

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Jelena Bošnjak

KVANTIFIKACIJA ORGANSKIH OTAPALA U INDUSTRIJSKIM  
OTAPALIMA PRMJENOM RELATIVNIH FAKTORA ODGOVORA

Zagreb, 2022.

*Ovaj rad izrađen je u tvrtki Premifab d.o.o. pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Babić i voditeljstvom Silvije Petković, mag. appl. chem. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>1.1. Plinska kromatografija</b> .....	2
<b>1.1.1. Nepokretna faza</b> .....	2
<b>1.1.2. Pokretna faza</b> .....	3
<b>1.1.3. Dijelovi plinskog kromatografa</b> .....	3
<b>1.1.4. Injektor</b> .....	4
<b>1.1.5. Temperatura kolone</b> .....	6
<b>1.1.6. Detektori</b> .....	7
<b>1.1.6.1. Spektrometar masa</b> .....	7
<b>1.1.6.2. Detektor termalne provodljivosti</b> .....	8
<b>1.1.6.3. Plameno-ionizacijski detektor</b> .....	8
<b>1.2. Validacija</b> .....	9
<b>1.2.1. Selektivnost/specifičnost</b> .....	10
<b>1.2.2. Linearost</b> .....	10
<b>1.2.3. Osjetljivost</b> .....	11
<b>1.2.4. Granica detekcije i granica kvantifikacije</b> .....	11
<b>1.2.5. Točnost</b> .....	12
<b>1.2.6. Istinitost</b> .....	12
<b>1.2.7. Preciznost</b> .....	13
<b>1.2.8. Radno područje</b> .....	14
<b>1.2.9. Robusnost</b> .....	15
<b>1.3. Metode kvantifikacije analita</b> .....	15
<b>1.3.1. Metoda vanjskog standarda</b> .....	15
<b>1.3.2. Metoda standardnog dodatka</b> .....	17
<b>1.3.3. Metoda unutarnjeg standarda</b> .....	17
<b>1.3.4. Metoda normalizacije površine i metoda korigirane normalizacije površine</b> 18	

<b>2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....</b>	<b>20</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Materijali.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1. Kemikalije .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.2. Realni uzorak.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Instrumenti .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3. Metoda rada.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.1. Kromatografska analiza .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.2. Validacija .....</b>	<b>24</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1. Validacija metode.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.1. Selektivnost metode.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.2. Linearost .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1.3. Preciznost .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1.3.1. Ponovljivost.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1.4. Istinitost.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1.5. Sažetak rezultata validacije.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2. Određivanje relativnog faktora odgovora analita.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3. Analiza realnog uzorka .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.1. Metoda normalizacije površine.....</b>	<b>34</b>
<b>4.3.2. Metoda korigirane normalizacije površine.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.3. Metoda unutarnjeg standarda .....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.4. Metoda vanjskog standarda .....</b>	<b>44</b>
<b>4.3.5. Sažetak rezultata kvantifikacije realnog uzorka.....</b>	<b>44</b>
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>46</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>47</b>
<b>SAŽETAK.....</b>	<b>49</b>

<b>SUMMARY</b> .....	50
<b>PRILOZI</b> .....	51

## 1. UVOD

Jedina tvrtka u Hrvatskoj čija je primarna djelatnost regeneracija otpadnih organskih otapala je tvrtka Premifab d.o.o. Otpadna organska otapala koja tvrtka zaprima dolaze iz različitih industrija poput automobilske industrije, industrije boje i lakova te industrije proizvodnje fleksibilne ambalaže. Vođeni modelom kružnog gospodarstva, Premifab plasira regenerat na tržište u obliku različitih proizvoda te na taj način produljuje njegov životni vijek. Postupak regeneracije otpadnih otapala obuhvaća uporabu otpada koji sadrži organska otapala. Način uporabe koju Premifab primjenjuje je šaržna destilacija kojom se razdvaja uporabljivo otapalo, a ostatak otpada dobiva novi ključni broj. Društvo Premifab d.o.o. ima vlastiti laboratorij gdje se odvija provjera kvalitete otpadnih organskih otapala prije regeneracije, za vrijeme regeneracije te kvaliteta proizvoda prije njegovog plasmana na tržište.

Najčešća metoda kvantifikacije analita u uzorku otpadnih organskih otapala je metoda vanjskog standarda, gdje se, iako je pristup zadovoljavajući, mnogo vremena troši na pripremu standarda i kalibraciju kada je potrebna istovremena kvantifikacija većeg broja analita. No otpadni uzorci većinom su smjese većeg broja organskih otapala, stoga je bilo potrebno odabrati metodu kvantifikacije za rješavanje poslovnih (industrijskih) potreba usmjerenih na brzinu i učinkovitost. Kvantifikacija analita na temelju relativnih faktora odgovora dobro se uklapa u tu svrhu. Poznavanjem relativnog faktora odgovora svakog analita obzirom na unutarnji standard, u ispitivani uzorak potrebno je dodati određenu količinu unutarnjeg standarda, izvršiti analizu i izračunati koncentraciju analita u uzorku.

Cilj ovog rada bio je odrediti relativne faktore odgovora analita u svrhu uštede vremena i troškova u usporedbi s metodom vanjskog standarda. Analiti od interesa su 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).

## **1.1. Plinska kromatografija**

Plinska kromatografija je instrumentalna analitička tehnika razdvajanja komponenata u smjesi na temelju njihove interakcije s nepokretnom fazom. Komponente su nošene plinskom pokretnom fazom zbog čega se kromatografska metoda naziva plinska. Komponente se raspodjeljuju između nepokretne i pokretne faze pri čemu se uspostavlja dinamička ravnoteža, a razdjeljivanje komponenata ovisi o afinitetu prema nepokretnoj odnosno pokretnoj fazi, njihovim kemijsko-fizikalnim svojstvima i temperaturi u kromatografskom sustavu[1].

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

Vrelište komponenti u ispitivanom uzorku još je jedan faktor koji utječe na razdvajanje sastojak smjese plinskom kromatografijom. Što je vrelište spoja niže, to je tlak para veći zbog čega spoj, tijekom interakcije s nepokretnom fazom, većinu vremena provodi u pokretnoj plinskoj fazi.

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

Još jedan faktor koji utječe na razdvajanje spojeva i njihovo zadržavanje je temperatura zagrijavanja sustava nepokretna faza – uzorak – pokretna faza. Pri vrlo visokim temperaturama, spojevi nemaju mogućnost interakcije s nepokretnom fazom jer se nalaze u plinovitom stanju.

### **1.1.1. Nepokretna faza**

Nepokretna faza je srce svakog kromatografskog sustava jer utječe na zadržavanje tj. eluiranje komponenti ispitivanog uzorka. U kromatografiji ona se naziva kromatografska kolona te se u plinskoj kromatografiji najčešće primjenjuju kapilarne kolone i kolone s punilima. Nepokretna faza kapilarne kolone može činiti sloj tekućine, adsorbirani materijal ili kemijski vezan sloj na nosaču cijevi. Kapilarne kolone mogu imati unutarnji promjer u rasponu od 0,1 do 0,53 mm i duljinu od 10 do 100 m. U kolonama s punilima, unutar cijevi koje mogu

biti od nehrđajućeg čelika ili stakla nepokretna faza je materijal u obliku granula, a pokretna faza putuje s komponentama kroz međuprostor. Trenutno, najveću primjenu pronalaze kapilarne kolone jer je njihova učinkovitost odvajanja bolja u odnosu na kolone s punilima [1-3].

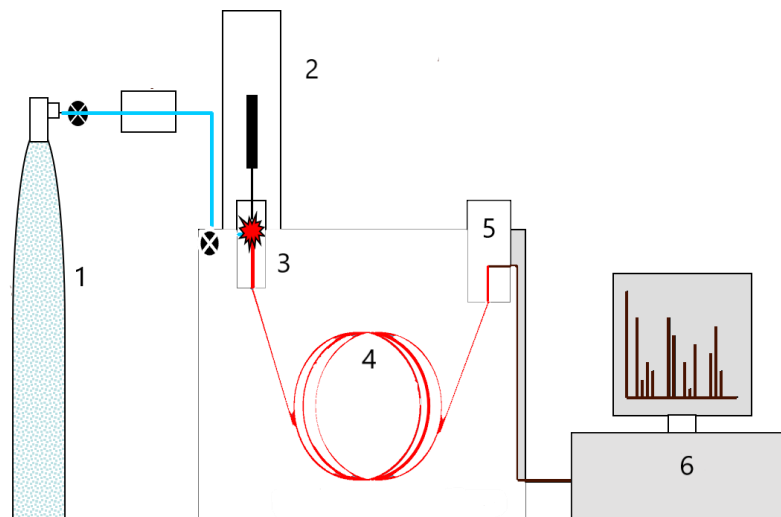
### **1.1.2. Pokretna faza**

Pokretna faza je plin koji je inertan prema komponentama u uzorku i nepokretnoj fazi. Ima ulogu nošenja komponentata kroz kolonu zbog čega dobiva naziv plin nositelj. Plinovi koji se najčešće primjenjuju u plinskoj kromatografiji su helij, vodik i dušik. Helij i dušik imaju prednost na vodikom jer su sigurni za upotrebu, međutim helij je skuplji dok dušik, unatoč prednosti cijene, ima uzak optimalni raspon linearne brzine. Bez obzira na izbor plina nositelja, važno je njegova čistoća jer zajedno s komponentama putuje do detektora. Iz tog razloga, važno je koristiti plin visoke čistoće 99,995% ili više [1].

### **1.1.3. Dijelovi plinskog kromatografa**

Slikoviti prikaz dijelova plinskog kromatografa nalazi se na slici 1. U plinskoj boci nalazi se plin nositelj visoke čistoće koji odlazi u injektor. U injektoru koji pri visokoj temperaturi pretvara uzorak u plinovito stanje koji onda zajedno s plinom nositeljem odlazi u kolonu. U koloni, koja je smještena u peći plinskog kromatografa, odvija se razdvajanje komponentata na temelju njihovih interakcija s nepokretnom fazom. Komponente plinovitog uzorka kondenziraju i ponovno isparavaju zbog čega se zadržavaju određeno vrijeme u koloni. Na izlazu kolone nalazi se detektor koji mjeri, pojačava i procesira signal što ga daju komponente uzorka.





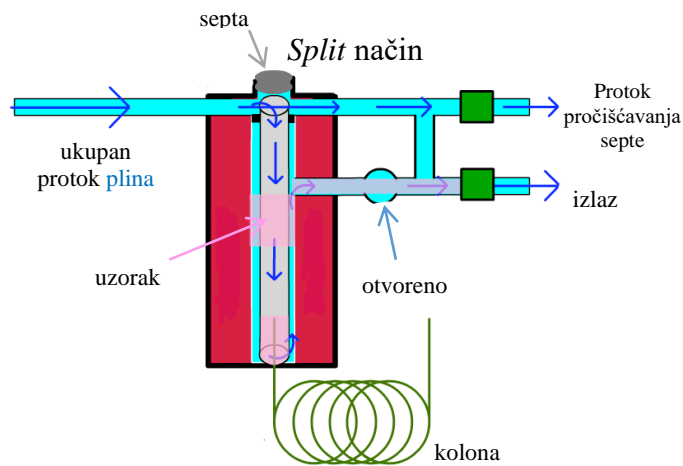
**Slika 1.** Osnovni dijelovi plinskog kromatografa; 1 – boca s plinom nositeljem, 2 – *autosampler*, 3- injektor, 4 – kolona, 5 – detektor, 6 – računalo [4]

#### 1.1.4. Injektor

Uzorak se uvodi u plinski kromatograf preko injektora. Injektiranje uzorka može biti ručno ili automatski. Ručno injektiranje uzorka često ne osigurava dobru ponovljivost rezultata ispitivanja. Kako bi se izbjegao taj problem, važno je napuniti iglu do željene razine bez prisutnosti mjehurića zraka. Zatim, gurnuti iglu u injektor i brzo ispustiti uzorak te izvaditi iglu iz injektora. Za razliku od ručnog, automatsko injektiranje omogućuje veliku ponovljivost injektiranja. Radi se o *autosampler*-u koji prema zadanim postavkama uzima uzorke iz vijala i unosi ih u injektor. Injektor je termostatan na temperaturu definiranu metodom. Kako bi se odredila temperatura injektora važno je sagledati radi li se o plinovitom ili tekućem uzorku. Za uzorke koji su već u plinovitom stanju kao što je to u *headspace* tehnici uzorkovanja, temperatura injektora se postavlja na temperaturu koja neće omogućiti kondenzaciju komponenti u injektoru. Za tekuće uzorke, temperatura injektora mora biti dovoljno visoka kako bi omogućila prelazak komponenti u plinovito stanje, ali isto tako spriječila njihovu kondenzaciju. Međutim, previsoka temperatura može uzrokovati degradaciju uzorka što se može očitovati promjenom veličine pikova [5].

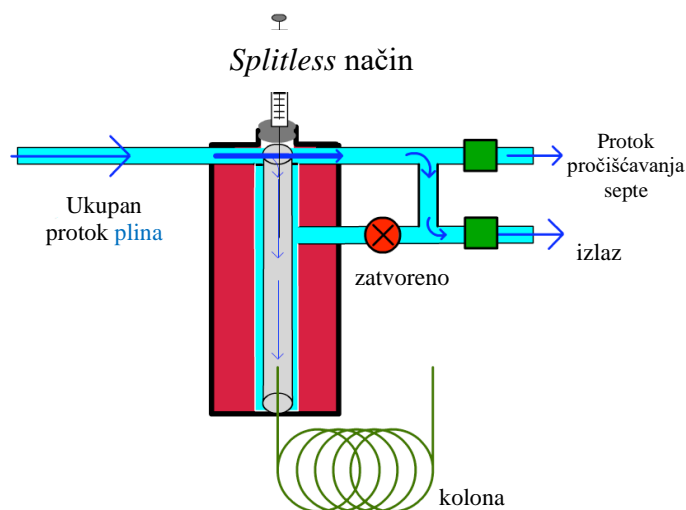
Postoje različite vrste injektora od kojih je jedan *split/splitless* injektor. *Split/splitless* injektor ima dva načina rada; kao *split* kada se samo jedan dio uzorka prenosi na kolonu ili kao *splitless* kada se cijeli uzorak prenosi na kolonu. Kapilarna kolona može se preopteretiti u

slučaju da je količina analita kroz kolonu prevelika pri čemu je moguće da dva analita eluiraju u bliskim vremenima zadržavanja pa se kromatografski pikovi mogu preklapati i/ili postati asimetrični. Mogući razlog ovog problema su popunjena aktivna mjesta na koloni uzrokovano preopterećenjem, pogotovo ukoliko se radi o kapilarnoj koloni malog promjera. Kako bi se spriječilo opterećenje kolone, uzorak je potrebno razrijediti. Kako bi se uzorak razrijedio na način da samo jedan dio uzorka odlazi u kolonu na razdvajanje, određuje se parametar *split* omjer, omjer protoka plina nositelja kroz injektor tj. omjer protoka kroz kolonu i ukupnog protoka [5]. Na slici 2 nalazi se prikaz *split* načina rada, a na slici 3 *splitless* način rada.



**Slika 2.** *Split* način rada injektora [6]

U *split* način rada uzorak se cijepa i veći dio izlazi iz injektora, a manji dio odlazi na kolonu. Protok pročišćavanja septe (engl. *septum purge flow*) ima ulogu održavanja injektora i septe čistima te sprječava odlazak adsorbiranih komponenti na septi u injektor što može uzrokovati prisutnost tzv. pikova „duhova“ (engl. *ghost*) na kromatogramu.



**Slika 3.** *Splitless* način rada injektora [6]

*Splitless* injektor je injektor u kojem nema cijepanja uzorka već uzorak zajedno s plinom nositeljem odlazi na kolonu. *Split* način rada primjenjuje se ako se radi o uzorcima visoke koncentracije, dok se *splitless* način primjenjuje u analizi spojeva u tragovima [6].

### 1.1.5. Temperatura kolone

Kromatografska kolona ima svoj radni temperaturni interval; minimalna temperatura, temperatura koja se najčešće odnosi na temperaturu taljenja i maksimalna temperatura, temperatura iznad koje dolazi do degradacije nepokretne faze. Kolona se nalazi u temperaturom reguliranoj pećnici jer razdvajanje uvelike ovisi o temperaturi. Temperatura pećnice može biti izotermalna ili programirana.

Izotermalno razdvajanje je jednostavan način rada pećnice jer temperatura pećnica ostaje ista tijekom cijele analize. Nedostatak izotermalnog načina rada je analiza uzorka s mnogo komponenti koja traje dugo te se pikovi šire s vremenom što za posljedicu ima otežanu detekciju i integraciju pikova.

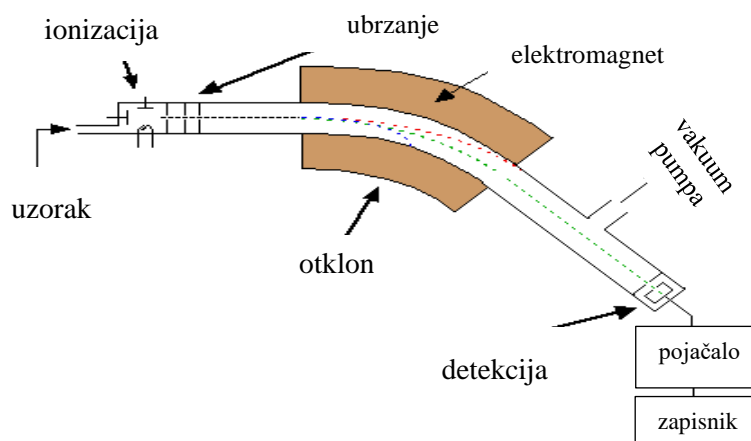
Temperaturni program je način rada pećnice u kojoj dolazi do promjene temperature, najčešće od niže temperature prema višoj temperaturi za određenu promjenu ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Prednost temperaturnog programa je skraćeno vrijeme analize i ne dolazi do širenja pikova što olakšava detekciju i integraciju pikova. Nedostatak je hlađenje kolone na početnu temperaturu za sljedeću analizu što za posljedicu ima produženo vrijeme trajanja analize [5].

### 1.1.6. Detektori

Kako komponente uzorka eluiraju iz kolone, nailaze na detektor koji mjeri signal što ga daju komponente. Detektori se mogu podijeliti obzirom na njihovu selektivnost i destruktivnost prema efluentu koji izlazi iz kolone. Selektivni detektori mjere signal specifičnih eluenata obzirom na strukturu, funkcionalnu skupinu ili atome, za razliku od univerzalnih detektora koji mjere signal svih eluenata koji izlaze iz kolone. U destruktivnom detektoru proces detekcije uključuje ireverzibilnu kemijsku promjenu analita. Nedestruktivni detektor izravno mjeri neka svojstva efluenta kolone stoga se ovakva vrsta detektora može spojiti s još jednim detektorom [7]. U ovom radu spomenut će se neki od najčešćih detektora u plinskoj kromatografiji.

#### 1.1.6.1. Spektrometar masa

Spektrometar masa (slika 4) destruktivan je detektor u kojem se uzorak ionizira strujom elektrona visoke energije i fragmentira pod vakuumom. U električnom polju ioni se usmjeravaju i ubrzavaju kako bi imali istu kinetičku energiju, a magnetsko polje otklanja njihove putanje ovisno o njihovoj masi i naboju. Veličina otklona obrnuto je proporcionalna masi fragmenta odnosno što su fragmenti lakši, to se više otklanjaju. S druge strane, što je naboj fragmenta veći, to je veličina otklona veća. Na kraju spektrometra masa nalazi se sakupljač iona koji karakterizira fragmente i dobiva se spektar masa, grafički prikaz ovisnosti zastupljenosti pojedinog 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, 8, 9].



Slika 4. Spektrometar masa [9]

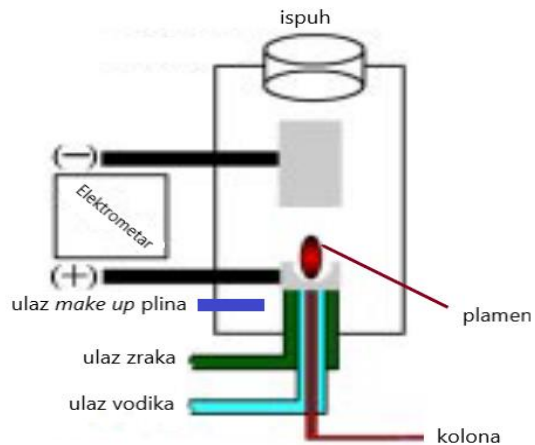
### 1.1.6.2. Detektor termalne provodljivosti

Detektor termalne provodljivosti (engl. *thermal conductivity* detector, TCD) primjer je nedestruktivnog, univerzalnog detektora koji sadrži dvije detektorske ćelije u kojima se nalazi po jedna zagrijana nit. Jedna ćelija je referentna i u njoj se nalazi plin nositelj, a kroz drugu detektorsku ćeliju prolazi uzorak nošen plinom nositeljem. Ovakav detektor mjeri promjenu u termalnoj provodljivosti detektorske ćelije i uspoređuje ju s referentom gdje termalna provodljivost plina nositelja daje konstantan signal. Termalna provodljivost mnogih spojeva manja je od plinova nositelja stoga kada komponente uzorka eluiraju iz kolone u detektor, termalna provodljivost se smanji i mjeri se signal. TCD može detektirati razne organske i anorganske spojeve s obzirom na to da imaju različitu termalnu provodljivost od plina nositelja [1, 10].

### 1.1.6.3. Plameno-ionizacijski detektor

Jedan od često primjenjivanih detektora u plinskoj kromatografiji je univerzalni plameno-ionizacijski detektor (slika 5). Plameno-ionizacijski detektor (engl. *flame ionization detector*, FID) sagorijeva uzorak u struji vodika i zraka zbog čega spada u skupinu destruktivnih detektora. Izlaskom iz kolone, eluenti ulaze u detektor zajedno s plinom nositeljem, miješaju se s posebno dovođenim vodikom i zrakom te sagorijevaju. Sagorijevanjem nastaju električki nabijene čestice koje stvaraju struju između elektroda koja je proporcionalna količini analita [11, 12].

Kako bi se poboljšala osjetljivost, u FID detektor dovodi se kompenzacijski (engl. *make up*) plin, plin koji se koristi za osiguravanje dodatnog protoka kroz detektor jer protok plina kroz kolonu nije dovoljan. S obzirom da kompenzacijski plin mora biti inertan kako ne bi poremetio protok goriva i potrebni su visoki protoci, dušik je najčešći izbor. FID detektor prikladan je za ugljikovodike dok heteroatomi, karbonilne i karboksilne skupine (spojevi koji sadrže kisik) u strukturi smanjuju odziv detektora [12].



**Slika 5.** Slikovni prikaz FID detektora [12]

## 1.2. Validacija

Kako bi se potvrdila valjanost metode za određenu primjenu i osigurala pouzdanost rezultata ispitivanja provodi se validacija metode. Validacija se provodi za metode razvijene u vlastitom laboratoriju, nenormirane metode, prilikom modifikacije postojeće metode i ukoliko se normirana metode želi primijeniti izvan normiranog područja. Validacijom metode definiraju se analitičkih zahtjevi, procjenjuju izvedbene karakteristike metode te se određuje zadovoljava li metoda postavljene zahtjeve [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

### 1.2.1. Selektivnost/specifičnost

Selektivnost i specifičnost validacijski su parametri koji osiguravaju nedvosmislenu identifikaciju analita. Selektivnost je svojstvo metode da identificira analit uz interferencije u matici koje mogu utjecati na rezultat analize (povećati ili smanjiti signale analita). Specifičnost je nedvosmislena identifikacija analita uz interferencije matrice [13, 14].

### 1.2.2. Linearnost

U analitičkoj kemiji važno je ustanoviti ovisnost površine ili visine pika nekog analita o njegovoj koncentraciji. Taj odnos površine/visine pika i koncentracije analita je važan kako bi se potvrdilo da se mjereni signal može pripisati ispitivanom svojstvu i određuje se postupkom kalibracije. Kalibracija se provodi analizom standardnih otopina različitih koncentracija analita [15]. Raspon koncentracija unutar kojega je potvrđena linearna ovisnost površine/visine o koncentraciji naziva se linearno područje. Linearnost se može odrediti matematički i grafički. Krajnji rezultat kalibracije je matematički model koji se primjenjuje za određivanje koncentracije analita u ispitnom uzorku. Najčešće je to jednačba pravca (jednačba (1)):

$$y = ax + b \quad (1)$$

Koeficijenti  $a$  i  $b$  određuju se metodom najmanjih kvadrata kojom se minimizira vrijednost sume kvadrata udaljenosti između eksperimentalnih podataka i pravca. Površina/visina pika je  $y$  i predstavlja ovisnu varijablu, dok je koncentracija analita  $x$  i predstavlja neovisnu varijablu.

Linearnost odnosa može se opisati primjenom koeficijenta korelacije,  $R_{xy}$  i/ili koeficijenta determinacije,  $R^2$  no postoji razlika.  $R_{xy}$  ukazuje na smjer i stupanj povezanosti između dviju varijable, dok  $R^2$  govori koliko dobro pravac opisuje podatke. Vrijednost koeficijenta korelacije može se naći u intervalu  $[-1, 1]$  pri čemu  $R_{xy}$  bliži 1 ili -1 označava bolju korelaciju između dvije varijable, a  $R_{xy} = 1$  ili -1 potpunu povezanost. Vrijednost  $R_{xy} > 0$  ukazuje pozitivnu korelaciju (veći  $x \rightarrow$  veći  $y$ ), a vrijednosti  $R_{xy} < 0$  negativnu korelaciju (manji  $x \rightarrow$  veći  $y$ ) te  $R_{xy} = 0$  ukazuje na nepostojeću korelaciju između dviju varijabli. Vrijednost  $R^2$  može se naći u intervalu  $[0, 1]$  gdje  $R^2 = 1$  ukazuje da pravac idealno opisuje podatke, a  $R^2 = 0$  ukazuje da nema utjecaja  $x$  na  $y$ . Veza koeficijenta determinacije i koeficijenta korelacije prikazana je jednačbom (2) [14, 16, 17].

$$R^2 = R_{xy}^2 \quad (2)$$

Ukoliko je odnos između signala i koncentracije analita nelinearan, tada se ili ograničava analiza na uže koncentracijsko područje ili se kalibracijski pravac dijeli na nekoliko koncentracijskih područja kako bi se dobila linearnost u užim koncentracijskim područjima. Također, u slučaju nelinearnosti, ovisnost signala o koncentraciji može se opisati polinomnom funkcijom ili transformirati varijablu kako bi se dobio linearan odnos [15].

