

Maija Mikkola

Hiilivetykoostumuksen määrittämiseen käytettävän kaasukromatografian käyttöönottovalidointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

15.8.2018

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Maija Mikkola Hiilivetykoostumuksen määrittämiseen käytettävän kaasukromatografian käyttöönotto ja validointi 24 sivua + 1 liite 15.8.2018
Tutkinto	Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Laboratoriopäällikkö Riikka Laisi Laboratorioinsinööri Petri Haahkamo Lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laboratoriossa, joka on laadunvalvontalaboratorio. Opinnäytetyön aiheena oli hiilivetykoostumuksen määrittämiseen käytettävän kaasukromatografian käyttöönottovalidointi. Kaasukromatografi hankittiin korvaamaan vanha samankaltainen laite. Uudessa laitteessa oli lisänä automaattinen näytteenäyttävä, jonka avulla voidaan vähentää käsin syötön seurauksena syntyvää eroa toistettavuudessa. Validointi toteutettiin tutkimalla naftanäytteen pääkomponentteja.</p> <p>Naftanäyte sisältää monia komponentteja. Mittauksissa käytettiin pentaania, heksaania, heptaa, oktaania, bentseeniä ja tolueenia. Laitetta testattiin standardilla, joka sisälsi kolme komponenttia (bentseeni, tolueeni ja heksaani). Standardi ajettiin 11 kertaa ja tuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta, joiden avulla voitiin todeta, että laite antaa toistettavia tuloksia.</p> <p>Validointia varten määritettiin lineaarisuus tarkastelemalla kuusi pitoisuutta sisältävän standardisuoran residuaalikuvaajaa mittausalueella 0,01–70 p-%. Residuaalit sijoituivat satunnaisesti nollassa molemmille puolille, joten voitiin todeta, että suora on lineaarinen. Toimitus- ja määrittämissuorat laskettiin signaali-kohinasuhteen avulla, ja molemmat rajat olivat pienemmät kuin mittausalueen alaraja. Spesifisyyttä ja selektiivisyyttä tutkittiin vertailemalla standardisuoran ja standardinlisäyssi-suoran kulmakertoimia, sekä laskemalla resoluutiot pääkomponenteille. Tuloksista voidaan tulkita, että näytematriisi vaikuttaa jonkin verran mittaus tuloksiin, sillä osa näytteen sisältämistä lukuisista piikeistä menee hieman päällekkäin. Mittausepävarmuus ja systemaattinen virhe määritettiin käyttämällä MUKit-ohjelmaa. Sekä systemaattinen virhe että laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla jäivät melko pieniksi (5–8 %), mikä oli toivottu tulos.</p> <p>Tutkittujen mittausten perusteella voitiin todeta, että validointi on onnistunut. Laite toimii moitteettomasti ja antaa toistettavia sekä luotettavia tuloksia.</p>	
Avainsanat	Validointi, GC-FID, nafta

Author Title Number of Pages Date	Maija Mikkola Validation for Gas Chromatography Used for Determination of Hydrocarbons 24 pages + 1 appendix 15 August 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Riikka Laisi, Laboratory Manager Petri Haahkamo, Laboratory Engineer Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>The study was performed in Borealis Polymers' Petrochemical laboratory, which is a quality control laboratory. The aim was to validate a new gas chromatography that is used to determine the hydrocarbon composition. The new gas chromatography was purchased to replace the older similar device. In addition, the new device has automatic sample injector to reduce errors that may occur when sample is injected by hand. Validation was carried out by studying main components of naphtha.</p> <p>Naphtha sample contains many components. Pentane, hexane, heptane, octane, benzene and toluene were used in the measurements. The device was first tested with a standard that included three components (hexane, benzene and toluene). The standard was measured 11 times. The mean and the standard deviation were calculated from the results, and it was easy to state that the device gives repeatable results.</p> <p>For validation, linearity was determined by observing residuals of the standard line within a measurement area 0.01–70 m-%. The residuals were located randomly on both sides of the zero level, suggesting that the line is linear. The limit of detection and the limit of quantification were calculated from the noise of the chromatogram. Both limits were below the bottom line of the measurement area. Specificity and selectivity were examined by observing the difference between the slope of the standard line and the slope of the line of sample spiked with different concentration of benzene. Resolutions were counted as well. The results led to the conclusion that the matrix interferes with measurement slightly, because some of the peaks were partly overlapping each other. Measurement uncertainty and systematic error were determined using the MUKit-program. Both systematic error and expanded uncertainty on a 95 % confidence level were quite small (5–8 %), which was a good result.</p> <p>According to the results validation was successful. The device works well, and it gives repeatable and reliable results.</p>	
Keywords	Validation, GC-FID, Naphtha

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	1
2.1	Analysoitavat näytteet	1
2.1.1	Nafta	2
2.1.2	Bensiinireformaatti	3
2.1.3	Pyrolyysibensiini	3
2.2	Hiilivetykoostumus	4
2.3	Näyteaineiden pääkomponentit	4
2.3.1	Iso- ja n-pentaani	5
2.3.2	Iso- ja n-heksaani	6
2.3.3	Iso- ja n-heptaani	6
2.3.4	Oktaani	7
2.3.5	Bentseeni	8
2.3.6	Tolueeni	8
2.4	Kromatografia	9
2.5	Normalisointimenetelmä ja kalibrointi	12
3	Laitteisto ja parametrit	13
3.1	Reagenssit	13
3.2	Laitteisto	13
4	Työn toteutus ja tulokset	14
4.1	Laitteen toimivuuden varmistaminen	14
4.2	Lineaarisuus	15
4.3	Selektiivisyys	17
4.4	Toteamis- ja määrittäysraja	19
4.5	Mittausepävarmuus ja systemaattinen virhe	19
5	Johtopäätökset	22
	Lähteet	23
	Liite 1. Standardiajojen tulokset	

Lyhenteet

CDS	<i>Chrom Perfect A 32-bit Chromatography Data System</i> (CDS-tietojärjestelmä), jota käytetään tulosten käsittelyyn
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> eli liekki-ionisaatiodektektori
GC	<i>Gas Chromatography</i> eli kaasukromatografi
LIMS	<i>Laboratory Information Management System</i> (LIMS-tietojärjestelmä)
MUKit	<i>Measurement Uncertainty Kit</i> – työkalu täsmällisyyden, mitausepävarmuuden ja systemaattisen virheen arvioitiin
PONA	Parafiinit-olefiinit-nafteenit-aromaatit

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Porvoon Kilpilahdessa sijaitsevan yrityksen, Borealis Polymers Oy:n, petrokemian laboratoriossa. Borealis Polymers Oy valmistaa muun muassa olefiineja, polyeteeniä, polypropeenaa ja fenolia. Petrokemian laboratorio on laadunvalvontalaboratorio, jossa analysoidaan aikataulun mukaisesti tuotannosta tulevia prosessinäytteitä sekä valmiita lopputuotteita.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli uuden kaasukromatografian validointi menetelmälle, jolla määritetään hiilivedykoostumus (parafiinit, olefiinit, naftteenit ja aromaattit eli PONA) keveistä hiilivedyistä. Menetelmää käytetään muun muassa naftan sekä pyrolyysibensiinin analysoinnissa. Laite oli hankittu korvaamaan edeltävä samankaltainen laite. Validointi tehtiin tutkimalla naftanäytteen pääkomponentteja.

Laitteen menetelmille tehtiin laboratorion sisäiset toistettavuustestaukset, jotka suoritettiin valitulla standardilla 11 kertaa. Saaduista tuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta, joiden avulla voitiin todeta, että laite antaa toistettavia tuloksia.

