2851 |
| s | 808 |
| b (1/%) | 306598,0265 |
| GD (vol. %) | 0,009 |
| GK (vol. %) | 0,03 |

Tablica P19. Podaci potrebni za određivanje GD i GK etanola

| | |
|-----------------------|----------|
| | A |
| | 2499 |
| | 2343 |
| | 1665 |
| | 2871 |
| 0,0125% Etanol | 1302 |
| | 2534 |
| | 1620 |
| | 2810 |
| | 2718 |
| | 2721 |
| s | 567 |
| b (1%) | 237382 |
| GD (vol. %) | 0,008 |
| GK (vol. %) | 0,02 |

Tablica P20. Podaci potrebni za određivanje GD i GK acetona

| | |
|-----------------------|-------------|
| 0,0125% Aceton | A |
| | 4047 |
| | 4347 |
| | 4982 |
| | 5347 |
| | 3651 |
| | 6001 |
| | 3215 |
| s | 983 |
| b (1/%) | 376548,2198 |
| GD (vol. %) | 0,01 |
| GK (vol. %) | 0,03 |

Tablica P21. Podaci potrebni za određivanje GD i GK izopropanola

| | | |
|----------------------------|----------------|-------------|
| 0,0125% Izopropanol | A | |
| | 3325 | |
| | 3346 | |
| | 3102 | |
| | 2294 | |
| | 3034 | |
| | 3203 | |
| | 3321 | |
| | 2420 | |
| | 3103 | |
| | 2204 | |
| | s | 449 |
| | b (1/%) | 167491,6475 |
| GD (vol. %) | 0,01 | |
| GK (vol. %) | 0,03 | |

Tablica P22. Podaci potrebni za određivanje GD i GK metil-etil-ketona

| | |
|--------------------------------|-------------|
| 0,250% Metil-etil-keton | A |
| | 260921 |
| | 244125 |
| | 241069 |
| | 258553 |
| | 270892 |
| | 244077 |
| | 258078 |
| | 266626 |
| s | 11175 |
| b (1%) | 172259,8612 |
| GD (vol. %) | 0,21 |
| GK (vol. %) | 0,65 |

Tablica P23. Podaci potrebni za određivanje GD i GK etil-acetata

| | |
|----------------------------|-------------|
| 0,0124% Etil-acetat | A |
| | 183741 |
| | 173154 |
| | 171811 |
| | 184002 |
| | 191539 |
| | 173677 |
| | 182964 |
| | 189583 |
| | <i>s</i> |
| <i>b</i> (1%) | 152322,0561 |
| GD (vol. %) | 0,16 |
| GK (vol. %) | 0,48 |

Tablica P24. Podaci potrebni za određivanje GD i GK cikloheksana

| | |
|----------------------------|-------------|
| 0,0124% Cikloheksan | A |
| | 7083 |
| | 7407 |
| | 7179 |
| | 4352 |
| | 7187 |
| | 6878 |
| | 7889 |
| | 4159 |
| | 6307 |
| | <i>s</i> |
| <i>b</i> (1/%) | 818141,2788 |
| GD (vol. %) | 0,005 |
| GK (vol. %) | 0,02 |

Tablica P25. Podaci potrebni za određivanje GD i GK izooktana

| | |
|------------------------|-------------|
| | A |
| | 219803 |
| | 223517 |
| | 233222 |
| | 233587 |
| 0,248% Izooktan | 239494 |
| | 229128 |
| | 248006 |
| | 251215 |
| | 205451 |
| | 194772 |
| s | 17734 |
| b (1%) | 495103,4754 |
| GD (vol. %) | 0,12 |
| GK (vol. %) | 0,36 |

Tablica P26. Podaci potrebni za određivanje GD i GK metoksi-2-propanola

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 0,0123% Metoksi-2-propanol | A |
| | 3733 |
| | 4743 |
| | 5069 |
| | 3542 |
| | 3429 |
| | 6311 |
| s | 1123 |
| b (1/%) | 34680,7949 |
| GD (vol. %) | 0,11 |
| GK (vol. %) | 0,32 |

Tablica P27. Podaci potrebni za određivanje GD i GK butanola

| | |
|------------------------|------------|
| 0,0125% Butanol | A |
| | 6537 |
| | 7678 |
| | 8740 |
| | 8447 |
| | 6090 |
| | 10767 |
| | 4893 |
| s | 1949 |
| b (1/%) | 56933,5268 |
| GD (vol. %) | 0,11 |
| GK (vol. %) | 0,34 |

Tablica P28. Podaci potrebni za određivanje GD i GK metil-izobutil-ketona

| | |
|-------------------------------------|------------|
| 0,0124% Metil-izobutil-keton | A |
| | 7432 |
| | 9592 |
| | 9451 |
| | 6012 |
| | 6705 |
| | 11369 |
| | 4453 |
| <i>s</i> | 2394 |
| <i>b</i> (1%) | 69427,0752 |
| GD (vol. %) | 0,11 |
| GK (vol. %) | 0,35 |

Tablica P29. Podaci potrebni za određivanje GD i GK etoksi-2-propanola

| | |
|----------------------------------|------------|
| 0,0119% Etoksi-2-propanol | A |
| | 4764 |
| | 6179 |
| | 5993 |
| | 3632 |
| | 4283 |
| | 7092 |
| | 2809 |
| s | 1527 |
| b (1/%) | 26525,8284 |
| GD (vol. %) | 0,19 |
| GK (vol. %) | 0,58 |

Tablica P30. Podaci potrebni za određivanje GD i GK toluena

| | |
|-----------------------|-------------|
| 0,0125% Toluen | A |
| | 11632 |
| | 14437 |
| | 15881 |
| | 14153 |
| | 10869 |
| | 19381 |
| | 8050 |
| s | 3689 |
| b (1/%) | 219253,7118 |
| GD (vol. %) | 0,06 |
| GK (vol. %) | 0,17 |

Tablica P31. Podaci potrebni za određivanje GD i GK butil-acetata

| | |
|-----------------------------|------------|
| 0,0123% Butil-acetat | A |
| | 5834 |
| | 7498 |
| | 6863 |
| | 3477 |
| | 5153 |
| | 8108 |
| | 3334 |
| <i>s</i> | 1881 |
| <i>b</i> (1/%) | 44698,6765 |
| GD (vol. %) | 0,14 |
| GK (vol. %) | 0,42 |

Tablica P32. Podaci potrebni za određivanje GD i GK etilbenzena

| | |
|---------------------------|------------|
| 0,0123% Etilbenzen | A |
| | 13182 |
| | 17092 |
| | 16510 |
| | 10438 |
| | 12005 |
| | 19819 |
| | 8003 |
| s | 4141 |
| b (1/%) | 92277,8187 |
| GD (vol. %) | 0,15 |
| GK (vol. %) | 0,45 |

Tablica P33. Podaci potrebni za određivanje GD i GK *m-p*-ksilena

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 0,0088% <i>m-p</i>-Ksilena | A |
| | 7729 |
| | 10018 |
| | 9518 |
| | 5757 |
| | 6988 |
| | 11458 |
| | 4699 |
| s | 2427 |
| b (1%) | 89592,1128 |
| GD (vol. %) | 0,11 |
| GK (vol. %) | 0,34 |

Tablica P34. Podaci potrebni za određivanje GD i GK *o*-ksilena

| | |
|----------------------------------|------------|
| 0,00056% <i>o</i>-Ksilena | A |
| | 335 |
| | 702 |
| | 627 |
| | 220 |
| | 275 |
| | 756 |
| | 200 |
| s | 241 |
| b (1%) | 79384,8658 |
| GD (vol. %) | 0,02 |
| GK (vol. %) | 0,07 |