### 1.2.3. Osjetljivost

Osjetljivost je validacijski parametar koji se pripisuje metodi ili instrumentu kao svojstvo da razlikuje uzorke različitih koncentracija analita uz definiranu razinu pouzdanosti. U instrumentalnoj kemijskoj analizi, osjetljivost je promjena odziva instrumenta s promjenom koncentracije analita i jednaka je nagibu kalibracijskog pravca [15].

### 1.2.4. Granica detekcije i granica kvantifikacije

Granica detekcije (GD) je najmanja količina analita u uzorku čiji se signal razlikuje od signala slijepog uzorka tj. najmanja količina analita čiji se signal razlikuje od pozadinskog šuma instrumenta. Granica kvantifikacije (GK) je najmanja količina analita koja se može kvantificirati uz definiranu razinu pouzdanosti. Granica kvantifikacije je donja granica radnog područja nekog analitičkog postupka.

Granica detekcije i granice kvantifikacije mogu se odrediti sljedećim metodama:

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

#### 1) Određivanje na temelju omjera signala i šuma ( $S/N$ )

Granica detekcije jednaka je onoj koncentraciji pri kojoj vrijedi  $S:N = 3:1$ , a za granicu kvantifikacije  $S:N = 10:1$ .

#### 2) Određivanje na temelju analize slijepog uzorka

Mjeri se 10 nezavisnih slijepih uzoraka, odredi se standardno odstupanje ( $s$ ) i srednja vrijednost ( $\bar{x}$ ) i izračunaju granica detekcije i kvantifikacije prema jednadžbama (3) i (4):



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

$$GK = \bar{x} + 10 \cdot s \quad (4)$$

### 3) Određivanje na temelju parametara kalibracijskog pravca

Granica detekcije i kvantifikacije određuju se na temelju parametra kalibracijskog pravca iz kojeg se koristi parametar  $a$  (nagib pravca) i  $s$  (standardno odstupanje) [15].

$$GD = \frac{3,3 \cdot s}{a} \quad (5)$$

$$GK = \frac{10 \cdot s}{a} \quad (6)$$

#### 1.2.5. Točnost

Točnost je validacijski parametar koji ukazuje na slaganje jedne izmjerene vrijednosti neke veličine i prave vrijednosti te iste veličine. Točnost sadrži ukupnu pogrešku jer se sastoji od dvije komponente; istinitosti (sustavna pogreška) i preciznosti (slučajna pogreška). Kvantitativna mjera točnosti je mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja [15].

#### 1.2.6. Istinitost

Istinitost izražava bliskost srednje vrijednosti beskonačno ponovljenih mjerenja ( $\bar{x}$ ) i prave vrijednosti veličine ( $T$ ) i posljedica je sustavne pogreške. U praksi, istinitost se često iskazuje kao odmak od referentne vrijednosti. Istinitost se može 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 [15]. Istinitost se može kvantitativno odrediti kao:

- apsolutna mjera istinitosti:

$$\bar{x} - x_{ref} \quad (7)$$

- relativna mjera istinitosti izražena u postotku:

$$\frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (8)$$

- iskorištenje ( $\eta$ ):

$$\eta(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (9)$$

### 1.2.7. Preciznost

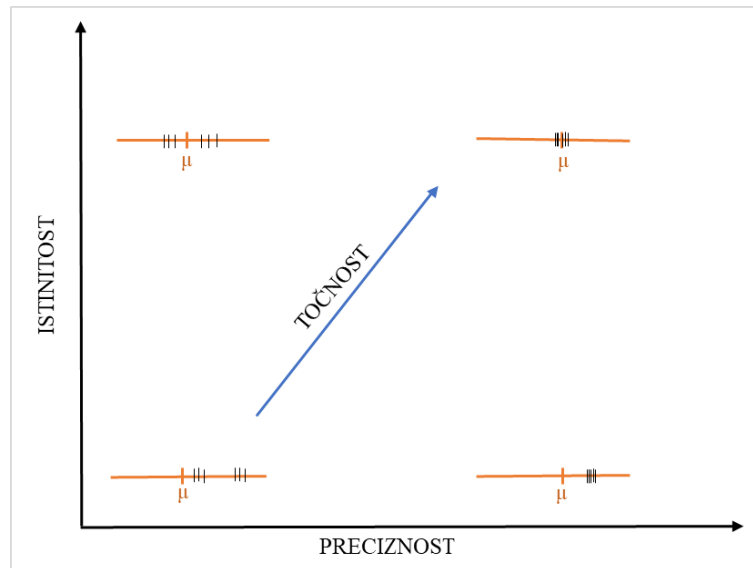
Preciznost je validacijski parametar koji ukazuje na slaganje rezultata ponovljenih mjerenja istog ispitnog uzorka, uključujući i pripremu uzorka. Preciznost se izražava parametrima koji iskazuju rasipanje rezultata, a to su standardno odstupanje, relativno standardno odstupanje (engl. *relative standard deviation*, *RSD*) i varijancija. Preciznost se može ispitati kao ponovljivost, obnovljivost i laboratorijska međupreciznost.

Ponovljivost metode određuje se kako bi se iskazalo rasipanje rezultata kao kratkoročno standardno odstupanje i metoda je ponovljiva ako osigurava bliskost rezultata ponovljenih mjerenja u vrlo kratkom vremenskom razdoblju dok su ostali mjerni uvjeti isti (isti analitičar, isti instrument, isto mjesto, itd.)

Međupreciznost metode određuje se kako bi se iskazalo rasipanje rezultata uzrokovano mijenjanjem jednog mjernog uvjeta primjerice drugi analitičar, oprema, reagensi, duži vremenski period, itd.

Obnovljivost metode određuje se kako bi se iskazalo rasipanje rezultata ponovljenih mjerenja pri promijenjenim mjernim okolnostima odnosno rasipanje rezultata između laboratorija.

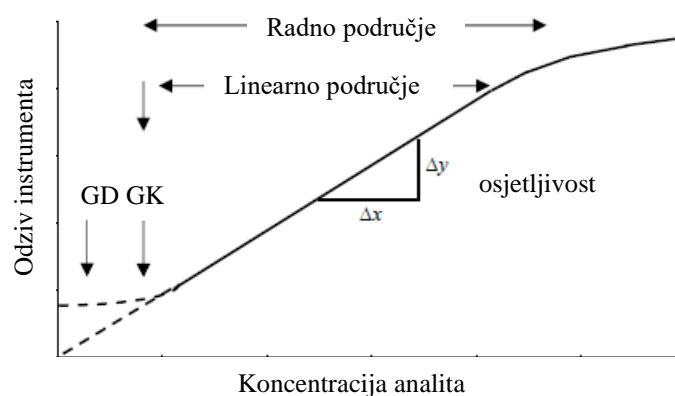
Kao što je navedeno u poglavlju 2.2.5., točnost se sastoji od dvije komponente; istinitosti i preciznosti. Rezultati su točniji što je preciznost mjerenja veća i što je odstupanje od prave vrijednosti manje što je slikovito prikazano na slici 6 [15].



**Slika 6.** Odnos između točnosti, istinitosti i preciznosti [15]

### 1.2.8. Radno područje

Radno područje je interval omeđen donjom granicom, granicom kvantifikacije i gornjom granicom, koncentracija analita kod koje nema značajnog odstupanja u osjetljivosti. Radno područje čini raspon koncentracija unutar kojeg metoda ima zadovoljavajuću točnost i linearnost [15]. Na slici 7 prikazana je razlika između linearnog područja i radnog područja.



**Slika 7.** Slikoviti prikaz radnog i linearnog područja [18]

### **1.2.9. Robusnost**

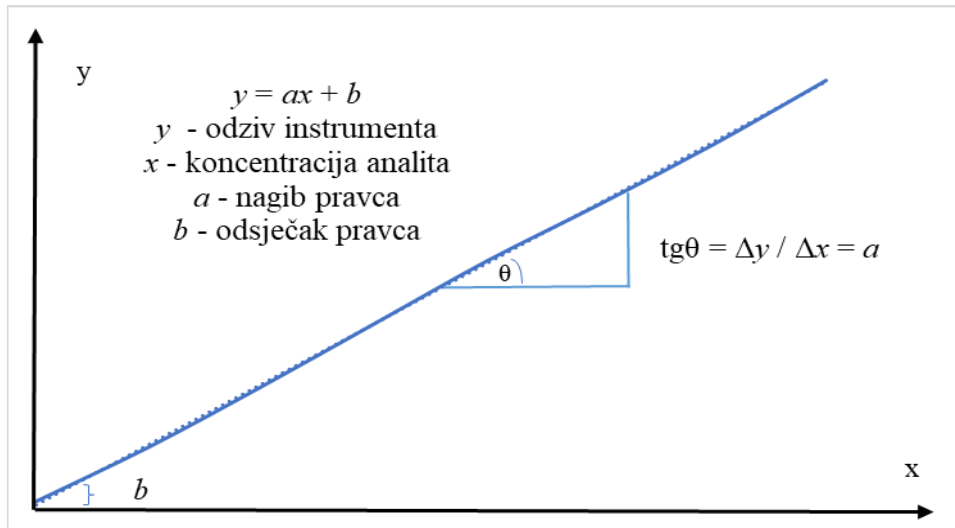
Robusnost metode je otpornost rezultata na male promjene u uvjetima propisanim u postupku primjerice brzina zagrijavanja, brzina miješanja, koncentracija reagensa, itd.

### **1.3. Metode kvantifikacije analita**

Nakon što se ustanovi da se mjereni signal može pripisati koncentraciji analita, važno je ustanoviti odnos odziva instrumenta i koncentracije analita i taj postupak se naziva umjeravanje ili kalibracija. Kalibracija je postupak usporedbe mjernog sustava sa standardnim sustavom kako bi se izračunala koncentracija analita u nepoznatom uzorku. Rezultat kalibracije je kalibracijska krivulja koja opisuje odnos odziva instrumenta i koncentracije analita i omogućava kvantitativno određivanje analita u ispitnom uzorku. Postupak kalibracije u kojem se standard i uzorak mjeri zasebno naziva se metoda vanjskog standarda, a kada se istovremeno mjeri standard i uzorak (standard se dodaje u uzorak) naziva se kalibracija *in situ*. Kalibracije *in situ* su metoda standardnog dodatka i metoda unutarnjeg standarda [15]. Ostale metode kvantifikacije analita koje se primjenjuju u kromatografiji su metoda normalizacije površine i metode korigirane normalizacije površine. Sve gore spomenute metode detaljnije su opisane u nastavku.

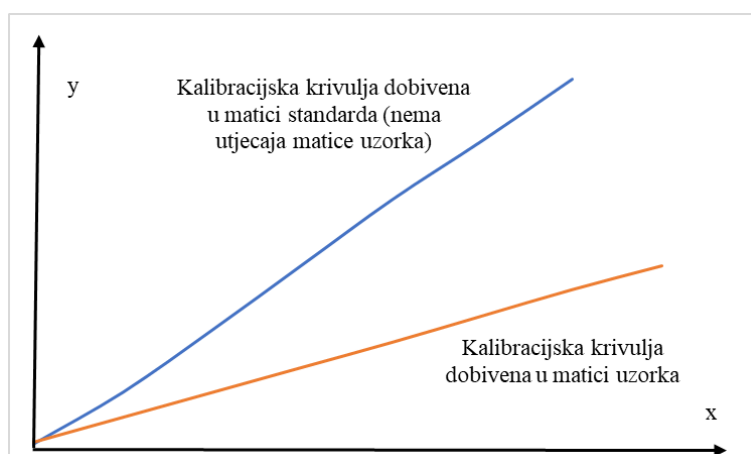
#### **1.3.1. Metoda vanjskog standarda**

Metoda vanjskog standarda česta je metoda kalibracije koja se primjenjuje kada je utjecaj matrice zanemariv i ne ovisi o koncentraciji analita. Prvo se provode 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 (slika 8), zasebno se mjeri nepoznati uzorak [15, 19].



**Slika 8.** Kalibracijski pravac koji ne prolazi kroz ishodište [19]

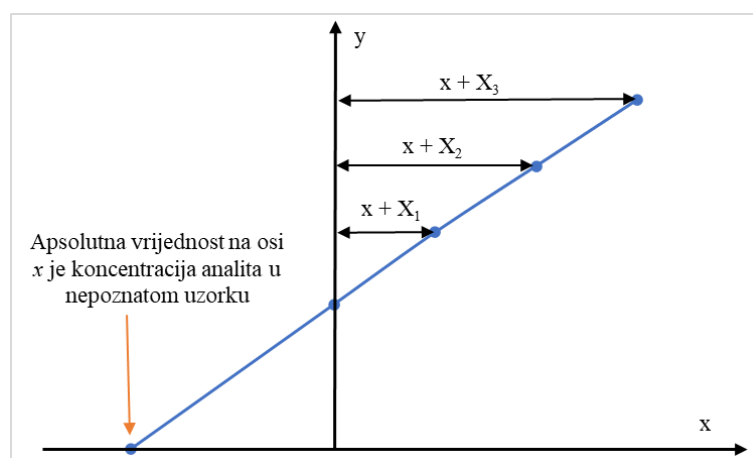
Ukoliko postoji utjecaj matice uzorka na određivanje analita, metoda vanjskog standarda nije prikladna za kvantifikaciju. Matica je sve u uzorku osim analita i može utjecati na analit na način da mijenja njegov odziv na instrumentu. Na slici 9 nalazi se grafički prikaz dvaju kalibracijskih pravaca, jedan s manjim nagibom koji predstavlja utjecaj matice gdje matica smanjuje odziv analita te jedan s većim nagibom koji predstavlja odnos odziva i analita u standardnim otopinama gdje ne postoji utjecaj matice uzorka [20].



**Slika 9.** Utjecaj matice na nagib kalibracijskog pravca [20]

### 1.3.2. 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 10) [15, 19].



**Slika 10.** Grafički prikaz odnosa odziva i dodane količine analita za metodu standardnog dodatka [19]

### 1.3.3. Metoda unutarnjeg standarda

Još jedna metoda koja provodi mjerenje *in situ* je metoda unutarnjeg standarda. Kao i metoda standardnog dodatka, koristi se kada je znatan utjecaj matrice uzorka na odziv analita, Isto tako, primjenjuje se kada dolazi do promjene odziva od analize do analize ili ukoliko dolazi do gubitka analita tijekom određivanja. Metoda unutarnjeg standarda se provodi na način da se u uzorak i standarde dodaje ista količina tvari koja se naziva unutarnji standard [15, 19].

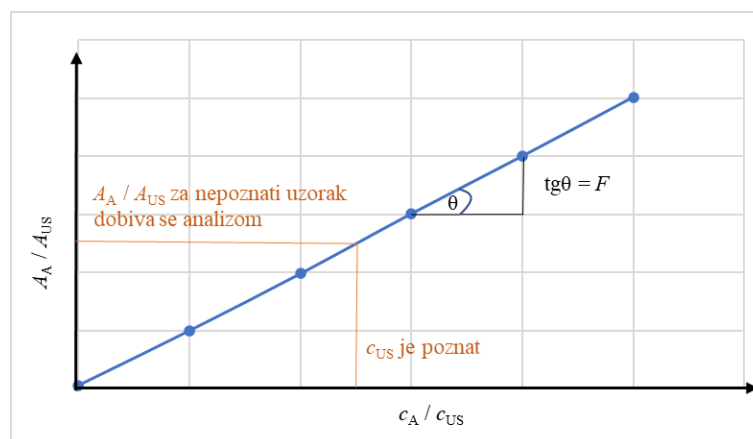
Unutarnji standard je tvar koja se ponaša slično tijekom analize kao analit, a nije prisutna u uzorku. Signali analita i unutarnjeg standarda mjere se zajedno, moraju se moći razlikovati kako bi se usporedili. Za istu koncentraciju analita i unutarnjeg standarda relativan omjer njihovih odziva može, ali i ne mora biti jednak 1. Detektor najčešće daje različite vrijednosti

odziva za iste koncentracije različitih komponenti u uzorku. Za iste koncentracije analita i unutarnjeg standarda, relativan odnos odziva prikazan jednadžbom 10 je konstantan i označava se veličinom  $R$ .

$$R = \frac{A_A}{A_{US}} \quad (10)$$

Za različite koncentracije analita i unutarnjeg standarda, omjer odziva  $R$  je nagib kalibracijskog pravca i daje osjetljivost postupka (jednadžba 11). Tim načinom provodi se metoda višestrukog unutarnjeg standarda, gdje se u niz pripremljenih standardnih otopina dodaje poznata i konstantna koncentracija unutarnjeg standarda kao što je prikazano na slici 11.

$$\frac{A_A}{A_{US}} = R \cdot \frac{c_A}{c_{US}} \quad (11)$$



**Slika 11.** Kalibracija metodom unutarnjeg standarda [19]

Kako bi se odredila koncentracija analita, u nepoznati uzorak dodaje se ista količina unutarnjeg standarda. Poznavajući vrijednost  $R$  te odzive analita i unutarnjeg standarda, može se izračunati koncentracija analita u nepoznatom uzorku [15, 19].

#### 1.3.4. Metoda normalizacije površine i metoda korigirane normalizacije površine

Vrlo jednostavna i brza metoda kvantifikacije analita u ispitnom uzorku je metoda normalizacija površine koja određuje udio analita kao omjer individualne površine/visine pika

i ukupne površine/visine svih detektiranih pikova u kromatografskom određivanju (jednadžba 12). Kod takve metode važno je da sve komponente eluiraju kako bi mjerena koncentracija analita bila što točnija onoj u uzorku. Svi analiti se moraju detektirati i osjetljivost mora biti ista za sve komponente uzorka [21].

$$x_A(\%) = \frac{A_A}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (12)$$

Površina/visina pika u kromatografskom određivanju proporcionalna je količini analita. Međutim, metoda normalizacije površine ne uzima u obzir da se odziv različitih komponenti prema detektoru razlikuje jer analiti iste koncentracije ne moraju imati istu površinu/visinu pika na kromatogramu. Ukoliko bi svi analiti u kromatogramu pri istim koncentracijama imali iste površine/visine, metoda normalizacije bila bi vrlo pogodna za primjenu gdje su potrebne brze analize bez potrebe umjeravanja. Stvarnost je drugačija jer različiti analiti imaju različiti odziv prema detektoru pri istoj koncentraciji, a niti osjetljivost nije jednaka za sve analite, zbog čega je potrebno provesti korekciju metode. U tu svrhu, u gornju jednadžbu uvodi se faktor odgovora (engl. *response factor*, *RF*):

$$x_A(\%) = \frac{A_A/RF_A}{\sum_{i=1}^N A_i/RF_i} \cdot 100 \quad (13)$$

*RF* je izraz koji se obično koristi u metodi normalizacije korigirane površine jer uzima u obzir omjer površine pika i koncentracije analita:

$$RF_A = \frac{A_A}{c_A} \quad (14)$$

Izračunate *RF*-vrijednosti zatim se koriste za izračun relativnog faktora odgovora (engl. *relative response factor*, *RRF*) između dva analita:

$$RRF = \frac{RF_A}{RF_B} \quad (15)$$

Unaprijed određena vrijednost relativnog faktora odgovora između dva analita može se koristiti za određivanje nepoznate koncentracije jednog u prisutnosti poznate koncentracije drugog analita. Kada se kao drugi analit poznate koncentracije koristi unutarnji standard, koncentraciju analita računamo prema izrazu (11), pri čemu je relativni faktor odgovora istovjetan omjeru odziva (*R*) [19, 21, 22].



## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Kružno gospodarstvo je model proizvodnje i potrošnje, koji uključuje dijeljenje, posudbu, ponovno korištenje, popravljanje, obnavljanje i reciklažu postojećih materijala i proizvoda što je dulje moguće. Na taj način stvara se dodana vrijednost proizvoda i produljuje mu se životni vijek. Ovakav pristup dobra je alternativa tradicionalnom, linearnom modelu prema kojem se korišteni proizvodi nakon upotrebe bacaju. Primjenom kružnog gospodarstva smanjuje se otpad i potreba za sirovinama čime se postižu uštede i smanjuje emisija stakleničkih plinova. Europska komisija usvojila je novi akcijski plan kružnog gospodarstva u ožujku 2022. To je jedan od glavnih temelja Europskog zelenog plana (engl. *European Green Deal*), europske strategije za održivi rast.

Otpadna organska otapala mogu potjecati iz različitih industrija poput automobilske industrije, industrije boje i lakova, industrije proizvodnje fleksibilne ambalaže, itd. U skladu s modelom kružnog gospodarstva, poželjno je ta otapala regenerirati čime ona dobivaju dodatnu vrijednost i vraćaju se na tržište. Postupak regeneracije otpadnih otapala obuhvaća uporabu otpada koji sadrži organska otapala. Za to se primjenjuje šaržna destilacija kojom se razdvaja uporabljivo otapalo (destilat), a ostatak otpada (destilacijski talog) dobiva novi ključni broj. Kvalitetu otpadnih organskih otapala potrebno je provjeriti prije i tijekom regeneracije. Također, provjerava se kvaliteta regenerata i gotovih proizvoda prije plasiranja na tržište. Za utvrđivanje kvalitete proizvoda neophodne su prikladne analitičke metode, koje daju pouzdane rezultate na temelju kojih se utvrđuje vrijednost proizvoda i njegova daljnja upotreba. Pouzdani rezultati ispitivanja mogu se postići jedino primjenom pravilno validiranih analitičkih metoda.

### **Cilj istraživanja:**

Cilj istraživanja opisanog u ovom radu bio je validirati analitičku metodu koja će omogućiti istovremeno određivanje većeg broja analita u industrijskim organskim otapalima. Validirana metoda omogućit će kontrolu kvalitete otpadnih otapala porijeklom iz različitih industrija, regenerata proizašlih iz postupka regeneracije otpadnih otapala te gotovih proizvoda koji su zapravo mješavine samih regenerata.

### **Specifični ciljevi istraživanja:**

- validacijom GC-FID metode potvrditi njenu prikladnost za kvantitativno određivanje organskih otapala u industrijskim otapalima
- odrediti relativne faktore odgovora organskih otapala koji se najčešće pojavljuju u industrijskim otapalima
- usporediti različite metode kvantifikacije otapala u analizi realnog uzorka porijeklom iz automobilske industrije

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Kemikalije

Kemikalije korištene tijekom izvođenja rada prikazane su u tablici 1.

**Tablica 1.** Kemikalije korištene u radu.

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

### 3.1.2. Realni uzorak

Realni uzorak bio je uzorak otpadnog otapala interne oznake 1-0622035.

### 3.2. Instrumenti

Analiza je provedena na plinskom kromatografu GC NEXIS GC-2030 spregnutim s FID detektorom (slika 12). Dualni *autosampler* AOC 6000 Plus omogućuje tekućinsko injektiranje. AOC 6000 Plus i GC-FID kontrolirani su softver-om *LabSolutions*. Kapilarna kolona na kojoj je provedena kromatografska separacija je SH-I-624Sil MS 60 m, 0,25 mmID, 1,40  $\mu$ m df.



**Slika 12.** GC NEXIS GC-2030 s FID detektorom i dualnim *autosampler*-om AOC 6000 Plus

### 3.3. Metoda rada

#### 3.3.1. Kromatografska analiza

*Autosampler* uzima 6  $\mu$ L uzorka i ispire iglu uzorkom tri puta. Zatim uzima 1  $\mu$ L uzorka iz vijale od 1,5 mL i injektira u injektor. Nakon što injektira uzorak, *autosampler* ispire iglu metanolom uzimajući volumen od 6  $\mu$ L dva puta. Kromatografsko razdvajanje šesnaest organskih otapala tj. sedamnaest analita (iako su sve izomeri ksilena, *m/p*-ksilen čine jedan

analit, a *o*-ksilen čini drugi analit jer imaju drugačije vrijeme zadržavanja) provedeno je pri protoku dušika kroz kolonu 2,5 mL/min na temperaturnom programu pećnice prema tablici 2 kod *split* omjera 240. Ukupno trajanje analize iznosi 45 minuta. Temperatura injektora iznosi 220 °C, a temperatura FID detektora iznosi 250 °C. Protok kompenzacijskog plina (N<sub>2</sub>) iznosi 25,0 mL/min, vodika 32,0 mL/min te zraka 200,0 mL/min u detektoru.

