

Tiina Ahovaara

Asetofenoninäytteen analysointiin käytettävän Intuvo 9000 GC:n validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

7.9.2018

Tekijä Otsikko	Tiina Ahovaara Asetofenoninäytteen analysointiin käytettävän Intuvo 9000 GC:n validointi
Sivumäärä Aika	33 sivua + 1 liite 7.9.2018
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Laboratoriopäällikkö Riikka Laisi Lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laboratoriossa. Petrokemian laboratorio on laadunvalvontalaboratorio, jossa analysoidaan prosessinäytteitä olefiini-, fenoli- ja aromaattitehtailta.</p> <p>Tämän työn tavoitteena oli tehdä käyttöönottovalidointi uudelle Intuvo 9000 -kaasukromatografille. Intuvo 9000 on rakenteeltaan täysin uudenlainen kaasukromatografi. Toiminnoiltaan ja ominaisuuksiltaan se vastaa aiemmin käytössä ollut kromatografia. Sillä analysoidaan myyntiin menevän asetofenonin sisältämiä komponentteja.</p> <p>Tässä työssä tutkittiin laitteen ja menetelmän selektiivisyyttä, täsmällisyyttä, oikeellisuutta toistettavuutta sekä mittausepävarmuutta. Toistettavuutta tutkittiin analysoimalla 30 rinnakkaista mittausta tunnetulla standardiliuoksella. Niistä saaduista tuloksista suhteellinen keskihajonta vaihteli näytteen sisältämillä komponenteilla 0,2–5,1 %. Pääkomponentin, asetofenonin suhteellinen keskihajonta oli 0,2 %. Saadut tulokset ovat erittäin täsmällisiä. Laajennettu mittausepävarmuus vaihteli komponenteilla välillä 1,2–10 %. Asetofenonin laajennettu mittausepävarmuus oli 1,2 %.</p> <p>Validointi onnistui, koska se täytti validointisuunnitelmassa asetetut tavoitteet. Tulokset olivat luotettavia ja toistettavia, joten Intuvo 9000 -kaasukromatografi voitiin ottaa käyttöön heti validoinnin raportoimisen sekä valmistumisen jälkeen.</p>	
Avainsanat	Asetofenoni, validointi, kaasukromatografi

Author Title	Tiina Ahovaara Validation of the Intuvo 9000 GC Used for the Analysis of Acetophenone Samples
Number of Pages Date	33 pages + 1 appendix 7 September 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Riikka Laisi, Laboratory Manager Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>The study was carried out in Borealis Polymers Ltd.'s petrochemical laboratory. The petrochemical laboratory is a quality control laboratory that conducts analysis of process samples from olefins, phenol and aromatic factories.</p> <p>The aim of this study was to perform commissioning and validation to a new Intuvo 9000 gas chromatograph. The Intuvo 9000 differs structurally from traditional gas chromatographs. Functionally and feature wise it is equivalent to previously used chromatographs. It is used to analyse components of acetophenone.</p> <p>This study examined the equipment's and method's selectivity, accuracy, validity, repeatability and measurement uncertainty. The repeatability was analysed by examining 30 parallel measurements with known standard solutions. The results from these measurements showed a relative standard deviation of 0.2–5.1 % in the components of the samples. The relative standard deviation of the main component, acetophenone was 0.2 %. The results are very accurate. The expanded measurement uncertainty of the components varied between 1.2–10 %. The expanded measurement uncertainty of acetophenone was 1.2 %.</p> <p>The validation was successful as it met the targets set for the validation. The results are reliable and repeatable and enabled the commissioning of the Intuvo 9000 gas chromatograph immediately after validation was completed and reported.</p>	
Keywords	Acetophenone, validation, gas chromatography

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Asetofenoni	1
2.1	Asetofenonia syntyy fenolin tuotantoprosessissa	1
2.2	Asetofenonin analysointi	2
2.3	Asetofenonin käyttö ja ominaisuudet	3
2.4	Muut analysoitavat komponentit	4
2.4.1	Fenoli	4
2.4.2	α -metyylistyreeni (AMS)	5
2.4.3	Kumeenialdehydi	6
2.4.4	Dimetyylifenyylkarbinoli (DMFK)	7
3	Kaasukromatografia	8
3.1	Kantajakaasu	9
3.2	Injektori ja injektointitekniikat	10
3.3	Kolonniuuni ja erilaiset kolonnit	11
3.4	Detektorit	13
3.5	Kalibrointimenetelmät	14
4	Työn toteutus	15
4.1	Agilent Intuvo 9000	15
4.2	Kromatografian ajoparametrit	17
4.3	Standardin valmistaminen ja standardiajot	17
4.4	Menetelmän kehitys	22
5	Validointi	22
5.1	Kalibrointi	23
5.2	Toteamis- ja määrittämissrajat	24
5.3	Selektiivisyys	24
5.4	Analyysin toistettavuus	26
5.5	Analyysin oikeellisuus	27
5.6	Systemaattinen virhe ja yhdistetty sekä laajennettu mittausepävarmuus	28

5.7 Horwitzin yhtälö	30
6 Johtopäätökset ja jatkotoimenpiteet	30
Lähteet	32
Liitteet	
Liite 1. Esimerkki validointiajon kromatogrammista ja tuloskortista	

Lyhenteet

AMS	α -metyylistyreeni
ASFE	Asetofenoni
DMFK	Dimetyylifenyylkarbinoli
ECD	Elektroninsieppausdetektori (<i>electronic capture detector</i>)
ESTD	Ulkoinen standardi (<i>external standard</i>)
FID	Liekki-ionisaatiotektori (<i>flame-ionization detector</i>)
FPD	Liekkifotometrinendetektori (<i>flame photometric detector</i>)
GC	Kaasukromatografi (<i>gas chromatography</i>)
ISTD	Sisäinen standardi (<i>internal standard</i>)
MS	Massaspektrometri
NORM	Normalisointimenetelmä
NPD	Typpifosforidetektori (<i>nitrogen-phosphorus detector</i>)
PID	Fotoionisaatiotektori (<i>photoionization detector</i>)
PLOT	Kapillaarikolonnyyppi (<i>Porous layer open tubular</i>)
SCOT	Kapillaarikolonnyyppi (<i>Support coated open tubular</i>)
TCD	Lämmönjohtokykydetektori (<i>thermal conductivity detector</i>)
WCOT	Kapillaarikolonnyyppi (<i>Wall coated open tubular</i>)

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laboratoriossa. Petrokemian on teollisuudenala, joka valmistaa muovien raaka-aineita (eteeniä, propeenä ja butadieeniä), muoveja sekä kemikaaleja öljynjalostusteollisuuden sivuvirroista sekä maakaasusta. Borealis on suuri kansainvälinen yritys, jolla on toimintaa yli 120 maassa, ja se työllistää noin 6 600 henkilöä eri puolilla maailmaa. Porvoon toimipisteessä valmistetaan polyolefiineja ja peruskemikaaleja. Se sijaitsee Kilpilahdessa, jossa on Pohjoismaiden suurin öljynjalostuksen ja kemianteollisuuden keskittymä. Borealis toimii tiiviissä yhteistyössä Nesteen kanssa, joka toimittaa putkea pitkin raaka-aineita valmistusprosesseihin. [1; 2.]

Työn tarkoituksena oli validoida uusi kaasukromatografi, jolla analysoidaan myyntiin menevän asetofenoninäytteen sisältämiä komponentteja. Laite uusittiin, koska vanhalla laitteella analysoidaan myös monia muita näytteitä ja ne saattavat aiheuttaa epäpuhtauksia mittauslaitteistoon ja näin ollen häiritsevät asetofenonin komponenttien määrittämistä. Uusi laite (Agilent Intuvo 9000) korvaa asetofenonin komponenttien määrittämiseen käytetyn vanhan laitteen (Agilent 7890B). Kyseessä oli olemassa olevan menetelmän siirto vanhalla laitteella uudelle laitteelle. Uusi laite on rakenteeltaan täysin uudentyyppinen vanhaan laitteeseen verrattuna, mutta sen toimintaperiaate on kuitenkin samanlainen. Työn tavoitteena oli saada sekä uudella että vanhalla laitteella samanlaisia tuloksia eli varmistaa uuden laitteen toimivuus.

2 Asetofenoni

2.1 Asetofenonia syntyy fenolin tuotantoprosessissa

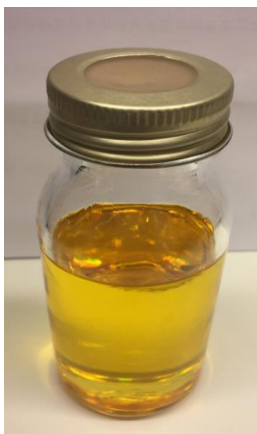
Tuotantoprosessissa syntynyt asetofenoni on aiemmin palautunut takaisin polttoaineeksi fenolin tuotantoprosessiin, mutta kevästä 2017 alkaen sitä on alettu myydä asiakkaille. Fenolin tuotantoprosessi on monimutkainen erilaisten prosessin osien muodostama kokonaisuus. Asetofenonia syntyy prosessin loppuvaiheessa erillisessä asetofenonikolonissa. [3.]

Asetofenonikolonne muodostaa tislaukolonnin pohjavirran, koska asetofenonin kiehumispiste on muita kolonniin tulevia yhdisteitä korkeampi (202 °C). Tislaukolonnin pohjavirta sisältää asetofenonia 60–70 p-% ja fenolia 10–15 p-%, sen lisäksi AMS-dimeerejä, kumyylifenoleja sekä muita raskaita komponentteja. Tässä työssä kaasukromatografilla analysoitava näyte on tislaukolonnin pohjavirta, josta käytetään myös nimitystä tuote asetofenoni. [3.]

2.2 Asetofenonin analysointi

Asetofenoninäyte analysoidaan kahdesti päivässä. Se on osa päivittäisiä näytteitä, joita petrokemianlaboratoriossa analysoidaan. Analysoimalla varmistetaan, että näyte on tasalaatuista ja asiakkaan vaatimukset täyttävää sekä sen avulla varmistetaan, että prosessi toimii oikein. Näytteen sisältämille komponenteille on asetettu raja-arvot. [3.]