Tablica P35. Podaci mjerenja ponovljivosti za metanol

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 5,785 | 1863684,00 | 9,07 | 9,07 |
| 2 | 5,788 | 2127163,00 | 7,28 | 7,28 |
| 3 | 5,785 | 1875724,00 | 8,83 | 8,83 |
| 4 | 5,784 | 1846124,00 | 8,93 | 8,93 |
| 5 | 5,785 | 1895365,00 | 9,00 | 9,00 |
| 6 | 5,789 | 2256988,00 | 7,40 | 7,40 |
| 7 | 5,784 | 1830912,00 | 8,87 | 8,87 |
| 8 | 5,785 | 1907328,00 | 8,75 | 8,75 |
| 9 | 5,785 | 1848151,00 | 8,35 | 8,35 |
| 10 | 5,783 | 1840587,00 | 9,14 | 9,14 |
| \bar{x} | 5,785 | 1929203,00 | 8,56 | 8,56 |
| RSD (%) | 0,032 | 7,46 | 7,94 | 7,94 |
| Najveća vrijednost | 5,789 | 2256988,00 | 9,14 | 9,14 |
| Najmanja vrijednost | 5,783 | 1830912,00 | 7,28 | 7,28 |
| s | 0,002 | 143911,00 | 0,68 | 0,68 |

Tablica P36. Podaci mjerenja ponovljivosti za etanol

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 8,055 | 1386754,00 | 6,75 | 6,75 |
| 2 | 8,066 | 1860540,00 | 6,37 | 6,37 |
| 3 | 8,055 | 1417645,00 | 6,67 | 6,67 |
| 4 | 8,054 | 1364470,00 | 6,60 | 6,60 |
| 5 | 8,055 | 1410531,00 | 6,70 | 6,70 |
| 6 | 8,067 | 2003325,00 | 6,57 | 6,57 |
| 7 | 8,054 | 1390191,00 | 6,73 | 6,73 |
| 8 | 8,055 | 1443647,00 | 6,62 | 6,62 |
| 9 | 8,058 | 1480047,00 | 6,69 | 6,69 |
| 10 | 8,052 | 1337212,00 | 6,64 | 6,64 |
| \bar{x} | 8,057 | 1509436,00 | 6,63 | 6,63 |
| RSD (%) | 0,065 | 15,15 | 1,65 | 1,64 |
| Najveća vrijednost | 8,067 | 2003325,00 | 6,75 | 6,75 |
| Najmanja vrijednost | 8,052 | 1337212,00 | 6,37 | 6,37 |
| s | 0,005 | 228654,57 | 0,11 | 0,11 |

Tablica P37. Podaci mjerenja ponovljivosti za aceton

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 9,489 | 2485708,00 | 12,09 | 12,09 |
| 2 | 9,492 | 2834262,00 | 9,70 | 9,70 |
| 3 | 9,489 | 2476022,00 | 11,66 | 11,66 |
| 4 | 9,489 | 2469302,00 | 11,94 | 11,94 |
| 5 | 9,489 | 2522300,00 | 11,97 | 11,97 |
| 6 | 9,493 | 3053194,00 | 10,01 | 10,01 |
| 7 | 9,488 | 2413836,00 | 11,69 | 11,69 |
| 8 | 9,488 | 2521252,00 | 11,57 | 11,57 |
| 9 | 9,489 | 2439847,00 | 11,03 | 11,03 |
| 10 | 9,486 | 2455648,00 | 12,20 | 12,20 |
| \bar{x} | 9,489 | 2567137,00 | 11,39 | 11,39 |
| RSD (%) | 0,020 | 8,09 | 7,68 | 7,67 |
| Najveća vrijednost | 9,493 | 3053194,00 | 12,20 | 12,20 |
| Najmanja vrijednost | 9,486 | 2413836,00 | 9,70 | 9,70 |
| s | 0,002 | 207728,91 | 0,87 | 0,87 |

Tablica P38. Podaci mjerenja ponovljivosti za izopropanol

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | ϕ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|------------|
| 1 | 10,233 | 1050640,00 | 5,11 | 5,11 |
| 2 | 10,248 | 1566679,00 | 5,36 | 5,36 |
| 3 | 10,234 | 1091585,00 | 5,14 | 5,14 |
| 4 | 10,232 | 1030696,00 | 4,99 | 4,98 |
| 5 | 10,233 | 1070685,00 | 5,08 | 5,08 |
| 6 | 10,251 | 1701976,00 | 5,58 | 5,58 |
| 7 | 10,233 | 1071981,00 | 5,19 | 5,19 |
| 8 | 10,234 | 1110803,00 | 5,10 | 5,10 |
| 9 | 10,238 | 1188723,00 | 5,37 | 5,37 |
| 10 | 10,229 | 998476,00 | 4,96 | 4,96 |
| \bar{x} | 10,236 | 1188224,00 | 5,19 | 5,19 |
| RSD (%) | 0,071 | 20,41 | 3,74 | 3,74 |
| Najveća vrijednost | 10,251 | 1701976,00 | 5,58 | 5,58 |
| Najmanja vrijednost | 10,229 | 998476,00 | 4,96 | 4,96 |
| s | 0,007 | 242574,03 | 0,19 | 0,19 |

Tablica P39. Podaci mjerenja ponovljivosti za metil-etil-keton

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | ϕ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|------------|
| 1 | 19,049 | 1395998,00 | 6,79 | 6,79 |
| 2 | 19,057 | 1937429,00 | 6,63 | 6,63 |
| 3 | 19,050 | 1426895,00 | 6,72 | 6,72 |
| 4 | 19,047 | 1385523,00 | 6,70 | 6,70 |
| 5 | 19,049 | 1419232,00 | 6,74 | 6,74 |
| 6 | 19,058 | 2085912,00 | 6,84 | 6,84 |
| 7 | 19,049 | 1399789,00 | 6,78 | 6,78 |
| 8 | 19,047 | 1456115,00 | 6,68 | 6,68 |
| 9 | 19,051 | 1494544,00 | 6,75 | 6,75 |
| 10 | 19,045 | 1356364,00 | 6,74 | 6,74 |
| \bar{x} | 19,050 | 1535780,00 | 6,74 | 6,74 |
| RSD (%) | 0,022 | 16,68 | 0,89 | 0,88 |
| Najveća vrijednost | 19,058 | 2085912,00 | 6,84 | 6,84 |
| Najmanja vrijednost | 19,045 | 1356364,00 | 6,63 | 6,63 |
| s | 0,004 | 256093,28 | 0,06 | 0,06 |

Tablica P40. Podaci mjerenja ponovljivosti za etil-acetat

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 19,387 | 1278243,00 | 6,22 | 6,22 |
| 2 | 19,391 | 1698495,00 | 5,81 | 5,81 |
| 3 | 19,387 | 1296837,00 | 6,11 | 6,11 |
| 4 | 19,385 | 1271635,00 | 6,15 | 6,15 |
| 5 | 19,386 | 1298454,00 | 6,16 | 6,16 |
| 6 | 19,392 | 1831428,00 | 6,01 | 6,01 |
| 7 | 19,385 | 1269873,00 | 6,15 | 6,15 |
| 8 | 19,385 | 1325874,00 | 6,08 | 6,08 |
| 9 | 19,386 | 1333477,00 | 6,03 | 6,03 |
| 10 | 19,380 | 1249472,00 | 6,21 | 6,21 |
| \bar{x} | 19,387 | 1385379,00 | 6,09 | 6,09 |
| RSD (%) | 0,018 | 14,73 | 1,99 | 1,99 |
| Najveća vrijednost | 19,392 | 1831428,00 | 6,22 | 6,22 |
| Najmanja vrijednost | 19,380 | 1249472,00 | 5,81 | 5,81 |
| s | 0,003 | 204086,08 | 0,12 | 0,12 |