**Tablica 2.** Temperaturni program pećnice kolone

<i>T / t</i> (°C / min)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (min)
-	35,0	9,00
1,00	60,0	0,00
35,00	225,0	6,29

### 3.3.2. Validacija

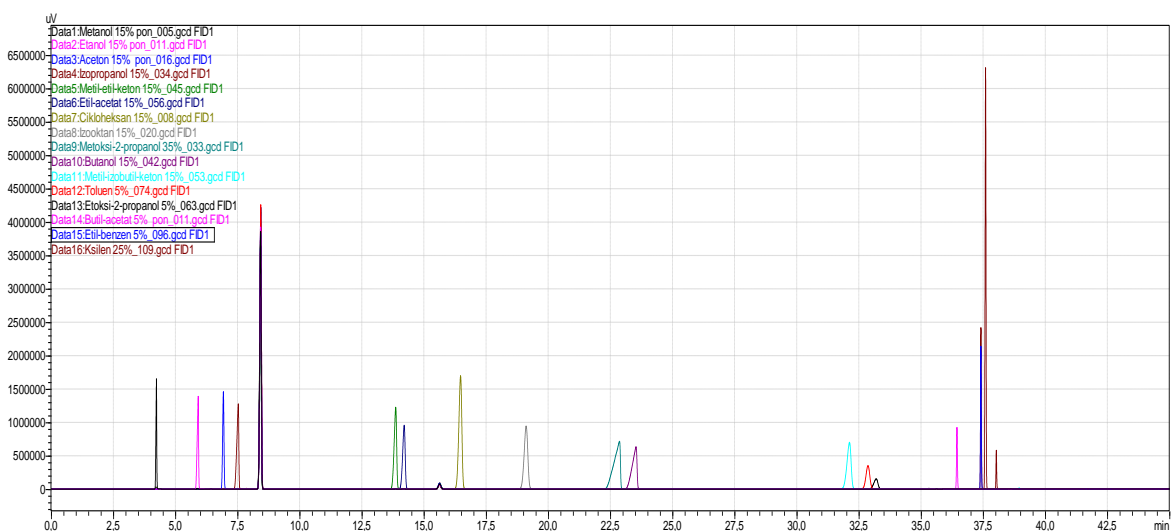
Cilj rada je odrediti relativne faktore odgovora za raspone volumnih udjela pri kojima se analiti najčešće pojavljuju u ispitivanim uzorcima otpadnih organskih otapala i njihovim regeneratima. Iz tog razloga, validacija metode je uključila određivanje selektivnosti, linearnosti, ponovljivosti i istinitosti. Prvi korak u validaciji metode je postavljanje kriterija prihvatljivosti za izabrane izvedbene karakteristike. Kriteriji validacije za metodu nalaze se u tablici 6. Standardne otopine koje su korištene tijekom rada uvijek su nanovo pripremljene iz kupovne kemikalije jer se radi o hlapivim organskim otapalima. Po određivanju relativnih faktora odgovora za svaki analit, analiziran je realni uzorak. Kvantifikacija uzorka provedena je sljedećim metodama: normalizacije površine, korigirane normalizacije površine, vanjskog standarda i unutarnjeg standarda.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

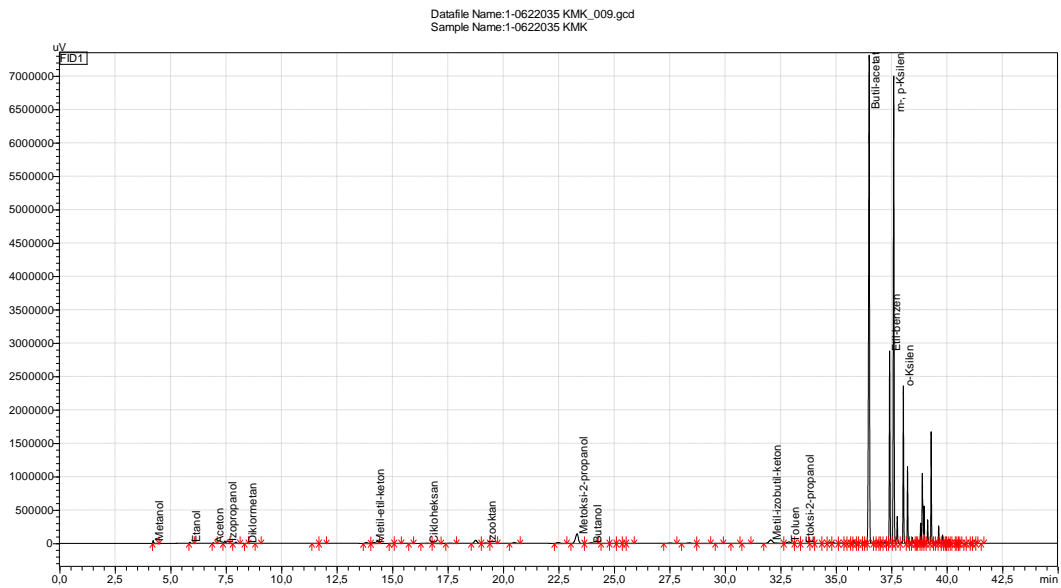
### 4.1. Validacija metode

#### 4.1.1. Selektivnost metode

Selektivnost metode dokazana je usporedbom preklopljenog kromatograma pojedinačnih analita (slika 13) i kromatograma realnog uzorka 1-0622035 (slika 14). Metoda može razlučiti sedamnaest analita. Vremena zadržavanja analita u realnom uzorku poklapaju se s vremenima zadržavanja pojedinačnih analita u standardnim otopinama.



**Slika 13.** Preklopljeni kromatogram svih sedamnaest analita; metanol, etanol, izopropanol, metil-etil-ke-ton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan, metoksi-2-propanol, butanol, metil-izobutil-ke-ton, etoksi-2-propanol, toluen, butil-acetat, etilbenzen i izomeri ksilena



**Slika 14.** Kromatogram otpadnog otapala 1-0622035

#### 4.1.2. Linearnost

Kalibracija je provedena metodom vanjskog standarda; standardne otopine analita pripremljene su s volumnim udjelima 5%; 15%; 25%; 35%; 45%; 55%; 65%; 75%; 85% i 95% pri čemu se, za određivanje točnog volumnog udjela analita u pripremljenoj standardnoj otopini, uzimala u obzir čistoća kemikalije. Kao otapalo korišten je diklormetan. U tablici 3 predstavljene su jednadžbe kalibracijskih pravaca i koeficijenti determinacije za svaki analit.  $A$  je površina ispod pika i  $\varphi$  volumni udio analita u standardnoj otopini. Podaci korišteni za dobivanje kalibracijskog pravca nalaze se u prilogu u tablicama P1 do P17 s pripadajućim kalibracijskim pravcima na slikama D1 do D17.

**Tablica 3.** Jednadžbe kalibracijskih pravaca i koeficijenti determinacije analita.

Analit	Jednadžba kalibracijskog pravca	$R^2$
Metanol	$A = 287175,4823\varphi - 75439,8424$	0,9980
Etanol	$A = 408277,3705\varphi - 9383,0662$	0,9996
Aceton	$A = 426611,8167\varphi - 479399,6424$	0,9984
Izopropanol	$A = 457873,9770\varphi - 591500,7515$	0,9993
Metil-etil-ke-ton	$A = 542270,9218\varphi - 329392,3455$	0,9970
Etil-acetat	$A = 411529,5130\varphi - 72765,4727$	0,9991
Cikloheksan	$A = 880302,3426\varphi - 91170,4455$	0,9997
Izooktan	$A = 769729,3321\varphi - 1538638,1394$	0,9983
Metoksi-2-propanol	$A = 394351,6073\varphi - 249913,2576$	0,9990
Butanol	$A = 593073,3673\varphi - 214741,3970$	0,9986
Metil-izobutil-ke-ton	$A = 620585,7343\varphi - 454146,1485$	0,9992
Toluen	$A = 995498,3620\varphi - 1931596,6818$	0,9994
Etoksi-2-propanol	$A = 469926,9467\varphi - 1088777,0697$	0,9985
Butil-acetat	$A = 560370,4929\varphi - 266724,2515$	0,9995
Etilbenzen	$A = 985945,4632\varphi - 392575,4485$	0,9995
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen	$A = 986150,5681\varphi - 226328,9515$	0,9981
<i>o</i> -Ksilen	$A = 1078115,2519\varphi - 28468,3152$	0,9981

Za sve analite uočena je linearna ovisnost površine ispod kromatografskog pika o koncentraciji u rasponu volumnih udjela u kojima su određivani. Svaki analit zadovoljio je postavljeni kriterij  $R^2 \geq 0,995$  čime je potvrđena linearnost metode.



### 4.1.3. Preciznost

#### 4.1.3.1. Ponovljivost

Ponovljivost je određena analizom standardnih otopina etanola, izopropanola, etil-acetata, izooktana, butanola, etoksi-2-propanola i etilbenzena volumnih udjela 40%. Standardna otopina analita injektirana je deset puta. Kao otapalo korišten je diklormetan. Rezultati ponovljivosti iskazani kao relativno standardno odstupanje površine ispod pika svakog analita nalaze se u tablici 4. Detaljni podaci analize ponovljivosti nalaze se u prilogu u tablicama P18 do P24.

**Tablica 4.** Rezultati procjene ponovljivosti.

<b>Analit</b>	<b><math>\bar{A}</math></b>	<b><i>s</i></b>	<b><i>RSD</i> (%)</b>
Etanol	16986786,10	113469,57	0,67
Izopropanol	18480167,00	167879,43	0,91
Etil-acetat	16628874,50	219122,37	1,32
Izooktan	30989604,00	1563862,01	5,05
Butanol	25756540,70	227347,75	0,88
Etoksi-2-propanol	18896018,60	138216,43	0,73
Etilbenzen	41757123,80	264270,92	0,63

Ponovljivost mjerenja površine ispod pika etanola iznosi 0,67%, izopropanola 0,91%, etil-acetata 1,32%, izooktana 5,05%, butanola 0,88%, etoksi-2-propanola 0,73% i etilbenzena 0,63% prema čemu je kriterij prihvatljivosti,  $RSD \leq 10\%$ , zadovoljen.

#### 4.1.4. Istinitost

Istinitost rezultata analize ispitivana je pri tri različita volumna udjela standardnih otopina metanola, acetona, metil-etil-ketona, cikloheksana, metoksi-2-propanola, metil-izobutil-ketona, toluena, butil-acetata, *m*-, *p*-ksilena i *o*-ksilena. Standardne otopine analita pripravljene su se pri volumnim udjelima 10%; 50% i 80% pri čemu se, za određivanje točnog

volumnog udjela analita u standardnoj otopini, uzimala u obzir čistoća kemikalije. Svaka standardna otopina analita pri jednoj koncentraciji injektirana je tri puta. Istinitost je određena kao iskorištenje, omjer srednje vrijednosti volumnih udjela analita ( $\bar{\varphi}$ ) i referentnog volumnog udjela. Referentni volumni udio je volumni udio analita koji je pripremljen dok je srednja vrijednost volumnog udjela izračunata preko jednadžbe kalibracijskog pravca pripadajućeg analita. Rezultati procjene istinitosti nalaze se u tablici 5. Detaljni podaci analize istinitosti nalaze se u prilogu u tablicama P25 do P34.

**Tablica 5.** Rezultati procjene istinitosti.

<b>Analit</b>	<b><math>\bar{\varphi}</math> (%)</b>	<b>Referentna vrijednost <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>Iskorištenje (%)</b>
Metanol	9,30	9,95	93,43
	54,90	49,75	110,35
	80,37	79,60	100,97
Aceton	10,28	9,99	102,91
	50,76	49,95	101,62
	79,82	79,92	99,88
Metil-etil-keton	11,04	9,99	110,51
	51,35	49,95	102,80
	78,73	79,92	98,51
Cikloheksan	9,05	9,95	90,93
	51,01	49,75	102,52
	80,51	79,60	101,15
Metoksi-2-propanol	10,84	9,80	110,63
	52,85	49,00	107,86
	78,61	78,40	100,26
Metil-izobutil-keton	11,79	9,90	119,08
	52,86	49,50	106,79
	80,11	79,20	101,15
Toluen	11,34	9,99	113,49
	54,30	49,95	108,72
	80,28	79,92	100,45
Butil-acetat	11,76	9,80	120,05
	52,17	49,00	106,47
	79,92	78,40	101,94
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen	8,42	7,04	119,58
	38,83	35,22	110,25
	57,73	56,36	102,43
<i>o</i> -Ksilen	0,54	0,45	120,26
	2,49	2,24	111,02
	3,71	3,59	103,34

Svi analiti zadovoljavaju postavljeni kriterij za istinitost (iskorištenje unutar  $\pm 20\%$ ) pri određivanim volumnim udjelima, osim butil-acetata pri volumnom udjelu 9,80% pri kojem iskorištenje iznosi 120,05% i *o*-ksilena pri volumnom udjelu 0,45% pri kojem iskorištenje iznosi 120,26%.

#### 4.1.5. Sažetak rezultata validacije

U tablici 6 nalazi se vrijednosti izvedbenih karakteristika određene tijekom validacije GC-FID metode te zadovoljavaju li postavljene kriterije prihvatljivosti.

**Tablica 6.** Ukupni prikaz rezultata validacije.

	Selektivnost	Linearnost ( $R^2$ )	Preciznost (RSD, %)		Istinitost (iskorištenje, %)		Zadovoljava kriterij		
Kriterij prihvatljivosti	informacija	$R^2 \geq 0,995$	RSD $\leq 10\%$		80 – 120%		DA ili NE		
Metanol	Slika 13	0,9980	/		$\varphi = 9,95\%$	93,43	DA	/	DA
					$\varphi = 49,75\%$	110,35			DA
					$\varphi = 79,60\%$	100,97			DA
Etanol		0,996	$\varphi = 39,92\%$	0,67	/	/	DA	DA	/
Aceton		0,9984	/		$\varphi = 9,99\%$	102,91	DA	/	DA
					$\varphi = 49,95\%$	101,62			DA
					$\varphi = 79,92\%$	99,88			DA
Izopropanol		0,9993	$\varphi = 39,96\%$	0,91	/	/	DA	DA	/
Metil-etil-keton		0,9970	/		$\varphi = 9,99\%$	110,51	DA	/	DA
					$\varphi = 49,95\%$	102,80			DA
					$\varphi = 79,92\%$	98,51			DA
Etil-acetat		0,9991	$\varphi = 39,80\%$	1,32	/	/	DA	DA	/
Cikloheksan		0,9997	/		$\varphi = 9,95\%$	90,93	DA	/	DA
					$\varphi = 49,75\%$	102,52			DA
					$\varphi = 79,60\%$	101,15			DA
Izooktan		0,9983	$\varphi = 39,60\%$	5,05	/	/	DA	DA	/
Metoksi-2-propanol		0,9990	/		$\varphi = 9,80\%$	110,63	DA	/	DA
					$\varphi = 49,00\%$	107,86			DA
					$\varphi = 78,40\%$	100,26			DA
Butanol		0,9986	$\varphi = 39,96\%$	0,88	/	/	DA	DA	/
Metil-izobutil- keton		0,9992	/		$\varphi = 9,90\%$	119,08	DA	/	DA
					$\varphi = 49,50\%$	106,79			DA
					$\varphi = 79,20\%$	101,15			DA
Etoksi-2-propanol		0,9994	$\varphi = 38,00\%$	0,73	/	/	DA	DA	/
Toluen		0,9985	/		$\varphi = 9,99\%$	113,49	DA	/	DA
					$\varphi = 49,95\%$	108,72			DA
					$\varphi = 79,92\%$	100,45			DA
Butil-acetat		0,9995	/		$\varphi = 9,80\%$	120,05	DA	/	NE
					$\varphi = 49,00\%$	106,47			DA
					$\varphi = 78,40\%$	101,94			DA
Etilbenzen		0,9995	$\varphi = 39,60\%$	0,63	/	/	DA	DA	/
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen		0,9981	/		$\varphi = 7,04\%$	119,58	DA	/	DA
	$\varphi = 35,22\%$				110,25	DA			
	$\varphi = 56,36\%$				102,43	DA			
<i>o</i> -Ksilen	0,9981	/		$\varphi = 0,45\%$	120,26	DA	/	NE	
				$\varphi = 2,24\%$	111,02			DA	
				$\varphi = 3,59\%$	103,34			DA	

## 4.2. Određivanje relativnog faktora odgovora analita

U uzorak i sve standardne otopine analita volumnih udjela 5; 15; 25; 35; 45; 55; 65; 75; 85; i 95% dodano je 5% kloroforma. Kao otapalo korišten je diklormetan. Za određivanje točnog volumnog udjela svih analita i unutarnjeg standarda u pripremljenim standardnim otopinama uzimana se u obzir čistoća kemikalija. U omjer su postavljene površine ispod pika analita i unutarnjeg standarda te koncentracije analita i unutarnjeg standarda, nakon čega je određen omjer faktora odgovora.

Relativni faktor odgovora određen je na tri načina; kao srednja vrijednost svih relativnih faktora odgovora koji su dobiveni za svaki volumni udio analita, kao nagib kalibracijske krivulje dobivena metodom unutarnjeg standarda te kao nagib te iste kalibracijske krivulje koja prolazi kroz sjecište (0,0). U tablici 7 nalaze se dobiveni relativni faktori odgovora za svaki analit. Detaljni podaci određivanja relativnih faktora odgovora analita nalaze se u tablicama P35 do P51 uz pripadajuće kalibracijske krivulje na slikama D18 do D51 u prilogu.

**Tablica 7.** Relativni faktori odgovora ispitivanih analita.

Analit	$\overline{RRF}$	$RRF = \text{nagib kalibracijske krivulje}$	$RRF = \text{nagib kalibracijske krivulje koja prolazi kroz sjecište (0,0)}$
Metanol	2,34	2,23	2,30
Etanol	3,23	3,00	3,12
Aceton	3,04	3,18	3,08
Izopropanol	3,34	3,19	3,28
Metil-etil-keton	4,07	4,01	4,06
Etil-acetat	3,02	3,16	3,09
Cikloheksan	6,49	6,90	6,69
Izooktan	5,65	5,53	5,61
Metoksi-2-propanol	2,99	2,95	2,93
Butanol	4,49	4,50	4,48
Metil-izobutil-keton	4,66	4,76	4,71
Toluen	7,25	7,53	7,37
Etoksi-2-propanol	3,40	3,45	3,42
Butil-acetat	4,13	4,21	4,15
Etilbenzen	7,53	7,46	7,46
<i>m-, p</i> -Ksilen	7,28	7,23	7,22
<i>o</i> -Ksilen	7,87	7,91	7,86

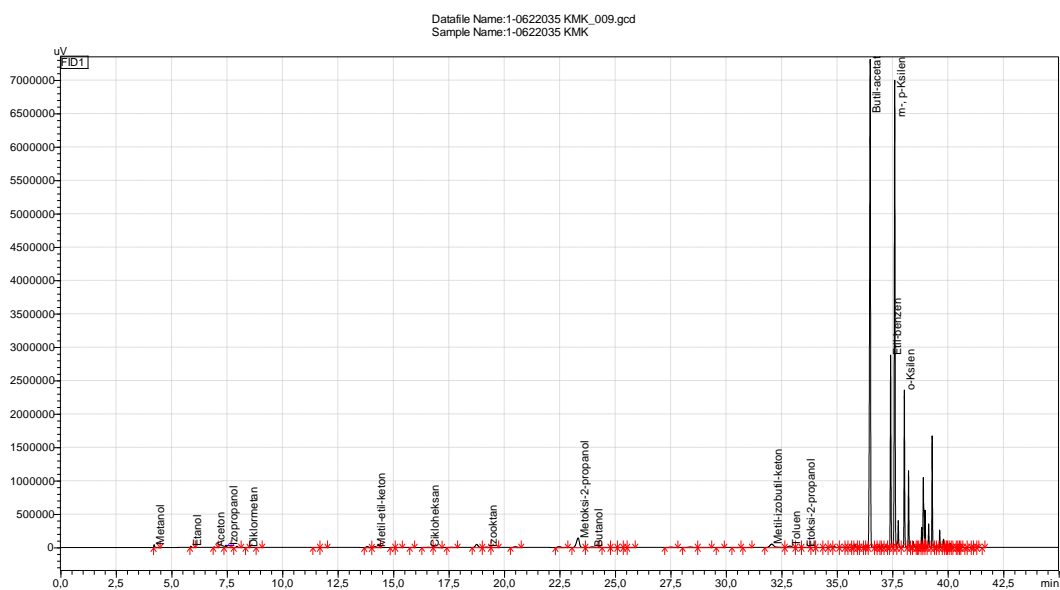
Relativni faktori odgovora određeni kao srednja vrijednost, nagib kalibracijskog pravca i nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0) za pojedinačne analite sličnih su vrijednosti. Može se zaključiti kako će primjenom bilo kojih od vrijednosti relativnih faktora odgovora dobivenih na opisana tri načina u analizi dati vrlo slične vrijednosti volumnog udjela analita u nepoznatom uzorku.

#### 4.3. Analiza realnog uzorka

Uzorak regeneriranog otpadnog organskog otapala interne oznake 1-0622035 dolazi iz automobilske industrije, koja primjenjuje hlapiva organska otapala poput butil-acetata i smjese izomera ksilena s funkcijom razrjeđivanja boja i lakova te čišćenja pojedinih elemenata.

### 4.3.1. Metoda normalizacije površine

Uzorak 1-0622035 od 1 mL je uzet i stavljen u vijalicu od 1,5 mL bez ikakve prethodne pripreme. Analizom 1-0622035 dobiven je kromatogram na slici 15, a u tablici 8 nalaze se vrijednosti volumnih udjela analita dobiveni metodom normalizacijom površine.



Slika 15. Kromatogram realnog uzorka interne oznake 1-0622035

**Tablica 8.** Rezultati kvantifikacije uzorka 1-0622035 metodom normalizacije površine.

Analit	Vrijeme zadržavanja (min)	A	$\varphi$ (%)
Metanol	4,217	93963	0,13
Etanol	5,871	52282	0,07
Aceton	6,93	29868	0,04
Izopropanol	7,451	145408	0,21
Diklormetan	8,41	2097	0,00
Metil-etil-keton	14,175	84995	0,12
Cikloheksan	16,578	37986	0,05
Metoksi-2-propanol	23,331	1293972	1,83
Butanol	23,972	93697	0,13
Metil-izobutil-keton	32,059	654394	0,93
Toluen	32,877	226858	0,32
Etoksi-2-propanol	33,536	3448	0,00
Butil-acetat	36,498	22843557	32,38
Etilbenzen	37,419	6449085	9,14
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen	37,603	18214065	25,82
<i>o</i> -Ksilen	38,037	4819439	6,83

Najveći volumni udio u uzorku 1-0622035 imaju analiti butil-acetat (32,38%), etilbenzen (9,14%), *m*-, *p*-ksilen (25,82%) i *o*-ksilen (6,83%).

#### 4.3.2. Metoda korigirane normalizacije površine

Kako bi se kvantificirali analiti u uzorku 1-0622035 primjenom relativnog faktora odgovora, u uzorak je dodan unutarnji standard (kloroform) čiji je ukupni volumni udio u uzorku 4,95%. Poznavanjem relativnog faktora odgovora analita, volumnog udjela unutarnjeg standarda te omjera površine pika analita i unutarnjeg standarda, može se izračunati volumni udio pojedinačnog analita u realnom uzorku. U tablici 9 nalaze se vrijednosti relativnog faktora odgovora određena na tri različita načina i izračunati volumni udio analita u uzorku 1-0622035. Kvantifikacija je provedena za 4 analita s volumnim udjelom u uzorku većim od 5%.



**Tablica 9.** Rezultati kvantifikacije analita u uzorku 1-0622035 metodom korigirane normalizacije površine.

Analit	A	RRF		
		Srednja vrijednost		
		Nagib kalibracijskog pravca		
		Nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz (0,0)		
			$\varphi$ (%)	
Butil-acetat	22843557	4,13		41,62
		4,21		40,83
		4,15		41,42
Etilbenzen	6449085	7,53		6,44
		7,46		6,50
		7,46		6,50
<i>m-, p</i> -Ksilen	18214065	7,28		18,78
		7,23		18,91
		7,22		18,94
<i>o</i> -Ksilen	4819439	7,87		4,59
		7,91		4,56
		7,86		4,59

#### 4.3.3. Metoda unutarnjeg standarda

Prikladan unutarnji standard za kromatografsko određivanje trebao bi biti stabilan, kemijski inertan, čist, relativno jeftin i dostupan. Pik unutarnjeg standarda mora biti konstantan i ne bi se trebao preklapati s pikovima ciljanih analita. Također ne smije biti potencijalno prisutan u ispitivanom uzorku. Iz navedenih razloga, kao unutarnji standard odabran je kloroform.

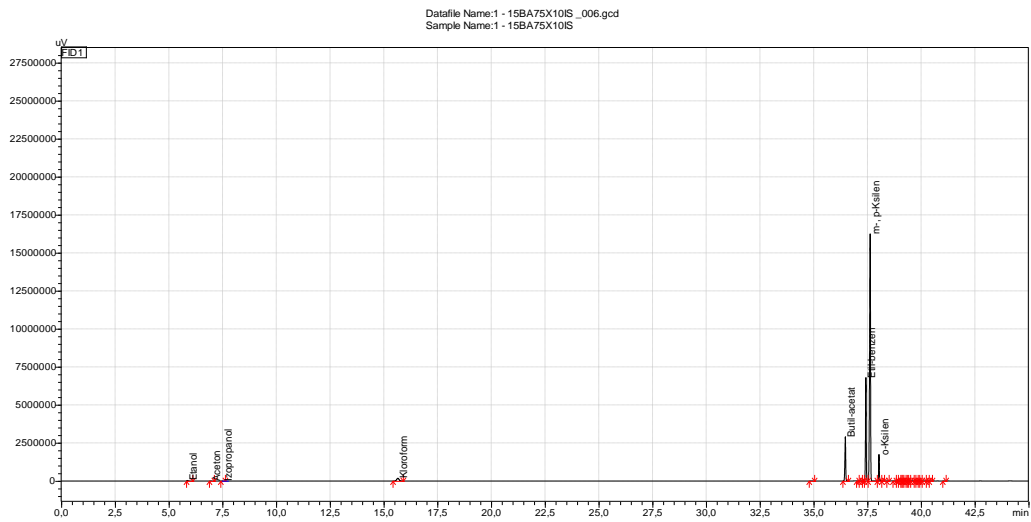
S obzirom da je volumni udio butil-acetata određen metodom normalizacije površine 32,38%, etilbenzena 9,14%, *m-, p*-ksilena 25,82% i *o*-ksilena 6,83% pripremljene su kalibracijske otopine s volumnim udjelima 14,70%, 44,10% i 73,50% butil-acetata, 16,57%, 9,94%, 3,31% etilbenzena, 52,84%, 31,70% i 10,57% *m-, p*-ksilena te 3,36%, 2,02% i 0,67%

*o*-ksilena s 10% kloroformom u svakoj otopini. U uzorak 1-0622035 također je dodano 10% unutarnjeg standarda. U tablici 10 predstavljene su pripravljene kalibracijske otopine različitih volumnih udjela analita zajedno s poznatim i konstantnim volumnim udjelom unutarnjeg standarda.