Lineaarisuus määritettiin tarkastelemalla standardisuoran (6 pitoisuutta) residuaalikuvaajaa mittausalueella 0,01–70 p-%. Toteamis- ja määrittämissrajat laskettiin signaali-kohinasuhteen avulla. Spesifisyyttä ja selektiivisyyttä tutkittiin vertailemalla standardisuoran ja standardinlisäyssi-suoran kulmakertoimia, lisäksi laskettiin kromatogrammin piikkien väliset resoluutiot. Mittausepävarmuuden, laboratorion sisäisen toistettavuuden ja systemaattisen virheen määrittämiseen käytettiin MUKit-ohjelmaa, jota varten tehtiin kaksi rinnakkaisista ajoa eri näytteistä useina päivinä.

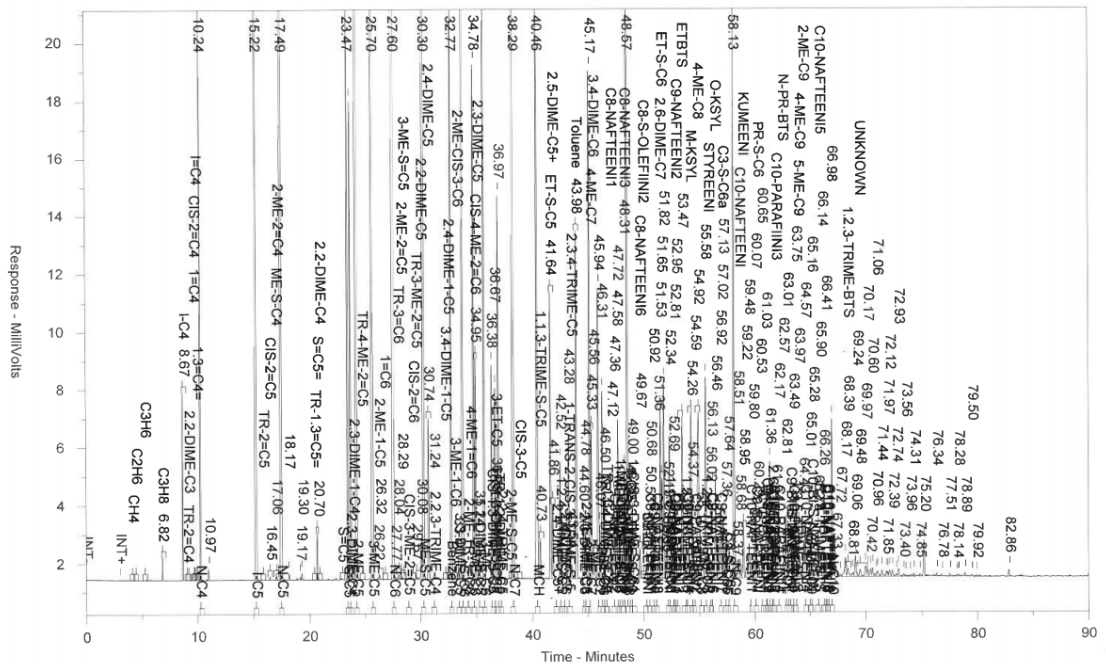
2 Teoria

2.1 Analysoitavat näytteet

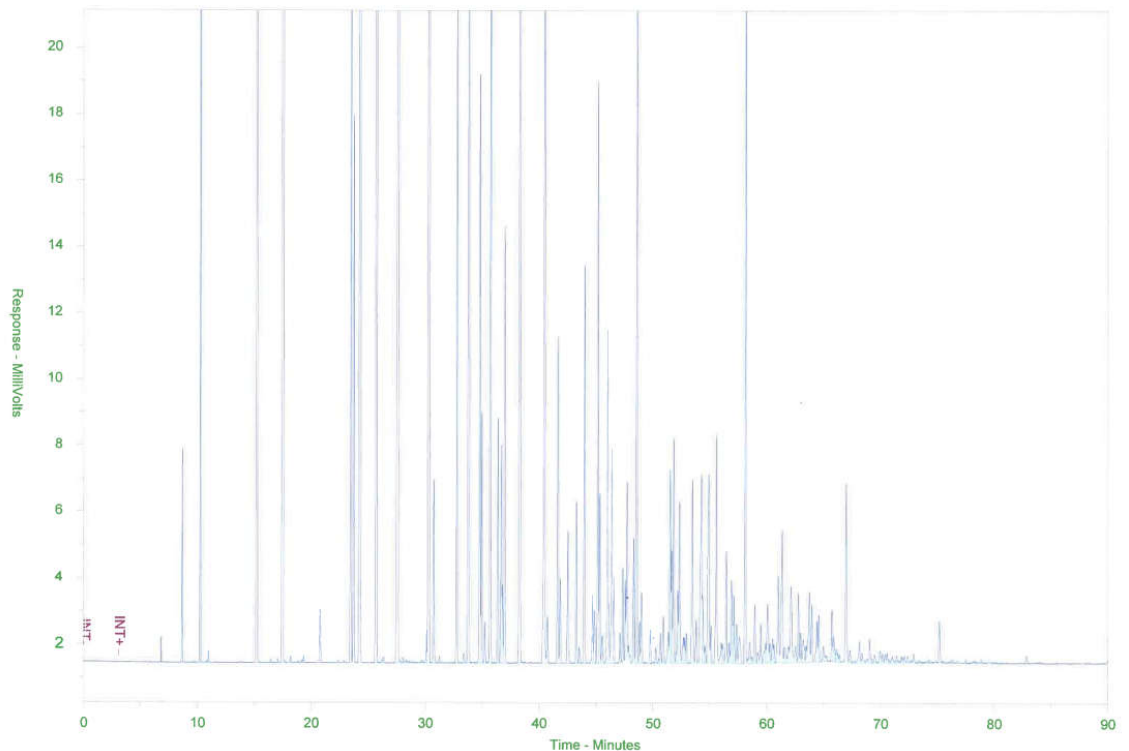
Validoitavalla kaasukromatografilla analysoidaan useita näytteitä. Tärkeimpiä ovat krakeriuneille syöttöaineiksi menevät naftanäytteet. Lisäksi laitteella analysoidaan reformaattibensiiniä, pyrolyysibensiiniä sekä kerran viikossa tuleva näyte pentaania.

2.1.1 Nafta

Nafta on raakaöljystä tislaamalla saatu hiilivetyjää; nestemäisten hiilivetyjen seos. Nafta sisältää todella monia komponentteja, ja sen koostumus voi vaihdella. Pääkomponentteja ovat i- ja n-pentaani, i- ja n-heksaani, i- ja n-heptaani, oktaani, bentseeni ja tolueni. Naftanäytteen kromatogrammi on esitettyä kuvassa 1 ja 2. Kromatogrammeista nähdään, että näyte koostuu useasta komponentista. Kuvassa 1 on esitettyä menetelmän tunnistettavien piikkien nimet ja retentioajat, ja kuvassa 2 on selvyyden vuoksi ainoastaan kromatogrammin piikit. [1.]



Kuva 1. Naftanäytteen kromatogrammi



Kuva 2. Naftanäytteen kromatogrammi ilman tunnisteita ja retentioaikoja

2.1.2 Bensiinireformaatti

Toinen tärkeä laitteella analysoitava näyte on palautusbensiinireformaatti (bensiinin raaka-aine), joka tulee laitokselle Nesteen jalostamolta. Siitä uutetaan bentseeni ja loput palautetaan jalostamolle. Tähän näytevirtaan yhdistyy pieniä määriä hiilivetyjen talteenoton tisleestä sekä pieniä määriä esitislauksesta ja muuta bensiiniluokan tavaraa. [2.]