Näyte on väritään kellertävää ja erittäin myrkyllistä, koska se sisältää fenolia. Sen käsittelyssä on noudatettava erityistä varovaisuutta. Kuvassa 1 on asetofenoninäyte näytepullossa. Näyte esikäsitellään ennen kuin se voidaan analysoida. Esikäsitelyssä näyte laimennetaan asetonilla: asetonia mitataan 10 ml ja näytettä 1 ml. Tämän jälkeen näytettä syötetään 0,5 µl kaasukromatografiin 10 µl:n lasiruiskulla. Tulevaisuudessa on tarkoitus hyödyntää automaattista näytteensyöttäjää, jolloin pystytään minimoimaan syötöstä johtuvaa virhettä.

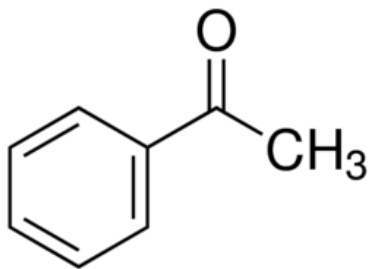


Kuva 1. Asetofenoninäyte näytepullossa (kuva petrokemian laboratoriosta)

2.3 Asetofenonin käyttö ja ominaisuudet

Asetofenoninäyte sisältää noin 65–70 p-% asetofenonia. Asetofenonin osalta raja-arvoksi näytteessä on määritetty, että sen täytyy sisältää vähintään 65 p-% asetofenonia. Asiakkaat ovat kiinnostuneita erityisesti tästä komponentista. Asiakkaat puhdistavat asetofenoninäytettä, niin että jäljellä jää vain puhdas asetofenoni, jonka he jälleenmyyvät hajusteteollisuudelle tuoksukomponentiksi. [3.]

Asetofenoni on ketoni, joka on alle 20 °C:n lämpötilassa valkoista ja kiteistä. Yli 20 °C:n lämpötilassa olomuoto muuttuu värittömäksi tai aavistuksen kellertäväksi nesteeksi. Sillä on makea tuoksu, joka muistuttaa karvasmantelia. Se liukenee alkoholiin ja eetteriin, mutta veteen vain niukasti. Asetofenoni on myrkyllistä nieltynä, ja se ärsyttää voimakkaasti silmiä. Kuvassa 2 on kaavakuva asetofenonista. [5.]



Kuva 2. Asetofenonin kaavakuva

Taulukossa 1 on asetofenonin kemialliset ominaisuudet. Kemialliset ominaisuudet määrittävät, kuinka yhdisteet eluoituvat kolonnissa. Kaasukromatografiassa yhdisteet eluoituvat yleensä kiehumispistejärjestyksessä sekä rakenteensa perusteella, mutta stati-onäärifaasin ominaisuudet saattavat myös vaikuttaa eluotumisjärjestykseen. [5; 6, s.183.]

Taulukko 1. Asetofenonin kemialliset ominaisuudet [5.]

Asetofenoni (ASFE)	
Kemiallinen kaava	C ₈ H ₈ O
Moolimassa	120,15 g/mol
Kiehumispiste	202 °C
Tiheys	1,027 g/cm ³

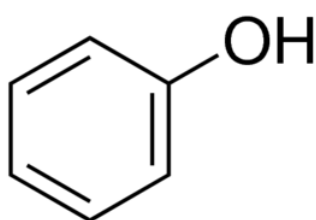
2.4 Muut analysoitavat komponentit

Asetofenoninäyte sisältää asetofenonin lisäksi useita muita komponentteja. Seuraavissa luvuissa on kerrottu tärkeimpien komponenttien ominaisuuksista sekä merkityksestä näytteessä. Näille komponenteille on määritelty erikseen raja-arvot, jotka eivät saa ylittyä tai alittua näytteessä. Lisäksi näytteessä on myös pieniä määriä tunnistamattomia epäpuhtauksia. Mitä enemmän näyte sisältää epäpuhtauksia, sitä työläämpää sen puhdistaminen on. [3.]

2.4.1 Fenoli

Asetofenoninäyte sisältää noin 10–15 p-% fenolia. Fenolin osalta raja-arvoksi näytteessä on määritetty, että se saa sisältää enintään 20 p-% fenolia. Fenoli on ensimmäisen luokan myrky, ja sen käsittelyssä on huomioitava erityinen turvallisuus. Se voi pahimmillaan tunkeutua ihon läpi ja vaikuttaa elimistössä hermomyrkkynä. [3; 7.]

Yhdistettä kutsutaan fenoliksi, kun hydroksyyli ryhmä liittyy suoraan bentseenirenkaaseen. Fenoli eli hydroksibentseeni on yksinkertaisin fenoli. Se on huoneenlämpöisenä olomuodoltaan väritön, kiteinen ja kiinteä aine. Yli 40 °C:n lämpötilassa fenoli muuttuu kirkaaksi nesteeksi. Sitä käytetään ja kuljetetaan nestemuodossa. Fenoli liukenee hyvin etanoliin, asetoniin ja eetteriin, sekä osittain veteen. Kuvassa 3 on kaavakuva fenolista. [7.]



Kuva 3. Fenolin kaavakuva

Taulukossa 2 on fenolin kemialliset ominaisuudet. Fenolilla on matalampi kiehumispiste kuin asetofenonilla, joten fenoli eluoituu ennen asetofenonia, koska käytössä olevassa GC:ssä on pooliton kolonni. [7.]

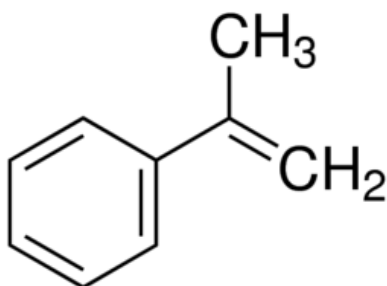
Taulukko 2. Fenolin kemialliset ominaisuudet [7.]

Fenoli	
Kemiallinen kaava	C ₆ H ₅ OH
Moolimassa	94,1 g/mol
Kiehumispiste	182 °C
Tiheys	1,07 g/cm ³

2.4.2 α-metyylistyreeni (AMS)

Asetofenoninäyte saa sisältää enintään 1 p-%:n α-metyylistyreenia. AMS on syttyvä neste, joka voi höyrystyessään muodostaa ilman kanssa syttyvän seoksen. Se on haitallista ihmisille ja ympäristölle. [3; 8.]

α-metyylistyreenistä käytetään usein nimitystä metyylistyreeni tai lyhennettä AMS. Se on orgaaninen yhdiste, joka kuuluu aromaattisiin alkeeneihin. Huoneenlämpötilassa AMS on väritöntä nestettä, jolla on makea ja hieman epämiellyttävä haju. Se ei liukene veteen, mutta liukenee orgaanisiin liuottimiin kuten etanoliin tai asetoniin erittäin hyvin. Kuvassa 4 on kaavakuva α-metyylistyreenistä. [8.]



Kuva 4. α-metyylistyreenin kaavakuva

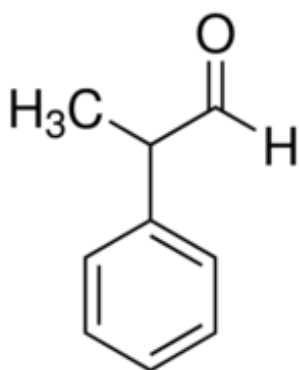
Taulukossa 3 on α-metyylistyreenin kemialliset ominaisuudet. AMS:n kiehumispiste on fenolin kiehumispistettä matalampi eli sen pitäisi eluotua ensin, mutta AMS:n kaavakuvassa nähtävän kaksoissidoksen vuoksi fenoli eluotuu kuitenkin ensimmäisenä. [8.]

Taulukko 3. α -metyylistyreenin kemialliset ominaisuudet [8.]

α -metyylistyreeni (AMS)	
Kemiallinen kaava	C ₆ H ₁₀
Moolimassa	118,17 g/mol
Kiehumispiste	165,4 °C
Tiheys	0,911 g/cm ³

2.4.3 Kumeenialdehydi

Asetofenoninäyte saa sisältää enintään 3 p-% kumeenialdehydiä. Jos kumeenialdehydin määrä näytteessä on liian korkea, asiakas ei saa sitä tislaamalla puhdistettua. Kumeenialdehydi saattaa aiheuttaa ihmisille ärsytysoireita iholla, silmissä ja hengitysteissä. Se tunnetaan myös nimellä 2-fenyylipropanaali. Kumeenialdehydi on orgaaninen yhdiste, joka kuuluu ryhmään aldehydit. Sitä on löydetty sienistä ja sitä käytetään makuaineena. Huoneenlämpötilassa se on kirkas, väritön neste. Kuvassa 5 on kaavakuva kumeenialdehydistä. [3; 9.]



Kuva 5. Kumeenialdehydin kaavakuva

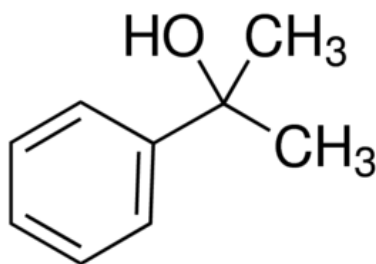
Taulukossa 4 on kumeenialdehydin kemialliset ominaisuudet. Kumeenialdehydillä, asetofenonilla ja DMFK:lla on lähes sama kiehumispiste, ja ne eluotuvat lähes samanaikaisesti. Yhdisteiden rakenne määrää eluotumisjärjestyksen, kun yhdisteillä on sama kiehumispiste. [9.]

Taulukko 4. Kumeenialdehydin kemialliset ominaisuudet [9.]

Kumeenialdehydi	
Kemiallinen kaava	C ₉ H ₁₀ O
Moolimassa	134,18 g/mol
Kiehumispiste	202-205 °C
Tiheys	1,002 g/cm ³

2.4.4 Dimetyylifenyylkarbinoli (DMFK)

Tuote asetofenoni näyte saa sisältää enintään 6 p-% dimetyylifenyylkarbinolia. DMFK on haitallista nieltynä sekä se ärsyttää silmiä, hengityselimiä ja ihoa. Kuvassa 6 on kaavakuva dimeetyylifenyylkarbinolista. [3; 10.]