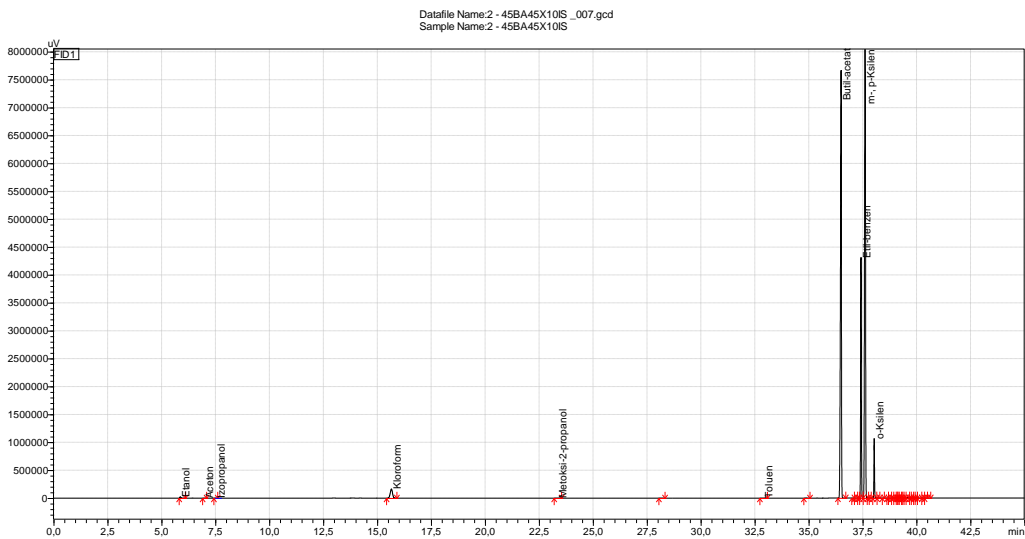
**Tablica 10.** Pripravljene standardne otopine za provedbu metode unutarnjeg standarda.

Kalibracijska otopina #	1	2	3
Analit	$\varphi$ (%)		
Butil-acetat	14,70	44,10	73,50
Etilbenzen	16,57	9,94	3,31
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen	52,84	31,70	10,57
<i>o</i> -Ksilen	3,36	2,02	0,67
Unutarnji standard	9,90	9,90	9,90

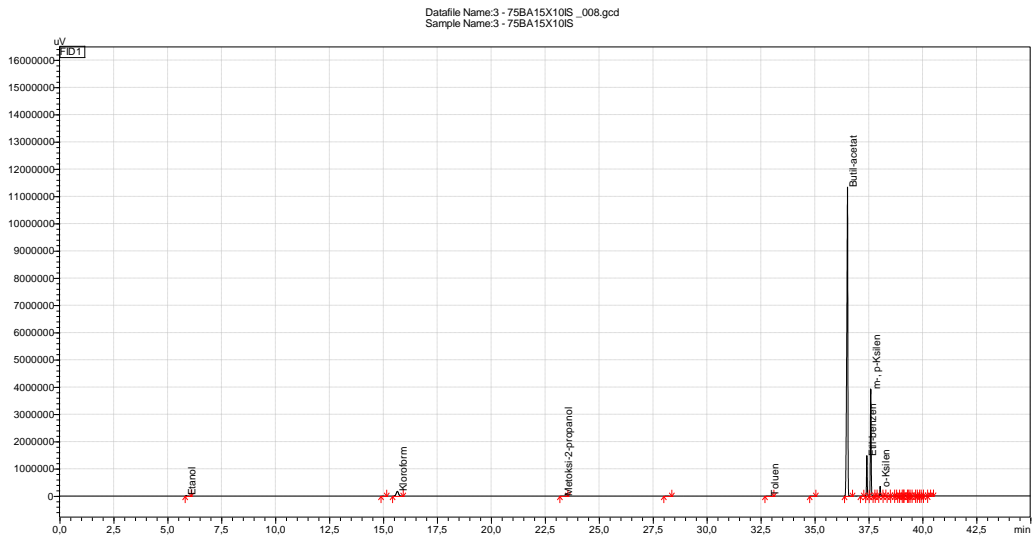
Rezultati analize kalibracijskih otopina i uzorka 1-0622035 s dodanim unutarnjim standardom prikazani su u tablici 11 s pripadajućim kromatogramima na slikama 16 do 19.



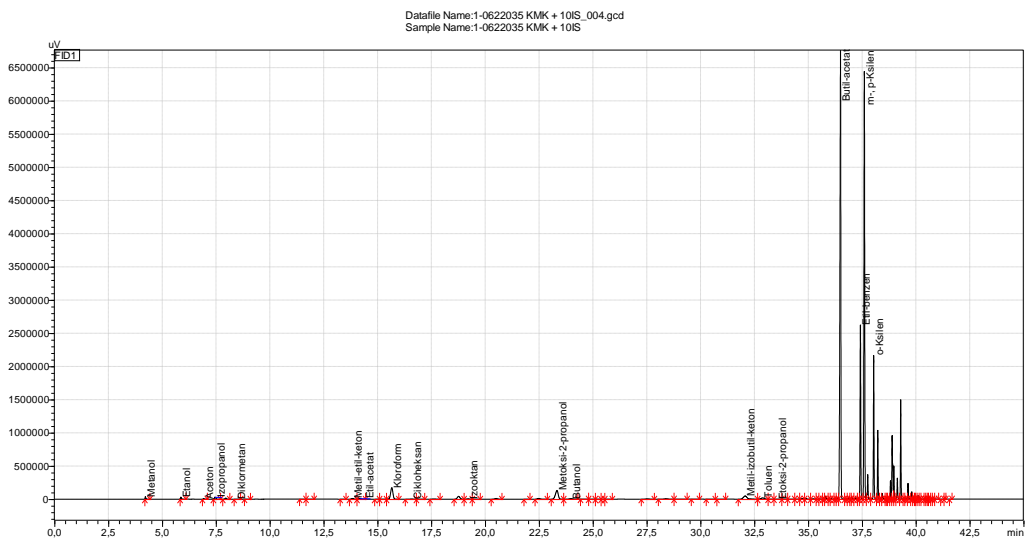
**Slika 16.** Kromatogram kalibracijske otopine 1.



**Slika 17.** Kromatogram kalibracijske otopine 2.



**Slika 18.** Kromatogram kalibracijske otopine 3.



**Slika 19.** Kromatogram uzorka 1-0622035 s unutarnjim standardom (kloroform)

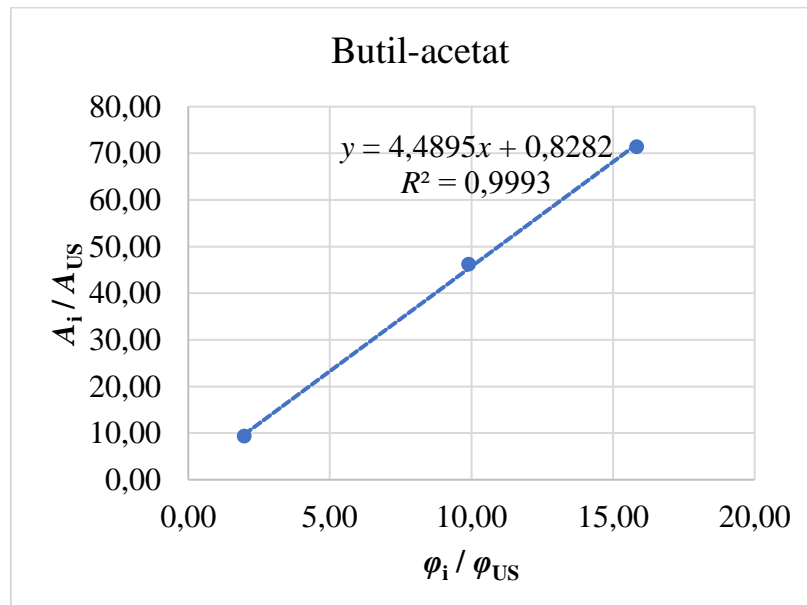
**Tablica 11.** Rezultati analize kalibracijskih otopina i uzorka 1-0622035 metodom unutarnjeg standarda.

Kalibracijska otopina #	1	2	3
<b>Analit</b>	<b>A</b>		
Butil-acetat	7710221	24395172	40723566
Etilbenzen	16043714	9824188	3242751
<i>m-, p</i> -Ksilen	50105462	30681913	10177845
<i>o</i> -Ksilen	3471957	2116750	691508
Unutarnji standard	1314307	1190784	1254720
<b>1-0622035 + unutarnji standard</b>			
<b>Analit</b>	<b>A</b>		
Butil-acetat	20862632		
Etilbenzen	5875958		
<i>m-, p</i> -Ksilen	16588702		
<i>o</i> -Ksilen	4373819		
Unutarnji standard	1271953		

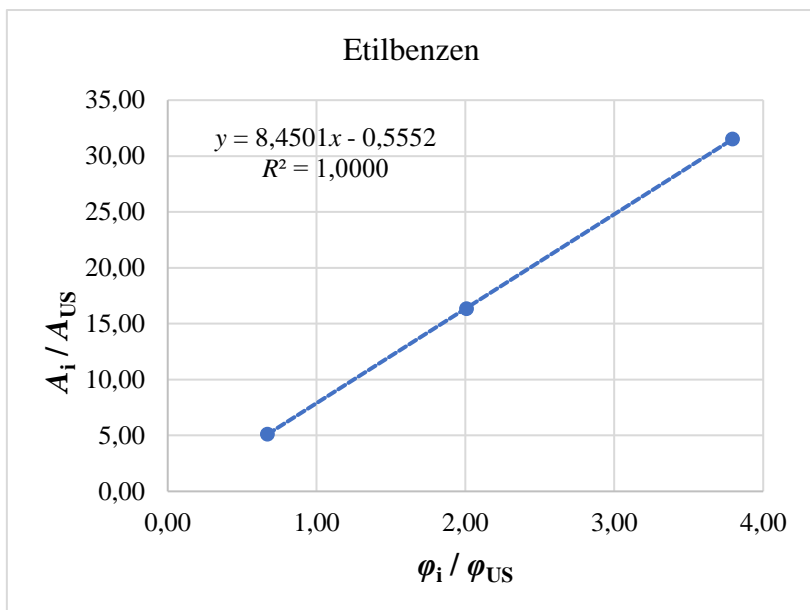
Kako bi se pripremio kalibracijski pravac, postavljeni su omjeri površina analita i unutarnjeg standarda te omjeri volumnih udjela analita i unutarnjeg standarda (tablica 12). Unutarnji standard označava se indeksom US. Grafičke ovisnosti omjera površine pojedinačnog analita i unutarnjeg standarda o omjeru volumnih udjela analita i unutarnjeg standarda nalaze se na slikama 20 do 23.

**Tablica 12.** Rezultati dobiveni obradom podataka iz tablica 10 i 11.

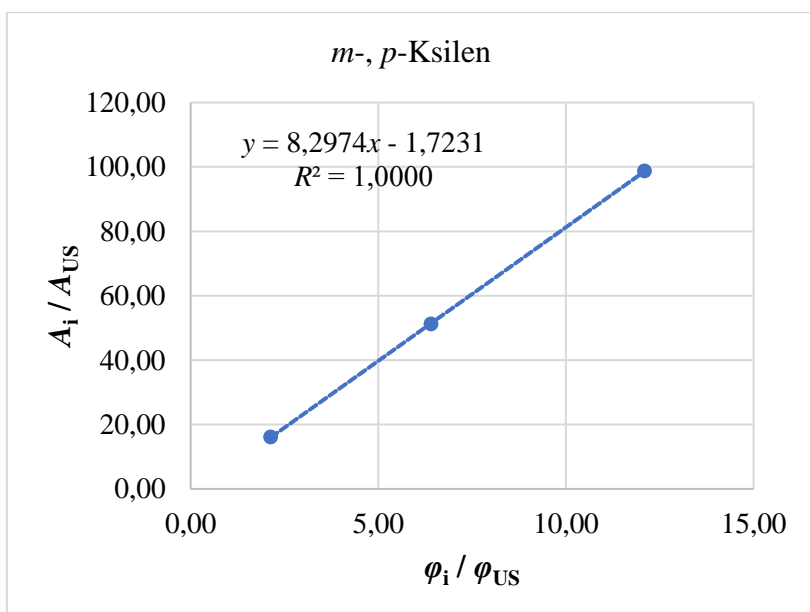
Butil-acetat		Etilbenzen		<i>m-, p</i> -Ksilen		<i>o</i> -Ksilen	
$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$
5,87	1,48	12,21	1,67	38,12	5,34	2,64	0,34
20,49	4,45	8,25	1,00	25,77	3,20	1,78	0,20
32,46	7,42	2,58	0,33	8,11	1,07	0,55	0,07
$A_{BuAc} / A_{US}$		$A_{EtBenz} / A_{US}$		$A_{m-, p-X} / A_{US}$		$A_{o-X} / A_{US}$	
16,40		4,62		13,04		3,44	



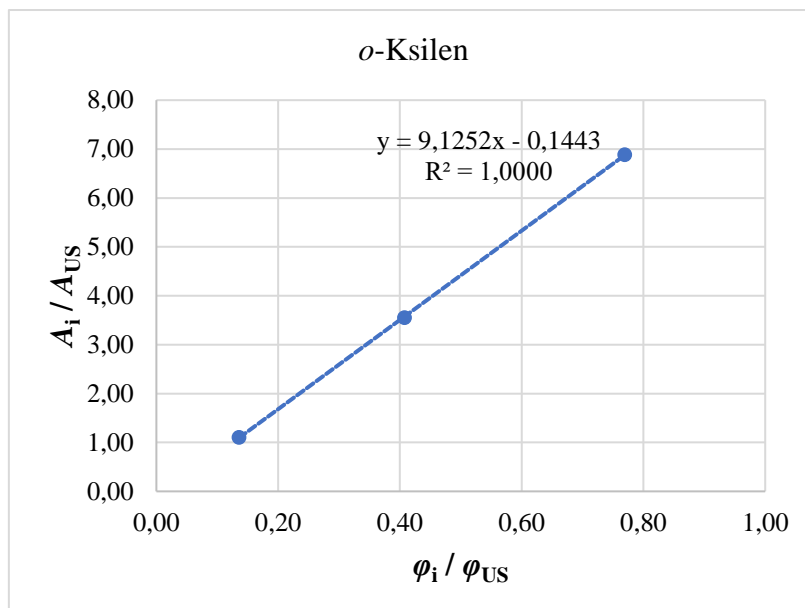
**Slika 20.** Kalibracijski pravac butil-acetata



**Slika 21.** Kalibracijski pravac etilbenzena



**Slika 22.** Kalibracijski pravac *m-, p*-ksilena



**Slika 23.** Kalibracijski pravac *o*-ksilena

Koncentracije butil-acetata, etilbenzena, *m*-, *p*-ksilena i *o*-ksilena u uzorku 1-0622035, izražene volumnim udjelom, određene su iz pripadajućih kalibracijskih jednadžbi i nalaze se u tablici 13.

**Tablica 13.** Određivanje volumnih udjela analita u uzorku 1-0622035 iz odgovarajuće jednadžbe kalibracijskog pravca.

Butil-acetat		Etilbenzen		<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen		<i>o</i> -Ksilen	
<b>Nagib</b>	4,4769	<b>Nagib</b>	7,1863	<b>Nagib</b>	7,0292	<b>Nagib</b>	7,6965
<b>Odsječak</b>	-0,3393	<b>Odsječak</b>	0,4636	<b>Odsječak</b>	1,4917	<b>Odsječak</b>	0,0889
<b>y, <math>A_i / A_{US}</math></b>	3,74	<b>y, <math>A_i / A_{US}</math></b>	0,58	<b>y, <math>A_i / A_{US}</math></b>	1,64	<b>y, <math>A_i / A_{US}</math></b>	0,44
<b>x, <math>\varphi_i / \varphi_{US}</math></b>	9,90	<b>x, <math>\varphi_i / \varphi_{US}</math></b>	9,90	<b>x, <math>\varphi_i / \varphi_{US}</math></b>	9,90	<b>x, <math>\varphi_i / \varphi_{US}</math></b>	9,90
<b><math>\varphi_{BuAc}</math> (%)</b>	37,02	<b><math>\varphi_{EtBenz}</math> (%)</b>	5,73	<b><math>\varphi_{m-,p-X}</math> (%)</b>	16,27	<b><math>\varphi_{o-X}</math> (%)</b>	4,31



Metodom unutarnjeg standarda, volumni udio butil-acetata u uzorku 1-0622035 iznosi 37,02%, etilbenzena 5,73%, *m-,p*-ksilena 16,27% i *o*-ksilena 4,31%.

#### 4.3.4. Metoda vanjskog standarda

Kvantifikacija uzorka provedena je metodom vanjskog standarda pri čemu je za izračun volumnog udjela korištena jednadžba kalibracijske krivulje analita iz tablice 3. Volumni udjeli analita u uzorku 1-0622035 dobiveni metodom vanjskog standarda nalaze se u tablici 14.

**Tablica 14.** Rezultati kvantifikacije uzorka 1-0622035 metodom vanjskog standarda.

Analit	A	Jednadžba kalibracijske krivulje	$\varphi$ (%)
Butil-acetat	20278869	$A = 560370,4929\varphi - 266724,2515$	36,66
Etilbenzen	5718421	$A = 985945,4632\varphi - 392575,4485$	6,20
<i>m-, p</i> -Ksilen	16128465	$A = 986150,5681\varphi - 226328,9515$	16,58
<i>o</i> -Ksilen	4258023	$A = 1078115,2519\varphi - 28468,3152$	3,98

#### 4.3.5. Sažetak rezultata kvantifikacije realnog uzorka

U tablici 15 nalaze se volumni udjela analita u uzorku 1-0622035 dobiveni četirima različitim metodama kvantifikacije. Rezultati su pokazali kako ne postoji značajna razlika u volumnim udjelima analita između metoda. Može se uočiti kako su volumni udjeli butil-acetata kod metode unutarnjeg standarda i vanjskog standarda vrlo bliski (37,02% i 36,66%) u odnosu na metodu korigirane normalizacije površine (41,62%, 40,83% i 41,42%). Međutim, kod etilbenzena, volumni udjeli dobiveni metodom korigirane normalizacije površine (6,44% i 6,50%) i vanjskog standarda (6,20%) bliži su nego volumni udio etilbenzena dobiven metodom unutarnjeg standarda (5,73%). Najmanja razlika u volumnim udjelima dobivenih različitim metodama uočena je kod *o*-ksilen. Metodom normalizacije površine dobiveno je 6,83% *o*-ksilena, a najniži volumni udio od 3,98% dobiven je metodom vanjskog standarda. Kao i kod butil-acetata, volumni udjeli *m-, p*-ksilena određeni metodom unutarnjeg (16,27%) i vanjskog

standarda (16,58%) su vrlo bliski u odnosu na metodu korigirane normalizacije površine (18,78%, 18,91% i 18,94%).

**Tablica 15.** Volumni udjeli butil-acetata, etilbenzena, *m*-, *p*-ksilena i *o*-ksilena u uzorku 1-0622035 dobiveni metodom normalizacije površine, metodom korigirane normalizacije površine, metodom unutarnjeg i vanjskog standarda.

Analit	Metoda normalizacije površine	Metoda korigirane normalizacije površine			Metoda unutarnjeg standarda	Metoda vanjskog standarda
Butil-acetat	32,38%	41,62%	40,83%	41,42%	37,02%	36,66%
Etilbenzen	9,14%	6,44%	6,50%	6,50%	5,73%	6,20%
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilena	25,82%	18,78%	18,91%	18,94%	16,27%	16,58%
<i>o</i> -Ksilena	6,83%	4,59%	4,56%	4,59%	4,31%	3,98%

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je validacija metode u svrhu određivanja prikladnosti metoda za određivanje analita u otpadnim organskim otapalima i pripadajućim regeneratima u rasponu volumnih udjela 5 – 95%. Nakon obrade rezultata zaključci su sljedeći:

- Metoda je selektivna za određivanje analita u otpadnim organskim otapalima i pripadajućim regeneratima.
- Metoda je linearna u ispitivanom području jer su svi analiti zadovoljili kriterij linearnosti  $R^2 \geq 0,995$ .
- Potvrđena je dobra ponovljivost rezultata ispitivanja unutar ispitivanog području jer su analiti etanol, izopropanol, etil-acetat, izooktan, butanol, etoksi-2-propanol i etilbenzen zadovoljili kriterij ponovljivosti ( $RSD \leq 10\%$ ).
- Potvrđena je istinitost rezultata ispitivanja u ispitivanom području jer su analiti metanol, aceton, metil-etil-keton, cikloheksan, metoksi-2-propanol, metil-izobutil-keton, toluen, butil-acetat, *m*-, *p*-ksilen i *o*-ksilen zadovoljili kriterij istinitosti (iskorištenje  $\pm 20\%$ ). Analit butil-acetat nije zadovoljio kriterij istinitosti pri najnižem ispitivanom volumnom udjelu 9,80% kao i *o*-ksilen pri volumnom udjelu 0,45%.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako je metoda prikladna za određivanje svih ispitivanih analita u otpadnim organskim otapalima i pripadajućim regeneratima u rasponu volumnih udjela 5 – 95% izuzev izomera ksilena koji su ispitivani u području volumnih udjela 3 – 70% za *m*-, *p*-ksilen i 0,20 – 5% za *o*-ksilen.

Određivanje relativnih faktora odgovora provedeno je metodom unutarnjeg standarda gdje je relativni faktor odgovora svakog analita određen u odnosu na unutarnji standard. Usporedbom metoda kvantifikacije koje su provedene u ovom radu na realnom uzroku GC-FID metodom, može se zaključiti kako su relativni faktori odgovora primjenjivi u kvantifikaciji ispitivanih analita u otpadnim organskim otapalima i pripadajućim regeneratima.

## 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.ssi.shimadzu.com/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamentals/columns.html> (pristup 23. svibnja 2022.)
- [4] URL: [Gas Chromatography – How a Gas Chromatography Machine Works, How To Read a Chromatograph and GCxGC | Technology Networks](#) (pristup 9. lipnja 2022.)
- [5] URL: [https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G1176-90000\\_034327.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G1176-90000_034327.pdf) (preuzeto 24. lipnja 2022.)
- [6] T. G. Chasteen, Split/Splitless Gas Chromatography Injection. Department of Chemistry, Sam Houston State University, Huntsville, 2000.
- [7] K. Robards, P.R. Haddad i P.E. Jackson, 3 – Gas Chromatography, Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods. Elsevier Academic Press, 2004, str. 75-177.
- [8] URL: [Mass spectrometry \(MS\) | HiQ \(linde-gas.com\)](#) (pristup 23. svibnja 2022.)
- [9] URL: [the mass spectrometer - how it works \(chemguide.co.uk\)](#) (pristup 25. lipnja 2022.)
- [10] URL: [Thermal conductivity detector \(TCD\) | HiQ \(linde-gas.com\)](#) (pristup 23. svibnja 2022.)
- [11] URL: [Flame ionisation detector \(FID\) | HiQ \(linde-gas.com\)](#) (pristup 23. svibnja 2022.)
- [12] T. G. Chasteen, The Flame Ionization Detector. Department of Chemistry, Sam Houston State University, Huntsville, 2000.
- [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](https://moodle.srce.hr/2021-2022/pluginfile.php/5661470/mod_resource/content/3/4_PREDAVANJE.pdf) (preuzeto 23. svibnja 2022.)
- [14] J. Božić, Validacija analitičkih metoda. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2020.
- [15] S. Babić, Validacija, 2. dio, nastavni materijal, URL: [https://moodle.srce.hr/2021-2022/pluginfile.php/5661471/mod\\_resource/content/3/5\\_PREDAVANJE.pdf](https://moodle.srce.hr/2021-2022/pluginfile.php/5661471/mod_resource/content/3/5_PREDAVANJE.pdf) (preuzeto 23. svibnja 2022.)

- [16] A. Radić, Osnovna statistička obrada i korelacija. Završni rad, Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, 2014.
- [17] URL: <https://web.math.pmf.unizg.hr/~rus/nastava/stat/SLAJD/7-korelacija.pdf> (pristup 19. lipnja 2022.)
- [18] B. Magnusson i U. Örnemark, Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd ed., 2014.
- [19] D. Ašperger, Kalibracijski ili umjerni postupci, nastavni materijali. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [20] D. Malenica, Analiza realnih uzoraka vode ionskom kromatografijom. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [21] 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.
- [22] W. Zhu et al., A LEAN Approach for the Determination of Residual Solvents Using Headspace Gas Chromatography with Relative Response Factors, LC GC 31 (2018) 7-13.

## SAŽETAK

Jelena Bošnjak

### **Kvantifikacija organskih otapala u industrijskim otapalima primjenom relativnih faktora odgovora**

Tvrtka Premifab d.o.o. regenerira otpadna organska otapala iz različitih industrija procesom šaržne destilacije kojom se organsko otapalo ili njihova smjesa razdvaja iz otpada. U vlastitom akreditiranom laboratoriju provode kemijske analize svakog otpadnog uzorka prije regeneracije, svakog destiliranog uzorka nakon regeneracije te svakog gotovog proizvoda prije plasmana na tržište. Sa svrhom identifikacije i kvantifikacije pojedinog organskog otapala primjenjuje se tehnika plinske kromatografije s plameno-ionizacijskim detektorom.

Radi uštede vremena i troškova te zbog povećanja točnosti rezultata dobivenih metodom normalizacije površine, cilj ovog rada bio je odrediti relativne faktore odgovora za sljedeće analite u volumnim udjelima 5% – 95%; metanol, etanol, aceton, izopropanol, metil-etil-keton, etil-acetat, cikloheksan, izooktan, metoksi-2-propanol, butanol, metil-izobutil-keton, toluen, etoksi-2-propanol, butil-acetat, etilbenzen i izomeri ksilena (*o*-, *m*- i *p*-ksilen). Rezultati validacije prethodno razvijene kromatografske metode na plinskom kromatografu s FID detektorom pokazali su kako je metoda prihvatljiva za određivanje analita volumnih udjela 5 – 95% jer su gotovo sve izvedbene karakteristike; selektivnost, linearnost, ponovljivost i istinitost, unutar postavljenih granica prihvatljivosti. Analiza realnog uzorka, čiji sastav čine butil-acetat, etilbenzen i izomeri ksilena porijeklom iz automobilske industrije, pokazala je kako je kvantifikacija primjenom relativnih faktora odgovora uspješna.

**Ključne riječi:** plinska kromatografija, organska otapala, relativni faktor odgovora, validacija

## SUMMARY

**Jelena Bošnjak**

### **Quantification of organic solvents in industrial solvents using relative response factors**

Premifab d.o.o. regenerates waste organic solvents from various industries by a batch distillation process by which an organic solvent or a mixture thereof is separated from the waste. In their own accredited laboratory, they perform chemical analyses of each waste sample before regeneration, each distilled sample after regeneration and each finished product before placing on the market. For the purpose of identification and quantification of an individual organic solvent, the gas chromatography technique with a flame ionization detector is applied.