2.1.3 Pyrolyysibensiini

Laitteella analysoidaan myös säiliöstä tulevaa pyrolyysibensiiniä. Se on naftan kaltainen aine, joka sisältää paljon aromaattisia yhdisteitä. Lisäksi se sisältää parafiineja, nafteeneja ja olefiineja. Raaka pyrolyysibensiini sisältää runsaasti bentseeniä. [3.]

2.2 Hiilivetykoostumus

Validoitu menetelmä soveltuu hiilivetykoostumuksen eli parafiinien, olefiinien, nafteenien ja aromaattien (PONA) määrittämiseen. Parafiineilla tarkoitetaan alkaaneja, eli tyydyttyneitä hiilivetyketjuja, joiden kemiallinen kaava on muotoa C_nH_{2n+2} . Parafiinit ovat luonnon kaasujen ja raakaöljyn pääkomponentteja. Alle viiden hiilen mittaiset parafiinit ovat huoneenlämmössä kaasuja, kun taas 5–15 hiilimolekyyliä sisältävät yhdisteet ovat nesteitä. Yli 15 hiilen mittaiset parafiinit ovat huoneenlämmössä kiinteitä. Haaroittuneet parafiinit ovat oktaaniluvultaan suurempia kuin suorat parafiinit, joka tekee niistä paremmin soveltuvia bensiinin rakenneosaksi. [4.]

Olefiinit ovat alkeeneja, eli tyydyttymättömiä hiilivety-yhdisteitä, jotka sisältävät yhden tai useamman kaksois- tai kolmoissidoksen hiiliatomien välillä. Olefiinien molekyylikaava on C_nH_{2n} . Olefiinit ovat luonnossa harvinaisia, mutta niitä käytetään paljon teollisuudessa. Olefiineja valmistetaan termisesti pilkkomalla suurimolekyyllisistä aineista, kuten raakaöljystä, esimerkiksi bensiinin valmistukseen. [4.]

Nafteenit ovat sykliisiä alifaattisia tyydyttyneitä hiilivetyjä. Niiden kemiallinen kaava on muotoa C_nH_{2n} . Ne sisältävät yhden tai useamman renkaan tyydyttyneitä hiiliatomeja. Nafteenit ovat raakaöljyn jalostuksessa tärkeä komponentti. [4.]

Aromaattiset hiilivedyt sisältävät yhden tai useamman kuusihiilisen renkaan, jossa joka toinen hiilien välinen sidos on kaksoissidos. Jokaiseen hiiliatomiin on sitoutunut yksi vetyatomi. Kaikki hiili- ja vetyatomit ovat samassa tasossa, ja hiiliatomien väliset sidokset ovat vuorotellen π - ja σ -sidoksia. Aromaattisille yhdisteille on tunnusomaista voimakas tuoksu. Yhden aromaattisen renkaan (eli bentseenin) kemiallinen kaava on C_6H_6 . Renkaaseen voi olla yhdistynyt useampia renkaita tai muita molekyyliä. [5.]

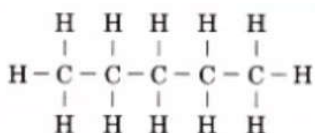
2.3 Näyteaineiden pääkomponentit

Tärkein laitteella analysoitava näyte on naftaa, joka koostuu hyvin monesta komponentista, ja sen koostumus voi vaihdella. Validointiin liittyviin tutkimuksiin käytettiin 9 pääkomponenttia, jotka olivat iso- ja n-pentaani, iso- ja n-heksaani, iso- ja n-heptaani, oktaani, bentseeni ja tolueeni.

2.3.1 Iso- ja n-pentaani

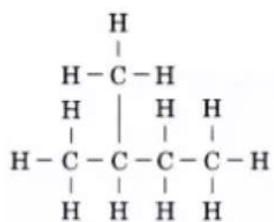
Pentaani eli n-pentaani on viisihiilinen suoraketjuinen alkaani, jonka molekyylikaava on C_5H_{12} . Se on haihtuva, väritön ja pooliton neste, jolla on bensiinimäinen tuoksu. Se ei liukene veteen ja sen höyryt ovat ilmaa raskaampia. Pentaanin moolimassa on 72,15 g/mol, sulamispiste $-130\text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste $36\text{ }^\circ\text{C}$. Pentaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 3. [6;7.]

Pentaania käytetään muun muassa laboratoriokemikaalina, polystyreenin vaahdottamiseen, pehmentimenä, polttoaineena ja polttoaineiden lisäaineena sekä maalien ja pinnoitteiden lisäaineena. Sitä löytyy myös alkoholiuomista, sillä humalaöljy sisältää pentaania. [6;7.]



Kuva 3. Pentaanin rakennekaava [8.]

Isopentaani eli 2-metyylibutaani on pentaanin isomeeri. Sillä on sama molekyylikaava, ja siten myös sama moolimassa, mutta erilainen rakenne. Isopentaani on myös haihtuva väritön neste. Se eroaa pentaanista sulamispisteen ja kiehumispisteen suhteen; isopentaanin sulamispiste on $-160\text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste on $28\text{ }^\circ\text{C}$. Isopentaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 4. Isopentaani ja pentaani ovat helposti syttyviä, haitallisia, ärsyttäviä, ne aiheuttavat vakavan terveysvaaran ja ovat ympäristölle haitallisia. [6;7.]

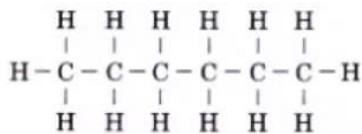


Kuva 4. Isopentaanin rakennekaava [8]

2.3.2 Iso- ja n-heksaani

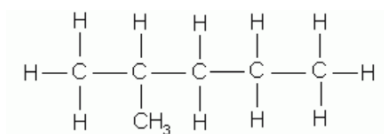
Heksaani eli n-heksaani on kuusi hiiltä sisältävä hiilivety yhdiste, jonka molekyylikaava on C_6H_{14} . Huoneen lämpötilassa se on väritön, helposti haihtuva neste. Heksaani on erittäin helposti syttyvä, se on pooliton yhdiste eikä se liukene veteen. Heksaanin moolimassa on 86,17 g/mol. Sen sulamispiste on $-95\text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste $69\text{ }^\circ\text{C}$. Heksaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 5. [9;10.]

Heksaania käytetään muun muassa öljyjen pähkinöiden ja soijapapujen öljyjen uutamisessa ja öljyjen tuotannossa. Sitä käytetään myös liuottimena liimoissa ja lakoissa. Painoteollisuudessa heksaania käytetään puhdistusaineena poistamaan rasvaa. [9;10.]



Kuva 5. Heksaanin rakennekaava [8]

Isoheksaani, eli 2-metyylipentaani, on yksi heksaanin isomeereistä. Metyyliryhmä haaroituu molekyylin toisesta hiilestä. Isoheksaanilla on sama molekyylikaava ja moolimassa kuin heksaanilla. Sen sulamispiste on $-153\text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste $60\text{ }^\circ\text{C}$. Isoheksaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 6. Heksaani ja isoheksaani ovat helposti syttyviä, haitallisia, ärsyttäviä, ne aiheuttavat vakavan terveysvaaran ja ovat ympäristölle haitallisia. [9;10.]

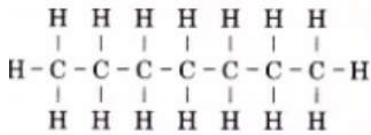


Kuva 6. Isoheksaanin rakennekaava [11.]