Kuva 6. Dimetyylifenyylkarbinolin kaavakuva

Dimetyylifenyylkarbinoli tunnetaan myös nimellä 2-fenyli-2-propanoli ja siitä käytetään lyhennettä DMFK. DMFK on orgaaninen yhdiste, joka kuuluu ryhmään alkoholit. Huoneenlämpötilassa se on valkoinen, kiinteä (jauhmainen) ja hajuton aine. Se ei liukene veteen, mutta liukenee orgaanisiin liuottimiin kuten etanoliin tai asetoniin erittäin hyvin. Taulukossa 5 on dimetyylifenyylkarbinolin kemialliset ominaisuudet [10.]

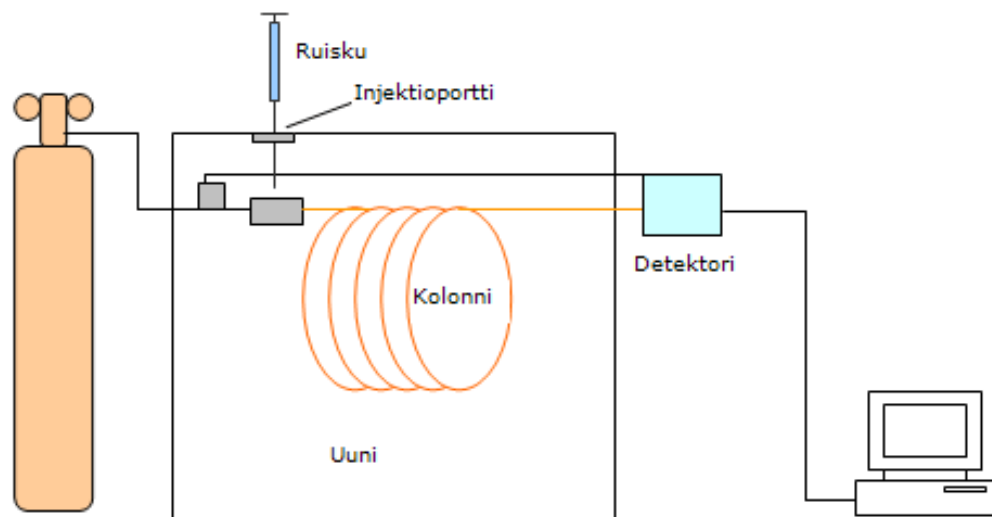
Taulukko 5. Dimetyylifenyylkarbinolin kemialliset ominaisuudet [10.]

Dimetyylifenyylkarbinoli (DMFK)	
Kemiallinen kaava	C ₉ H ₁₂ O
Moolimassa	136,19 g/mol
Kiehumispiste	202 °C
Tiheys	0,973 g/cm ³

3 Kaasukromatografia

Kromatografian avulla pystytään määrittämään näytteen sisältämät komponentit ja komponenttien sisältämät pitoisuudet. Kromatografiassa on aina yhteisenä piirteenä kysymys aineen jakautumisesta kahden eri faasin välille eli tasapainosta niiden välillä. Nämä kaksi faasia ovat liikkuva faasi ja kiinteä faasi (stationäärifaasi), jotka eivät liukene toisiinsa. Liikkuvassa faasissa olevat yhdisteet etenevät nopeasti ja vastaavasti stationäärifaasissa olevat yhdisteet etenevät hitaasti. Koska eri yhdisteillä on erilainen tasapaino liikkuvanfaasin ja stationäärifaasin välillä, ne kulkevat eri nopeuksilla ja ne voidaan sen avulla erottaa toisistaan. Liikkuva faasi voi olla joko neste tai kaasu ja stationäärifaasi voi olla neste tai kiinteä aine. Kromatografia voidaan jakaa liikkuvan faasin perusteella kaasu- tai nestekromatografiaan. [6; 11.]

Kaasukromatografia (GC) on erittäin tehokas mittaus- ja tunnistusmenetelmä komponenteille, jotka höyrystyvät hajoamatta. Kaasukromatografialla tarkoitetaan erotusmenetelmää, jolla näytteen komponentit saadaan erilleen toisistaan niiden jakautuessa paikallaan olevan ja liikkuvan faasin kesken. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu (kantajakaasu) ja stationäärisfaasina on neste. Kuvassa 7 on kaavakuva kaasukromatografista. [6, s. 183–184; 11.]



Kuva 7. Kaavakuva kaasukromatografista [12].

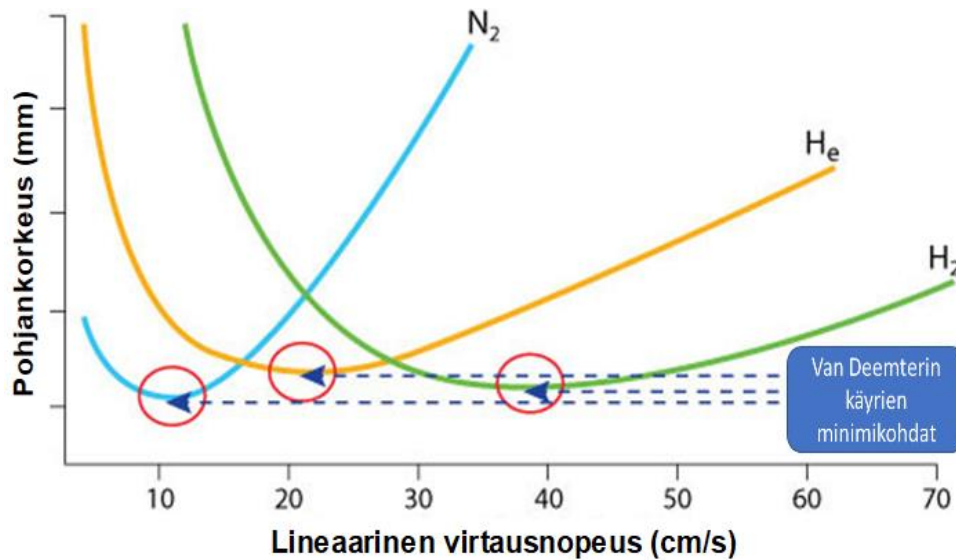
Kaasukromatografi toimii seuraavalla tavalla: Kantokaasun paine ja virtausnopeus säädetään sopivaksi kaasujärjestelmässä. Kaasuna käytetään reagoimattomia kaasuja, kuten vetyä, typpeä ja heliumia. Näyte syötetään ruiskulla ohuen septumin läpi injektoriin, jonka lämpötila on säädettävissä. Näyte höyrystyy ja alkaa kulkea kantajakaasun mukana kolonnissa, joka on lämmitettävässä kolonniuunissa. Kolonni on useimmiten kapillaarikolonni ja niiden pituudet vaihtelevat 20–30 metrin välillä. Kolonni yhdistää injektorin ja detektorin toisiinsa. [6, s. 183–184; 11.]

Kromatografinen erottelu tapahtuu kolonnissa, jonka jälkeen komponentit poistuvat yksi kerrallaan detektorille. Detektori havaitsee kolonnista tulevat yhdisteet ja muodostaa niistä signaalin, jonka avulla voidaan yhdisteen määrä laskea. Detektorina eli ns. ilmaisimena voi toimia monen tyyppisiä erilaisia detektoreita. Tavallisimmat yleisdetektorit ovat liekki-ionisaatiodetektori (FID) ja lämmönjohtokykydetektori (TCD). Detektorista tiedot tallentuvat tietokoneelle, jossa niitä voi tarkastella ja tulostaa haluamiaan tuloksia esim. kromatogrammeja. [6, s. 183–184; 11.]

3.1 Kantajakaasu

Näyte kulkee kantajakaasun mukana injektorista kolonniin ja edelleen detektorille. Kantajakaasujen tulee olla inertejä eli ne eivät saa reagoida näytteen tai stationäärifaasin kanssa. Niiden tulee olla myös mahdollisimman puhtaita, vähintään puhtausluokkaa 99,995 % ja mielellään vieläkin puhtaampia. Heliumia, typpeä ja vetyä käytetään kantajakaasuina. Kantajakaasun valinnassa kannattaa huomioida laitteistovaatimukset, turvallisuus ja kustannukset. Valinta on kuitenkin syytä tehdä huolella, koska se vaikuttaa kolonnin tehokkuuteen, resoluutioon, analyysiaikaan ja herkkyteen. [6, s. 184–186; 13, s. 73–75.]

Jokaisella kantajakaasulla on optimaalinen lineaarinen virtausnopeus parhaan mahdollisen erottumisen saavuttamiseksi. Van Deemterin käyrän minikohtaa vastaavalla virtausnopeudella erottuminen on tehokkainta. Jokaisella kaasulla on oma van Deemterin käyrä ja ne on esitetty kuvassa 8. Kuvan on erikseen merkitty jokaiselle kaasulle, millä virtausnopeudella paras erotus saadaan. Tässä työssä käytetään kantajakaasuna typpeä, ja sen optimaalisin virtausnopeus on noin 13 cm/s. Typpi on tehokkain kantajakaasu verrattuna heliumiin ja vetyyn, kun niitä käytetään niiden optimaalisissa virtausnopeuksissa. [6, s. 184–186; 14.]



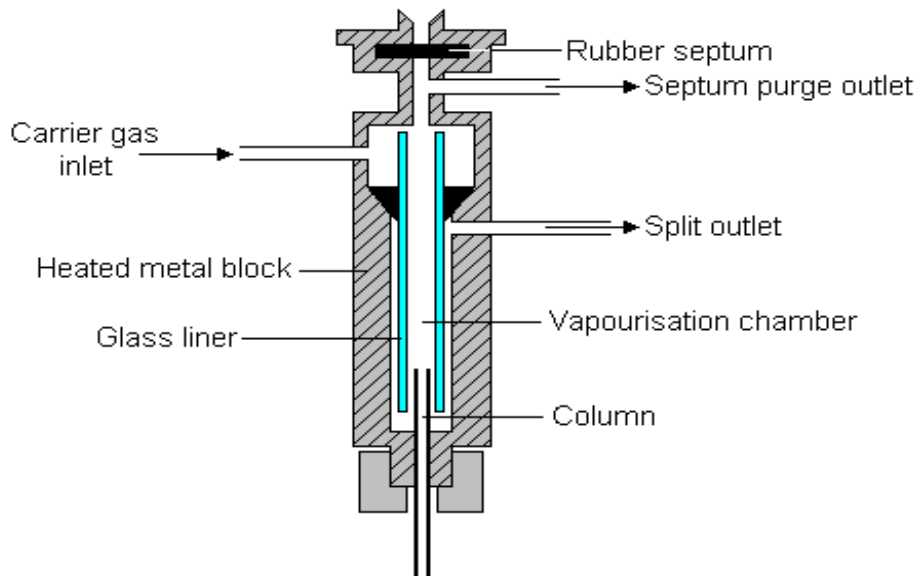
Kuva 8. Van Deemterin käyrät typelle, heliumille ja vedylle [14.]