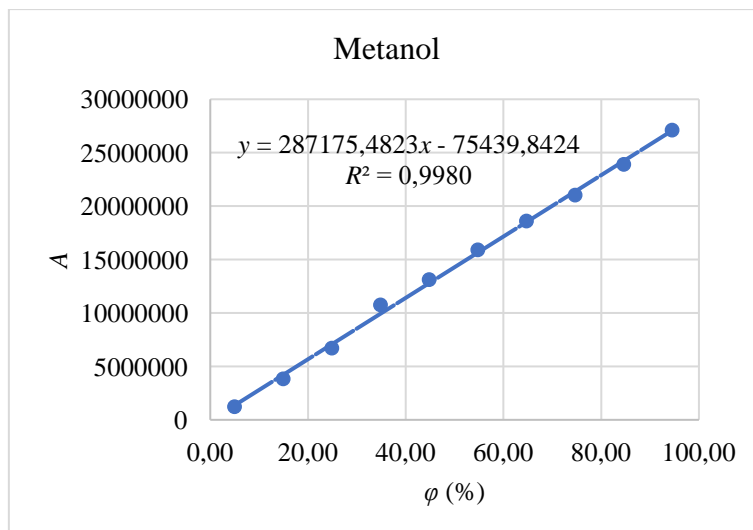
In order to save time and costs and to increase the accuracy of the results obtained by the area normalization method, the aim of this work was to determine the relative response factors for the following analytes in volume fractions from 5% to 95%; methanol, ethanol, acetone, isopropanol, methyl-ethyl-ketone, ethyl-acetate, cyclohexane, isooctane, methoxy-2-propanol, butanol, methyl-isobuthyl-ketone, toluene, ethoxy-2-propanol, butyl-acetate, ethylbenzene and xylene isomers (*o*-, *m*- and *p*-xylene). The results of the validation of the previously developed chromatographic method on a gas chromatograph with a FID detector showed that the method is acceptable for the determination of analytes with a volume fraction in the range of 5 – 95% because almost all performance characteristics; selectivity, linearity, repeatability and trueness, are within the set limits of acceptability. Analysis of the real sample, composed of butyl-acetate, ethylbenzene and xylene isomers originating from the automotive industry, showed that quantification using relative response factors was successful.

**Keywords:** gas chromatography, organic solvents, relative response factor, validation

## PRILOZI

**Tablica P1.** Rezultati mjerenja metanola u rasponu od 4,98-94,53%.

Metanol	
$\varphi$ (%)	A
4,98	1227217
14,93	3825573
24,88	6692859
34,83	10735234
44,78	13107552
54,73	15901393
64,68	18594151
74,63	21015599
84,58	23916207
94,53	27099619

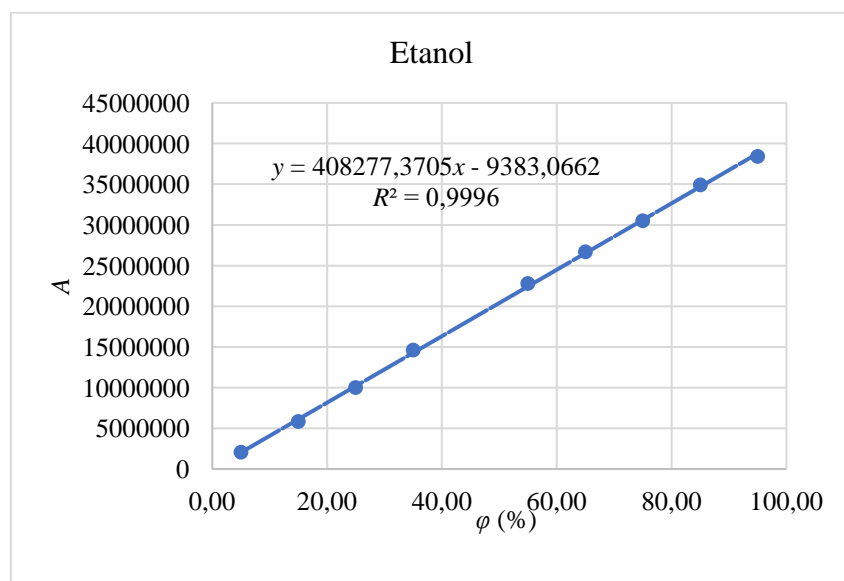


**Slika D1.** Kalibracijska krivulja metanola.



**Tablica P2.** Rezultati mjerenja etanola u rasponu koncentracija 4,99-94,81%.

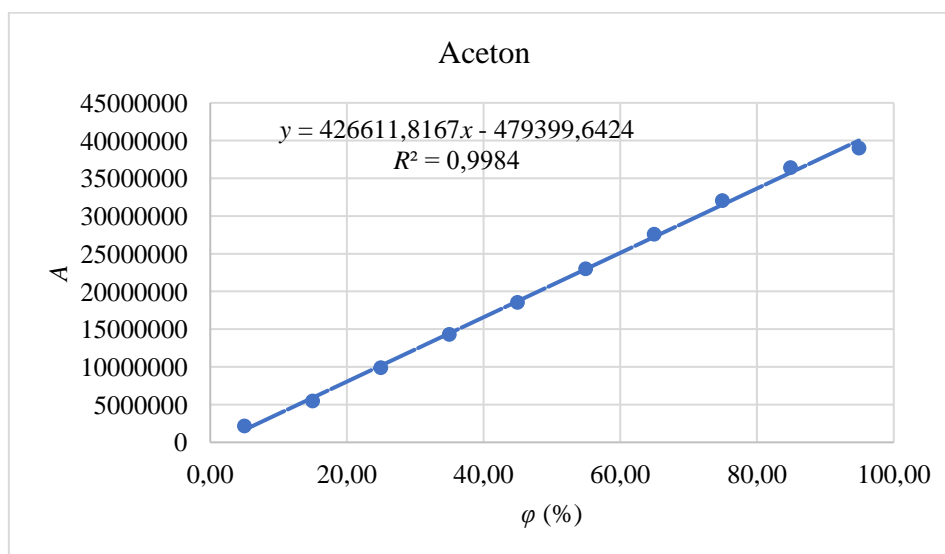
Etanol	
$\varphi$ (%)	A
4,99	2053407
14,97	5824165
24,95	9978225
34,93	14607213
44,91	197517
54,89	22786310
64,87	26660118
74,85	30492653
84,83	34881786
94,81	38397879



**Slika D2.** Kalibracijska krivulja etanola

**Tablica P3.** Rezultati mjerenja acetona u rasponu koncentracija 5,00-94,91%.

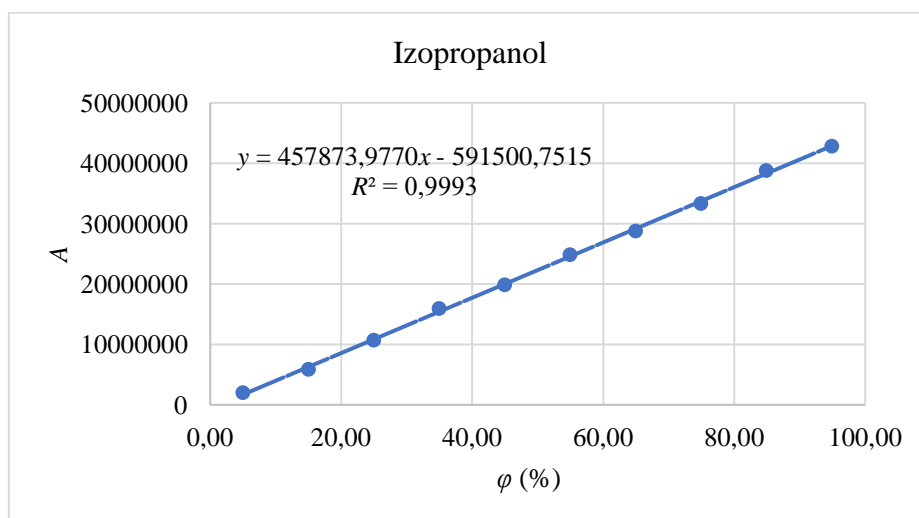
Aceton	
$\varphi$ (%)	A
5,00	2136069
14,99	5481794
24,98	9859363
34,97	14299385
44,96	18545741
54,95	22988771
64,94	27566336
74,93	32043429
84,92	36380454
94,91	38997264



**Slika D3.** Kalibracijska krivulja acetona

**Tablica P4.** Rezultati mjerenja izopropanola u rasponu koncentracija 5,00-94,91%.

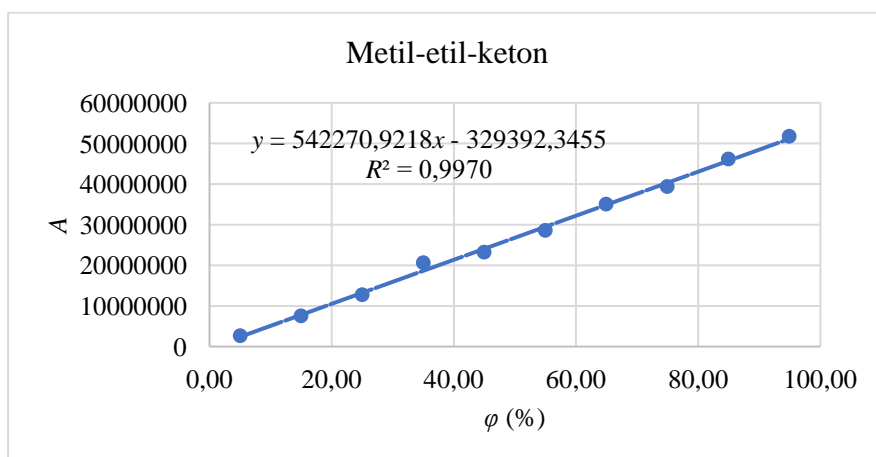
Izopropanol	
$\varphi$ (%)	A
5,00	1962904
14,99	5846328
24,98	10687182
34,97	15950440
44,96	19827136
54,95	24841111
64,94	28772335
74,93	33337742
84,92	38758126
94,91	42809740



**Slika D4.** Kalibracijski pravac izopropanola

**Tablica P5.** Rezultati mjerenja metil-etil-ketona u rasponu koncentracija 5-94,91%.

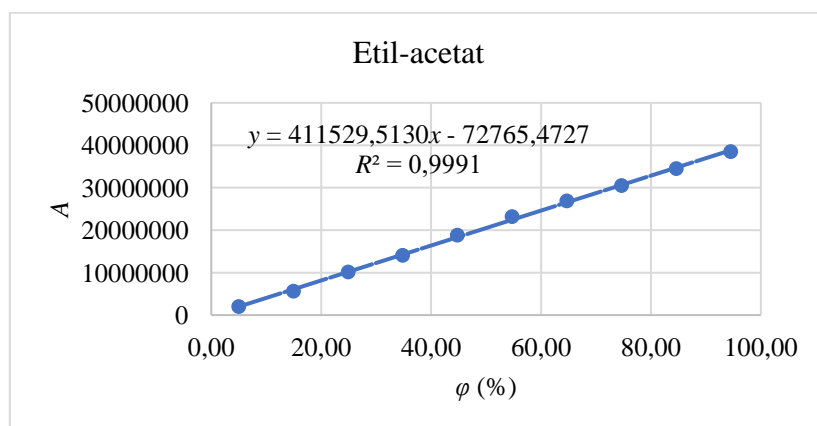
Metil-etil-keton	
$\varphi$ (%)	A
5,00	2658155
14,99	7499753
24,98	12768609
34,97	20599211
44,96	23187595
54,95	28606653
64,94	35010198
74,93	39344704
84,92	46159135
94,91	51736389



**Slika D5.** Kalibracijski pravac metil-etil-ketona

**Tablica P6.** Rezultati mjerenja etil-acetata u rasponu koncentracija 4,98-94,53%.

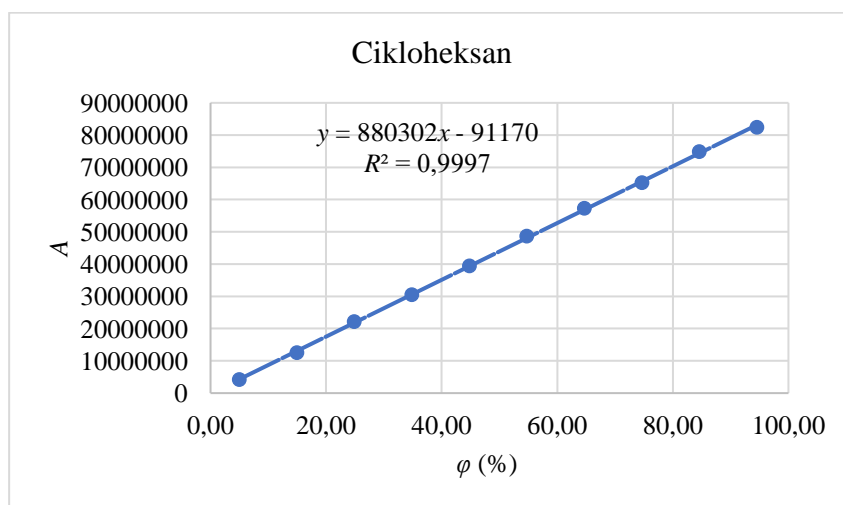
Etil-acetat	
$\varphi$ (%)	A
4,98	1945610
14,93	5588378
24,88	10130042
34,83	14070797
44,78	18808819
54,73	23161202
64,68	26834997
74,63	30486305
84,58	34503868
94,53	38478260



**Slika D6.** Kalibracijski pravac etil-acetata

**Tablica P7.** Rezultati mjerenja cikloheksana u rasponu koncentracija 4,98-94,53%.

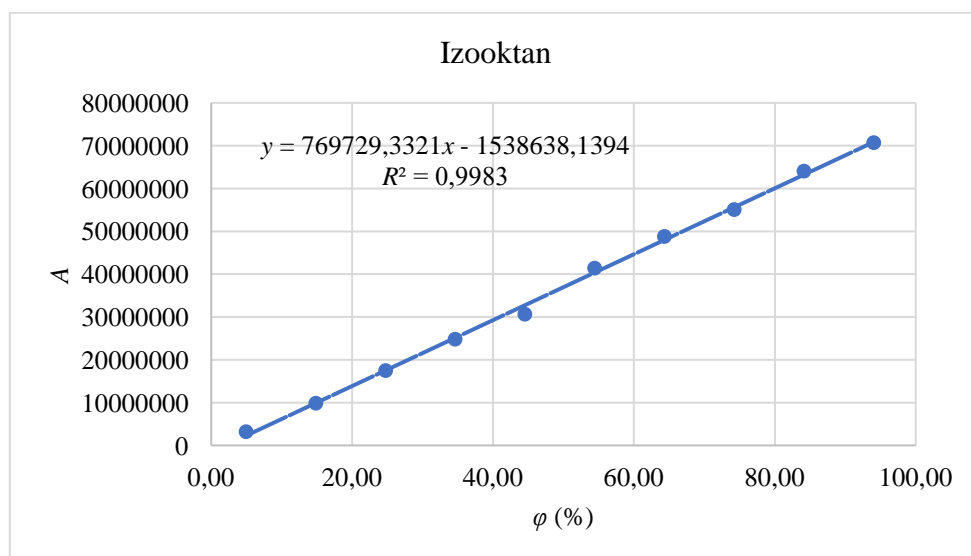
Cikloheksan	
$\varphi$ (%)	A
4,98	4153229
14,93	12525830
24,88	22151560
34,83	30474683
44,78	39381466
54,73	48643748
64,68	57230826
74,63	65257893
84,58	74870709
94,53	82348767



**Slika D7.** Kalibracijski pravac cikloheksana

**Tablica P8.** Rezultati mjerenja izooktana u rasponu koncentracija 4,95-94,05%.

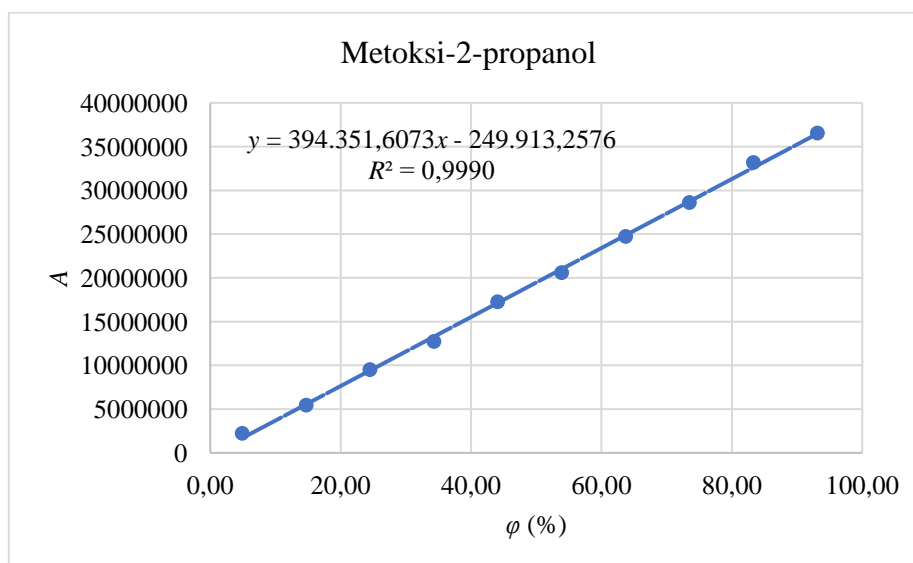
Izooktan	
$\varphi$ (%)	A
4,95	4153229
14,85	12525830
24,75	22151560
34,65	30474683
44,55	39381466
54,45	48643748
64,35	57230826
74,25	65257893
84,15	74870709
94,05	82348767



**Slika D8.** Kalibracijski pravac izooktana

**Tablica P9.** Rezultati mjerenja metoksi-2-propanola u rasponu koncentracija 4,90-93,10%.

<b>Metoksi-2-propanol</b>	
$\varphi$ (%)	A
4,90	2217459
14,70	5440505
24,50	9508983
34,30	12718601
44,10	17240813
53,90	20590513
63,70	24730267
73,50	28588114
83,30	33177119
93,10	36520781

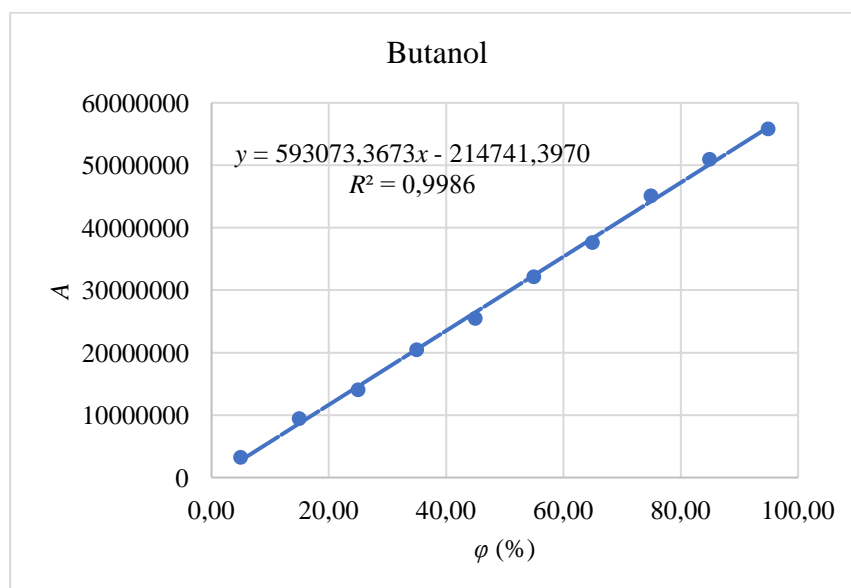


**Slika D9.** Kalibracijski pravac metoksi-2-propanola



**Tablica P10.** Rezultati mjerenja butanola u rasponu koncentracija 5,00-94,91%.

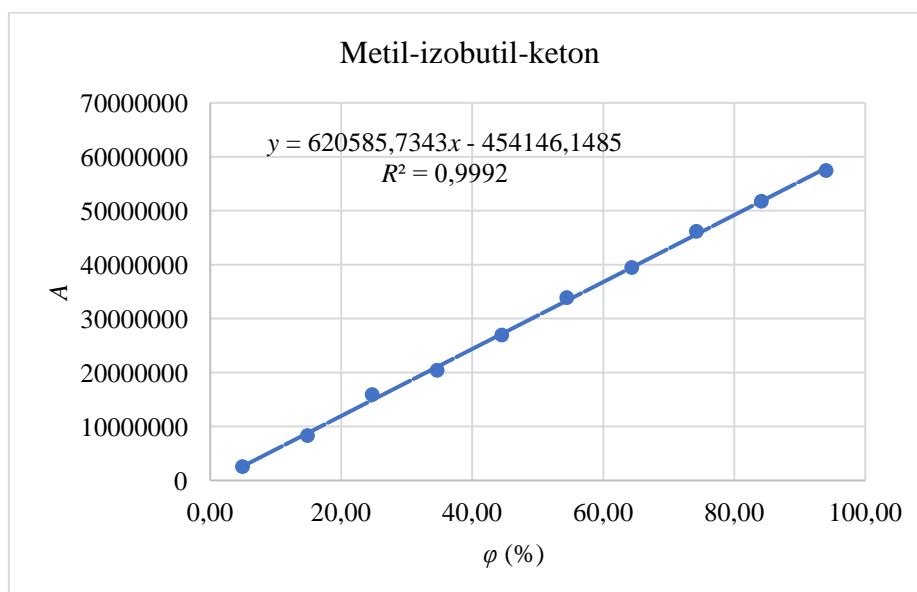
Butanol	
$\varphi$ (%)	A
5,00	3213615
14,99	9401713
24,98	14006573
34,97	20418099
44,96	25481332
54,95	32144165
64,94	37606162
74,93	45093050
84,92	50942306
94,91	55785718



**Slika D10.** Kalibracijski pravac butanola

**Tablica P11.** Rezultati mjerenja metil-izobutil-ketona u rasponu koncentracija 4,95-94,05%.

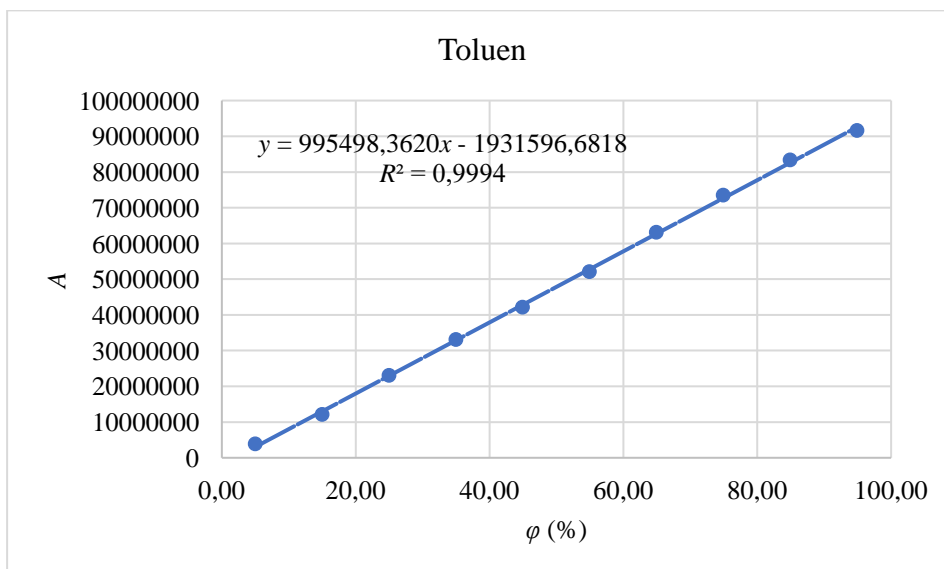
Metil-izobutil-keton	
$\varphi$ (%)	A
4,95	2518132
14,85	8279515
24,75	15912345
34,65	20391854
44,55	26917907
54,45	33879421
64,35	39431600
74,25	46129801
84,15	51756280
94,05	57431622



**Slika D11.** Kalibracijski pravac metil-izobutil-ketona

**Tablica P12.** Rezultati mjerenja toluena u rasponu koncentracija 5,00-94,91%.

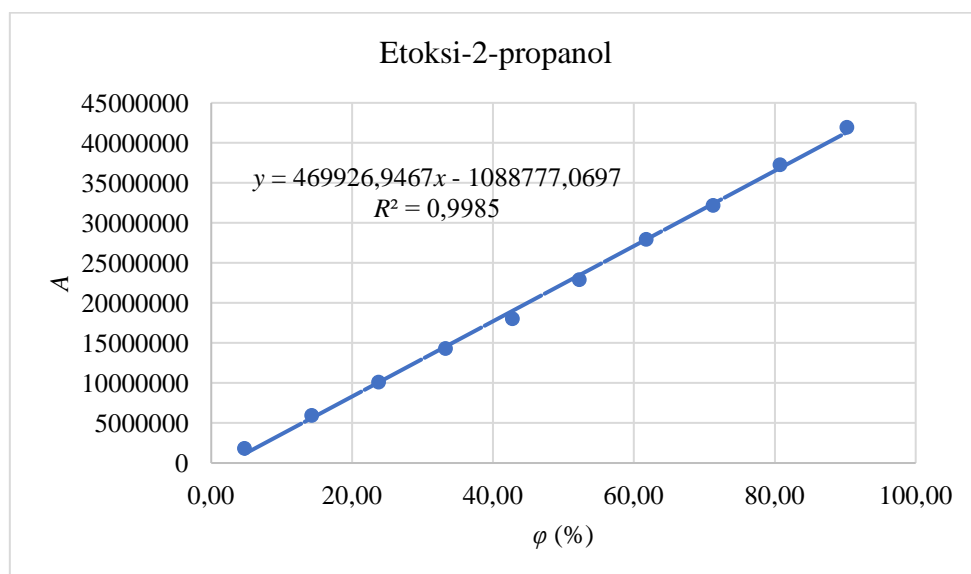
Toluen	
$\varphi$ (%)	A
5,00	3865975
14,99	12091979
24,98	23087353
34,97	33054231
44,96	42164728
54,95	52067216
64,94	63131040
74,93	73469433
84,92	83353776
94,91	91649734