Tablica P41. Podaci mjerenja ponovljivosti za cikloheksan

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 21,148 | 5000276,00 | 24,32 | 24,32 |
| 2 | 21,150 | 5555410,00 | 19,01 | 19,01 |
| 3 | 21,148 | 4956120,00 | 23,33 | 23,33 |
| 4 | 21,149 | 4998277,00 | 24,17 | 24,17 |
| 5 | 21,148 | 5083769,00 | 24,13 | 24,13 |
| 6 | 21,150 | 6087499,00 | 19,96 | 19,96 |
| 7 | 21,147 | 4832188,00 | 23,41 | 23,41 |
| 8 | 21,146 | 5070187,00 | 23,26 | 23,26 |
| 9 | 21,147 | 4850399,00 | 21,92 | 21,92 |
| 10 | 21,144 | 4976567,00 | 24,72 | 24,72 |
| \bar{x} | 21,148 | 5141069,00 | 22,82 | 22,82 |
| RSD (%) | 0,008 | 7,55 | 8,48 | 8,48 |
| Najveća vrijednost | 21,150 | 6087499,00 | 24,72 | 24,72 |
| Najmanja vrijednost | 21,144 | 4832188,00 | 19,01 | 19,01 |
| s | 0,002 | 388314,44 | 1,94 | 1,94 |

Tablica P42. Podaci mjerenja ponovljivosti za izooktan

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | ϕ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|------------|
| 1 | 22,570 | 3104454,00 | 15,10 | 15,10 |
| 2 | 22,570 | 3786181,00 | 12,95 | 12,95 |
| 3 | 22,570 | 3098476,00 | 14,59 | 14,59 |
| 4 | 22,568 | 3091306,00 | 14,95 | 14,95 |
| 5 | 22,567 | 3137490,00 | 14,89 | 14,89 |
| 6 | 22,571 | 4099543,00 | 13,44 | 13,44 |
| 7 | 22,569 | 3013023,00 | 14,60 | 14,59 |
| 8 | 22,568 | 3165739,00 | 14,53 | 14,52 |
| 9 | 22,569 | 3091582,00 | 13,97 | 13,97 |
| 10 | 22,567 | 3052352,00 | 15,16 | 15,16 |
| \bar{x} | 22,569 | 3264015,00 | 14,42 | 14,42 |
| RSD (%) | 0,006 | 11,26 | 5,12 | 5,12 |
| Najveća vrijednost | 22,571 | 4099543,00 | 15,16 | 15,16 |
| Najmanja vrijednost | 22,567 | 3013023,00 | 12,95 | 12,95 |
| s | 0,001 | 367673,40 | 0,74 | 0,74 |

Tablica P43. Podaci mjerenja ponovljivosti za metoksi-2-propanol

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | ϕ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|------------|
| 1 | 23,904 | 133921,00 | 0,65 | 0,65 |
| 2 | 23,911 | 521597,00 | 1,79 | 1,78 |
| 3 | 23,905 | 187173,00 | 0,88 | 0,88 |
| 4 | 23,904 | 158757,00 | 0,77 | 0,77 |
| 5 | 23,904 | 155670,00 | 0,74 | 0,74 |
| 6 | 23,910 | 469582,00 | 1,54 | 1,54 |
| 7 | 23,904 | 169850,00 | 0,82 | 0,82 |
| 8 | 23,904 | 212080,00 | 0,97 | 0,97 |
| 9 | 23,906 | 245611,00 | 1,11 | 1,11 |
| 10 | 23,901 | 123729,00 | 0,62 | 0,61 |
| \bar{x} | 23,905 | 237797,00 | 0,99 | 0,99 |
| RSD (%) | 0,013 | 59,30 | 39,27 | 39,29 |
| Najveća vrijednost | 23,911 | 521597,00 | 1,79 | 1,78 |
| Najmanja vrijednost | 23,901 | 123729,00 | 0,62 | 0,61 |
| s | 0,003 | 141013,43 | 0,39 | 0,39 |

Tablica P44. Podaci mjerenja ponovljivosti za butanol

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------------------------|-----------|--------------|---------------------------------|
| 1 | 24,062 | 223185,00 | 1,09 | 1,09 |
| 2 | 24,072 | 848867,00 | 2,90 | 2,90 |
| 3 | 24,062 | 321098,00 | 1,51 | 1,51 |
| 4 | 24,061 | 272437,00 | 1,32 | 1,32 |
| 5 | 24,061 | 264075,00 | 1,25 | 1,25 |
| 6 | 24,071 | 771667,00 | 2,53 | 2,53 |
| 7 | 24,061 | 285038,00 | 1,38 | 1,38 |
| 8 | 24,062 | 359718,00 | 1,65 | 1,65 |
| 9 | 24,064 | 408585,00 | 1,85 | 1,85 |
| 10 | 24,057 | 204766,00 | 1,02 | 1,02 |
| \bar{x} | 24,063 | 395944,00 | 1,65 | 1,65 |
| RSD (%) | 0,020 | 57,39 | 37,61 | 37,52 |
| Najveća vrijednost | 24,072 | 848867,00 | 2,90 | 2,90 |
| Najmanja vrijednost | 24,057 | 204766,00 | 1,02 | 1,02 |
| s | 0,005 | 227234,58 | 0,62 | 0,62 |

Tablica P45. Podaci mjerenja ponovljivosti za metil-izobutil-keton

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------------------------|-----------|--------------|---------------------------------|
| 1 | 27,271 | 331806,00 | 1,61 | 1,61 |
| 2 | 27,274 | 881945,00 | 3,02 | 3,02 |
| 3 | 27,273 | 388544,00 | 1,83 | 1,83 |
| 4 | 27,271 | 341938,00 | 1,65 | 1,65 |
| 5 | 27,272 | 350931,00 | 1,67 | 1,67 |
| 6 | 27,275 | 834470,00 | 2,74 | 2,74 |
| 7 | 27,272 | 375743,00 | 1,82 | 1,82 |
| 8 | 27,271 | 403803,00 | 1,85 | 1,85 |
| 9 | 27,272 | 491195,00 | 2,22 | 2,22 |
| 10 | 27,269 | 311080,00 | 1,55 | 1,55 |
| \bar{x} | 27,272 | 471145,00 | 2,00 | 2,00 |
| RSD (%) | 0,007 | 44,62 | 25,31 | 25,36 |
| Najveća vrijednost | 27,275 | 881945,00 | 3,02 | 3,02 |
| Najmanja vrijednost | 27,269 | 311080,00 | 1,55 | 1,55 |
| s | 0,002 | 210239,37 | 0,51 | 0,51 |

Tablica P46. Podaci mjerenja ponovljivosti za etoksi-2-propanol

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|---------------|
| 1 | 27,593 | 87932,00 | 0,43 | 0,43 |
| 2 | 27,596 | 421675,00 | 1,44 | 1,44 |
| 3 | 27,593 | 144067,00 | 0,68 | 0,68 |
| 4 | 27,592 | 113800,00 | 0,55 | 0,55 |
| 5 | 27,593 | 109900,00 | 0,52 | 0,52 |
| 6 | 27,595 | 343979,00 | 1,13 | 1,13 |
| 7 | 27,593 | 121199,00 | 0,59 | 0,59 |
| 8 | 27,591 | 149880,00 | 0,69 | 0,69 |
| 9 | 27,593 | 190459,00 | 0,86 | 0,86 |
| 10 | 27,591 | 83773,00 | 0,42 | 0,42 |
| \bar{x} | 27,593 | 176666,00 | 0,73 | 0,73 |
| RSD (%) | 0,006 | 64,81 | 45,06 | 44,85 |
| Najveća vrijednost | 27,596 | 421675,00 | 1,44 | 1,44 |
| Najmanja vrijednost | 27,591 | 83773,00 | 0,42 | 0,42 |
| s | 0,002 | 114495,36 | 0,33 | 0,33 |