3.2 Injektori ja injektointitekniikat

Injektori eli näytteensyöttöyksikkö on kaasukromatografian osa, johon näyte syötetään. Näyte syötetään kaasutiiviin septumiin läpi injektoriin, joka on yleensä kuuma. Siellä näyte höyrystyy ja jatkaa matkaa kantajakaasun mukana kolonniin. On olemassa useita eri näytteensyöttö- eli injektointimenetelmiä. Menetelmän valinta riippuu kaasukromatografista, näytteestä, tutkittavista yhdisteistä ja yhdisteiden pitoisuuksista. Injektointimenetelmiä ovat jakoinjektio, suorainjektio, kolonniin injektio, kylmäinjektio, näytesilmukainjektio, pyrolyysi-injektorin käyttö, "headspace"-tekniikka ja kiinteäfaasimikrouuttotekniikka. Tavallisimpia näistä ovat jakoinjektio (*split injection*), suorainjektio (*splitless injection*) sekä kolonniin injektio (*on-column injection*). [6, s. 186–190.]

Jakoinjektio menetelmää käytettäessä näytteestä vain pieni osa menee kolonniin. Suorainjektiossa ja kolonniin injektiossa näytemäärä menee kokonaan kolonniin. Suorainjektiota käytettäessä jakoventtiili pidetään suljettuna injektoinnin aikana ja minuutin verran sen jälkeen. Kolonniin injektointia käytetään silloin, kun on mahdollista, että näyte hajoaa injektorissa, koska se kestää huonosti lämpöä. Tätä menetelmää varten käytetään injektoriruiskua, jossa on erittäin pitkä ja kapea kärki, jotta se ulottuu septumista aina kolonniin asti. Kolonniin injektointi on vaativampaa kuin jakoinjektio tai suorainjektio, ja se vaatii harjoittelua. [6, s. 186–189.]

Tässä työssä käytetään jakoinjektiota, koska näyte sisältää suuria määriä joitakin komponentteja ja ne kestävät hyvin korkeita lämpötiloja. Jakoinjektio tekniikkaa käytettäessä injektorin lämpötilan on oltava riittävän korkea, jotta kaikki näytteen sisältämät komponentit höyrystyvät nopeasti. Kuvassa 9 on kuvattuna jakoinjektorin rakenne. Näyte injektoidaan muovisen septumin läpi injektorin sisäputkeen. Septumin tehtävänä on estää injektorissa olevan kaasun virtaus pois sieltä. Injektorin sisäputkessa näyte höyrystyy ja jakosuhteen (*"split"*-suhde) mukaisesti siitä pieni osaa jatkaa matkaa kolonniin kantaja-kaasun mukana ja suurin osa poistuu injektorista jakoventtiilin kautta. Jakoinjektio tekniikka käytettäessä olisi hyvä käyttää sisäistä standardia. Tässä työssä sisäistä standardia ei kuitenkaan voida käyttää hankalan näytematriisin vuoksi. [6, s. 186–188.]



Kuva 9. Jakoinjektorin rakenne [15.]

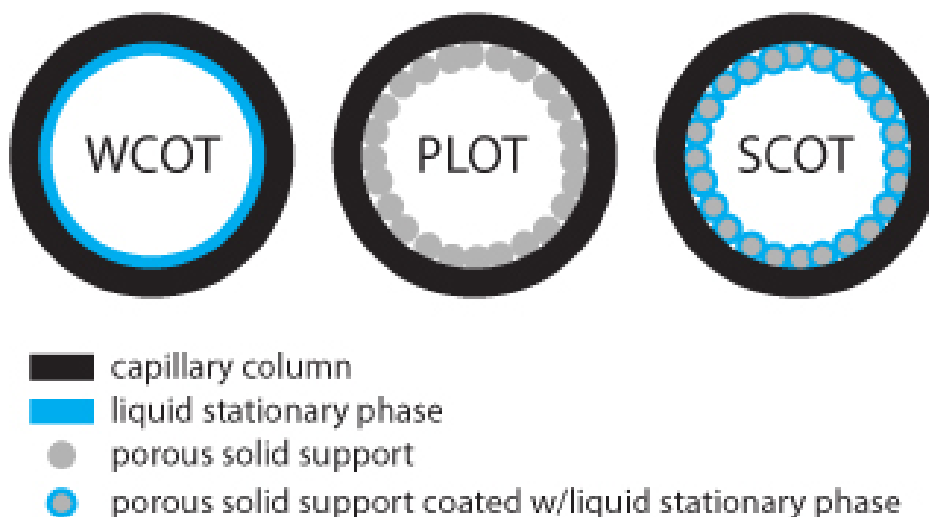
3.3 Kolonniuuni ja erilaiset kolonnit

Kolonne sijaitsee kolonniuunissa, jonka lämpötilaa pystytään säätämään. Ajossa lämpötila voi olla isoterminen, jolloin se pysyy vakiona koko ajon ajan. Ajon aikana lämpötilaa voidaan nostaa myös lämpötilaohjelman mukaisesti, jolloin kyse on gradienttiajosta. Uunin lämpötila voi vaihdella -20 °C :sta jopa 400 °C :seen. Stationäärifaasin lämmönkestävyys määrää, kuinka korkeaksi uunin lämpötila voidaan asettaa. Tässä työssä käytetään gradienttiajtoa. [6, s. 190.]

Yleisimmät kolonnit ovat kapillaarikolonneja. Kapillaarikolonnien lisäksi on olemassa pakattuja kolonneja ja lasikolonneja. Kapillaarikolonnien pituudet vaihtelevat 20–30 m:n välillä. Kolonnin pituus vaikuttaa resoluutioon, mutta yleensä resoluution parantamiseksi käytetään muita keinoja kuin pituuden lisäämistä kolonniin, koska pidemmällä kolonnilla on myös pidempi analyysiaika. Myös kolonnin paksuudella on vaikutusta resoluutioon; mitä kapeampi kolonni on, niin sitä suurempi on resoluutio. [6, s. 190–193.]

Kolonnien sisähalkaisijat vaihtelevat 0,2–0,7 mm:n välillä. Kapillaarikolonne muodostuu kolmesta kerroksesta. Kesimmäisenä kerroksena on kapillaari, joka valmistetaan sili-kasta. Uloimmaisena kerroksena polyimidi, jolla kolonni päällystetään. Polyimidi tekee kolonnista mekaanisesti kestävä, sekä tukkii kolonnissa mahdollisesti olevat mikro-skooppiset huokokset. Sisimmäisenä kerroksena on stationäärifaasi, jonka paksuus vaih-telee 0,1–1 µm:n välillä. [6, s. 190–193.]

Kapillaarikolonnit voidaan jakaa kolmeen tyyppiin stationäärifaasin perusteella. Kuvassa 10 on kuvattuna nämä kolme eri tyyppiä. WCOT (*wall-coated open tubular*) on kolonni, jossa stationäärifaasina on neste. PLOT (*porous-layer open tubular*) on kolonni, jossa stationäärifaasin pinnalla on pieniä hiukkasia. SCOT (*support-coated open tubular*) on kolonni, jossa stationäärifaasin pinnalla olevat hiukkaset on päällystetty nestefaasilla. [6, s. 191–192; 16.]



Kuva 10. Kolme yleisintä kapillaarikolonnityyppiä [16.]

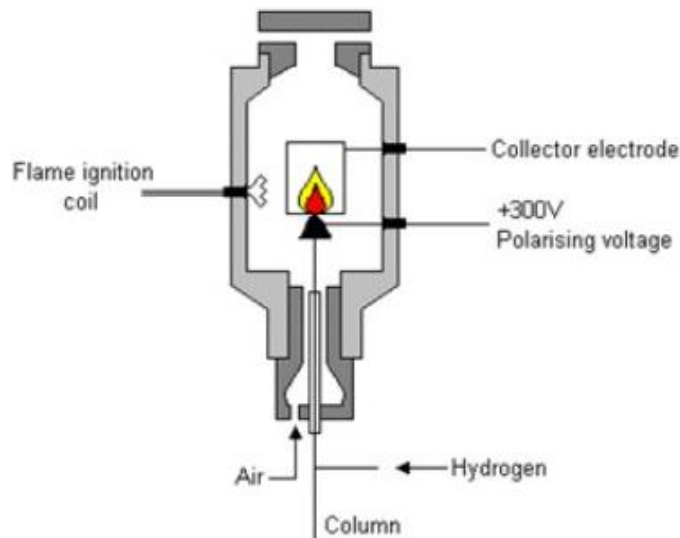
Stationäärifaasi muodostaa ohuen kerroksen kolonnin sisäpinnalle. Nestemäiset stationäärifaasit ovat inerttejä nesteitä, eivätkä ne saa liikkua kantajakaasun mukana. Kolonnin nimi määräytyy yleensä kolonnissa olevan stationäärifaasin perusteella. Yleisimmät nestemäiset stationäärifaasit ovat polysiloksaaneja, polyfenolieettereitä tai polyetyleeniglykoleja. Erilaisia kolonneja on markkinoilla paljon, ja niiden valinta riippuu tutkittavista analyyteistä. Stationäärifaasi voi olla poolinen tai pooliton. Pooliton erottelu perustuu yhdisteiden kiehumispisteisiin, kun poolisessa kolonnissa myös molekyylin rakenteella on vaikutusta yhdisteiden erottumiseen. [6, s. 191–192; 13, s. 77–78.]

Tässä työssä käytetään WCOT-kolonnia, joka on 30 m pitkä ja sen sisähalkaisija on 0,32 mm. Stationäärifaasina on pooliton dimeetyylipolysiloksaani, jonka paksuus on 1 µm.