**Slika D12.** Kalibracijski pravac toluena.

**Tablica P13.** Rezultati mjerenja etoksi-2-propanola u rasponu koncentracija 4,75-90,25%.

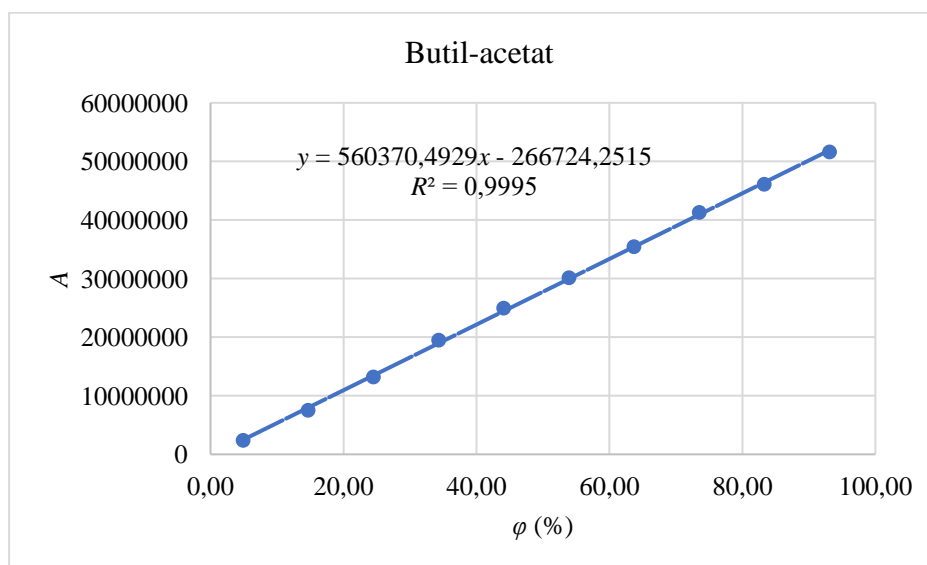
Etoksi-2-propanol	
$\varphi$ (%)	A
4,75	1806390
14,25	5941710
23,75	10080922
33,25	14288869
42,75	18018105
52,25	22903639
61,75	27935350
71,25	32157131
80,75	37252385
90,25	41943028



**Slika D13.** Kalibracijski pravac etoksi-2-propanola

**Tablica P14.** Rezultati mjerenja butil-acetata u rasponu koncentracija 4,90-93,10%.

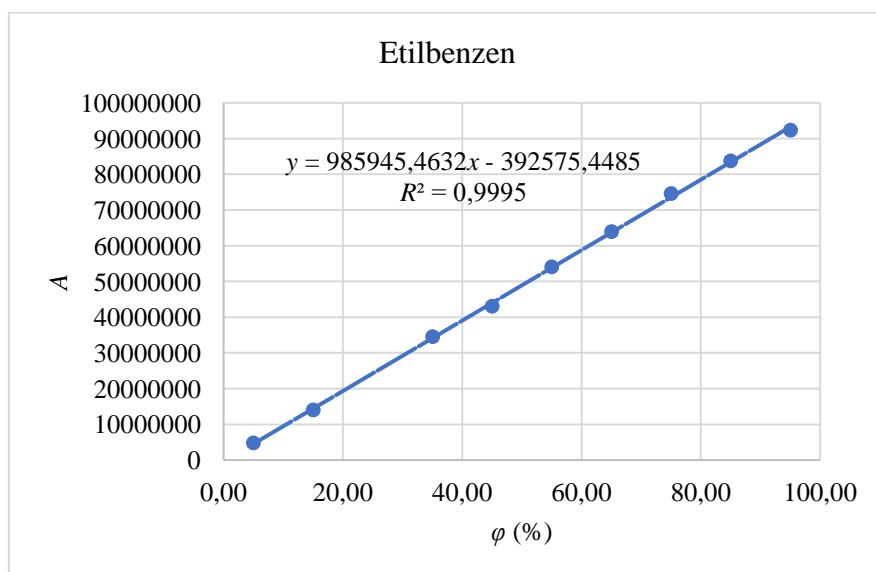
Butil-acetat	
$\phi$ (%)	A
4,90	2375402
14,70	7516000
24,50	13199907
34,30	19446175
44,10	24917306
53,90	30148638
63,70	35405350
73,50	41251827
83,30	46070999
93,10	51582695



**Slika D14.** Kalibracijski pravac butil-acetata

**Tablica P15.** Rezultati mjerenja etilbenzena u rasponu koncentracija 4,95-94,05%.

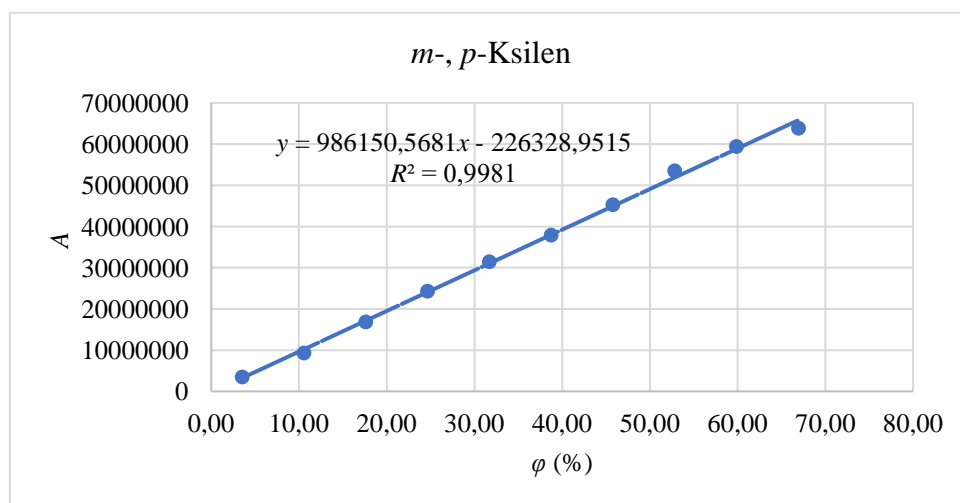
Etilbenzen	
$\varphi$ (%)	A
4,95	4727551
14,85	13994875
24,75	9068
34,65	34513388
44,55	43050227
54,45	54019248
64,35	63924275
74,25	74553840
84,15	83718043
94,05	92289469



**Slika D15.** Kalibracijski pravac etilbenzena

**Tablica P16.** Rezultati mjerenja *m*-, *p*-ksilen u rasponu koncentracija 3,52-66,92%.

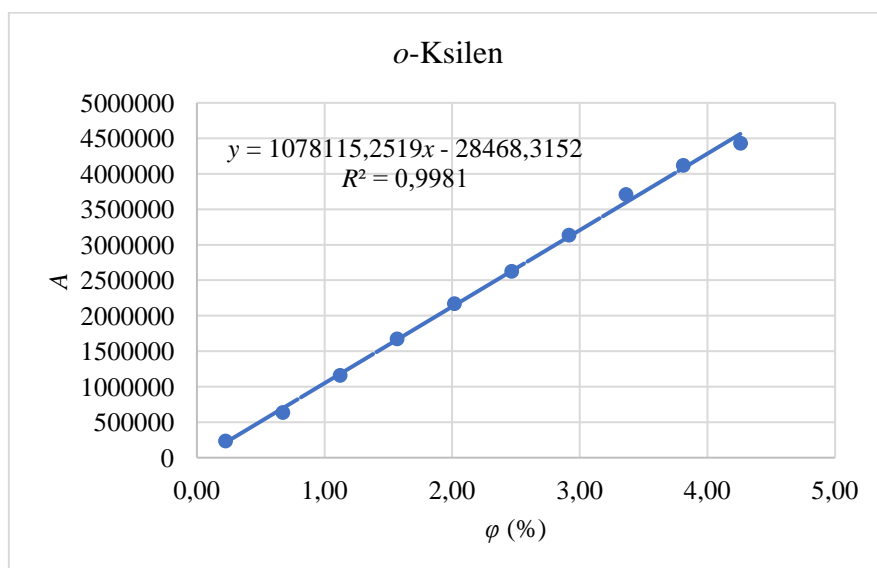
<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilen	
$\varphi$ (%)	A
3,52	3482673
10,57	9307989
17,61	16830201
24,66	24255657
31,70	31401415
38,75	37898341
45,79	45249097
52,84	53455652
59,88	59372380
66,92	63841037



**Slika D16.** Kalibracijski pravac *m*-, *p*-ksilena

**Tablica P17.** Rezultati mjerenja *o*-ksilena u rasponu koncentracija 0,22-4,26%.

<i>o</i> -Ksilen	
$\varphi$ (%)	<i>A</i>
0,22	234207
0,67	633651
1,12	1155609
1,57	1672486
2,02	2170030
2,46	2622381
2,91	3134461
3,36	3706338
3,81	4115706
4,26	4429663



**Slika D17.** Kalibracijski pravac *o*-ksilena



**Tablica P18.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 39,92% etanola.

Ponavljanje #	A
1	16974677
2	16939800
3	16943686
4	16835833
5	17006460
6	17096774
7	17020869
8	17024768
9	16822144
10	17202850
<i>s</i>	113469,57
$\bar{A}$	16986786,10
<i>RSD (%)</i>	0,67

**Tablica P19.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 39,96% izopropanola.

Ponavljanje #	A
1	18248549
2	18223050
3	18435450
4	18483819
5	18641922
6	18476955
7	18394153
8	18506292
9	18647350
10	18744130
<i>s</i>	167879,43
$\bar{A}$	18480167,00
<i>RSD (%)</i>	0,91

**Tablica P20.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 39,80% etil-acetata.

Ponavljanje #	A
1	16391923
2	16399522
3	16674170
4	16736441
5	16192559
6	16719725
7	16766369
8	16770222
9	16815224
10	16822590
<i>s</i>	219122,37
$\bar{A}$	16628874,50
<i>RSD (%)</i>	1,32

**Tablica P21.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 39,60% izooktana.

<b>Ponavljanje #</b>	<b>A</b>
1	27025058
2	29485074
3	31400722
4	31395677
5	31594880
6	31784667
7	31765467
8	31707413
9	31736116
10	32000966
<i>s</i>	1563862,01
$\bar{A}$	30989604,00
<b><i>RSD (%)</i></b>	5,05

**Tablica P22.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 39,96% butanola.

Ponavljanje #	A
1	25403201
2	25473894
3	25633803
4	25571626
5	25729923
6	25827757
7	25981284
8	26016186
9	25991375
10	25936358
<i>s</i>	227347,75
$\bar{A}$	25756540,70
<i>RSD (%)</i>	0,88

**Tablica P23.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 38,00% etoksi-2-propanola.

Ponavljanje #	A
1	18657405
2	18845604
3	18820453
4	18956996
5	18792364
6	18827775
7	18882008
8	18994152
9	19116269
10	19067160
<i>s</i>	138216,43
$\bar{A}$	18896018,60
<i>RSD (%)</i>	0,73

**Tablica P24.** Podaci za ponovljivost mjerenja standardne otopine 39,60% etilbenzena.

Ponavljanje #	A
1	41326563
2	41588989
3	41484276
4	41506329
5	41757105
6	41877664
7	41980340
8	42006435
9	42095833
10	41947704
<i>s</i>	264270,92
$\bar{A}$	41757123,80
<i>RSD (%)</i>	0,63

**Tablica P25.** Podaci za određivanje iskorištenja metanola na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

<b>Referentna koncentracija <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>A</b>	<b>Izmjerena koncentracija <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>Iskorištenje %</b>
9,95	2565048,00	9,19	92,41
9,95	2606645,00	9,34	93,86
9,95	2611238,00	9,36	94,03
<b>Srednja vrijednost</b>		9,30	93,43
49,75	15691501,00	54,90	110,36
49,75	15557672,00	54,44	109,42
49,75	15820097,00	55,35	111,26
<b>Srednja vrijednost</b>		54,90	110,35
79,60	23040781,00	80,50	101,12
79,60	22987173,00	80,31	100,89
79,60	22989120,00	80,32	100,90
<b>Srednja vrijednost</b>		80,37	100,97



**Tablica P26.** Podaci za određivanje iskorištenja acetona na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

<b>Referentna koncentracija <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>A</b>	<b>Izmjerena koncentracija <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>Iskorištenje %</b>
9,99	3894606,00	10,25	102,63
9,99	3915720,00	10,30	103,13
9,99	3909641,00	10,29	102,98
<b>Srednja vrijednost</b>		10,28	102,91
49,95	21278045,00	51,00	102,10
49,95	21071042,00	50,52	101,13
49,95	21174470,00	50,76	101,62
<b>Srednja vrijednost</b>		50,76	101,62
79,92	33764384,00	80,27	100,44
79,92	33864695,00	80,50	100,73
79,92	33092049,00	78,69	98,46
<b>Srednja vrijednost</b>		79,82	99,88

**Tablica P27.** Podaci za određivanje iskorištenja metil-etil-ketona na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
9,99	5658246,00	11,04	110,53
9,99	5637331,00	11,00	110,14
9,99	5675484,00	11,07	110,85
<b>Srednja vrijednost</b>		11,04	110,51
49,95	27485535,00	51,29	102,69
49,95	27527901,00	51,37	102,85
49,95	27534538,00	51,38	102,87
<b>Srednja vrijednost</b>		51,35	102,80
79,92	42532720,00	79,04	98,90
79,92	42470889,00	78,93	98,76
79,92	42083585,00	78,21	97,86
<b>Srednja vrijednost</b>		78,73	98,51

**Tablica P28.** Podaci za određivanje iskorištenja cikloheksan na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
9,95	7884080,00	9,06	91,05
9,95	7876361,00	9,05	90,96
9,95	7860102,00	9,03	90,78
<b>Srednja vrijednost</b>		9,05	90,93
49,75	44884234,00	51,09	102,70
49,75	44951207,00	51,17	102,85
49,75	44592181,00	50,76	102,03
<b>Srednja vrijednost</b>		51,01	102,52
79,60	70639832,00	80,35	100,94
79,60	70896294,00	80,64	101,31
79,60	70815217,00	80,55	101,19
<b>Srednja vrijednost</b>		80,51	101,15

**Tablica P29.** Podaci za određivanje iskorištenja metoksi-2-propanola na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

<b>Referentna koncentracija <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>A</b>	<b>Izmjerena koncentracija <math>\varphi</math> (%)</b>	<b>Iskorištenje %</b>
9,80	4005056,00	10,79	110,10
9,80	4030456,00	10,85	110,76
9,80	4041302,00	10,88	111,04
<b>Srednja vrijednost</b>		10,84	110,63
49,00	20507722,00	52,64	107,42
49,00	20665845,00	53,04	108,24
49,00	20602849,00	52,88	107,92
<b>Srednja vrijednost</b>		52,85	107,86
78,40	30693357,00	78,47	100,08
78,40	30725003,00	78,55	100,19
78,40	30828344,00	78,81	100,52
<b>Srednja vrijednost</b>		78,61	100,26

**Tablica P30.** Podaci za određivanje iskorištenja metil-izobutil-ketona na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
9,90	6833731,00	11,74	118,62
9,90	6819903,00	11,72	118,40
9,90	6931223,00	11,90	120,21
<b>Srednja vrijednost</b>		11,79	119,08
49,50	32031446,00	52,35	105,75
49,50	32397253,00	52,94	106,94
49,50	32619933,00	53,29	107,67
<b>Srednja vrijednost</b>		52,86	106,79
79,20	49266439,00	80,12	101,16
79,20	49532147,00	80,55	101,70
79,20	48979377,00	79,66	100,58
<b>Srednja vrijednost</b>		80,11	101,15

**Tablica P31.** Podaci za određivanje iskorištenja toluena na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
9,99	9327660,00	11,31	113,21
9,99	9377413,00	11,36	113,72
9,99	9360755,00	11,34	113,55
<b>Srednja vrijednost</b>		11,34	113,49
49,95	52132151,00	54,31	108,73
49,95	52185979,00	54,36	108,83
49,95	52063897,00	54,24	108,59
<b>Srednja vrijednost</b>		54,30	108,72
79,92	77854138,00	80,15	100,28
79,92	78019869,00	80,31	100,49
79,92	78096892,00	80,39	100,59
<b>Srednja vrijednost</b>		80,28	100,45

**Tablica P32.** Podaci za određivanje iskorištenja butil-acetata na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
9,80	6346010,00	11,80	120,41
9,80	6285498,00	11,69	119,31
9,80	6345891,00	11,80	120,41
<b>Srednja vrijednost</b>		11,76	120,05
49,00	28878161,00	52,01	106,14
49,00	29005143,00	52,24	106,61
49,00	29018980,00	52,26	106,66
<b>Srednja vrijednost</b>		52,17	106,47
78,40	44435526,00	79,77	101,75
78,40	44651258,00	80,16	102,24
78,40	44475204,00	79,84	101,84
<b>Srednja vrijednost</b>		79,92	101,94

**Tablica P33.** Podaci za određivanje iskorištenja *m*-, *p*-ksilen na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
7,04	8074994,00	8,42	119,49
7,04	8097113,00	8,44	119,81
7,04	8071015,00	8,41	119,44
<b>Srednja vrijednost</b>		8,42	119,58
35,22	38026622,00	38,79	110,13
35,22	38214297,00	38,98	110,67
35,22	37964549,00	38,73	109,95
<b>Srednja vrijednost</b>		38,83	110,25
56,36	56404495,00	57,43	101,90
56,36	56739841,00	57,77	102,50
56,36	56962292,00	57,99	102,90
<b>Srednja vrijednost</b>		57,73	102,43

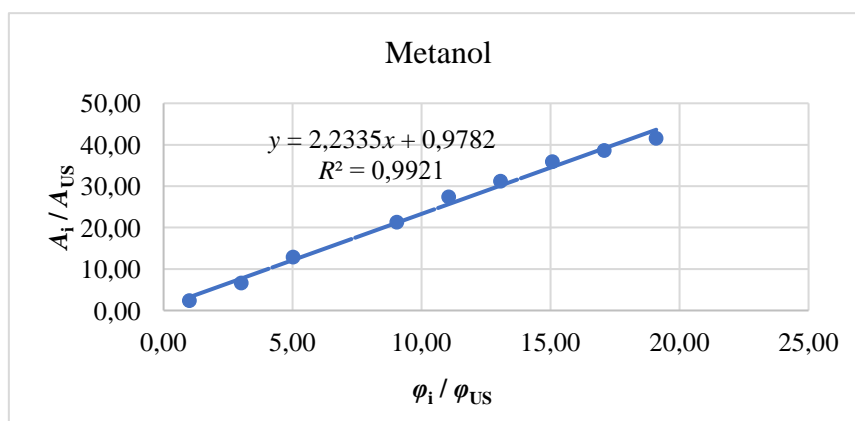


**Tablica P34.** Podaci za određivanje iskorištenja *o*-ksilen na tri različita volumna udjela u standardnim otopinama.

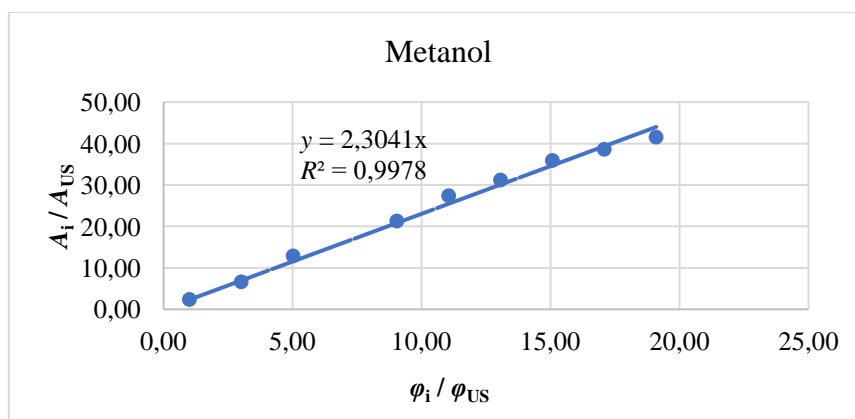
Referentna koncentracija $\varphi$ (%)	A	Izmjerena koncentracija $\varphi$ (%)	Iskorištenje %
0,45	552170,00	0,54	120,17
0,45	553728,00	0,54	120,49
0,45	551889,00	0,54	120,11
<b>Srednja vrijednost</b>		0,54	120,26
2,24	2650646,00	2,48	110,89
2,24	2663607,00	2,50	111,43
2,24	2646517,00	2,48	110,72
<b>Srednja vrijednost</b>		2,49	111,02
3,59	3945446,00	3,69	102,81
3,59	3968722,00	3,71	103,41
3,59	3984559,00	3,72	103,82
<b>Srednja vrijednost</b>		3,71	103,34

**Tablica P35.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora metanola.

Metanol		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	<i>A</i>	$\varphi$ (%)	<i>A</i>					
4,98	1227217	4,95	527408	2,33	1,01	246676,78	106547,07	2,32
14,93	3825573	4,95	577275	6,63	3,02	256319,80	116621,21	2,20
24,88	6692859	4,95	521611	12,83	5,03	269059,66	105375,96	2,55
34,83	10735234	4,95	568271	18,89	7,04	308262,28	114802,22	2,69
44,78	13107552	4,95	615707	21,29	9,05	292742,65	124385,25	2,35
54,73	15901393	4,95	580629	27,39	11,06	290569,08	117298,79	2,48
64,68	18594151	4,95	596075	31,19	13,07	287501,37	120419,19	2,39
74,63	21015599	4,95	586193	35,85	15,08	281616,07	118422,83	2,38
84,58	23916207	4,95	619948	38,58	17,09	282781,05	125242,02	2,26
94,53	27099619	4,95	653261	41,48	19,10	286692,61	131971,92	2,17



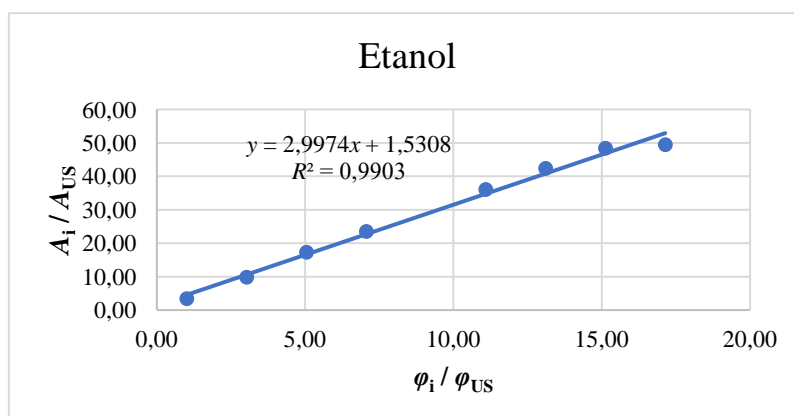
**Slika D18.** *RRF* metanola kao nagib kalibracijskog pravca – izbačena je točka 34,83% kako bi se dobio kalibracijski pravac čiji je  $R^2 \geq 0,99$



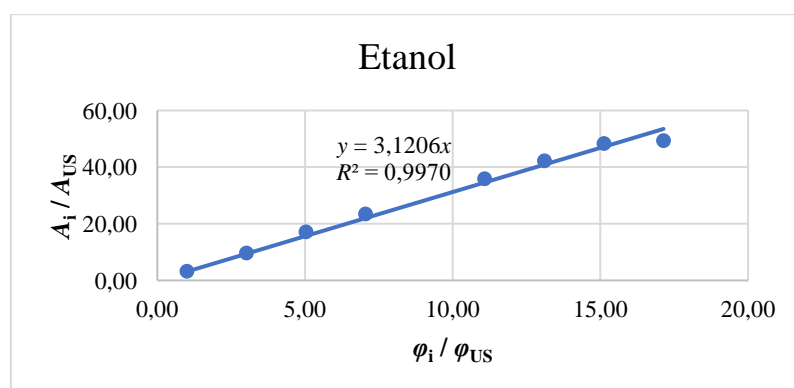
**Slika D19.** *RRF* metanola kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P36.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora etanola.

Etanol		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	$A$	$\varphi$ (%)	$A$					
4,99	2053407	4,95	613017	3,35	1,01	411504,41	123841,82	3,32
14,97	5824165	4,95	598193	9,74	3,02	389055,78	120847,07	3,22
24,95	9978225	4,95	579075	17,23	5,04	399928,86	116984,85	3,42
34,93	14607213	4,95	621944	23,49	7,06	418185,31	125645,25	3,33
44,91	0	4,95	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
54,89	22786310	4,95	633346	35,98	11,09	415126,80	127948,69	3,24
64,87	26660118	4,95	630488	42,28	13,11	410977,62	127371,31	3,23
74,85	30492653	4,95	630666	48,35	15,12	407383,47	127407,27	3,20
84,83	34881786	4,95	706263	49,39	17,14	411196,35	142679,39	2,88
94,81	38397879	4,95	705208	54,45	19,15	404998,20	142466,26	2,84



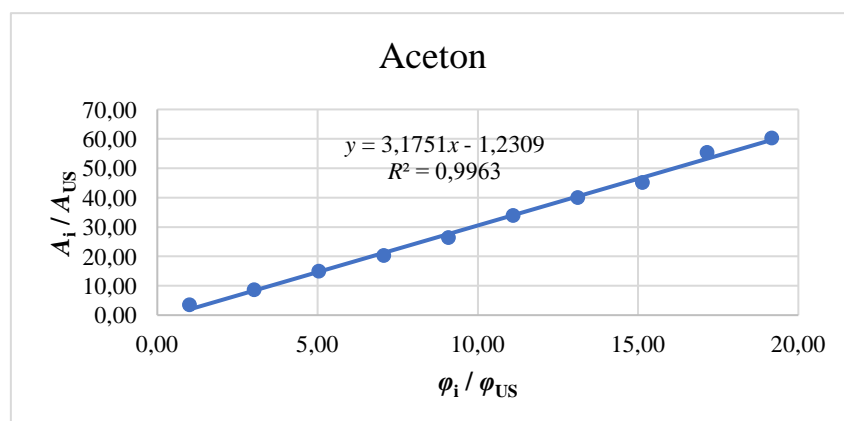
**Slika D20.**  $RRF$  etanola kao nagib kalibracijskog pravca – izbačena je točka 94,81% kako bi se dobio kalibracijski pravac čiji je  $R^2 \geq 0,99$



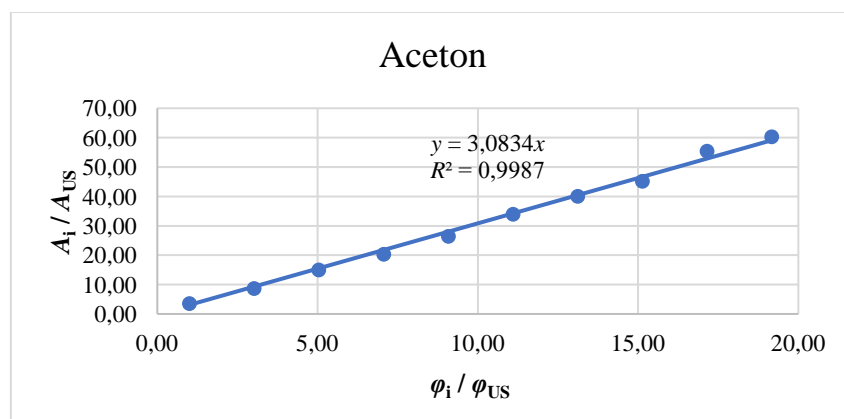
**Slika D21.**  $RRF$  etanola kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P37.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora acetona.