Tablica P47. Podaci mjerenja ponovljivosti za toluen

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 27,759 | 1221923,00 | 5,94 | 5,94 |
| 2 | 27,762 | 2079059,00 | 7,11 | 7,11 |
| 3 | 27,760 | 1303111,00 | 6,14 | 6,13 |
| 4 | 27,760 | 1227301,00 | 5,94 | 5,94 |
| 5 | 27,760 | 1256873,00 | 5,97 | 5,97 |
| 6 | 27,763 | 2174737,00 | 7,13 | 7,13 |
| 7 | 27,759 | 1278475,00 | 6,19 | 6,19 |
| 8 | 27,759 | 1322550,00 | 6,07 | 6,07 |
| 9 | 27,760 | 1461628,00 | 6,61 | 6,61 |
| 10 | 27,758 | 1185709,00 | 5,89 | 5,89 |
| \bar{x} | 27,760 | 1451136,00 | 6,30 | 6,30 |
| RSD (%) | 0,005 | 25,13 | 7,63 | 7,62 |
| Najveća vrijednost | 27,763 | 2174737,00 | 7,13 | 7,13 |
| Najmanja vrijednost | 27,758 | 1185709,00 | 5,89 | 5,89 |
| s | 0,002 | 364704,31 | 0,48 | 0,48 |

Tablica P48. Podaci mjerenja ponovljivosti za butil-acetat

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|---------------|
| 1 | 29,254 | 179386,00 | 0,87 | 0,87 |
| 2 | 29,255 | 653896,00 | 2,24 | 2,24 |
| 3 | 29,254 | 241534,00 | 1,14 | 1,14 |
| 4 | 29,253 | 206735,00 | 1,00 | 1,00 |
| 5 | 29,253 | 203451,00 | 0,97 | 0,97 |
| 6 | 29,254 | 567704,00 | 1,86 | 1,86 |
| 7 | 29,253 | 225517,00 | 1,09 | 1,09 |
| 8 | 29,253 | 262244,00 | 1,20 | 1,20 |
| 9 | 29,253 | 314725,00 | 1,42 | 1,42 |
| 10 | 29,253 | 170231,00 | 0,85 | 0,85 |
| \bar{x} | 29,253 | 302542,00 | 1,26 | 1,26 |
| RSD (%) | 0,002 | 55,84 | 36,03 | 36,01 |
| Najveća vrijednost | 29,255 | 653896,00 | 2,24 | 2,24 |
| Najmanja vrijednost | 29,253 | 170231,00 | 0,85 | 0,85 |
| s | 0,001 | 168937,47 | 0,46 | 0,46 |

Tablica P49. Podaci mjerenja ponovljivosti za etilbenzen

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 30,237 | 496157,00 | 2,41 | 2,41 |
| 2 | 30,238 | 1521560,00 | 5,21 | 5,21 |
| 3 | 30,237 | 620426,00 | 2,92 | 2,92 |
| 4 | 30,237 | 545769,00 | 2,64 | 2,64 |
| 5 | 30,236 | 541408,00 | 2,57 | 2,57 |
| 6 | 30,237 | 1372476,00 | 4,50 | 4,50 |
| 7 | 30,236 | 591147,00 | 2,86 | 2,86 |
| 8 | 30,236 | 662631,00 | 3,04 | 3,04 |
| 9 | 30,237 | 793685,00 | 3,59 | 3,59 |
| 10 | 30,237 | 473297,00 | 2,35 | 2,35 |
| \bar{x} | 30,237 | 761856,00 | 3,21 | 3,21 |
| RSD (%) | 0,002 | 49,10 | 29,62 | 29,67 |
| Najveća vrijednost | 30,238 | 1521560,00 | 5,21 | 5,21 |
| Najmanja vrijednost | 30,236 | 473297,00 | 2,35 | 2,35 |
| s | 0,001 | 374041,59 | 0,95 | 0,95 |

Tablica P50. Podaci mjerenja ponovljivosti za *m-/p*-ksilen

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|---------------|
| 1 | 30,386 | 248457,00 | 1,21 | 1,21 |
| 2 | 30,386 | 808608,00 | 2,77 | 2,77 |
| 3 | 30,386 | 319866,00 | 1,51 | 1,51 |
| 4 | 30,385 | 279667,00 | 1,35 | 1,35 |
| 5 | 30,385 | 275087,00 | 1,31 | 1,31 |
| 6 | 30,386 | 717525,00 | 2,35 | 2,35 |
| 7 | 30,385 | 302617,00 | 1,47 | 1,47 |
| 8 | 30,385 | 342329,00 | 1,57 | 1,57 |
| 9 | 30,385 | 411752,00 | 1,86 | 1,86 |
| 10 | 30,386 | 237282,00 | 1,18 | 1,18 |
| \bar{x} | 30,386 | 394319,00 | 1,66 | 1,66 |
| RSD (%) | 0,001 | 51,17 | 31,62 | 31,57 |
| Najveća vrijednost | 30,386 | 808608,00 | 2,77 | 2,77 |
| Najmanja vrijednost | 30,385 | 237282,00 | 1,18 | 1,18 |
| <i>s</i> | 0,000 | 201757,35 | 0,52 | 0,52 |

Tablica P51. Podaci mjerenja ponovljivosti za *o*-ksilen

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|----------|-------|---------------|
| 1 | 30,816 | 13165,00 | 0,06 | 0,06 |
| 2 | 30,816 | 47363,00 | 0,16 | 0,16 |
| 3 | 30,817 | 17953,00 | 0,09 | 0,08 |
| 4 | 30,816 | 15582,00 | 0,08 | 0,08 |
| 5 | 30,815 | 14929,00 | 0,07 | 0,07 |
| 6 | 30,816 | 40531,00 | 0,13 | 0,13 |
| 7 | 30,816 | 16698,00 | 0,08 | 0,08 |
| 8 | 30,816 | 19091,00 | 0,09 | 0,09 |
| 9 | 30,816 | 23446,00 | 0,11 | 0,11 |
| 10 | 30,815 | 12714,00 | 0,06 | 0,06 |
| \bar{x} | 30,816 | 22147,00 | 0,09 | 0,09 |
| RSD (%) | 0,001 | 54,20 | 34,67 | 35,05 |
| Najveća vrijednost | 30,817 | 47363,00 | 0,16 | 0,16 |
| Najmanja vrijednost | 30,815 | 12714,00 | 0,06 | 0,06 |
| <i>s</i> | 0,000 | 12004,56 | 0,03 | 0,03 |

Tablica P52. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za metanol

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 5,786 | 1921605,00 | 6,94 | 6,93 |
| 2 | 5,783 | 1748631,00 | 8,92 | 8,91 |
| 3 | 5,787 | 2050859,00 | 8,30 | 8,30 |
| 4 | 5,784 | 1829706,00 | 8,76 | 8,76 |
| 5 | 5,787 | 2067848,00 | 8,30 | 8,30 |
| 6 | 5,784 | 1834361,00 | 8,85 | 8,85 |
| 7 | 5,786 | 1942546,00 | 8,27 | 8,27 |
| 8 | 5,789 | 2172729,00 | 6,73 | 6,73 |
| 9 | 5,785 | 1852925,00 | 8,80 | 8,80 |
| 10 | 5,782 | 1754413,00 | 8,97 | 8,97 |
| \bar{x} | 5,785 | 1917562,00 | 8,28 | 8,28 |
| RSD (%) | 0,036 | 7,38 | 9,79 | 9,80 |
| Najveća vrijednost | 5,789 | 2172729,00 | 8,97 | 8,97 |
| Najmanja vrijednost | 5,782 | 1748631,00 | 6,73 | 6,73 |
| s | 0,002 | 141452,46 | 0,81 | 0,81 |

Tablica P53. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za etanol

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 8,061 | 1663521,00 | 6,00 | 6,00 |
| 2 | 8,053 | 1311693,00 | 6,69 | 6,69 |
| 3 | 8,061 | 1703605,00 | 6,89 | 6,89 |
| 4 | 8,055 | 1423823,00 | 6,81 | 6,81 |
| 5 | 8,062 | 1699977,00 | 6,82 | 6,82 |
| 6 | 8,055 | 1371176,00 | 6,61 | 6,61 |
| 7 | 8,059 | 1550250,00 | 6,60 | 6,60 |
| 8 | 8,069 | 2040021,00 | 6,32 | 6,32 |
| 9 | 8,056 | 1384202,00 | 6,57 | 6,57 |
| 10 | 8,050 | 1281316,00 | 6,55 | 6,55 |
| \bar{x} | 8,058 | 1542959,00 | 6,59 | 6,59 |
| RSD (%) | 0,067 | 15,32 | 4,00 | 4,00 |
| Najveća vrijednost | 8,069 | 2040021,00 | 6,89 | 6,89 |
| Najmanja vrijednost | 8,050 | 1281316,00 | 6,00 | 6,00 |
| s | 0,005 | 236400,77 | 0,26 | 0,26 |