3.4 Detektorit

Detektori eli ilmaisimien on kaasukromatografian viimeinen osa, ja sen tehtävänä on havaita kolonnista tulevat yhdisteet. Detektori tuottaa sinne saapuvista yhdisteistä signaalin, jotka näkyvät piikkeinä kromatogrammissa. Jokaisella yhdisteellä on niille ominainen aika, retentioaika, johon yhdisteiden tunnistaminen perustuu. Detektoreita on olemassa useita erilaisia ja ne voidaan ominaisuuksien perusteella jaotella yleisdetektoreihin, selektiivisiin ja spesifisiin detektoreihin. Käytössä olevia detektoreita ovat esim. liekki-ionisaatiotektori (FID), elektronisieppausdetektori (ECD), typpi-fosforidetektori (NPD), liekkifotometrinen detektori (FPD), fotoionisaatiotektori (PID), lämmönjohtokykydetektori (TCD), ja myös massaspektrometri (MS) voidaan liittää detektoriksi. [6, s. 193–195; 13, s. 113–114.]

Yleisimmin käytetty detektori on liekki-ionisaatiotektori, joka on herkkä ja laajalla alueella lineaarinen detektori. Se tunnistaa lähes kaikki orgaaniset yhdisteet, lukuun ottamatta niitä, jotka eivät pala tai ionisoidu vety-ilmaliekissä. Kuvassa 11 on kaavakuva liekki-ionisaatiotektorista. Kaasu virtaa kolonnista detektoriin, ja siihen sekoittuu ennen kolonnia vetykaasua sekä ilmaa. Detektorissa eluentit palavat vedyn ja ilman vaikutuksesta. Palaessa syntyy elektroneja ja ioneja. Detektorissa olevan kerääjäelektrodin (*collector*) ja polttimen välille muodostuu sähkökenttä, jonka avulla elektronit ja ionit ohjautuvat kerääjäelektrodille. Näin syntynyt sähkövirta mitataan. Tässä työssä käytetään liekki-ionisaatiotektoriä (FID), jonka lämpötila on 300 °C. [6, s. 193–194; 13, s. 114–115.]



Kuva 11. Liekki-ionisaatiodektorin kaavakuva [17.]

3.5 Kalibrointimenetelmät

Käytössä olevia kalibrointimenetelmiä ovat ulkoisen standardin menetelmä (ESTD), sisäisen standardin menetelmä (ISTD), standardin lisäysmenetelmä sekä normalisointimenetelmä (NORM). Tässä työssä käytetään normalisointimenetelmää. [6; 18.]

Normalisointi (NORM) tarkoittaa kalibrointia normalisoimalla. Sen määritellään siten, että näytteen yhden yksittäisen komponentin kulmakertoimen (faktorin) arvo on 1 ja muut komponentit saavat kulmakertoimen arvon suhteessa tähän komponenttiin. [18.]

Tässä työssä kumeenille on määritetty vasteeksi 1, jolloin muut komponentit saavat vasteen suhteessa tähän. Kumeeni antaa paremman vasteen kuin muut näytteen komponentit. Siinä missä kumeenin vaste on 1 kun pitoisuus on 1, asetofenonin vaste on 1 kun pitoisuus on 1,358. Luvut kuvaavat suhteita, jonka vuoksi niillä ei ole yksikköä. [18.]

Asetofenonin antaessa heikomman vasteen kuin kumeeni sen pinta-alaa korjataan kertoimella ylöspäin. Samoin tehdään muillekin näytteen sisältäville komponenteille. Kerromalla pinta-alan korjauskertoimella saadaan laskettua uudet pinta-alat kaikille komponenteille. Uusi kokonaispinta-ala saadaan laskemalla yhteen kaikkien piikkien korjatut pinta-alat. Jakamalla yhdistekohtaiset korjatut pinta-alat korjatulla kokonaispinta-alalla saadaan normalisoidut pinta-alat. [18.]

4 Työn toteutus

4.1 Agilent Intuvo 9000

Tässä opinnäytetyössä käytettävä GC on Agilentin valmistama Intuvo 9000. Se tuli markkinoille syksyllä 2016. Borealikesen petrokemian laboratorioon hankittu laite on ensimmäinen tätä mallia Suomessa. Intuvo 9000 rakenteeltaan täysin uudenlainen kaasukromatografi. Sen suunnittelu ja rakentaminen on monelta osin perustunut käyttäjäkokemuksiin. Toimintaperiaate Intuvossa on samanlainen kuin edeltäjissään, vaikka rakenne onkin erilainen. Kuvassa 12 on rinnakkain Agilentin Intuvo 9000 -kaasukromatografi ja Agilentin 7890B -kaasukromatografi. Intuvo on kooltaan yli puolet pienempi ja siinä on iso kosketusnäyttö, josta näkee kaiken tarpeellisen yhdellä kertaa, ja sen avulla laitetta on helppo ohjata. [19.]



Kuva 12. Agilent Intuvo 9000 vasemmalla ja Agilent 7890B oikealla (kuvat petrokemian laboratoriosta)

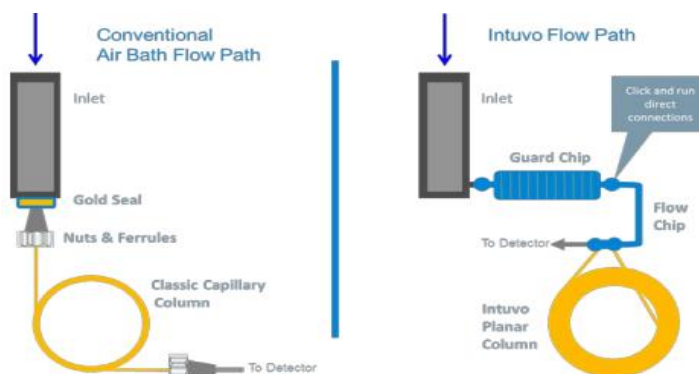
Agilentin Intuvo parantaa merkittävästi GC-laboratorion tehokkuutta. Sen monet patentoidut innovaatiot helpottavat ja nopeuttavat GC:n käyttämistä ja huoltamista. Neljä merkittävintä muutosta verrattuna edeltäjiin ovat kolonnin suora lämmitys, klikkaa ja kytke-liitokset, siru-teknologia sekä lyhennys vapaa kolonni. Suoraan lämmitettävä levykolonni on nopeampi ja pidempi-ikäinen kuin vanhat kolonnit. Sen ansiosta kolonnin lämmitys ja jäähdytys tapahtuvat huomattavasti nopeammin, mikä lyhentää huomattavasti ajoaikaa ja mahdollistaa seuraavan näytteen syötön aiemmin. Kuvassa 13 on kuvattuna Intuvo sisältä. Kolonni on kooltaan todella paljon pienempi kuin vanhoissa kaasukromatografeissa. [19.]



Kuva 13. Agilent Intuvo 9000:n rakenne [19.]

Tavallisissa kaasukromatografeissa käytettävät holkit ja mutterit on eliminoitu. Sen sijaan käytetään suojaussirua sekä virtaussirua, joiden asennus tehdään vain painamalla ne paikalleen. Onnistuneesta paikalleen asennuksesta kuuluu selkeä napsahdus, joka kertoo käyttäjälle, että asennus on onnistunut. Näin pystytään vähentämään holkeista ja muttereista johtuvia vuotoja ja sirujen käyttäminen ja vaihtaminen on huomattavasti helpompaa ja nopeampaa. [19.]

Suojaussiru toimii esikolonnin tavoin, mutta sen vaihtaminen on huomattavasti helpompaa kuin perinteisen esikolonnin. Kolonnia suojaavat kaksi erilaista sirua, joten kolonnia ei tarvitse eikä myöskään pysty katkaisemaan. Tämä lisää huomattavasti käyttämisen helppoutta ja nopeutta. Valmistaja lupaa lisäksi, että Intuvossa on parempi herkkyys, tarkkuus ja toistettavuus kuin aiemmissa laitteissa. Kuvassa 14 on vasemmalla puolella kuva perinteisestä GC:stä ja oikealla Intuvosta. [19.]



Kuva 14. Perinteinen GC ja Intuvo 9000 [19.]

4.2 Kromatografian ajoparametrit

Laitevalmistaja suoritti Intuvolla testiajot ja totesi laitteen olevan käyttökunnossa, lukuun ottamatta automaattista näytteensyöttäjää. Käyttämällä automaattista näytteensyöttäjää voidaan minimoida näytteensyötöstä johtuvaa virhettä. Laitteen ajoparametrit käytiin läpi ja valittiin olemassa olevaa menetelmää vastaavat parametrit.

4.3 Standardin valmistaminen ja standardiajot

Parametrien määrittämisen jälkeen valmistettiin kuvan 15 mukainen standardiliuos. Jokainen komponentti punnittiin analyysivaa'alla ja laitettiin kuvan mukaisesti järjestyksessä lasiseen pulloon. Punnittujen arvojen perusteella saatiin standardille laimennoskerroin, jota käytettiin standardin ajoissa. Laimennuskertoimeksi saatiin 93,809.

BOREALIS POLYMERS OY
Petrokemian laboratorio

Standardikortti

GC - STANDARDIEN PITOISUUDET

Standardi	RN1235_003
Tehy	11.5.2017
Tekijä	TTA
Säilyvyys	Ei säilytetä
GC men.	M1235, M2235
Test. men.	BTM15631

Komponentti	Punnittu g	Jakauma %	Valmistaja	Tuote n:o	ID n:o
ASETONI	0,8669	6,191	BOREALIS	Tuote-aset	314372
HA	0,6165	4,403	ALDRICH	13,818-5	13004368
KUMEENI	0,4702	3,358	BOREALIS	T-108	355624
FENOLI	1,2176	8,695	BOREALIS	402 C	447175
AMS	0,2282	1,630	FLUKA	69170	11105073
ASFEE	9,2575	66,112	ACROS ORGANICS	10241-0010	A010423601
DMFK	0,5410	3,864	FLUKA	78940	11928/1 33401
PKF	0,1892	1,351	ALD.CHEM	C8780-0	3731913
KumAldehydi	0,272	1,942	ADLRICH	241369	MKBS590TV
DIM2	0,3436	2,454	ADLRICH	461040	00418TU

Yhteensä	14,0027
----------	---------

Dil factor :	93,809
---------------------	---------------

Kuva 15. Standardin sisältämien yhdisteiden määrät sekä tiedot

Standardi laimennettiin 1:10:neen asetonilla erikseen jokaista ajoa varten. Injektointitilavuus oli 0,5 µl. Standardi ajettiin neljä kertaa. Kaikkien ajojen komponenttien piikkien alat kirjattiin ylös ja niiden perusteella saatiin laskettua suhteelliset faktorit eli korjauskertoimet jokaiselle komponentille. Saadut korjauskertoimien arvot syötettiin järjestelmään. Kuvassa 16 on esitetty, kuinka nämä korjauskertoimet on laskettu.