2.3.3 Iso- ja n-heptaani

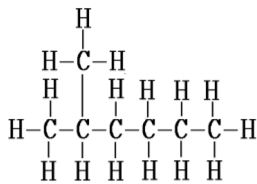
N-heptaani eli heptaani on seitsemän hiilinen, suoraketjuinen hiilivety. Se on pooliton molekyyli, jonka molekyylikaava on C_7H_{16} . Heptaani on huoneenlämmössä väritön, haihtuva neste ja sillä on bensiinimäinen hajua. Sen höyryt ovat ilmaa raskaampia. Heptaanin

moolimassa on 100,21 g/mol, kiehumispiste 98 °C ja sulamispiste –91 °C. Sen rakennekaava on esitetty kuvassa 7. Heptaania käytetään laboratorioissa liuottimena, sekä maalien ja pinnoitteiden lisäaineina. Sitä käytetään moottorien huoltoaineissa. [12;13.]



Kuva 7. Heptaanin rakennekaava [8]

Heptaanilla on 9 isomeeriä; isoheptaani on niistä yksi. Toiselta nimeltään isoheptaani on 2-metyyliheksaani. Sillä on sama molekyylikaava kuin heptaanilla, ja siten myös moolimassa on sama. Isoheptaanin kiehumispiste on 90 °C ja sulamispiste –118 °C. Isoheptaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 8. Isoheptaani ja n-heptaani ovat helposti syttyviä, haitallisia, ärsyttäviä, ja aiheuttavat vakavan terveysvaaran sekä ovat ympäristölle haitallista. [13.]

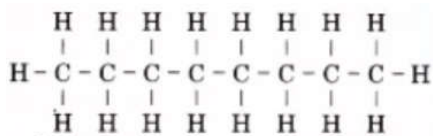


Kuva 8. Isoheptaanin rakennekaava [14.]

2.3.4 Oktaani

Oktaani on kahdeksan hiilinen suoraketjuinen hiilivety, jonka molekyylikaava on C₈H₁₈. Huoneenlämmössä se on väritön neste, jolla on bensiinin haju. Se on pooliton, eikä se liukene veteen. Oktaanin höyryt ovat ärsyttäviä. Sen moolimassa on 114,2 g/mol, kiehumispiste 126 °C ja sulamispiste –56,8 °C. Oktaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 9. [15;16.]

Oktaania käytetään bensiinin raaka-aineena. Sitä käytetään myös polttoaineiden lisäosana, maalien ja pinnoitteiden lisäosana ja luottimena. Oktaani on helposti syttyvää, haitallista, ärsyttävää ja aiheuttaa vakavan terveysvaaran. Lisäksi se on ympäristölle haitallista [15.]



Kuva 9. Oktaanin rakennekaava [8]

2.3.5 Bentseeni

Bentseeni on kuusihiilinen rengas, jonka joka toinen hiilten välinen sidos on kaksoissidos. Bentseenin rakennekaava on esitetty kuvassa 10. Sen molekyylikaava on C_6H_6 , molekyylipaino 78,11 g/mol, sulamispiste $5,5\text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste $80,1\text{ }^\circ\text{C}$. Huoneenlämmössä bentseeni on väritön neste, sillä on makea tuoksu, se on helposti syttyvää ja haihtuu nopeasti. [17;18.]

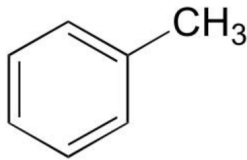


Kuva 10. Bentseenin rakennekaava [19.]

Bentseeniä käytetään liuottimena maaleissa, lakoissa, musteissa jne. Se on myös yksi bensiinin komponentti. Bentseeniä käytetään öljyjen eristämässä pähkinöistä ja siemenistä, lisäksi sitä käytetään muun muassa pesuaineiden, lääkkeiden ja räjähteiden valmistuksessa. Bentseeni on myrkyllinen ja karsinogeeninen aine, eli sen on todettu aiheuttavan syöpää. Se aiheuttaa myös keskushermoston ja luuytimen vaurioita. Se on erittäin helposti syttyvää, ärsyttävää, haitallista ja aiheuttaa vakavan terveysvaaran. [17;18.]

2.3.6 Tolueeni

Tolueeni eli toiselta nimeltä metyylibentseeni sisältää bentseeninrenkaan ja metyyliiryhmän. Sen molekyylikaava on $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ja molekyyliainemäärä on 92,14 g/mol. Tolueenin kiehumispiste on $110,6\text{ }^\circ\text{C}$ ja sulamispiste $-93\text{ }^\circ\text{C}$. Tolueenin rakennekaava on esitetty kuvassa 11. [20.]



Kuva 11. Tolueenin rakennekaava [19.]

Tolueenia lisätään seoksena bensiiniin, jotta voidaan parantaa sen oktaaniluku arvoja. Sitä käytetään myös bentseenin tuottamisessa ja liuottimena maaleissa, pinnoitteissa ja puhdistusaineissa. Tolueeni on bentseenin lailla erittäin helposti syttyvää, ärsyttävää, haitallista ja aiheuttaa vakavaa terveysvaaraa. [20.]

2.4 Kromatografia

Kromatografisessa menetelmässä tutkittavan näytteen komponentit erotetaan toisistaan, jolloin ne voidaan tunnistaa ja niiden pitoisuus määrittää. Menetelmä sisältää kaksi faasia: liikkuvan ja paikallaan pysyvän, eli stationäärisen faasin. Kromatografia perustuu tasapainoon näiden faasien välillä. Erilaiset molekyylit käyttäytyvät faaseissa eri tavoin, jotkut molekyylit kulkevat liikkuvan faasin mukana hyvin, toiset taas tarttuvat stationääriin faasiin, ja kulkeutuminen kestää kauemmin. Menetelmä perustuu molekyylien aktiiviseen vuorovaikutukseen liikkuvan faasin ja stationäärisen faasin välillä. Tähän vaikuttaa molekyylien ominaisuudet, kuten esimerkiksi poolisuus tai kiehumispiste. Liikkuva faasi voi olla neste tai kaasu. [21, s. 140.]

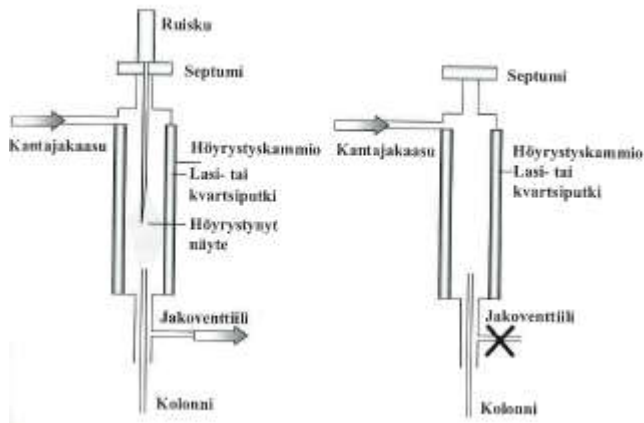
Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina toimii kolonnin läpi virtaava inertti kaasu. Stationäärisenä faasina on kapilaarikolonnin sisäpinnalla oleva nestekerros. Tasapainoon vaikuttaa näytteen höyrystyminen liikkuvaan faasiin ja liukeneminen stationääriseen faasiin, eli kyseessä on partitiokromatografian laji. Yhdisteiden kiehumispiste vaikuttaa niiden eluointijärjestykseen. Mitä matalampi kiehumispiste yhdisteellä on, sitä nopeammin se höyrystyy ja kulkee kolonnin läpi. Myös stationäärisen faasin ominaisuudet vaikuttavat eluointijärjestykseen. Se, miten nopeasti molekyyli siirtyy kaasufaasin ja nestemäisen stationäärifaasin välillä, riippuu sen kineettisestä energiasta, joka taas riippuu lämpötilasta. Mitä enemmän molekyylillä on kontakteja stationäärisen faasin kanssa, sitä paremmin yhdisteet erottuvat. [21, s.141,183; 22, s.71–72.]