Tablica P54. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za aceton

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | ϕ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|------------|
| 1 | 9,490 | 2599814,00 | 9,38 | 9,38 |
| 2 | 9,487 | 2417700,00 | 12,33 | 12,33 |
| 3 | 9,490 | 2827101,00 | 11,44 | 11,44 |
| 4 | 9,488 | 2520129,00 | 12,06 | 12,06 |
| 5 | 9,492 | 2840125,00 | 11,40 | 11,40 |
| 6 | 9,490 | 2549075,00 | 12,29 | 12,29 |
| 7 | 9,491 | 2668367,00 | 11,36 | 11,36 |
| 8 | 9,493 | 2850197,00 | 8,83 | 8,82 |
| 9 | 9,490 | 2587057,00 | 12,28 | 12,28 |
| 10 | 9,485 | 2461499,00 | 12,58 | 12,58 |
| \bar{x} | 9,490 | 2632107,00 | 11,40 | 11,39 |
| RSD (%) | 0,022 | 6,04 | 11,32 | 11,33 |
| Najveća vrijednost | 9,493 | 2850197,00 | 12,58 | 12,58 |
| Najmanja vrijednost | 9,485 | 2417700,00 | 8,83 | 8,82 |
| <i>s</i> | 0,002 | 159079,12 | 1,29 | 1,29 |

Tablica P55. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za izopropanol

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | ϕ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|------------|
| 1 | 10,242 | 1412765,00 | 5,10 | 5,10 |
| 2 | 10,230 | 973074,00 | 4,96 | 4,96 |
| 3 | 10,240 | 1348755,00 | 5,46 | 5,46 |
| 4 | 10,233 | 1083935,00 | 5,19 | 5,19 |
| 5 | 10,242 | 1339081,00 | 5,37 | 5,37 |
| 6 | 10,232 | 1014460,00 | 4,89 | 4,89 |
| 7 | 10,238 | 1206389,00 | 5,14 | 5,14 |
| 8 | 10,254 | 1810562,00 | 5,61 | 5,61 |
| 9 | 10,233 | 1022065,00 | 4,85 | 4,85 |
| 10 | 10,226 | 934250,00 | 4,78 | 4,78 |
| \bar{x} | 10,237 | 1214534,00 | 5,13 | 5,14 |
| RSD (%) | 0,079 | 22,28 | 5,37 | 5,39 |
| Najveća vrijednost | 10,254 | 1810562,00 | 5,61 | 5,61 |
| Najmanja vrijednost | 10,226 | 934250,00 | 4,78 | 4,78 |
| <i>s</i> | 0,008 | 270622,87 | 0,28 | 0,28 |

Tablica P56. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za metil-etil-keton

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 19,052 | 1645826,00 | 5,94 | 5,94 |
| 2 | 19,046 | 1292036,00 | 6,59 | 6,59 |
| 3 | 19,049 | 1662645,00 | 6,73 | 6,73 |
| 4 | 19,047 | 1401592,00 | 6,71 | 6,71 |
| 5 | 19,052 | 1656801,00 | 6,65 | 6,65 |
| 6 | 19,049 | 1358208,00 | 6,55 | 6,55 |
| 7 | 19,052 | 1519884,00 | 6,47 | 6,47 |
| 8 | 19,058 | 1979713,00 | 6,13 | 6,13 |
| 9 | 19,049 | 1369958,00 | 6,51 | 6,51 |
| 10 | 19,044 | 1277051,00 | 6,53 | 6,53 |
| \bar{x} | 19,050 | 1516372,00 | 6,48 | 6,48 |
| RSD (%) | 0,021 | 14,58 | 3,90 | 3,91 |
| Najveća vrijednost | 19,058 | 1979713,00 | 6,73 | 6,73 |
| Najmanja vrijednost | 19,044 | 1277051,00 | 5,94 | 5,94 |
| s | 0,004 | 221058,07 | 0,25 | 0,25 |

Tablica P57. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za etil-acetat

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 19,388 | 1483305,00 | 5,35 | 5,35 |
| 2 | 19,383 | 1211199,00 | 6,18 | 6,17 |
| 3 | 19,385 | 1524802,00 | 6,17 | 6,17 |
| 4 | 19,383 | 1301155,00 | 6,23 | 6,23 |
| 5 | 19,388 | 1527808,00 | 6,13 | 6,13 |
| 6 | 19,385 | 1278437,00 | 6,17 | 6,17 |
| 7 | 19,388 | 1401639,00 | 5,97 | 5,97 |
| 8 | 19,392 | 1738419,00 | 5,38 | 5,38 |
| 9 | 19,385 | 1291841,00 | 6,13 | 6,13 |
| 10 | 19,380 | 1207379,00 | 6,17 | 6,17 |
| \bar{x} | 19,386 | 1396599,00 | 5,99 | 5,99 |
| RSD (%) | 0,018 | 12,22 | 5,57 | 5,59 |
| Najveća vrijednost | 19,392 | 1738419,00 | 6,23 | 6,23 |
| Najmanja vrijednost | 19,380 | 1207379,00 | 5,35 | 5,35 |
| s | 0,003 | 170704,23 | 0,33 | 0,33 |

Tablica P58. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za cikloheksan

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 21,150 | 5319386,00 | 19,20 | 19,20 |
| 2 | 21,144 | 4961191,00 | 25,29 | 25,29 |
| 3 | 21,147 | 5633724,00 | 22,79 | 22,79 |
| 4 | 21,145 | 5174053,00 | 24,76 | 24,76 |
| 5 | 21,149 | 5753677,00 | 23,09 | 23,09 |
| 6 | 21,148 | 5309206,00 | 25,61 | 25,61 |
| 7 | 21,149 | 5473942,00 | 23,30 | 23,30 |
| 8 | 21,150 | 5735277,00 | 17,76 | 17,76 |
| 9 | 21,148 | 5400033,00 | 25,64 | 25,64 |
| 10 | 21,145 | 5117450,00 | 26,16 | 26,16 |
| \bar{x} | 21,147 | 5387794,00 | 23,36 | 23,36 |
| RSD (%) | 0,010 | 4,93 | 12,18 | 12,18 |
| Najveća vrijednost | 21,150 | 5753677,00 | 26,16 | 26,16 |
| Najmanja vrijednost | 21,144 | 4961191,00 | 17,76 | 17,76 |
| s | 0,002 | 265473,32 | 2,85 | 2,85 |

Tablica P59. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za izooktan

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 22,569 | 3252059,00 | 11,74 | 11,74 |
| 2 | 22,565 | 2865681,00 | 14,61 | 14,61 |
| 3 | 22,567 | 3486202,00 | 14,10 | 14,10 |
| 4 | 22,565 | 3026499,00 | 14,48 | 14,48 |
| 5 | 22,569 | 3493798,00 | 14,02 | 14,02 |
| 6 | 22,567 | 3036452,00 | 14,64 | 14,64 |
| 7 | 22,569 | 3215981,00 | 13,69 | 13,69 |
| 8 | 22,571 | 3605792,00 | 11,16 | 11,16 |
| 9 | 22,568 | 3083911,00 | 14,64 | 14,64 |
| 10 | 22,565 | 2899624,00 | 14,82 | 14,82 |
| \bar{x} | 22,568 | 3196600,00 | 13,79 | 13,79 |
| RSD (%) | 0,009 | 8,13 | 9,35 | 9,34 |
| Najveća vrijednost | 22,571 | 3605792,00 | 14,82 | 14,82 |
| Najmanja vrijednost | 22,565 | 2865681,00 | 11,16 | 11,16 |
| s | 0,002 | 259929,08 | 1,29 | 1,29 |