Borealoksen ohjeistuksen mukaan jokaiselle yhdisteelle määritetään korjauskertoimet tiettyin väliajoin. Korjauskertoimen avulla määritetään kaupallisen standardin pitoisuuden ja todellisen analysoidun pitoisuuden välistä yhteyttä. Korjauskertoimet lasketaan toistokokeiden piikkien pinta-alojen ja ilmoitetun standardin pitoisuuden suhteena. Korjauskertoiminta eli suhteellista faktoria käytetään kulmakertoimen korvaajana päivittäisissä analyysissä.

BOREALIS POLYMERS OY
Petrokemian laboratorio

1 (1)

GC-MENETELMÄN KORJAUSKERTOIMIEN LASKENTA JA MENETELMÄN TARKKUUS

GC-menetelmä: **M2235 / Menetelmäkehitys** Testausmenetelmä: MTM15631
Tark.määr.pvm.: 12.05.2017 Referenssi: RN1235_003
11.5.2017
ANALYYSITULOKSET:
Tulostiedostot: R22.0151
R22.0152
R22.0153
R22.0154

Suhteelliset pinta-alat	R22.0151	R22.0152	R22.0153	R22.0154	Kesklarvo	RSD	Ref. p-%	Faktori	Suht. faktori
HA	28459	28895	29936	30289	29395	2,92 %	4,403	1,50E-04	4,460
KUMEENI	100000	100000	100000	100000	100000		3,358	3,36E-05	1,000
FENOLI	178278	177422	181507	179856	179266	1,01 %	8,695	4,85E-05	1,445
AMS	47786	47676	47858	47691	47753	0,18 %	1,630	3,41E-05	1,016
ASFE	1442219	1435515	1467862	1455717	1450329	0,99 %	66,112	4,56E-05	1,358
DMFK	89508	88962	90644	90023	89784	0,80 %	3,864	4,30E-05	1,281
PKF	29387	29142	28454	28542	28881	1,58 %	1,351	4,68E-05	1,393
KumAldehydi	40429	39840	40686	40490	40361	0,90 %	1,942	4,81E-05	1,433
DIM2	61346	61215	59807	61142	60877	1,18 %	2,454	4,03E-05	1,200

Pinta-alat	R22.0151	R22.0152	R22.0153	R22.0154
HA	90177	84492	93219	96683
KUMEENI	316861	292407	311395	319198
FENOLI	564895	518794	565204	574096
AMS	151416	139409	149026	152228
ASFE	4569831	4197546	4570850	4646621
DMFK	283616	260130	282262	287353
PKF	93117	85213	88604	91104
KumAldehydi	128103	116494	126694	129244
DIM2	194383	178996	186235	195163

*Menetelmä tulostusta ei tehty

Tarkastaja:

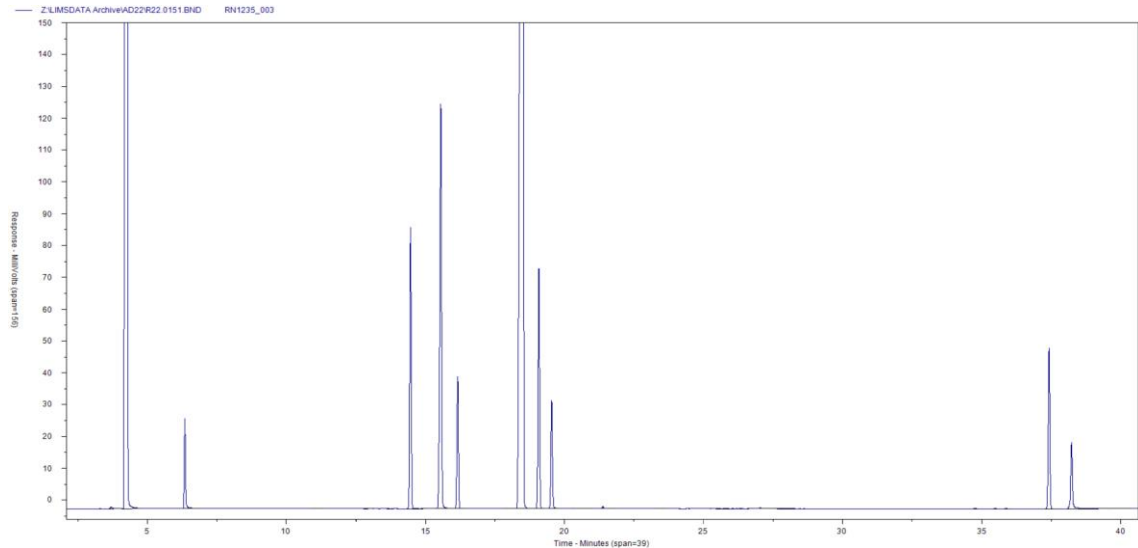
Hyväksyntä:

Tiina Ahovaara

Riikka Laihi

Kuva 16. GC-menetelmän korjauskertoimien laskenta

Kuvassa 17 on standardiajon kromatogrammi. Standardiajoja ajettiin neljä kappaletta, kuvassa oleva kromatogrammi on ensimmäisestä ajosta. Kromatogrammista nähdään, että jokainen komponentti erottuu ajossa ja kaikki komponentit on tunnistettu. Pohjaviiva on melko tasainen, vain muutama erittäin pieni epäpuhtaus on nähtävissä. Piikit ovat myös melko siistejä, vain muutama häntii hieman.



Kuva 17. Standardiajon kromatogrammi

Taulukossa 6 on kaikkien komponenttien kiehumispisteet ja samalla taulukko on koottu niin, että kromatogrammin piikkien järjestys on sama kuin taulukon järjestys. Intuvossa on DB-1-kolonne, joka on pooliton, ja silloin komponenttien pitäisi eluotua kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä. Fenoli kuitenkin eluoiu ennen AMS:a, koska AMS:ssa olevan kaksoissidoksen vuoksi se pidättyy pidemmän aikaa stationäärifaasissa ja sen vuoksi eluoiu vasta fenolin jälkeen. ASFE:n, DMFK:n ja kumeenaldehydin kiehumispisteet ovat samat, ja niiden eluotumisjärjestykseen vaikuttaa yhdisteen rakenne.

Taulukko 6. Komponenttien kiehumispisteet

Komponentti	Kiehumispiste °C
Asetoni	56,3
Hydroksiasetoni	145
Kumeeni	152,4
Fenoli	182
α -metyylistyreeni (AMS)	165,4
Asetofenoni (ASFE)	202
Dimetyylifenyylikarbinoli (DMFK)	202
Kumeenialdehydi	202,3
α -metyylistyreenidimeeri (DIM/DIM2)	300-320
p-kumyylifenoli (PKF)	335

Kuvassa 18 on standardiajon tulokset ensimmäisen ajon osalta. Asetonin määrällä ei ole merkitystä, koska sitä on käytetty vain standardin laimentamiseen. Tulokset kertovat analyttien retentioajat, piikkien pinta-alan ja korkeuden sekä standardin sisältämien komponenttien määrät p-%:na.

Borealis Polymers Oy
Lab. Petrochemicals

13/08/2017

Analysis Date/Time : 11/05/2017 14:54:55
Sample Name : RN1235_003 Test Method : BTM15630
Sample Number : Kolonni : DB-1
Bound File : Z:\LIMSDATA\AD22\R22.0151.BND 11/05/2017 14:51:36
Raw File : z:\LIMSDATA\AD22\R22.0151.RAW 11/05/2017 14:54:55
Method File : M2235.met 09/05/2017 09:34:40
Calibration File : R22.0151.BND 09/05/2017 09:34:58
Run Time (min) : 58.73257
Format File : Z:\LIMSDATA\FMT\norm1235.fmt

Peak No	Retention Time	Calib Time	Area	Code	Resp Fact	Peak Height	Amount P-%	Name	
2	4.20	4.2995	6296546	BB	ERR	1003	0.000	Acetone	
3	6.35	6.3841	90177	BB	3.309E	28	3.657	HA	
7	14.46	14.379	316861	BB	1E	88	3.883	Cumene	
9	15.55	15.425	564895	BV	1.254E	127	8.682	Phenol	
10	16.16	16.014	151416	VB	.975E	42	1.809	AMS	
12	18.50	18.298	4569831	BV	1.181E	703	66.145	ASFE	
13	19.08	18.947	283616	VB	1.135E	75	3.945	DMFK	
14	19.54	19.463	128103	BB	1.387E	34	2.178	CumeneAldehyde	
29	37.41	37.321	194383	BB	1E	51	2.382	DIM	
30	38.22	38.100	93117	BV	.989E	21	1.129	p-Cumylphenol	
Totals							12688950	93.81	
Impurities								15.02	
Heavy impurities								10.27	

Kuva 18. Standardiajon tulokset

Asetofenoninäyte analysoitiin 11 kertaa sekä uudella että vanhalla GC:llä ja vertailtiin niistä saatuja tuloksia. Taulukkoon 7 on koottu ajoista saadut tulokset. Tuloksista nähdään, että eri laitteiden antamissa tuloksissa on hieman eroa, mutta suuruusluokat ovat kuitenkin samat.