Kaasukromatografiaa käytetään erityisesti helposti haihtuvien orgaanisten aineiden analysoinnissa. Analysoitavien näytteiden tulee olla myös termisesti stabiileja. GC:llä voidaan erotella, tunnistaa ja määrittää kvantitatiivisesti aineita. Kaasukromatografiassa saavutetaan korkeita pohjalukuja. Tämä tekee menetelmän erotuskyvystä tehokkaan, ja sillä saadaan myös kapeampia piikkejä kuin muilla menetelmillä. [21, s.183; 22, s.71.]

Kantajakaasuna on yleensä helium, typpi, vety tai argon. Kaasujen tulee olla hyvin puhdaita, ja niiden paine ja virtausnopeus säädetään sopivaksi. Näyte syötetään septumin läpi injektoriin, jossa se höyrystyy ja siirtyy kantajakaasun mukana kolonniin. Kolonni sijaitsee uunissa, jonka lämpötilaa säätelemällä vaikutetaan kolonnin lämpötilaan. GC:ssä käytettävät uunit ovat yleensä kiertoilmauuneja. Uunin lämpötilaa nostetaan ajon aikana lämpötilaohjelman mukaisesti. Tällaista ajoa kutsutaan gradienttiaojaksi. Lämpötila vaikuttaa tasapainoon ja siten retentioaikaan. Korkeammassa lämpötilassa tutkittava aine on enemmän höyrystyneenä ja kulkee liikkuvan faasin mukana. Yhdisteet eluoiutuvat kiehumispistejärjestyksessä. Myös stationäärifaasin ominaisuudet, kuten poolisuus, vaikuttavat eluointijärjestykseen. [21, s.183–184.]

Opinnäytetyössä käytettävässä menetelmässä halutaan erotella myös näytteen keveimmät hiilivedyt, joilla on matala kiehumispiste. Tätä varten laite täytyy jäähdyttää hiilidioksidilla $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$:n aloituslämpötilaan.

Kaasukromatografiassa yleisimmät injektiotekniikat ovat kolonniin injektio (*on-column*), suorainjektio (*splitless*) sekä jakoinjektio (*split*). Jakoinjektorin rakenne on esitetty kuvassa 12. Opinnäytetyössä käytettävässä laitteessa käytetään jakoinjektiota, jolloin vain osa näytteestä menee kolonniin. Laitteella on mahdollista myös käyttää suorainjektiota, jolloin syötetty näytemäärä kokonaisuudessaan menee kolonniin. Jakoinjektiossa injektorin lämpötila on hyvin korkea, jolloin näytteen sisältämät yhdisteet höyrystyvät kaasufaasiin. Injektorissa oleva jakoventtiili on auki, jolloin osa injektoriin virtaavasta kaasusta kulkee kolonnin ohi, jolloin osa höyrystyneestä näytteestä poistuu jakoventtiilin kautta. Vain pieni osa kaasusta päätyy kolonniin, ja tästä syystä jakoinjektiossa käytetään usein sisäisen standardin menetelmää. Jakosuhte voidaan määrittää esimerkiksi 1:20 – 1:100, jolloin kolonniin kulkeutuva näytemäärä vähenee samassa suhteessa. Automaattinen näytteen syöttäjä syöttää täsmällisesti saman määrän näytettä, ja näin pystytään vähentämään käsin syötön seurauksena syntyvää virhettä. [21, s.187.]



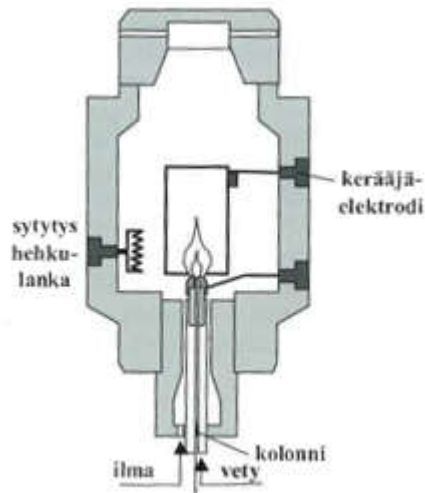
Kuva 12. Jakoinjektörin rakenne ja periaate [22, s.93.]

Kaasukromatografiassa käytetään yleensä kapillaarikolonneja. Pituuden kasvaminen suurentaa resoluutiota ja analyysiaikaa. Myös kapilaarin halkaisija vaikuttaa resoluutioon; mitä kapeampi kapilaari, sitä suurempi resoluutio. Stationäärinen faasi on ohuena kerroksena kapillaarin sisäpinnalla. Stationäärisen faasin tulee olla homogeeninen, ja sen täytyy kestää korkeita lämpötiloja. Se ei myöskään saa reagoida kantajakaasun tai näytteiden kanssa. Nestemäiset stationääriset faasit ovat polymeerejä, joihin on sitoutuneena orgaanisia ryhmiä, jotka määräävät faasin ominaisuudet. Polymeerit ovat poolittomia, jolloin yhdisteet erottuvat kiehumispisteen mukaan. Jos polymeeriin poolisuutta halutaan kasvattaa, sen selektiivisyys lisääntyy, kun yhdisteiden erottumiseen vaikuttaa myös niiden rakenne. [21, s.190–193.]

Polysiloksaanit ovat yleisin stationäärifaasi, ne pysyvät stabiileina korkeissa lämpötiloissa ja niillä on pitkä käyttöikä. Dimetyylipolysiloksaani on niistä yksinkertaisin. Se on täysin pooliton molekyyli, jolloin yhdisteet eluotuvat kiehumispistejärjestyksessä. Jos halutaan kasvattaa kolonnin selektiivisyyttä, voidaan osa dimetyylipolysiloksaanin metyyli-ryhmistä korvata jollakin toisella funktionaalisella ryhmällä, ja näin voidaan lisätä stationäärifaasin poolisuutta ja siten vaikuttaa eluointijärjestykseen. [22, s.79.]

Kolonnin jälkeen näyte kulkeutuu kantajakaasun mukana detektoriin, joka mittaa sen signaalia ja lähettää tiedon tietokoneelle. Tietokone laskee näytteen pitoisuuden. Käytössä Agilent-kaasukromatografialaitteessa on detektorina liekki-ionisaatiodektoori (FID), joka on yleisdetektori. Se on herkkä ja laajalla alueella lineaarinen. FID antaa vasteen lähes kaikille orgaanisille yhdisteille. Siinä on vetyliekki, johon johdetaan ylimäärin ilmaa hapettimeksi. Palaessaan orgaaniset yhdisteet muodostavat sähköisesti varautuneita hiukkasia, jotka johdetaan polttimen yläpuolella sijaitsevalle kollektorielektrodille.

Polttimen ja elektrodin välille muodostuu sähkökenttä, jonka avulla hiukkaset lentävät ja syntynyt sähkövirta mitataan detektorilla. FID-detektori on esitetty kuvassa 13. [21, s.193; 22, s.114–115.]



Kuva 13. Liekki-ionisaatiodektoirin rakenne [22, s.114.]

Detektorin mitaama signaali ohjataan tietokoneelle, jossa tuloksia käsitellään CDS-tietojärjestelmällä. Tulokset tarkistetaan ja tallennetaan, jonka jälkeen ne siirretään LIMS-tietojärjestelmään. [23.]

2.5 Normalisointimenetelmä ja kalibrointi

Normalisointimenetelmällä tarkoitetaan kalibrointia normalisoimalla. Tämä tarkoittaa, että näytteen yhden komponentin vasteeksi annetaan 1, ja muiden vaste määräytyy suhteessa tähän. Oletetaan, että näytteen kaikilla komponenteilla piikin pinta-alan koko riippuu aineen konsentraatiosta eli piikin pinta-alan suhde pitoisuuteen on vakio. Näytteen koostumus voidaan laskea prosentteina piikkien pinta-aloista; kaikki näytteen komponentit ovat yhteensä 100 %.