Tablica P60. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za metoksi-2-propanol

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|---------------|
| 1 | 23,913 | 617260,00 | 2,23 | 2,23 |
| 2 | 23,902 | 129150,00 | 0,66 | 0,66 |
| 3 | 23,904 | 245813,00 | 0,99 | 0,99 |
| 4 | 23,900 | 136113,00 | 0,65 | 0,65 |
| 5 | 23,904 | 250599,00 | 1,01 | 1,01 |
| 6 | 23,902 | 133584,00 | 0,64 | 0,64 |
| 7 | 23,906 | 259735,00 | 1,11 | 1,11 |
| 8 | 23,917 | 758299,00 | 2,35 | 2,35 |
| 9 | 23,904 | 146613,00 | 0,70 | 0,70 |
| 10 | 23,901 | 109851,00 | 0,56 | 0,56 |
| \bar{x} | 23,905 | 278702,00 | 1,09 | 1,09 |
| RSD (%) | 0,023 | 80,82 | 60,47 | 60,53 |
| Najveća vrijednost | 23,917 | 758299,00 | 2,35 | 2,35 |
| Najmanja vrijednost | 23,900 | 109851,00 | 0,56 | 0,56 |
| s | 0,005 | 225235,86 | 0,66 | 0,66 |

Tablica P61. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za butanol

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 24,076 | 1079441,00 | 3,90 | 3,90 |
| 2 | 24,058 | 223701,00 | 1,14 | 1,14 |
| 3 | 24,062 | 421632,00 | 1,71 | 1,71 |
| 4 | 24,057 | 206207,00 | 0,99 | 0,99 |
| 5 | 24,063 | 426634,00 | 1,71 | 1,71 |
| 6 | 24,060 | 229652,00 | 1,11 | 1,11 |
| 7 | 24,064 | 450386,00 | 1,92 | 1,92 |
| 8 | 24,081 | 1307079,00 | 4,05 | 4,05 |
| 9 | 24,062 | 261551,00 | 1,24 | 1,24 |
| 10 | 24,057 | 185148,00 | 0,95 | 0,95 |
| \bar{x} | 24,064 | 479143,00 | 1,87 | 1,87 |
| RSD (%) | 0,034 | 81,98 | 61,84 | 61,82 |
| Najveća vrijednost | 24,081 | 1307079,00 | 4,05 | 4,05 |
| Najmanja vrijednost | 24,057 | 185148,00 | 0,95 | 0,95 |
| s | 0,008 | 392781,64 | 1,16 | 1,16 |

Tablica P62. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za metil-izobutil-keton

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 27,275 | 922387,00 | 3,33 | 3,33 |
| 2 | 27,268 | 305661,00 | 1,56 | 1,56 |
| 3 | 27,270 | 505511,00 | 2,05 | 2,05 |
| 4 | 27,268 | 362833,00 | 1,74 | 1,74 |
| 5 | 27,271 | 501926,00 | 2,01 | 2,01 |
| 6 | 27,270 | 320328,00 | 1,55 | 1,54 |
| 7 | 27,272 | 479849,00 | 2,04 | 2,04 |
| 8 | 27,277 | 1179837,00 | 3,65 | 3,65 |
| 9 | 27,272 | 319399,00 | 1,52 | 1,52 |
| 10 | 27,269 | 286113,00 | 1,46 | 1,46 |
| \bar{x} | 27,271 | 518384,00 | 2,09 | 2,09 |
| RSD (%) | 0,010 | 57,69 | 37,11 | 37,09 |
| Najveća vrijednost | 27,277 | 1179837,00 | 3,65 | 3,65 |
| Najmanja vrijednost | 27,268 | 286113,00 | 1,46 | 1,46 |
| s | 0,003 | 299050,07 | 0,78 | 0,78 |

Tablica P63. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za etoksi-2-propanol

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|---------------|
| 1 | 27,597 | 490308,00 | 1,77 | 1,77 |
| 2 | 27,590 | 80945,00 | 0,41 | 0,41 |
| 3 | 27,590 | 170524,00 | 0,69 | 0,69 |
| 4 | 27,589 | 73814,00 | 0,35 | 0,35 |
| 5 | 27,592 | 175421,00 | 0,70 | 0,70 |
| 6 | 27,592 | 91094,00 | 0,44 | 0,44 |
| 7 | 27,592 | 198481,00 | 0,85 | 0,84 |
| 8 | 27,600 | 556053,00 | 1,72 | 1,72 |
| 9 | 27,594 | 103163,00 | 0,49 | 0,49 |
| 10 | 27,592 | 70798,00 | 0,36 | 0,36 |
| \bar{x} | 27,593 | 201060,00 | 0,78 | 0,78 |
| RSD (%) | 0,012 | 87,81 | 68,70 | 68,90 |
| Najveća vrijednost | 27,600 | 556053,00 | 1,77 | 1,77 |
| Najmanja vrijednost | 27,589 | 70798,00 | 0,35 | 0,35 |
| s | 0,003 | 176554,87 | 0,53 | 0,54 |

Tablica P64. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za toluen

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 27,762 | 1955608,00 | 7,06 | 7,06 |
| 2 | 27,757 | 1155109,00 | 5,89 | 5,89 |
| 3 | 27,758 | 1586599,00 | 6,42 | 6,42 |
| 4 | 27,757 | 1299769,00 | 6,22 | 6,22 |
| 5 | 27,760 | 1592531,00 | 6,39 | 6,39 |
| 6 | 27,759 | 1215932,00 | 5,86 | 5,86 |
| 7 | 27,760 | 1482988,00 | 6,31 | 6,31 |
| 8 | 27,765 | 2465632,00 | 7,63 | 7,63 |
| 9 | 27,759 | 1218113,00 | 5,78 | 5,78 |
| 10 | 27,758 | 1118724,00 | 5,72 | 5,72 |
| \bar{x} | 27,759 | 1509101,00 | 6,33 | 6,33 |
| RSD (%) | 0,009 | 28,11 | 9,62 | 9,62 |
| Najveća vrijednost | 27,765 | 2465632,00 | 7,63 | 7,63 |
| Najmanja vrijednost | 27,757 | 1118724,00 | 5,72 | 5,72 |
| s | 0,002 | 424279,17 | 0,61 | 0,61 |

Tablica P65. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za butil-acetat

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|-----------|-------|---------------|
| 1 | 29,255 | 723550,00 | 2,61 | 2,61 |
| 2 | 29,252 | 173045,00 | 0,88 | 0,88 |
| 3 | 29,253 | 304440,00 | 1,23 | 1,23 |
| 4 | 29,253 | 191556,00 | 0,92 | 0,92 |
| 5 | 29,254 | 313591,00 | 1,26 | 1,26 |
| 6 | 29,254 | 183237,00 | 0,88 | 0,88 |
| 7 | 29,254 | 328950,00 | 1,40 | 1,40 |
| 8 | 29,255 | 880563,00 | 2,73 | 2,73 |
| 9 | 29,254 | 189752,00 | 0,90 | 0,90 |
| 10 | 29,252 | 154690,00 | 0,79 | 0,79 |
| \bar{x} | 29,253 | 344338,00 | 1,36 | 1,36 |
| RSD (%) | 0,003 | 73,25 | 52,83 | 52,90 |
| Najveća vrijednost | 29,255 | 880563,00 | 2,73 | 2,73 |
| Najmanja vrijednost | 29,252 | 154690,00 | 0,79 | 0,79 |
| s | 0,001 | 252237,33 | 0,72 | 0,72 |