Intuvon luvattiin oleva tarkempi ja vanhassa GC:ssä muiden näytteiden komponentit häiritsevät mittaustuloksia, jonka vuoksi niissä on hieman eroa. Silmämääräisesti tehdyt päätelmät varmistettiin myös t-testin avulla. Asetofenonin osalta eri laitteilla mitatut tulokset eroavat merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. F-testi osoittaa, että eri laitteilla mitattujen asetofenonin tulosten osalta keskihajonnat eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Eri laitteilla mitatut tulokset eroavat toisistaan, mutta kummallakin laitteella saadut tulokset olivat hyväksyttävällä tasolla.

Taulukko 7. Intuvo M2235 vs. GC M1235

Intuvo M2235	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	\bar{x}	s
3MCPE (p-%)	0,10	0,10	0,18	0,10	0,18	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,16	0,04
Phenol (p-%)	14,92	15,11	14,90	15,02	14,94	14,87	14,98	14,87	14,91	15,06	14,93	14,96	0,08
AMS (p-%)	0,14	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,01
ASFE (p-%)	72,00	72,76	71,95	72,15	71,88	71,71	72,13	71,57	71,57	72,50	71,60	71,98	0,39
DMFK (p-%)	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
CumeneAldehyde (p-%)	1,75	1,76	1,75	1,77	1,75	1,74	1,75	1,75	1,76	1,76	1,75	1,75	0,01
o-Cumylphenol (p-%)	1,42	1,35	1,51	1,43	1,56	1,57	1,50	1,59	1,56	1,47	1,57	1,50	0,08
DIM (p-%)	2,93	2,75	3,07	2,89	3,15	3,17	3,02	3,19	3,12	2,97	3,12	3,03	0,14
p-Cumylphenol (p-%)	1,94	1,89	2,16	2,03	2,27	2,24	2,14	2,31	2,22	2,11	2,29	2,14	0,14

GC M1235	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	\bar{x}	s
3MCPE (p-%)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,08	0,13	0,03	0,05
Phenol (p-%)	14,39	14,33	14,31	14,29	14,41	14,48	13,95	14,23	14,41	14,09	14,54	14,31	0,17
AMS (p-%)	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	0,11	0,01
ASFE (p-%)	69,63	69,81	69,30	69,74	69,60	69,24	68,91	68,99	69,18	68,83	69,21	69,31	0,34
DMFK (p-%)	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
CumeneAldehyde (p-%)	1,92	1,92	1,90	1,92	1,91	1,92	1,90	1,90	1,91	1,90	1,90	1,91	0,01
o-Cumylphenol (p-%)	1,88	1,84	1,91	1,86	1,85	1,94	1,99	2,03	1,97	1,97	1,90	1,92	0,06
DIM (p-%)	3,09	3,00	3,14	3,04	3,00	3,12	3,25	3,26	3,18	3,17	3,09	3,12	0,09
p-Cumylphenol (p-%)	1,71	1,71	1,77	1,71	1,69	1,76	1,81	1,85	1,80	1,83	1,77	1,76	0,05

4.4 Menetelmän kehitys

Ennen validoinnin aloittamista päätettiin tehdä erilaisia ajoja muutetuilla ajoparametreilla. Kantokaasun virtausnopeutta, jakosuhdetta, näytteen syöttömäärää ja lämpötilaohjelmia muutettiin ja suoritettiin useita testiajoja. Ne piikit, joiden kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan, eluoituvat hyvin samanaikaisesti. Tavoitteena oli, että niitä olisi saatu erottua toisistaan. Näin ei kuitenkaan tapahtunut muutosten avulla, joten todettiin, että alkuperäiset ajoparametrit olivat sopivimmat.

5 Validointi

Validoinnilla tarkoitetaan prosessia, jossa kokeellisesti todistetaan menetelmän tuottamien tulosten oikeellisuus ja luotettavuus halutussa käyttötarkoituksessa. Validointiparametrit valitaan analyysimenetelmän tyyppin ja käyttökohteen mukaan. Validointiparametreja on olemassa lukuisia ja niihin on erilaisia määritelmiä ja määrittämissuhteita.

Borealis on asettanut seuraavat vaatimukset validoinnille:

- Sisäiset toistettavuusmittaukset tehdään menetelmäkohtaisilla standardiliuoksilla, vähintään 11 toistoa (11-30) saman henkilön tekemänä, samalla testimateriaalilla lyhyen ajan sisällä.
- Saaduista tuloksista lasketaan seuraavia tilastollisia suureita: keskihajonta [s], suhteellinen keskihajonta [RSD %], toistettavuus [r], epävarmuus 95 %:n luotettavuustasolla.
- Suhteellisen keskihajonnan tulisi olla pienempi kuin Horwitzin yhtälön mukaan lasketun oletetun suhteellisen keskihajonnan [$PRSD_r$], erityisesti asetofenonin osalta. Horwitzin yhtälön mukaan laskettuna $PRSD_r = 0,67 \times 2^{(1-0,5 \log \mu)}$, jossa μ on standardiliuoksessa olevan yhdisteen punnituksen perusteella laskettu pitoisuus.
- Suhteellinen virhe ei saa olla komponenteilla yli kymmentä prosenttia.

Validointia varten valmistettiin standardi, joka sisältää kuvan 19 mukaiset määrät komponentteja. Ennen toistettavuusmittauksia standardilla ajettiin neljä ajoa, jotta saatiin määritettyä korjauskertoimet. Tämän jälkeen standardilla ajettiin 30 ajoa ja jokainen yksittäinen ajo kesti 50 minuuttia. Jokaisen ajon jälkeen saatu kromatogrammi käytiin tarkasti läpi ja varmistettiin, että kaikki piikit on tunnistettu ja integroitu oikein. Saadut tulokset kirjattiin Exceliin, ja niiden avulla laskettiin valittujen validointiparametrien arvot. Liitteessä 1 on esimerkki validointiajon kromatogrammista sekä tuloskortista.

BOREALIS POLYMERS OY
Petrokemian laboratorio

Standardikortti

GC - STANDARDIEN PITOISUUDET

Standardi	RN1235_004
Tehty	30.6.2017
Tekijä	JPHN
Säilyvyys	Ei säilytetä
GC men.	M1235, M2235
Test. men.	BTM15631



Komponentti	Punnittu g	Jakauma %	Valmistaja	Tuote n:o	ID n:o
ASETONI	1,6583	5,542	BOREALIS	Tuote-aset	314372
HA	1,2647	4,227	ALDRICH	13.818-5	13004368
KUMEENI	1,0359	3,462	BOREALIS	T-108	355624
FENOLI	2,6822	8,964	BOREALIS	402 C	447175
AMS	0,5046	1,686	FLUKA	69170	11105073
ASFE	20,3713	68,080	ACROS ORGANICS	10241-0010	A010423601
DMFK	0,9182	3,069	FLUKA	78940	11928/1 33401
PKF	0,4521	1,511	ALD.CHEM	C8780-0	3731913
KumAldehydi	0,4849	1,621	ADLRICH	241369	MKBS590TV
DIM2	0,5505	1,840	ADLRICH	461040	00418TU

Yhteensä	29,9227
----------	---------

Dil factor :	94,458
--------------	--------

Kuva 19. Standardin sisältämien komponenttien määrät sekä tiedot

5.1 Kalibrointi

Kalibrointimenetelmänä tässä validoinnissa on käytetty normalisointimenetelmää. Päivittäisessä työssä Borealisen petrokemian laboratorioissa on käytössä yhden pisteen kalibrointi. Suuren laitekannan ja rajallisten resurssien vuoksi kalibrointi tehdään vain yhdellä pisteellä. Lähes kaikissa kaasukromatografeissa on FID-detektor, joka on laajalla alueella lineaarinen. Näistä syistä johtuen myöskään tässä työssä ei tehty kalibrointisuoria.

5.2 Toteamis- ja määrittämissrajat

Kromatografiassa joudutaan usein käyttämään muunlaisia menetelmiä toteamis- ja määrittämissrajan arvioimiseksi. Tässä työssä toteamisraja arvioidaan kertomalla taustan signaali-kohinasuhde kolmella. Määrittämissraja arvioidaan kertomalla vastaavasti taustan signaali-kohinasuhde viidellä. Taustan signaali-kohinasuhde on noin 20 mikrovoltia eli 0,02 millivoltia, josta saadaan laskettua, että toteamisraja on 0,06 millivoltia ja määrittämissraja on 0,1 millivoltia. Pienin piikki, jolle grammista voidaan määrittää pitoisuus on 0,3 millivoltin korkuinen piikki, ja sen pitoisuus 0,01 p-%. LIMS-järjestelmässä määrittämissrajana yhdisteille on 0,01–0,1 p-%. Asetofenonin osalta määrittämissrajana on 0,1 p-%. Intuvo pystyy mittaamaan siis huomattavasti pienempiä pitoisuuksia, kuin LIMS-järjestelmään voidaan merkitä.

5.3 Selektiivisyys

Kromatografisten menetelmien selektiivisyyttä voidaan mitata resoluution (R) ja kolonnin pohjaluvun (N) avulla. Resoluutio kuvaa kuinka hyvin piikit erottuvat toisistaan. Kaikkien piikkien väliset resoluutiot on laskettu kaavalla 1. Piikit eroavat toisistaan kokonaan, jos resoluutio on > 2. [6, s.147–149.]

$$R = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\frac{1}{2} * (W_{b1} + W_{b2})} \quad (1)$$

t_{r1} on yhdisteen 1 retentioaika

t_{r2} on yhdisteen 2 retentioaika

W_{b1} on yhdisteen 1 leveys pohjaviivalla

W_{b2} on yhdisteen 2 leveys pohjaviivalla

Taulukossa 8 on laskettuna kaikkien piikkien väliset resoluutiot. Suurin osa resoluutiosta on suurempia kuin 2, mutta muutama on hieman alle. Menetelmän kehityksessä yritettiin muuttamalla ajo-olosuhteita, jotta nämä piikit erottuisivat hieman paremmin toisistaan, mutta siinä ei kuitenkaan onnistuttu.