Jotkin näytteen komponenteista antavat erilaisen vasteen. Jos esimerkiksi n-heksaani antaa vasteen 1, eli sen kulmakerroin on 1 ja bentseenin puolestaan 0,872, tällöin bentseenin vastetta korjataan kertomalla sen kulmakertoimen käänteisluvulla ($1/0,872$). Piikin pinta-alat puolestaan kerrotaan näin lasketuilla korjauskertoimilla, ja saaduista pinta-

alojen suhteista lasketaan komponenttien pitoisuus prosentteina. Näin on huomioitu eri näytteiden antamat erilaiset vasteet pitoisuuksissa. [23.]

Laite kalibroidaan yhden pisteen kalibroinnilla. Laitteelle ajetaan näyte, jonka pitoisuus tunnetaan, ja tulosta verrataan laitteen antamaan tulokseen. Tulos saa poiketa korkeintaan 3 %.

3 Laitteisto ja parametrit

3.1 Reagenssit

- Bentseeni, Borealis Polymers Oy, tuote nro T-116, id nro 205816
- N-heksaani, Lab-Scan, tuote nro A3536, id nro 4880/6
- Tolueeni, J.T.Baker, tuote nro 8077, id nro 0208610001
- N-pentaani, Lab-Scan, tuote nro A3540, id nro 4865/6
- N-heptaani, Scharlau, 14848303
- Oktaani, Sigma-Aldrich, 74821, Lot # BCBM5392V

3.2 Laitteisto

Laite, joka validoitiin, on kaksikanavainen, liekkidetektorilla (FID) varustettu Agilent 7890 -sarjan kaasukromatografi. Laitteessa on *split/splitless* syöttötapa. Laitteesta löytyy myös automaattinen näytteensyöttäjä, joka avulla voidaan vähentää käsin syötön seurauksena syntyvää eroa toistettavuudessa. Laite jäähdytetään hiilidioksidilla $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$:n alkulämpötilaan, jolloin pystytään analysoimaan keveimmät näytteen sisältämistä hiilivedyistä. Kantajakaasuna käytetään typpeä, koska se on taloudellisesti hyvä vaihtoehto.



Kuva 14. Agilent 7890 -sarjan kaasukromatografi

Opinnäytetyö suoritetaan Agilent Technologies-kaasukromatografialaitteella, jossa on kapillaarikolonne, joka on 60 m pitkä. Sen halkaisija on 250 μm . Stationäärifaasikerros sen pinnalla on 1 μm :n paksuinen. Se on pooliton 100 prosenttinen dimetyylipolysiloksaanifaasi. Polymeeriketjujen välissä on ristsidoksia, jotka vahvistavat sitä kestäämään paremmin korkeita lämpötiloja. [24.]

4 Työn toteutus ja tulokset

4.1 Laitteen toimivuuden varmistaminen

Laitevalmistajan edustaja asensi laitteen ja suoritti valmistajan ohjeisiin kuuluvat käyttöönottotestit. Laitteelle ajettiin sille soveltuva standardi, jolla voitiin todeta laitteen kanavien ja lisälaitteiden olevan kunnossa ja lisäksi määritettiin retentioajat sekä faktorit.

Validointi aloitettiin valmistamalla standardi, jolla testattiin laitteen toimivuus. Standardia varten punnittiin bentseeniä, n-heksaania ja tolueenia taulukon 1 mukaan. Standardi

ajettiin laitteeseen 11 kertaa. Tulokset on esitetty liitteessä 1, niistä laskettiin kesiarvo ja keskihajonta kaikille komponenteille, jotka on esitetty taulukossa 2. Tuloksista voidaan nähdä, että hajonta on hyvin pientä, ja voidaan todeta, että laite toimii toistettavasti.

Taulukko 1. Standardien valmistus

Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (p-%)
BENTSEENI	5,2480	33,59
N-C6	5,0388	32,25
TOLUEENI	5,3380	34,16
Yhteensä	15,6248	100

Taulukko 2. Standardiajojen keskiarvo ja keskihajonta

Komponentti	Keskiarvo (p-%)	Keskihajonta (p-%)
BENTSEENI	33,49	0,12
N-C6	32,46	0,16
TOLUEENI	33,93	0,22

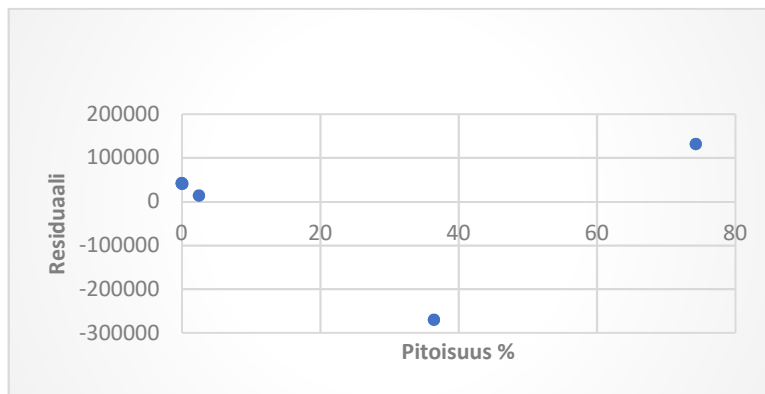
4.2 Lineaarisuus

Lineaarisuuden mittausta varten punnittiin standardeja taulukon 3 mukaan. Standardeissa bentseenin pitoisuus muuttuu mittausalueella 0,01–74,31 %. Pitoisuuksia on yhteensä kuusi. Standardeista ajettiin 2 rinnakkaista ajoa.

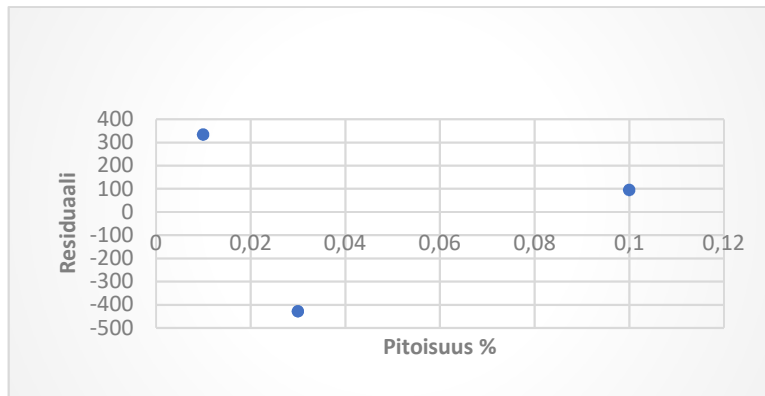
Taulukko 3. Lineaarisuusmittausten standardit

Standardi 1			Standardi 4		
Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)	Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)
BTS	0,0016	0,01	BTS	0,2069	2,49
N-C6	9,0455	49,44	N-C6	4,056	48,76
TOL	9,2506	50,56	TOL	4,0546	48,75
Standardi 2			Standardi 5		
Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)	Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)
BTS	0,0048	0,03	BTS	2,2167	36,43
N-C6	9,6091	50,89	N-C6	1,7334	28,48
TOL	9,2665	49,08	TOL	2,1353	35,09
Standardi 3			Standardi 6		
Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)	Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)
BTS	0,0191	0,10	BTS	6,0168	74,31
N-C6	9,1057	49,01	N-C6	1,0332	12,76
TOL	9,4562	50,89	TOL	1,0472	12,93

Lineaarisuus määritettiin standardisuoran residuaalien perusteella, joka on esitettyä kuvassa 15. Koska mittausalue on niin suuri, pienimpiä pitoisuuksia ei pysty erottamaan kuvaajasta. Ensimmäisen kolmen pitoisuuden residuaalit on esitettyä kuvassa 16. Kuvista näkee, että residuaalit ovat jakautuneet satunnaisesti nollatason molemmiin puolin, minkä perusteella voidaan tulkita, että suora on lineaarinen.