Aceton		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	<i>A</i>	$\varphi$ (%)	<i>A</i>					
5,00	2136069	4,95	621003	3,44	1,01	427641,44	125455,15	3,41
14,99	5481794	4,95	640878	8,55	3,03	365818,75	129470,30	2,83
24,98	9859363	4,95	662880	14,87	5,05	394769,29	133915,15	2,95
34,97	14299385	4,95	707118	20,22	7,06	408962,82	142852,12	2,86
44,96	18545741	4,95	703231	26,37	9,08	412540,12	142066,87	2,90
54,95	22988771	4,95	678793	33,87	11,10	418396,05	137129,90	3,05
64,94	27566336	4,95	689550	39,98	13,12	424522,00	139303,03	3,05
74,93	32043429	4,95	709919	45,14	15,14	427673,39	143417,98	2,98
84,92	36380454	4,95	656893	55,38	17,15	428433,77	132705,66	3,23
94,91	38997264	4,95	647080	60,27	19,17	410908,42	130723,23	3,14



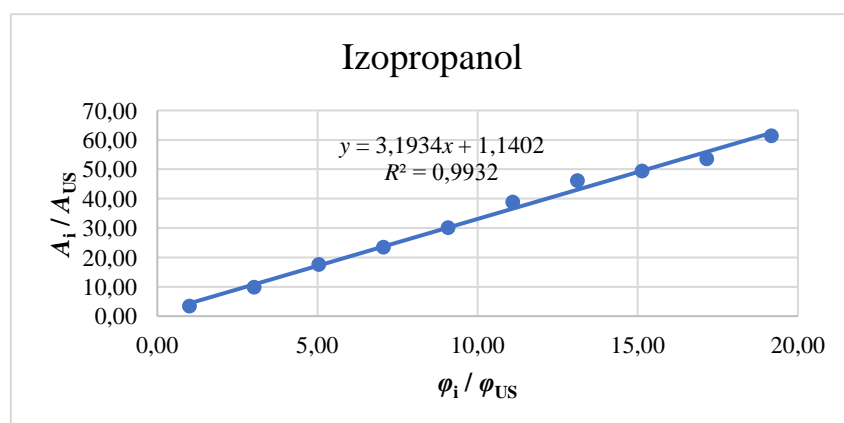
**Slika D22.** *RRF* acetona kao nagib kalibracijskog pravca



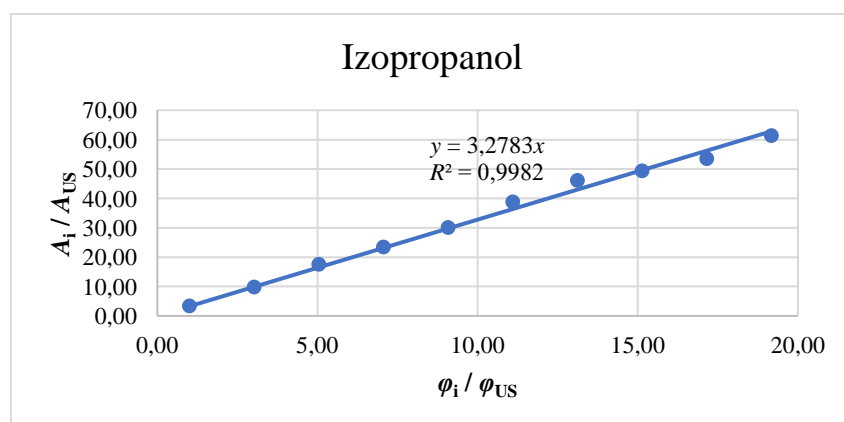
**Slika D23.** *RRF* acetona kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P38.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora izopropanola.

Izopropanol		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	$A$	$\varphi$ (%)	$A$					
5,00	1962904	4,95	572547	3,43	1,01	392973,77	115666,06	3,40
14,99	5846328	4,95	592332	9,87	3,03	390145,35	119663,03	3,26
24,98	10687182	4,95	609296	17,54	5,05	427915,20	123090,10	3,48
34,97	15950440	4,95	680795	23,43	7,06	456183,04	137534,34	3,32
44,96	19827136	4,95	659135	30,08	9,08	441044,07	133158,59	3,31
54,95	24841111	4,95	639600	38,84	11,10	452108,67	129212,12	3,50
64,94	28772335	4,95	623338	46,16	13,12	443094,40	125926,87	3,52
74,93	33337742	4,95	675286	49,37	15,14	444948,17	136421,41	3,26
84,92	38758126	4,95	723733	53,55	17,15	456434,39	146208,69	3,12
94,91	42809740	4,95	697502	61,38	19,17	451079,92	140909,49	3,20



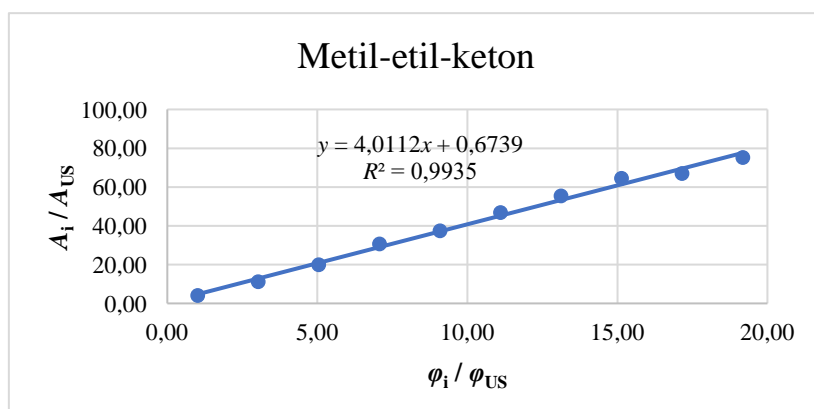
**Slika D24.**  $RRF$  izopropanola kao nagib kalibracijskog pravca



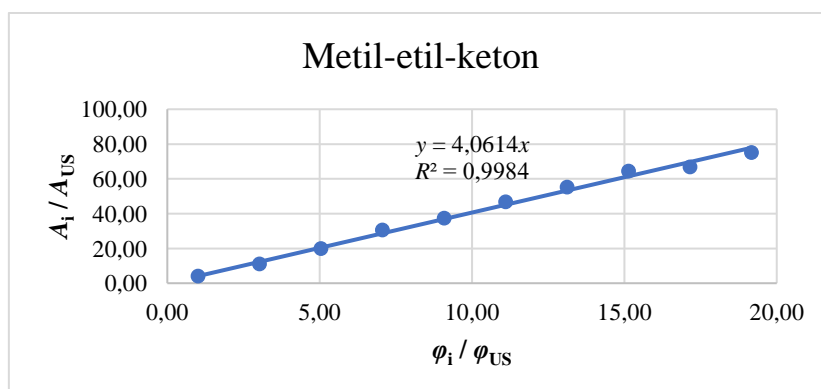
**Slika D25.**  $RRF$  izopropanola kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P39.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora metil-etil-ketona.

Metil-etil-keton		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	<i>A</i>	$\varphi$ (%)	<i>A</i>					
5,00	2658155	4,95	651897	4,08	1,01	532163,16	131696,36	4,04
14,99	7499753	4,95	672923	11,15	3,03	500484,02	135944,04	3,68
24,98	12768609	4,95	641159	19,91	5,05	511255,62	129527,07	3,95
34,97	20599211	4,95	673349	30,59	7,06	589138,02	136030,10	4,33
44,96	23187595	4,95	621374	37,32	9,08	515795,68	125530,10	4,11
54,95	28606653	4,95	612323	46,72	11,10	520641,61	123701,62	4,21
64,94	35010198	4,95	632897	55,32	13,12	539157,59	127857,98	4,22
74,93	39344704	4,95	610804	64,41	15,14	525121,17	123394,75	4,26
84,92	46159135	4,95	690539	66,85	17,15	543592,24	139502,83	3,90
94,91	51736389	4,95	688353	75,16	19,17	545138,71	139061,21	3,92



**Slika D26.** *RRF* metil-etil-ketona kao nagib kalibracijskog pravca

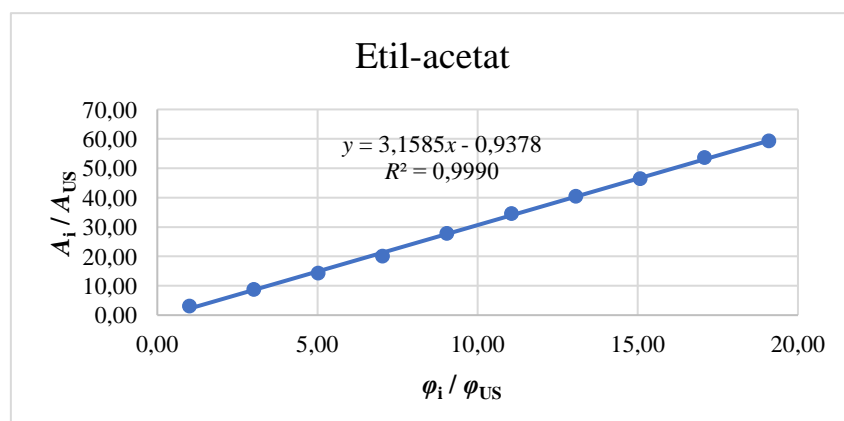


**Slika D27.** *RRF* metil-etil-ketona kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište

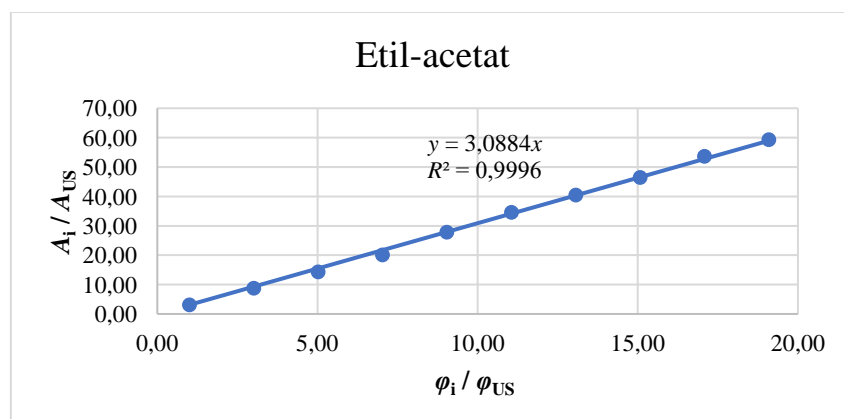
(0,0)

**Tablica P40.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora etil-acetat.

Etil-acetat		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,98	1945610	4,95	642973	3,03	1,01	391077,39	129893,54	3,01
14,93	5588378	4,95	638375	8,75	3,02	374430,69	128964,65	2,90
24,88	10130042	4,95	707923	14,31	5,03	407237,87	143014,75	2,85
34,83	14070797	4,95	701764	20,05	7,04	404042,99	141770,51	2,85
44,78	18808819	4,95	676274	27,81	9,05	420074,13	136621,01	3,07
54,73	23161202	4,95	669974	34,57	11,06	423228,91	135348,28	3,13
64,68	26834997	4,95	664735	40,37	13,07	414920,71	134289,90	3,09
74,63	30486305	4,95	657281	46,38	15,08	408526,70	132784,04	3,08
84,58	34503868	4,95	644036	53,57	17,09	407967,70	130108,28	3,14
94,53	38478260	4,95	649733	59,22	19,10	407069,66	131259,19	3,10



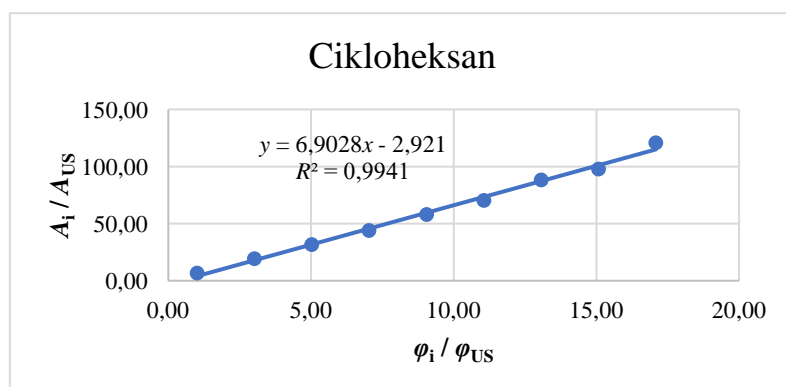
**Slika D28.** *RRF* etil-acetata kao nagib kalibracijskog pravca



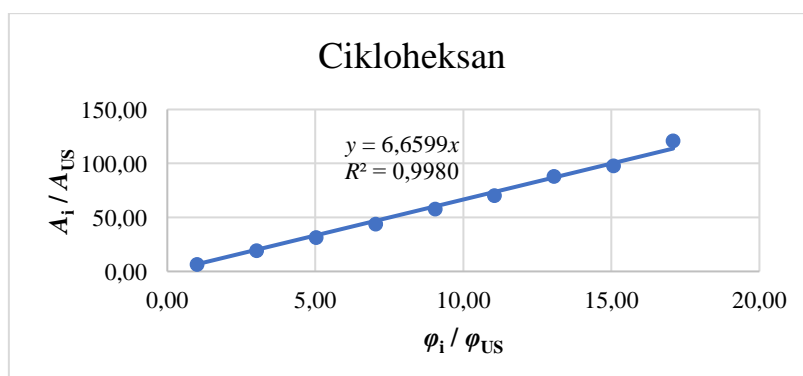
**Slika D29.** *RRF* etil-acetata kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P41.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora cikloheksana.

Cikloheksan		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	<i>A</i>	$\varphi$ (%)	<i>A</i>					
4,98	4153229	4,95	635462	6,54	1,01	834819,90	128376,16	6,50
14,93	12525830	4,95	655776	19,10	3,02	839251,59	132480,00	6,33
24,88	22151560	4,95	704349	31,45	5,03	890514,97	142292,73	6,26
34,83	30474683	4,95	694243	43,90	7,04	875080,63	140251,11	6,24
44,78	39381466	4,95	680998	57,83	9,05	879541,40	137575,35	6,39
54,73	48643748	4,95	692671	70,23	11,06	888876,16	139933,54	6,35
64,68	57230826	4,95	649540	88,11	13,07	884898,74	131220,20	6,74
74,63	65257893	4,95	667614	97,75	15,08	874477,63	134871,52	6,48
84,58	74870709	4,95	619951	120,77	17,09	885258,16	125242,63	7,07
94,53	82348767	4,95	566254	145,43	19,10	871185,05	114394,75	7,62



**Slika D30.** *RRF* cikloheksana kao nagib kalibracijskog pravca - izbačena je točka 94,53% kako bi se dobio kalibracijski pravac čiji je  $R^2 \geq 0,99$

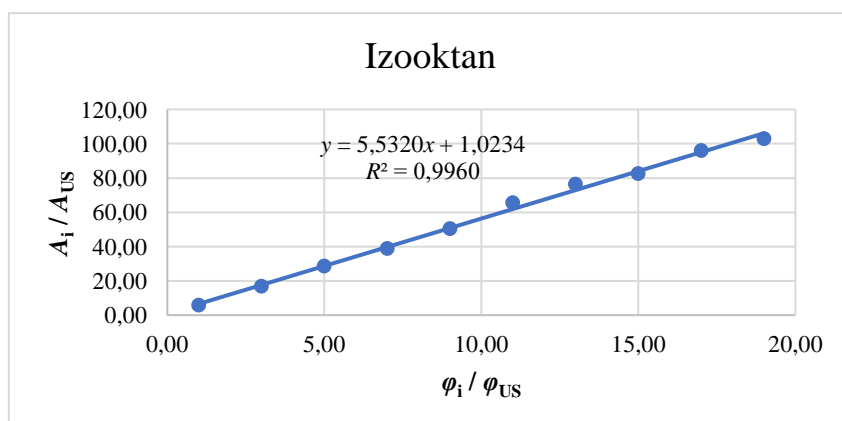


**Slika D31.** *RRF* cikloheksana kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

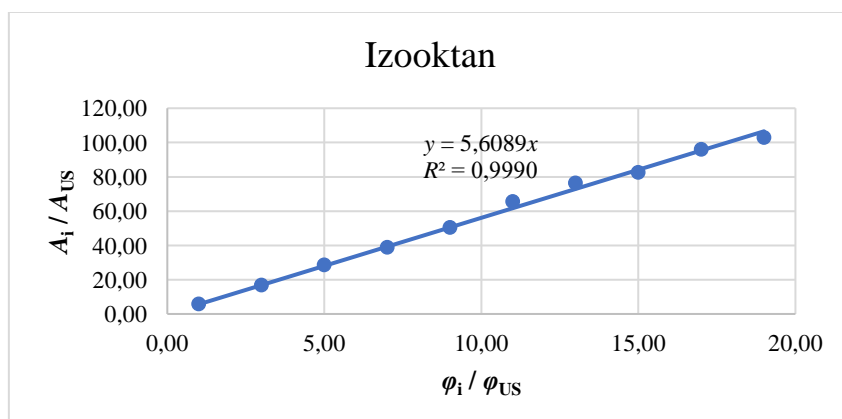


**Tablica P42.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora izooktana.

Izooktan		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,95	3165943	4,95	555776	5,70	1,00	639584,44	112277,98	5,70
14,85	9836033	4,95	583921	16,84	3,00	662359,12	117963,84	5,61
24,75	17422587	4,95	609832	28,57	5,00	703942,91	123198,38	5,71
34,65	24738952	4,95	637955	38,78	7,00	713966,87	128879,80	5,54
44,55	30631005	4,95	607864	50,39	9,00	687564,65	122800,81	5,60
54,45	41370359	4,95	631052	65,56	11,00	759786,21	127485,25	5,96
64,35	48794715	4,95	639309	76,32	13,00	758270,63	129153,33	5,87
74,25	55040901	4,95	667498	82,46	15,00	741291,60	134848,08	5,50
84,15	63980959	4,95	667133	95,90	17,00	760320,37	134774,34	5,64
94,05	70648184	4,95	686532	102,91	19,00	751176,86	138693,33	5,42



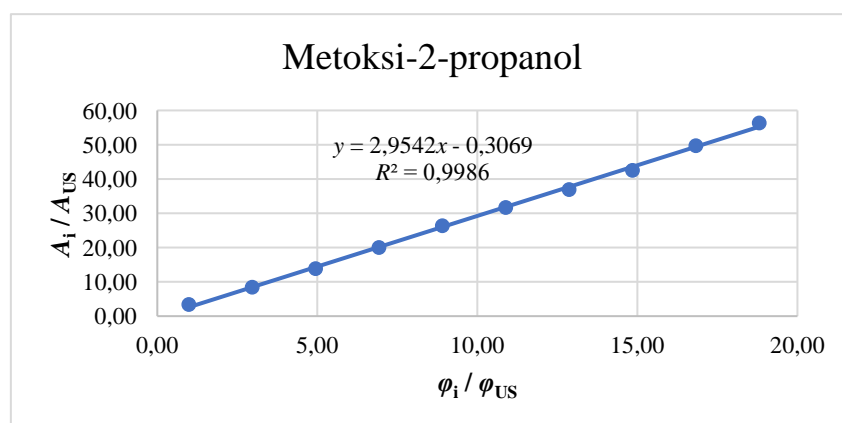
**Slika D32.** *RRF* izooktana kao nagib kalibracijskog pravca



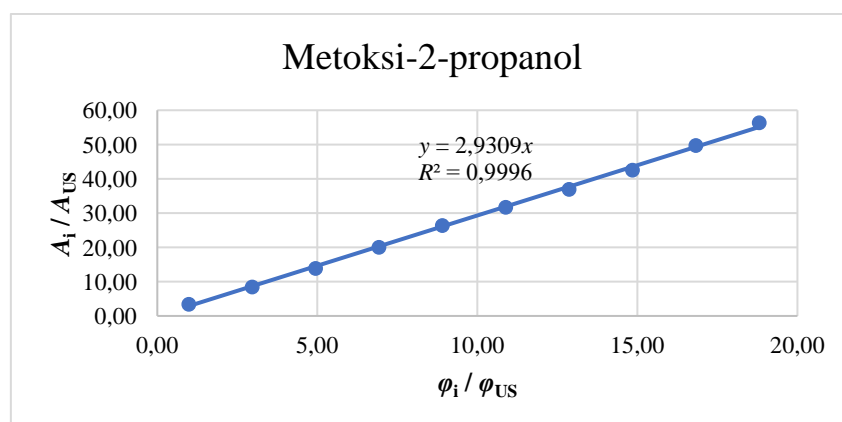
**Slika D33.** *RRF* izooktana kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P43.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora metoksi-2-propanola.

Metoksi-2-propanol		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,90	2217459	4,95	645766	3,43	0,99	452542,65	130457,78	3,47
14,70	5440505	4,95	646039	8,42	2,97	370102,38	130512,93	2,84
24,50	9508983	4,95	684732	13,89	4,95	388121,76	138329,70	2,81
34,30	12718601	4,95	636677	19,98	6,93	370804,69	128621,62	2,88
44,10	17240813	4,95	654457	26,34	8,91	390948,14	132213,54	2,96
53,90	20590513	4,95	649230	31,72	10,89	382013,23	131157,58	2,91
63,70	24730267	4,95	669201	36,95	12,87	388230,25	135192,12	2,87
73,50	28588114	4,95	671950	42,55	14,85	388953,93	135747,47	2,87
83,30	33177119	4,95	666922	49,75	16,83	398284,74	134731,72	2,96
93,10	36520781	4,95	648219	56,34	18,81	392274,77	130953,33	3,00



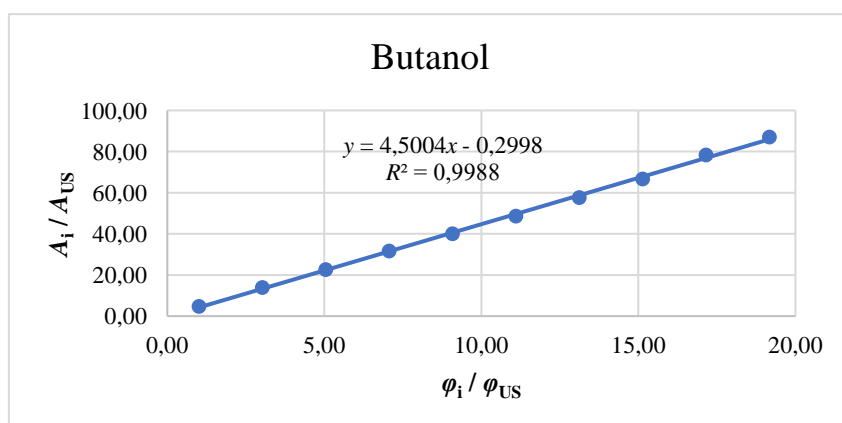
**Slika D34.**  $RRF$  metoksi-2-propanola kao nagib kalibracijskog pravca



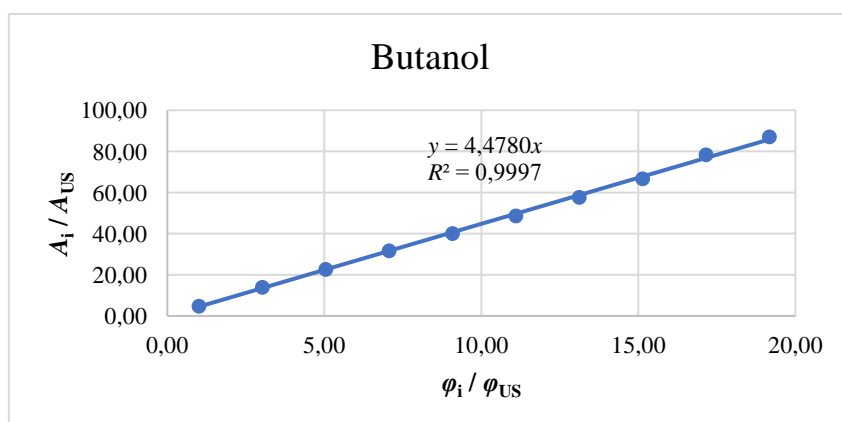
**Slika D35.**  $RRF$  metoksi-2-propanola kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P44.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora butanola.