Tablica P66. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za etilbenzen

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 30,238 | 1612451,00 | 5,82 | 5,82 |
| 2 | 30,235 | 461300,00 | 2,35 | 2,35 |
| 3 | 30,236 | 759864,00 | 3,07 | 3,07 |
| 4 | 30,236 | 527523,00 | 2,53 | 2,52 |
| 5 | 30,237 | 777175,00 | 3,12 | 3,12 |
| 6 | 30,236 | 486478,00 | 2,35 | 2,35 |
| 7 | 30,237 | 796700,00 | 3,39 | 3,39 |
| 8 | 30,239 | 1988607,00 | 6,16 | 6,16 |
| 9 | 30,237 | 496946,00 | 2,36 | 2,36 |
| 10 | 30,236 | 422093,00 | 2,16 | 2,16 |
| \bar{x} | 30,237 | 832914,00 | 3,33 | 3,33 |
| RSD (%) | 0,003 | 64,36 | 43,85 | 43,87 |
| Najveća vrijednost | 30,239 | 1988607,00 | 6,16 | 6,16 |
| Najmanja vrijednost | 30,235 | 422093,00 | 2,16 | 2,16 |
| <i>s</i> | 0,001 | 536043,71 | 1,46 | 1,46 |

Tablica P67. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za *m-/p*-ksilen

| Ponavljjanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------|------------|-------|---------------|
| 1 | 30,386 | 884933,00 | 3,19 | 3,19 |
| 2 | 30,384 | 237671,00 | 1,21 | 1,21 |
| 3 | 30,385 | 395223,00 | 1,60 | 1,60 |
| 4 | 30,385 | 265384,00 | 1,27 | 1,27 |
| 5 | 30,386 | 406926,00 | 1,63 | 1,63 |
| 6 | 30,385 | 251198,00 | 1,21 | 1,21 |
| 7 | 30,385 | 424711,00 | 1,81 | 1,81 |
| 8 | 30,387 | 1083068,00 | 3,35 | 3,35 |
| 9 | 30,385 | 258654,00 | 1,23 | 1,23 |
| 10 | 30,385 | 215143,00 | 1,10 | 1,10 |
| \bar{x} | 30,385 | 442291,00 | 1,76 | 1,76 |
| RSD (%) | 0,003 | 67,63 | 47,13 | 47,08 |
| Najveća vrijednost | 30,387 | 1083068,00 | 3,35 | 3,35 |
| Najmanja vrijednost | 30,384 | 215143,00 | 1,10 | 1,10 |
| <i>s</i> | 0,001 | 299128,80 | 0,83 | 0,83 |

Tablica P68. Podaci mjerenja međupreciznosti (drugi analitičar) za *o*-ksilen

| Ponavljanje # | t_R (min) | A | A (%) | φ (%) |
|----------------------------|-------------------------------|----------|--------------|---------------------------------|
| 1 | 30,816 | 52938,00 | 0,19 | 0,19 |
| 2 | 30,815 | 12713,00 | 0,07 | 0,06 |
| 3 | 30,815 | 21632,00 | 0,09 | 0,09 |
| 4 | 30,815 | 13162,00 | 0,06 | 0,06 |
| 5 | 30,816 | 22539,00 | 0,09 | 0,09 |
| 6 | 30,816 | 13578,00 | 0,07 | 0,07 |
| 7 | 30,816 | 24366,00 | 0,10 | 0,10 |
| 8 | 30,816 | 63341,00 | 0,20 | 0,20 |
| 9 | 30,816 | 14252,00 | 0,07 | 0,07 |
| 10 | 30,815 | 11315,00 | 0,06 | 0,06 |
| \bar{x} | 30,815 | 24984,00 | 0,10 | 0,10 |
| RSD (%) | 0,002 | 72,99 | 52,71 | 53,12 |
| Najveća vrijednost | 30,816 | 63341,00 | 0,20 | 0,20 |
| Najmanja vrijednost | 30,815 | 11315,00 | 0,06 | 0,06 |
| s | 0,000 | 18235,34 | 0,05 | 0,05 |

Tablica P69. Podaci za provedbu F -testa i t -testa za metanol

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1921605 | | 1863684 |
| | 1748631 | | 2127163 |
| | 2050859 | | 1875724 |
| | 1829706 | | 1846124 |
| | 2067848 | | 1895365 |
| | 1834361 | | 2256988 |
| | 1942546 | | 1830912 |
| | 2172729 | | 1907328 |
| | 1852925 | | 1848151 |
| | 1754413 | | 1840587 |
| \bar{A} | 1917562,30 | \bar{A} | 1929202,60 |
| s^2 | 20008779985 | s^2 | 20710322175 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,04 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,48 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,296 | |
| t | | 0,16 | |
| P ($T \leq t$) jednostrani | | 0,44 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P ($T \leq t$) dvostrani | | 0,88 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P70. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za etanol

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1663521 | | 1386754 |
| | 1311693 | | 1860540 |
| | 1703605 | | 1417645 |
| | 1423823 | | 1364470 |
| | 1699977 | | 1410531 |
| | 1371176 | | 2003325 |
| | 1550250 | | 1390191 |
| | 2040021 | | 1443647 |
| | 1384202 | | 1480047 |
| | 1281316 | | 1337212 |
| \bar{A} | 1542958,40 | \bar{A} | 1509436,20 |
| s^2 | 55885374316 | s^2 | 52282949574 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,07 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,46 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,365 | |
| t | | 0,28 | |
| $P(T \leq t)$ jednostrani | | 0,39 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| $P(T \leq t)$ dvostrani | | 0,79 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P71. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za aceton

| F-test | | | |
|---|-------------|-----------------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 2599814 | | 2485708 |
| | 2417700 | | 2834262 |
| | 2827101 | | 2476022 |
| | 2520129 | | 2469302 |
| | 2840125 | | 2522300 |
| | 2549075 | | 2413836 |
| | 2668367 | | 2521252 |
| | 2850197 | | 2439847 |
| | 2587057 | | 2455648 |
| | 2461499 | | 3053194 |
| \bar{A} | 2632106,40 | \bar{A} | 2567137,10 |
| s^2 | 25306151247 | s^2 | 43151223665 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,71 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,22 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,343 | |
| t | | 0,68 | |
| $P(T \leq t)$ jednostrani | | 0,26 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| $P(T \leq t)$ dvostrani | | 0,51 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P72. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za izopropanol

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1412765 | | 1050640 |
| | 973074 | | 1566679 |
| | 1348755 | | 1091585 |
| | 1083935 | | 1030696 |
| | 1339081 | | 1070685 |
| | 1014460 | | 1701976 |
| | 1206389 | | 1071981 |
| | 1810562 | | 1110803 |
| | 1022065 | | 1188723 |
| | 934250 | | 998476 |
| \bar{A} | 1214533,60 | \bar{A} | 1188224,40 |
| s^2 | 73236727968 | s^2 | 58842138223 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,24 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,37 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,373 | |
| t | | 0,20 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,42 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,85 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P73. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za metil-etil-keton

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| | A | | A |
| Analitičar 1 | 1645826 | Analitičar 2 | 1395998 |
| | 1292036 | | 1937429 |
| | 1662645 | | 1426895 |
| | 1401592 | | 1385523 |
| | 1656801 | | 1419232 |
| | 1358208 | | 2085912 |
| | 1519884 | | 1399789 |
| | 1979713 | | 1456115 |
| | 1369958 | | 1494544 |
| | 1277051 | | 1356364 |
| | \bar{A} | | 1516371,40 |
| s^2 | 48866687748 | s^2 | 65583695865 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,34 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,33 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,390 | |
| t | | 0,15 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,44 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,88 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P74. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za etil-acetat

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1483305 | | 1278243 |
| | 1211199 | | 1698495 |
| | 1524802 | | 1296837 |
| | 1301155 | | 1271635 |
| | 1527808 | | 1298454 |
| | 1278437 | | 1831428 |
| | 1401639 | | 1269873 |
| | 1738419 | | 1325874 |
| | 1291841 | | 1333477 |
| | 1207379 | | 1249472 |
| \bar{A} | 1396598,40 | \bar{A} | 1385378,80 |
| s^2 | 29139941963 | s^2 | 41651090288 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,43 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,30 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,388 | |
| t | | 0,11 | |
| $P(T \leq t)$ jednostrani | | 0,46 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| $P(T \leq t)$ dvostrani | | 0,91 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P75. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za cikloheksan