Kuva 15. Bentseenin standardisuoran residuaalikuvaaja



Kuva 16. Pienimpien pitoisuuksien residuaalikuvaaja (bentseeni)

4.3 Selektiivisyys

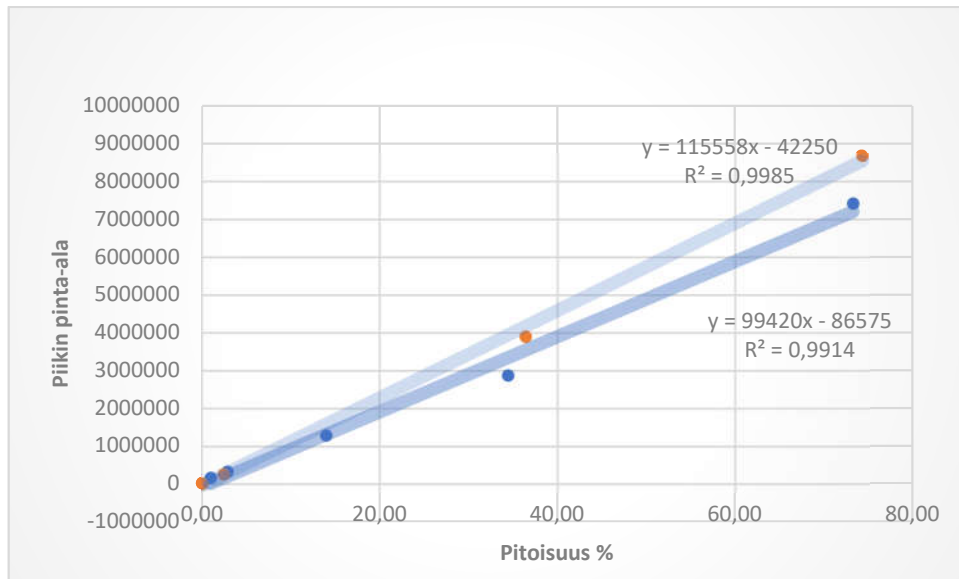
Selektiivisyysmittauksilla tutkittiin näytematriisin vaikutusta mittaustuloksiin. Selektiivisyyttä määritettiin vertailemalla standardinlisäyssuoran sekä standardisuoran kulmakertoimia (kuva 17). Standardinlisäyssuoraa varten lisättiin naftanäytteeseen bentseeniä taulukon 4 mukaan.

Taulukko 4. Standardinlisäyssuoran punnitut määrät ja pitoisuudet

Pitoisuus 1			Pitoisuus 4		
Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (p-%)	Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (p-%)
BTS	0,2071	1,02	BTS	4,2140	34,44
Naftanäyte	20,0046	98,98	Naftanäyte	8,0203	65,56
Yhteensä	20,2117	100,00	Yhteensä	12,2343	100,00
Pitoisuus 2			Pitoisuus 5		
Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (p-%)	Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (p-%)
BTS	0,3015	2,91	BTS	5,5795	73,24
Naftanäyte	10,0725	97,09	Naftanäyte	2,0388	26,76
Yhteensä	10,3740	100,00	Yhteensä	7,6183	100,00
Pitoisuus 3					
Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (p-%)			
BTS	1,6299	14,00			
Naftanäyte	10,0156	86,00			
Yhteensä	11,6455	100,00			

Kulmakertoimien erotukseksi saatiin 14 %, joka tarkoittaa, että näytematriisi häiritsee jonkin verran mittaustuloksia. Menetelmällä ei pystytä erottelemaan näytekomponentteja

täydellisesti. Tähän on syynä se, että näytematriisi sisältää erittäin paljon eri komponentteja, ja on mahdollista, että jotkin piikeistä ovat joiltain osin päällekkäin.



Kuva 17. Bentseeninlisäyssuora (alempi) ja standardisuora (ylempi)

Selektiivisyyttä voidaan mitata myös resoluution avulla. Mitä suurempi resoluutio on, sitä paremmin piikit ovat erottuneet toisistaan. Resoluutio laskettiin alla olevan kaavan avulla näytteen pääkomponenteista ja niiden viereisistä piikeistä.

$$R_s = \frac{t_{r,2} - t_{r,1}}{\frac{1}{2} * (W_{b,1} + W_{b,2})}$$

Resoluutiot ovat esitettynä taulukossa 5. Tuloksista voidaan todeta, että suurin osa piikeistä erottuu hyvin. Näytematriisi kuitenkin sisältää todella useita komponentteja ja kromatogrammissa on piikkejä yhteensä noin 200, joten joidenkin piikkien resoluutio jää hyvin pieniksi. Tämä tarkoittaa, että piikit ovat joiltain osin päällekkäin.

Taulukko 5. Resoluutiot

Piikki	Retentio- aika (min)	Leveys (min)	Resoluutio	Piikki	Retentio- aika (min)	Leveys (min)	Resoluutio
Edellinen	10,97	0,15	16,67	Edellinen	33,79	0,31	3,54
I-C5	15,22	0,36		I-C7	34,78	0,25	
Jälkeinen	16,45	0,18	4,56	Jälkeinen	34,95	0,24	0,69
Edellinen	17,06	0,14	1,48	Edellinen	36,97	0,35	3,88
N-C5	17,49	0,44		N-C7	38,29	0,33	
Jälkeinen	18,17	0,18	2,19	Jälkeinen	40,46	0,43	5,71
Edellinen	23,72	0,40	1,29	Edellinen	43,54	0,25	1,63
I-C6	24,26	0,44		TOL	43,98	0,29	
Jälkeinen	25,70	0,35	3,65	Jälkeinen	44,60	0,25	2,30
Edellinen	26,32	0,27	3,88	Edellinen	48,31	0,29	0,91
N-C6	27,60	0,39		N-C8	48,57	0,28	
Jälkeinen	27,77	0,21	0,57	Jälkeinen	48,82	0,21	1,02
Edellinen	31,24	0,58	3,52				
BTS	32,77	0,29					
Jälkeinen	33,40	0,22	2,47				

4.4 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysraja määritettiin laskemalla pohjaviivan kohinasta. Toteamisraja on pitoisuus, joka vastaa kolminkertaista pohjan kohinaa ja määrittäysraja kymmenenker- taista pohjan kohinaa. Pohjaviivan kohina on keskimäärin 1,66 mikrovolttia. Toteamisraja on tällöin 4,98 mikrovolttia, joka vastaa pitoisuudeltaan 0,0056 %. Määrittäysraja on 16,60 mikrovolttia, joka vastaa pitoisuudeltaan 0,0061 %. Mittausalueen alaraja oli 0,01 %, joten sekä toteamis- että määrittäysraja jää sitä pienemmäksi.

4.5 Mittausepävarmuus ja systemaattinen virhe

Menetelmän mittausepävarmuutta eli tulosten täsmällisyyttä ja oikeellisuutta arvioitiin MuKit (*Measurement Uncertainty Kit*) -ohjelman avulla. MUKit on helppokäyttöinen työ- kalu, jolla voidaan arvioida mittausepävarmuutta. Sen pohjalla on Nordtest TR 537 -ra- portti. Ohjelmalla arvioidaan laboratorion sisäistä toistettavuutta ja systemaattista vir- hettä, joiden perusteella mittausepävarmuus arvioidaan. Ohjelma käyttää edellä mainit- tujen suureiden laskemiseen saantokokeiden tuloksia, rinnakkaisten rutiininäytteiden tu- loksia, kontrollinäytteiden tuloksia tai laboratorioden välisiä pätevyyskoetuloksia. [25.]