Butanol		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
5,00	3213615	4,95	679372	4,73	1,01	643366,37	137246,87	4,69
14,99	9401713	4,95	676408	13,90	3,03	627408,27	136648,08	4,59
24,98	14006573	4,95	618566	22,64	5,05	560823,74	124962,83	4,49
34,97	20418099	4,95	645926	31,61	7,06	583958,22	130490,10	4,48
44,96	25481332	4,95	636557	40,03	9,08	566818,64	128597,37	4,41
54,95	32144165	4,95	661633	48,58	11,10	585024,39	133663,23	4,38
64,94	37606162	4,95	653376	57,56	13,12	579135,47	131995,15	4,39
74,93	45093050	4,95	676607	66,65	15,14	601842,51	136688,28	4,40
84,92	50942306	4,95	649849	78,39	17,15	599921,17	131282,63	4,57
94,91	55785718	4,95	640928	87,04	19,17	587805,89	129480,40	4,54



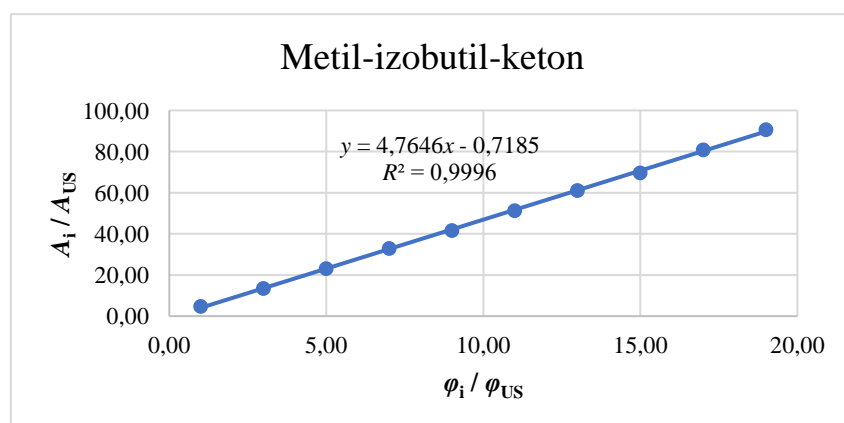
**Slika D36.**  $RRF$  butanola kao nagib kalibracijskog pravca



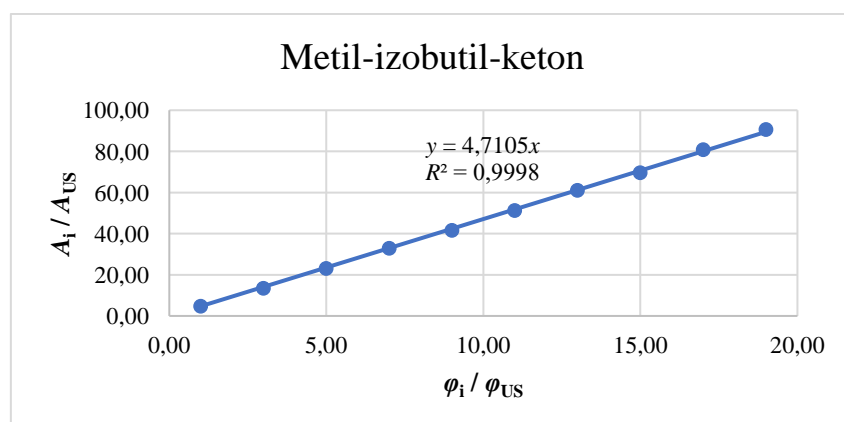
**Slika D37.**  $RRF$  butanola kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P45.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora metil-izobutil-keton.

Metil-izobutil-keton		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,95	2518132	4,95	537984	4,68	1,00	508713,54	108683,64	4,68
14,85	8279515	4,95	613778	13,49	3,00	557543,10	123995,56	4,50
24,75	15912345	4,95	690409	23,05	5,00	642923,03	139476,57	4,61
34,65	20391854	4,95	619598	32,91	7,00	588509,49	125171,31	4,70
44,55	26917907	4,95	646857	41,61	9,00	604217,89	130678,18	4,62
54,45	33879421	4,95	660195	51,32	11,00	622211,59	133372,73	4,67
64,35	39431600	4,95	645589	61,08	13,00	612767,68	130422,02	4,70
74,25	46129801	4,95	662487	69,63	15,00	621276,78	133835,76	4,64
84,15	51756280	4,95	639859	80,89	17,00	615047,89	129264,44	4,76
94,05	57431622	4,95	633806	90,61	19,00	610649,89	128041,62	4,77



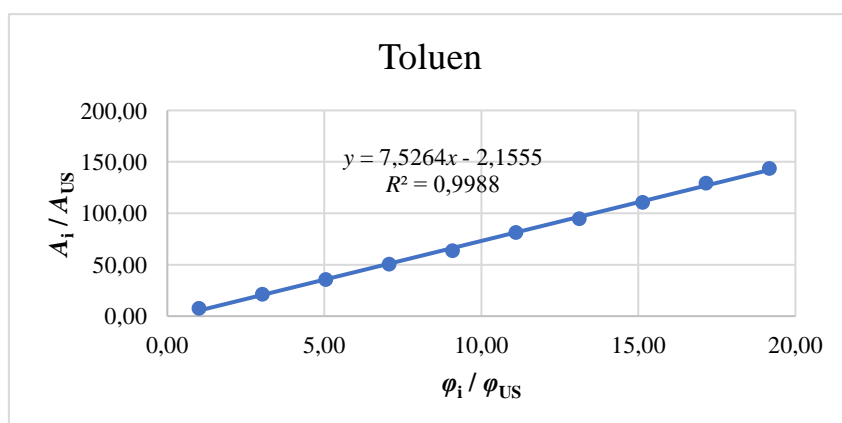
**Slika D38.**  $RRF$  metil-izobutil-ketona kao nagib kalibracijskog pravca



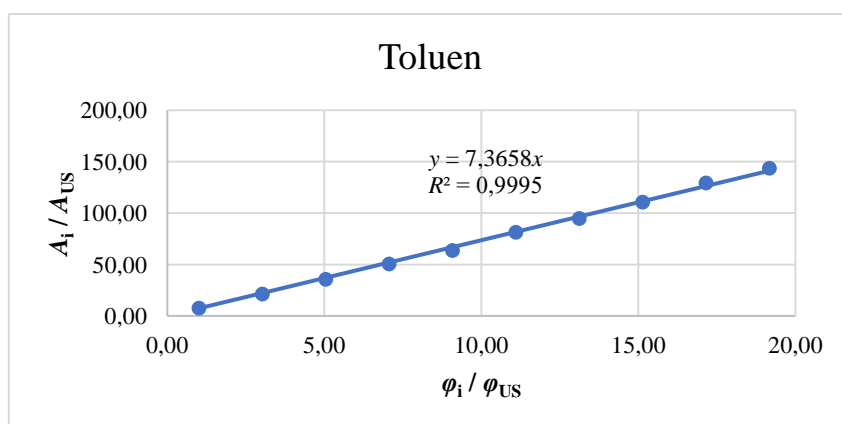
**Slika D39.**  $RRF$  metil-izobutil-ketona kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P46.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora toluen.

Toluen		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	RRF
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
5,00	3865975	4,95	513152	7,53	1,01	773968,97	103667,07	7,47
14,99	12091979	4,95	570474	21,20	3,03	806938,87	115247,27	7,00
24,98	23087353	4,95	649200	35,56	5,05	924418,54	131151,52	7,05
34,97	33054231	4,95	656213	50,37	7,06	945351,95	132568,28	7,13
44,96	42164728	4,95	661633	63,73	9,08	937931,89	133663,23	7,02
54,95	52067216	4,95	639145	81,46	11,10	947624,28	129120,20	7,34
64,94	63131040	4,95	666957	94,66	13,12	972218,99	134738,79	7,22
74,93	73469433	4,95	664120	110,63	15,14	980573,01	134165,66	7,31
84,92	83353776	4,95	644777	129,28	17,15	981614,27	130257,98	7,54
94,91	91649734	4,95	638603	143,52	19,17	965699,74	129010,71	7,49



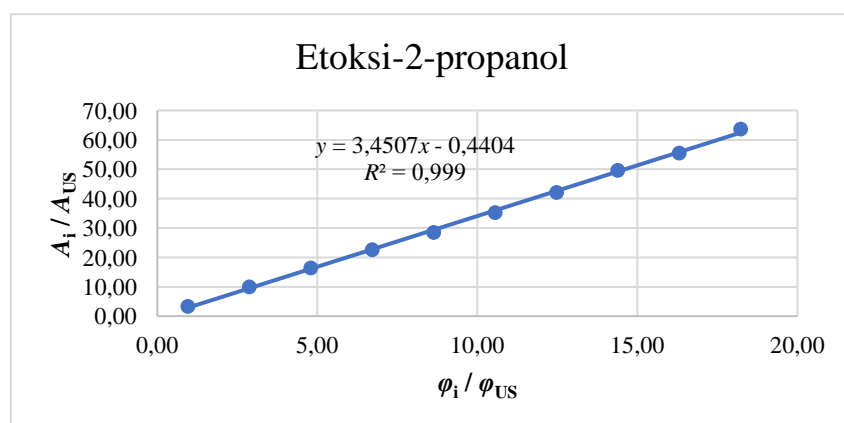
**Slika D40.** RRF toluena kao nagib kalibracijskog pravca



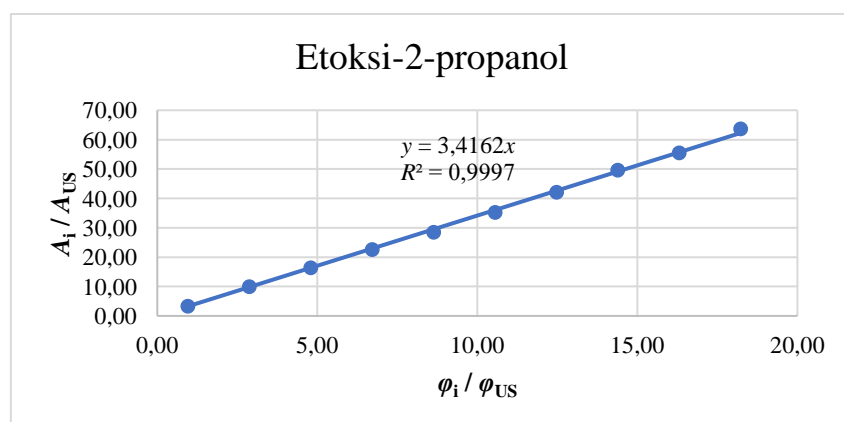
**Slika D41.** RRF toluena kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P47.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora etoksi-2-propanola.

Etoksi-2-propanol		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,75	1806390	4,95	551028	3,28	0,96	380292,63	111318,79	3,42
14,25	5941710	4,95	595913	9,97	2,88	416962,11	120386,46	3,46
23,75	10080922	4,95	614968	16,39	4,80	424459,87	124235,96	3,42
33,25	14288869	4,95	632403	22,59	6,72	429740,42	127758,18	3,36
42,75	18018105	4,95	632152	28,50	8,64	421476,14	127707,47	3,30
52,25	22903639	4,95	649857	35,24	10,56	438347,16	131284,24	3,34
61,75	27935350	4,95	663920	42,08	12,47	452394,33	134125,25	3,37
71,25	32157131	4,95	648882	49,56	14,39	451328,15	131087,27	3,44
80,75	37252385	4,95	671358	55,49	16,31	461329,85	135627,88	3,40
90,25	41943028	4,95	659245	63,62	18,23	464742,69	133180,81	3,49



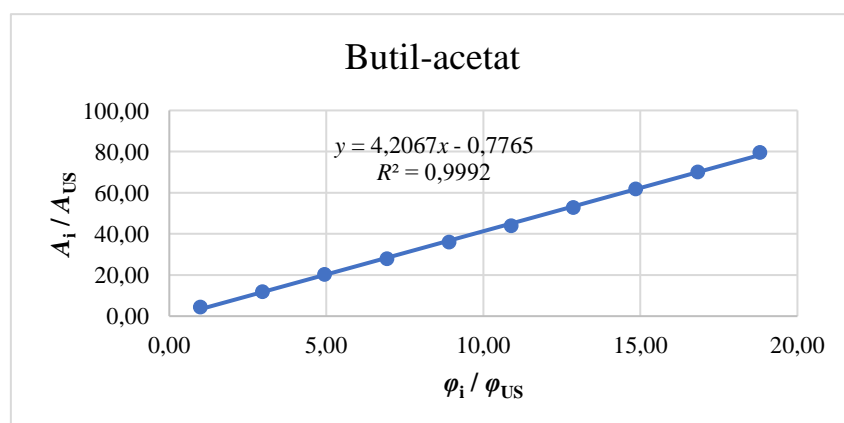
**Slika D42.**  $RRF$  etoksi-2-propanola kao nagib kalibracijskog pravca



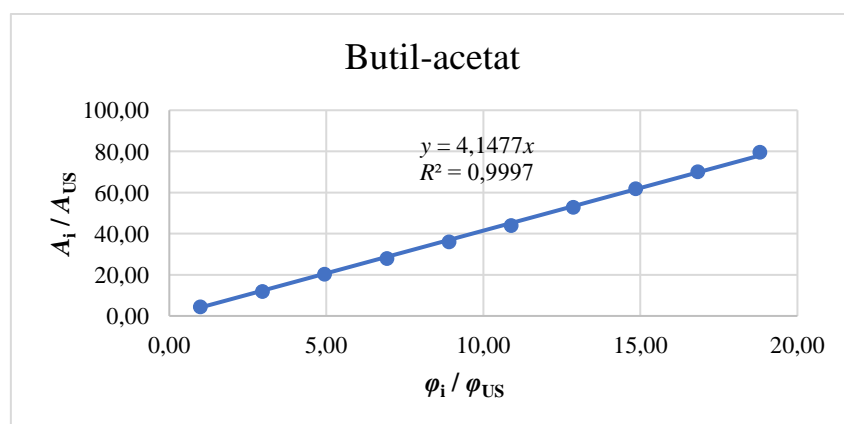
**Slika D43.**  $RRF$  etoksi-2-propanola kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P48.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora butil-acetata.

Butil-acetat		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,90	2375402	4,95	544466	4,36	0,99	484775,92	109993,13	4,41
14,70	7516000	4,95	631834	11,90	2,97	511292,52	127643,23	4,01
24,50	13199907	4,95	651723	20,25	4,95	538771,71	131661,21	4,09
34,30	19446175	4,95	695494	27,96	6,93	566943,88	140503,84	4,04
44,10	24917306	4,95	692353	35,99	8,91	565018,28	139869,29	4,04
53,90	30148638	4,95	685751	43,96	10,89	559343,93	138535,56	4,04
63,70	35405350	4,95	671234	52,75	12,87	555813,97	135602,83	4,10
73,50	41251827	4,95	666459	61,90	14,85	561249,35	134638,18	4,17
83,30	46070999	4,95	657721	70,05	16,83	553073,22	132872,93	4,16
93,10	51582695	4,95	648526	79,54	18,81	554056,87	131015,35	4,23



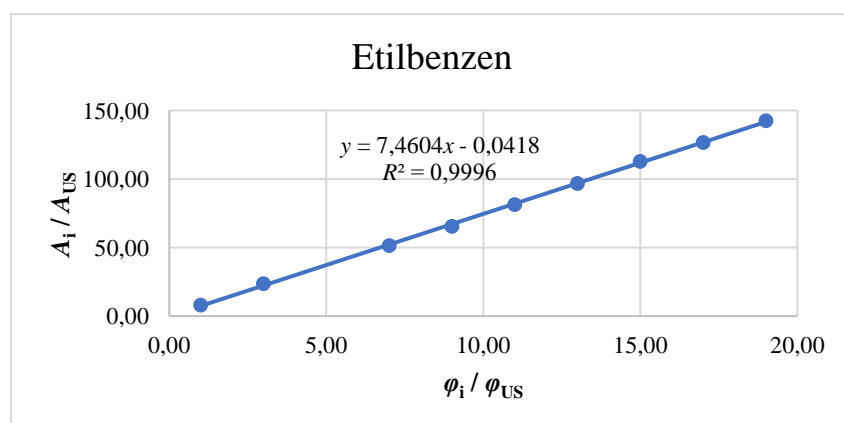
**Slika D44.**  $RRF$  butil-acetata kao nagib kalibracijskog pravca



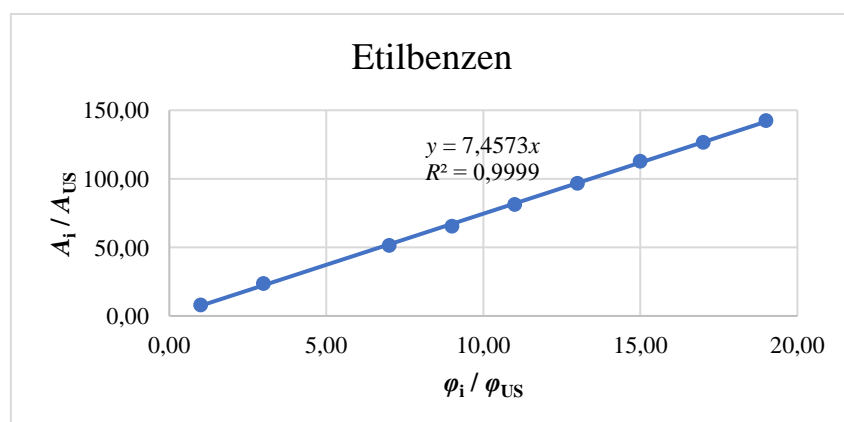
**Slika D45.**  $RRF$  butil-acetata kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P49.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora etilbenzena.

Etilbenzen		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	$RRF$
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
4,95	4727551	4,95	592074	7,98	1,00	955060,81	119610,91	7,98
14,85	13994875	4,95	593351	23,59	3,00	942415,82	119868,89	7,86
24,75	0	4,95	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
34,65	34513388	4,95	672235	51,34	7,00	996057,37	135805,05	7,33
44,55	43050227	4,95	657278	65,50	9,00	966335,06	132783,43	7,28
54,45	54019248	4,95	664562	81,29	11,00	992089,04	134254,95	7,39
64,35	63924275	4,95	661584	96,62	13,00	993384,23	133653,33	7,43
74,25	74553840	4,95	660647	112,85	15,00	1004092,12	133464,04	7,52
84,15	83718043	4,95	660741	126,70	17,00	994866,82	133483,03	7,45
94,05	92289469	4,95	647706	142,49	19,00	981280,90	130849,70	7,50



**Slika D46.**  $RRF$  etilbenzena kao nagib kalibracijskog pravca – za točku 34,75% nema analize

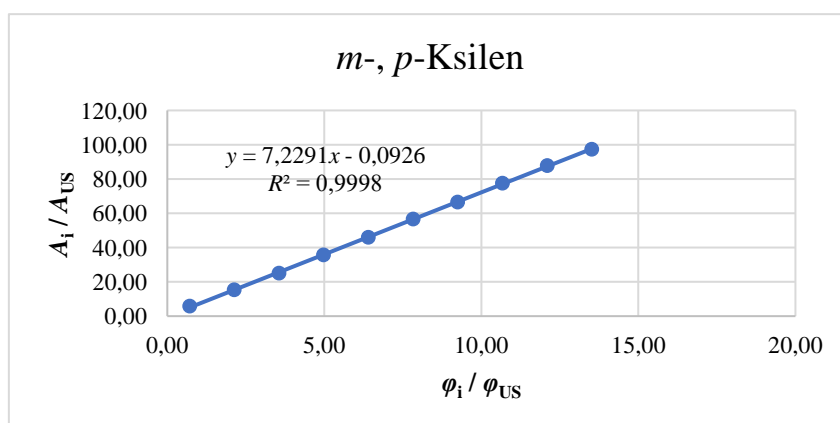


**Slika D47.**  $RRF$  etilbenzena kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

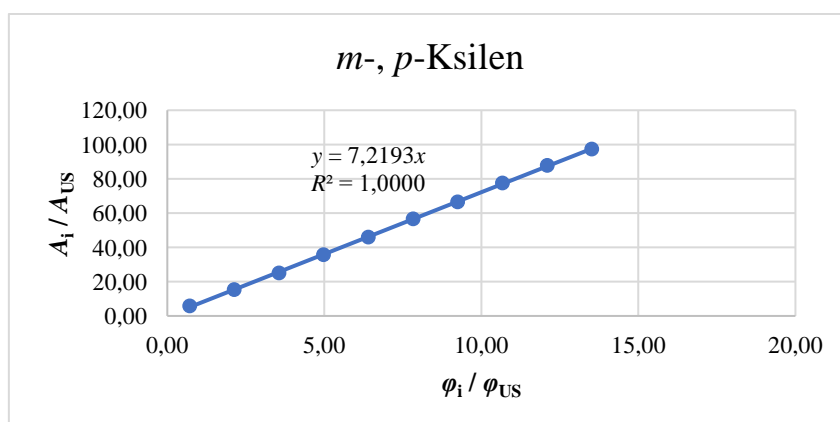


**Tablica P50.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora *m*-, *p*-ksilena.

<i>m</i> -, <i>p</i> -Ksilena		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	<i>A</i>	$\varphi$ (%)	<i>A</i>					
3,52	3482673	4,95	604043	5,77	0,71	988732,84	122028,89	8,10
10,57	9307989	4,95	608973	15,28	2,13	880847,78	123024,85	7,16
17,61	16830201	4,95	673318	25,00	3,56	955620,72	136023,84	7,03
24,66	24255657	4,95	679462	35,70	4,98	983742,11	137265,05	7,17
31,70	31401415	4,95	684000	45,91	6,40	990542,17	138181,82	7,17
38,75	37898341	4,95	669680	56,59	7,83	978123,68	135288,89	7,23
45,79	45249097	4,95	679718	66,57	9,25	988172,64	137316,77	7,20
52,84	53455652	4,95	688848	77,60	10,67	1011739,33	139161,21	7,27
59,88	59372380	4,95	676524	87,76	12,10	991520,73	136671,52	7,25
66,92	63841037	4,95	656052	97,31	13,52	953921,40	132535,76	7,20



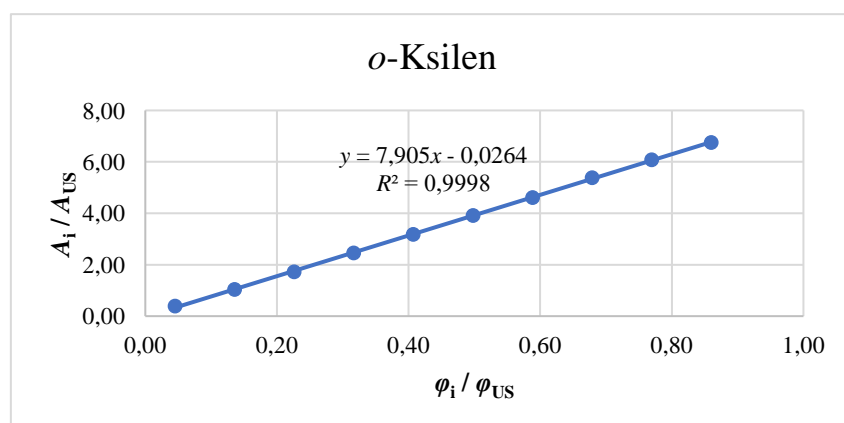
**Slika D48.** *RRF* *m*-, *p*-ksilena kao nagib kalibracijskog pravca



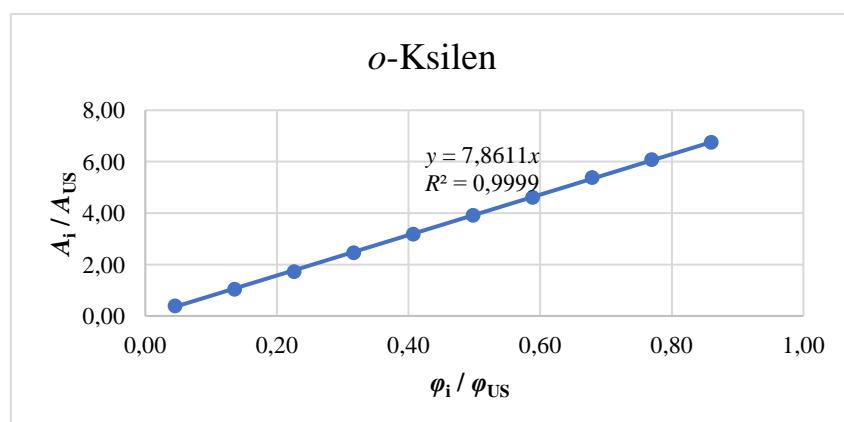
**Slika D49.** *RRF* *m*-, *p*-ksilena kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

**Tablica P51.** Podaci za određivanje relativnog faktora odgovora *o*-ksilena.

<i>o</i> -Ksilena		Kloroform		$A_i / A_{US}$	$\varphi_i / \varphi_{US}$	$A_i / \varphi_i$	$A_{US} / \varphi_{US}$	<i>RRF</i>
$\varphi$ (%)	A	$\varphi$ (%)	A					
0,22	234207	4,95	604043	0,39	0,05	1045158,70	122028,89	8,56
0,67	633651	4,95	608973	1,04	0,14	942564,85	123024,85	7,66
1,12	1155609	4,95	673318	1,72	0,23	1031390,86	136023,84	7,58
1,57	1672486	4,95	679462	2,46	0,32	1066219,99	137265,05	7,77
2,02	2170030	4,95	684000	3,17	0,41	1075983,46	138181,82	7,79
2,46	2622381	4,95	669680	3,92	0,50	1063862,43	135288,89	7,86
2,91	3134461	4,95	679718	4,61	0,59	1075974,27	137316,77	7,84
3,36	3706338	4,95	688848	5,38	0,68	1102646,06	139161,21	7,92
3,81	4115706	4,95	676524	6,08	0,77	1080383,12	136671,52	7,90
4,26	4429663	4,95	656052	6,75	0,86	1040397,87	132535,76	7,85



**Slika D50.** *RRF* *o*-ksilena kao nagib kalibracijskog pravca



**Slika D51.** *RRF* *o*-ksilena kao nagib kalibracijskog pravca koji prolazi kroz sjecište (0,0)

## ŽIVOTOPIS

Rođena sam 1. kolovoza 1997. godine u Zagrebu. Godine 2012. završila sam osnovnu školu Eugena Kumičića u Velikoj Gorici. Iste godine upisala sam srednju školu Gimnazija Velika Gorica. Godine 2016. upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila sam u tvrtki Kemokop d.o.o. Preddiplomski studij završila sam 2020. godine obranom završnog rada pod nazivom „*Optimizacija koagulacije obrade tekstilne otpadne vode*“ uz mentorstvo izv. prof. dr. sc. Davora Dolara. Iste godine upisala sam diplomski studij Primijenjena organska kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Sa svrhom stjecanja iskustva rada u analitičkom laboratoriju, kao student radila sam u tvrtki Premifab d.o.o.