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-----------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 5319386 | | 5000276 |
| | 4961191 | | 5555410 |
| | 5633724 | | 4956120 |
| | 5174053 | | 4998277 |
| | 5753677 | | 5083769 |
| | 5309206 | | 4832188 |
| | 5473942 | | 5070187 |
| | 5735277 | | 4850399 |
| | 5400033 | | 4976567 |
| | 5117450 | | 6087499 |
| \bar{A} | 5387793,90 | \bar{A} | 5141069,20 |
| s^2 | 70476064682 | s^2 | 150787949209,29 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,14 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,14 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,310 | |
| t | | 1,46 | |
| $P(T \leq t)$ jednostrani | | 0,09 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| $P(T \leq t)$ dvostrani | | 0,18 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P76. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za izooktan

| F-test | | | |
|---|-------------|-----------------------------|-----------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 3252059 | | 3104454 |
| | 2865681 | | 3786181 |
| | 3486202 | | 3098476 |
| | 3026499 | | 3091306 |
| | 3493798 | | 3137490 |
| | 3036452 | | 4099543 |
| | 3215981 | | 3013023 |
| | 3605792 | | 3165739 |
| | 3083911 | | 3091582 |
| | 2899624 | | 3052352 |
| \bar{A} | 3196599,90 | \bar{A} | 3264014,60 |
| s^2 | 67563117586 | s^2 | 135183748798,27 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,00 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,16 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,389 | |
| t | | 0,41 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,35 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,69 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P77. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za metoksi-2-propanol

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 617260 | | 133921 |
| | 129150 | | 521597 |
| | 245813 | | 187173 |
| | 136113 | | 158757 |
| | 250599 | | 155670 |
| | 133584 | | 469582 |
| | 259735 | | 169850 |
| | 758299 | | 212080 |
| | 146613 | | 245611 |
| 109851 | 123729 | | |
| \bar{A} | 278701,70 | \bar{A} | 237797,00 |
| s^2 | 50731203940 | s^2 | 19884736758 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,55 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,09 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,311 | |
| t | | 0,43 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,34 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,68 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P78. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za butanol

| F-test | | | |
|---|-----------------|-----------------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1079441 | | 223185 |
| | 223701 | | 848867 |
| | 421632 | | 321098 |
| | 206207 | | 272437 |
| | 426634 | | 264075 |
| | 229652 | | 771667 |
| | 450386 | | 285038 |
| | 1307079 | | 359718 |
| | 261551 | | 408585 |
| | 185148 | | 204766 |
| \bar{A} | 479143,10 | \bar{A} | 395943,60 |
| s^2 | 154277461908,99 | s^2 | 51635479016 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,99 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,06 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,301 | |
| t | | 0,52 | |
| $P(T \leq t)$ jednostrani | | 0,31 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| $P(T \leq t)$ dvostrani | | 0,62 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P79. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za metil-izobutil-keton

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 922387 | | 331806 |
| | 305661 | | 881945 |
| | 505511 | | 388544 |
| | 362833 | | 341938 |
| | 501926 | | 350931 |
| | 320328 | | 834470 |
| | 479849 | | 375743 |
| | 1179837 | | 403803 |
| | 319399 | | 491195 |
| | 286113 | | 311080 |
| \bar{A} | 518384,40 | \bar{A} | 471145,50 |
| s^2 | 89430915163 | s^2 | 44200569520 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,02 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,15 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,354 | |
| t | | 0,35 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,37 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,73 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P80. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za etoksi-2-propanol

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 490308 | | 87932 |
| | 80945 | | 421675 |
| | 170524 | | 144067 |
| | 73814 | | 113800 |
| | 175421 | | 109900 |
| | 91094 | | 343979 |
| | 198481 | | 121199 |
| | 556053 | | 149880 |
| | 103163 | | 190459 |
| | 70798 | | 83773 |
| \bar{A} | 201060,10 | \bar{A} | 176666,40 |
| s^2 | 31171620285 | s^2 | 13109192722 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,38 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,11 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,338 | |
| t | | 0,32 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,38 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,76 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P81. Podaci potrebni za provedbu F -testa t -testa za toluen

| F-test | | | |
|---|-----------------|---------------------|-----------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1955608 | | 1221923 |
| | 1155109 | | 2079059 |
| | 1586599 | | 1303111 |
| | 1299769 | | 1227301 |
| | 1592531 | | 1256873 |
| | 1215932 | | 2174737 |
| | 1482988 | | 1278475 |
| | 2465632 | | 1322550 |
| | 1218113 | | 1461628 |
| | 1118724 | | 1185709 |
| \bar{A} | 1509100,50 | \bar{A} | 1451136,60 |
| s^2 | 180012772422,50 | s^2 | 133009297358,27 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 1,35 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,33 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,385 | |
| t | | 0,28 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,39 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,79 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P82. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za butil-acetat

| F-test | | | |
|---|-------------|---------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 723550 | | 179386 |
| | 173045 | | 653896 |
| | 304440 | | 241534 |
| | 191556 | | 206735 |
| | 313591 | | 203451 |
| | 183237 | | 567704 |
| | 328950 | | 225517 |
| | 880563 | | 262244 |
| | 189752 | | 314725 |
| | 154690 | | 170231 |
| \bar{A} | 344337,40 | \bar{A} | 302542,30 |
| s^2 | 63623707711 | s^2 | 28539923236 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,23 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,12 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,330 | |
| t | | 0,38 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,36 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,71 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P83. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za etilbenzen

| F-test | | | |
|---|-----------------|---------------------|-----------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 1612451 | | 496157 |
| | 461300 | | 1521560 |
| | 759864 | | 620426 |
| | 527523 | | 545769 |
| | 777175 | | 541408 |
| | 486478 | | 1372476 |
| | 796700 | | 591147 |
| | 1988607 | | 662631 |
| | 496946 | | 793685 |
| | 422093 | | 473297 |
| \bar{A} | 832913,70 | \bar{A} | 761855,60 |
| s^2 | 287342862008,01 | s^2 | 139906979201,82 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,05 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,15 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,340 | |
| t | | 0,30 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,39 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,77 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P84. Podaci potrebni za provedbu F -testa za m -/ p -ksilen

| F-test | | | |
|---|-------------|-----------------------------|-------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 884933 | | 248457 |
| | 237671 | | 808608 |
| | 395223 | | 319866 |
| | 265384 | | 279667 |
| | 406926 | | 275087 |
| | 251198 | | 717525 |
| | 424711 | | 302617 |
| | 1083068 | | 342329 |
| | 258654 | | 411752 |
| | 215143 | | 237282 |
| \bar{A} | 442291,10 | \bar{A} | 394319,00 |
| s^2 | 89478107501 | s^2 | 40706062544 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,20 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,13 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,336 | |
| t | | 0,37 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,36 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,72 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |

Tablica P85. Podaci potrebni za provedbu F -testa i t -testa za o -ksilen

| F-test | | | |
|---|--------------|---------------------|--------------|
| Analitičar 1 | A | Analitičar 2 | A |
| | 52938 | | 13165 |
| | 12713 | | 47363 |
| | 21632 | | 17953 |
| | 13162 | | 15582 |
| | 22539 | | 14929 |
| | 13578 | | 40531 |
| | 24366 | | 16698 |
| | 63341 | | 19091 |
| | 14252 | | 23446 |
| | 11315 | | 12714 |
| \bar{A} | 24983,60 | \bar{A} | 22147,20 |
| s^2 | 332525862,49 | s^2 | 144109160,84 |
| df | 9 | df | 9 |
| F | | 2,31 | |
| $P(F \leq f)$ | | 0,11 | |
| $F_{\text{kritični}}$ | | 3,18 | |
| t-test | | | |
| Pearson korelacija | | -0,335 | |
| t | | 0,36 | |
| P (T<=t) jednostrani | | 0,36 | |
| $t_{\text{kritični}}$ jednostrani | | 1,83 | |
| P (T<=t) dvostrani | | 0,73 | |
| $t_{\text{kritični}}$ dvostrani | | 2,26 | |