MUKit-ohjelmaa varten kerättiin dataa ajamalla naftanäytteitä laitteella kaksi rinnakkaista ajoa 30 kertaa, sekä standardia 15 ajoa. Standardi valmistettiin punnitsemalla pentaania, heksaania, heptaania, oktaania, bentseeniä ja tolueenia taulukon 6 mukaan. Tässä mitataan toistettavuutta, sillä sama henkilö analysoi samankaltaiset näytteet samalla laitteistolla.

Taulukko 6. Standardin valmistus ja pitoisuudet

Komponentti	Paino (g)	Pitoisuus (%)
Pentaani	3,14	14,20
Heksaani	3,30	14,88
Bentseeni	4,34	19,61
Heptaani	3,52	15,89
Tolueeni	4,36	19,70
Oktaani	3,48	15,71
Yhteensä	22,14	100,00

Laboratorion sisäinen uusittavuus ja systemaattinen virhe (bias) laskettiin kuudesta pääkomponentista erikseen. MUKit-ohjelman antamat tulokset ovat esitettynä taulukoissa 7-12. Alun perin tarkoitus oli laskea toistettavuus ja systemaattinen virhe kaikista pääkomponenteista, mutta toimitusvaikeuksien takia standardia varten oli saatavilla vain kuusi komponenttia.

Taulukko 7. Pentaanianalyysin täsmällisyys, systemaattinen virhe ja laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Concentration range (%)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-70	Control sample and routine sample replicates	1,97	Certified reference material / Control Sample	2,18	2,94	6

Taulukko 8. Heksaanianalyysin täsmällisyys, systemaattinen virhe ja laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Concentration range (%)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-70	Control sample and routine sample replicates	0,78	Certified reference material / Control Sample	2,09	2,23	5

Taulukko 9. Bentseenianalyysin täsmällisyys, systemaattinen virhe ja laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Concentration range (%)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-70	Control sample and routine sample replicates	0,95	Certified reference material / Control Sample	3,02	3,16	7

Taulukko 10. Heptaanianalyysin täsmällisyys, systemaattinen virhe ja laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Concentration range (%)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-70	Control sample and routine sample replicates	0,80	Certified reference material / Control Sample	2,31	2,45	5

Taulukko 11. Tolueenianalyysin täsmällisyys, systemaattinen virhe ja laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Concentration range (%)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-70	Control sample and routine sample replicates	0,91	Certified reference material / Control Sample	2,53	2,69	6

Taulukko 12. Oktaanianalyysin täsmällisyys, systemaattinen virhe ja laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Concentration range (%)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-70	Control sample and routine sample replicates	2,56	Certified reference material / Control Sample	2,46	3,55	8

5 Johtopäätökset

Saatujen tulosten perusteella laitteen validointi onnistu hyvin. FID-detektori on lineaarinen laajalla mittausalueella. Määritys- ja toteamisrajojen pitoisuudet ovat hyvin matalat, mikä mahdollistaa pientenkin pitoisuuksien määrittämisen. Systemaattinen virhe on kaikissa komponenteissa 2–3 %, ja laajennettu mittausepävarmuus on suurimmillaan 8 %. Selektiivisyyden osalta saatiin huonoimmat tulokset, sillä näytematriisi vaikuttaa jonkin verran tuloksiin. Näytteen sisältämät lukuisat komponentit eivät erotu täysin, vaan osa piikeistä jää osittain toistensa päälle.

Lähteet

- 1 Energy Education – verkkosivu:
<https://energyeducation.ca/encyclopedia/Naphtha>, luettu 3.4.2018
- 2 Keskustelu Markku Wörlinin kanssa 10.4.2018
- 3 Sabc verkkosivu, pygas:
<https://www.sabic.com/en/products/chemicals/aromatics/sabic-pygas>, luettu 3.4.2018
- 4 Britannica sanakirja, olefiini, parafiini:
<https://www.britannica.com/science/paraffin-hydrocarbon>,
<https://www.britannica.com/science/olefin>, luettu 3.4.2018
- 5 Aromaattiset hiilivedyt:
<http://www02.oph.fi/etalukio/opiskelumodulit/kemia/kemia2/aroma.html>, luettu 3.4.2018
- 6 Energy Education – verkkosivu:
<http://energyeducation.ca/encyclopedia/Pentane>, luettu 14.4.2018
- 7 PubChem Open Chemistry database – verkkosivu Pentaani:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8003#section=Top>, luettu 27.4.2018
- 8 Alkaanien rakennekaavat, A Plus Topper verkkosivu:
<https://www.aplustopper.com/alkanes-formed-physical-chemical-properties/>, luettu 17.4.2018
- 9 Energy Education – verkkosivu:
<http://energyeducation.ca/encyclopedia/Hexane>, luettu 22.4.2018
- 10 PubChem Open Chemistry database – verkkosivu Heksaani:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8058#section=Top>, luettu 27.4.2018
- 11 Isoheksaanin rakennekaava, Nomenclature of the Radicles:
<http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/chem1/orgonom4.html>, luettu 17.4.2018
- 12 Energy Education – verkkosivu:
<http://energyeducation.ca/encyclopedia/Heptane>, luettu 23.4.2018
- 13 PubChem Open Chemistry database – verkkosivu, Heptaani:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8900#section=Top>, luettu 27.4.2018
- 14 Isoheksaanin rakennekaava, Organic Nomenclature – Alkanes:
<http://www.sciencegeek.net/APchemistry/organic/ochem.shtml>

- 15 PubChem Open Chemistry database – verkkosivu Oktaani:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/356#section=Top>, luettu 27.4.2018
- 16 Energy Education – verkkosivu:
<http://energyeducation.ca/encyclopedia/Octane>, luettu 27.4.2018
- 17 Energy Education – verkkosivu:
<http://energyeducation.ca/encyclopedia/Benzene>, luettu 5.5.2018
- 18 PubChem Open Chemistry database – verkkosivu Bentseeni:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241#section=Top>, luettu 5.5.2018
- 19 Rakennekaavoja, Socratic- verkkosivu:
<https://socratic.org/questions/55265a6f581e2a441ada16da>, luettu 14.4.2018
- 20 PubChem Open Chemistry database – verkkosivu Tolueni:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140#section=Top>, luettu 5.5.2018
- 21 Niiranen Jukka, Jaarinen Soili: Laboratorion analyysitekniikka, 2008, 5. - 6. painos.
- 22 Riekkola Marja-Liisa, Hyötyläinen Tuulia: Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat, 2002, 2. painos.
- 23 Borealis Test Method 15929: Hiilivetykoostumuksen (PONA) määrittäminen keveistä hiilivedyistä kaasukromatografialla, Haahkamo Petri, 2016.
- 24 Agilent Capillary Columns, verkkosivu, DB-1:
<https://www.agilent.com/en/products/gas-chromatography/gc-columns/capillary/db-1>, luettu 2.4.2018.
- 25 Measurement Uncertainty Kit- Mukit:
http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma, luettu 18.8.2018

Standardiajojen tulokset

	Yhden henkilön tekemät toistettavuusmittaukset										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	R58.3090	R58.3091	R58.3092	R58.3093	R58.3094	R58.3095	R58.3096	R58.3097	R58.3098	R58.3100	R58.3102
N-C6	32,43	32,2	32,69	32,42	32,73	32,55	32,29	32,58	32,42	32,31	32,49
BENTSEENI	33,34	33,53	33,4	33,61	33,63	33,61	33,57	33,58	33,4	33,4	33,28
TOLUEENI	34,12	34,17	33,8	33,86	33,5	33,73	34,02	33,71	34,07	34,17	34,09