Taulukko 8. Piikkien väliset resoluutiot

	Resoluutio
Asetoni-hydroksiasetoni	6,1
Hydroksiasetoni-kumeeni	32,2
Kumeeni-fenoli	3,3
Fenoli-AMS	1,8
AMS-ASFE	7,2
ASFE-DMFK	1,8
DMFK-kumeenialdehydi	2,0
Kumeenialdehydi-DIM	74,5
DIM-PKF	2,5

Kolonnin pohjaluvut on laskettu kaavalla 2. Kolonnin pohjaluku kuvaa millainen erotuskyky kolonnilla on. Mitä suurempi pohjaluku on, sitä kapeampia piikit ovat. Pohjaluvun tulisi olla mahdollisimman suuri. Pohjalukua voidaan kasvattaa pidentämällä kolonnin pituutta, mutta samalla se myös pidentää retentioaikoja. [6, s.147-149.]

$$N = 16 * \left(\frac{t_r}{W_b} \right)^2 \quad (2)$$

t_r on yhdisteen retentioaika

W_b on yhdisteen piikin pohjanleveys

Taulukossa 9 on laskettuna kaikkien piikkien osalta kolonnin pohjaluvut. Taulukossa näkyvät myös kaikkien piikkien retentioajat sekä piikkien pohjanleveys. Kolonnien pohjaluvut ovat kahta ensimmäistä komponenttia lukuun ottamatta riittävän hyvät tehokkaan selektiivisyyden varmistamiseksi.

Taulukko 9. Kolonnin pohjaluvut

	Yhdisteen reten- tioaika, t_r (min)	Piikin pohjan- leveys, W_b (min)	Kolonnin pohjaluku, (N)
Asetoni	4,21	0,42	1608
Hydroksiasetoni	6,33	0,27	8794
Kumeeni	14,38	0,23	62543
Fenoli	15,48	0,44	19804
AMS	16,08	0,22	85476
ASFE	18,43	0,43	29392
DMFK	18,99	0,21	130837
Kumeenialdehydi	19,45	0,25	96845
DIM	37,33	0,23	421483
PKF	38,14	0,43	125876

5.4 Analyysin toistettavuus

Keskihajonta kuvaa kuinka paljon mitatut tulokset poikkeavat keskiarvosta. Sen tulisi olla mahdollisimman lähellä lukua nolla. Suhteellinen keskihajonta kuvaa, kuinka paljon keskihajonta poikkeaa keskiarvosta prosentteina, ja myös sen tulisi olla mahdollisimman lähellä nollaa. Keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta kuvaavat menetelmän toistotarkkuutta eli täsmällisyyttä.

Taulukossa 10 on esitettyä standardin sisältämien komponenttien pitoisuus sekä 30 rinnakkaisen ajon keskiarvo, keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Keskihajonnat ovat kaikilla komponenteilla alle 0,14 %, joten tulokset poikkeavat hyvin vähän keskiarvosta. Suhteelliset keskihajonnat vaihtelevat välillä 0,21–5,08 %. Suhteellinen keskihajonta on suurempaa komponenteilla, joiden pitoisuus on pieni näytteessä. Asetofenoni on näytteen tärkein komponentti ja sen keskihajonta on 0,14 % ja suhteellinen keskihajonta 0,21 %. Käytetty menetelmä sekä laite antavat näiden tulosten valossa erittäin täsmällisiä tuloksia.

Taulukko 10. Komponenttien keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta

Komponentti	Standardiliuok- sen pitoisuus (p-%)	Keskiarvo (p-%)	Keskihajonta (%)	Suhteellinen keskihajonta (RSD%)
Hydroksiasetoni	4,227	4,436	0,124	2,806
Kumeeni	3,462	3,369	0,064	1,900
Fenoli	8,964	9,001	0,046	0,511
AMS	1,686	1,647	0,023	1,380
ASFE	68,080	67,967	0,144	0,212
DMFK	3,069	3,049	0,017	0,571
Kumeenialdehydi	1,621	1,620	0,007	0,428
DIM	1,840	1,832	0,068	3,716
PKF	1,511	1,529	0,078	5,081

5.5 Analyysin oikeellisuus

Suhteellinen virhe (%) kuvaa analyysin oikeellisuutta. Suhteellinen virhe (%) kertoo, kuinka paljon keskiarvo eroaa standardiliuoksesta prosentteina laskettuna. Validointisuunnitelmassa määriteltiin, että suhteellinen virhe (%) ei saa olla komponenteilla yli kymmentä prosenttia. Tuloksista nähdään, että kaikkien komponenttien suhteellinen virhe (%) on reilusti alle kymmenen prosenttia. Taulukossa 11 on esitettyä suhteellinen virhe (%) kaikkien komponenttien osalta.

Taulukko 11. Komponenttien oikeellisuus

Komponentti	Suhteellinen virhe (%)
Hydroksiasetoni	4,942
Kumeeni	2,694
Fenoli	0,417
AMS	2,327
ASFE	0,165
DMFK	0,660
Kumeenialdehydi	0,062
DIM	0,438
PKF	1,187

5.6 Systemaattinen virhe ja yhdistetty sekä laajennettu mittausepävarmuus

Systemaattinen virhe johtuu käytetystä mittalaitteista, välineistä tai mittausmenetelmistä. Sen laskemiseksi on käytetty kaavaa 3. Taulukkoon 12 on kerätty jokaisen komponentin osalta systemaattinen virhe ja yhdistetty sekä laajennettu mittausepävarmuus.

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + U(Cref)^2} \quad (3)$$

bias on komponentin keskiarvo – referenssi

S_{bias} on systemaattisen virheen määrityksessä käytettyjen näytteiden tulosten keskihajonta

U(Cref) on referenssin varmennetun pitoisuuden epävarmuus

Menetelmän mittausepävarmuus kuvaa tulosten täsmällisyyttä ja uusittavuutta. Mittausepävarmuuden avulla voidaan arvioida myös menetelmän suorituskykyä. Menetelmän kokonaisepävarmuuden arvioimiseksi on kaikkien analyysiketjun vaiheiden epävarmuudet arvioitava. Määrittämiseen käytetään mitattua keskihajontaa. Kokonaisepävarmuus saadaan laskemalla eri vaiheisiin liittyvien keskihajontojen neliösumman neliöjuuri.

Laajennettu epävarmuus ilmaisee, millä pitoisuusalueella tutkittavat pitoisuudet ovat vaalitulla todennäköisyydellä. Laajennettu epävarmuus saadaan laskettua kokonaisepävarmuuden avulla. Kokonaisepävarmuus kerrotaan haluttua luotettavuustasoa vastaamalla kertoimella. Yleensä halutaan, että tulokset ovat 95 %:n luotettavuustasolla, jolloin sitä vastaava kerroin on 2.

Taulukko 12. Komponenttien systemaattinen virhe ja yhdistetty sekä laajennettu mittausepävarmuus

Komponentti	Systemaattinen virhe (%)	Yhdistetty mittausepävarmuus (%)	Laajennettu mittausepävarmuus (%)
Hydroksiasetoni	5,001	5,003	10,0
Kumeeni	2,776	2,777	5,6
Fenoli	0,714	0,716	1,4
AMS	2,409	2,410	4,8
ASFE	0,597	0,614	1,2
DMFK	0,880	0,880	1,2
Kumeenialdehydi	0,581	0,581	1,2
DIM	0,992	0,992	2,0
PKF	1,613	1,613	3,2

Taulukossa 12 olevat luvut on kaikki laskettu Excelin kaavojen lisäksi myös Mukit-ohjelmalla. Molemmilla tavoilla tulokset ovat yhteneväiset. Mukit (*Measurement Uncertainty Kit*) on mittausepävarmuuden arviointiin suunniteltu tietokoneohjelma laboratorioiden käyttöön. Mittausepävarmuuden arvioiminen koetaan usein hankalaksi, mutta tämän ohjelman avulla se on helppoa sekä tulokset ovat vertailukelpoisia keskenään. Mukit-ohjelma pyöristää lukuja laskujen välissä ja Excel käyttää kaikkia olemassa olevia desimaaleja. Siitä johtuen luvuissa on erittäin pientä heittoa. Kuvassa 22 on Mukit-ohjelmalla laskettuna systemaattinen virhe ja yhdistetty sekä laajennettu mittausepävarmuus asetofenonille.

Kuva 20. Mukit-ohjelmalla laskettuna laboratorion sisäinen uusittavuus, systemaattinen virhe ja yhdistetty sekä laajennettu mittausepävarmuus 95%:n luottamustasolla asetofenonille

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Asetofenoni

Counted measurement uncertainties

Concentration range ()	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0,01-80	Control sample covering the whole analytical process	0,212	Certified reference material / Control Sample	0,597	0,633	1,267

5.7 Horwitzin yhtälö

Borealiksella on käytössä validoinneissa Horwitzin yhtälö, jonka avulla saatuja tuloksia on helppo vertailla. Yhtälön määritelmä on, että suhteellisen keskihajonnan tulisi olla pienempi kuin Horwitzin yhtälön mukaan laskettu oletettu suhteellinen keskihajonta ($PRSD_r$). Laskuissa on käytetty kaavaa 4. Taulukossa 14 on laskettuna sekä suhteellinen keskihajonta sekä oletettu suhteellinen keskihajonta. Taulukkoon on merkitty keltaisella ne suhteelliset keskihajonnat, jotka ovat pienempiä kuin vastaava oletettu suhteellinen keskihajonta.

$$PRSD_r = 0,67 \times 2^{(1-0,5 \log \mu)} \quad (4)$$

μ on standardiliuoksessa olevan yhdisteen punnituksen perusteella laskettu pitoisuus

Taulukko 13. Komponenttien suhteellinen keskihajonta RSD% ja oletettu suhteellinen keskihajonta $PRSD_r$ -%

Komponentti	RSD%	$PRSD_r$ -%
HA	2,806	1,079
KUMEENI	1,900	1,112
FENOLI	0,511	0,963
AMS	1,380	1,239
ASFE	0,212	0,710
DMFK	0,571	1,132
KUMALDEHYDI	0,428	1,246
DIM2	3,716	1,222
PKF	5,081	1,259

6 Johtopäätökset ja jatkotoimenpiteet

Tehtyjen testien perusteella Intuvo 9000 täyttää sille asetetut validointiin liittyvät kriteerit oikeellisuuden osalta. Suhteellisen keskihajonnan tulisi olla pienempi kuin Horwitzin yhtälön mukaan lasketun oletetun suhteellisen keskihajonnan [$PRSD_r$]. Tämä täyttyy tärkeimpien komponenttien osalta, mutta ei kuitenkaan kaikkien komponenttien osalta.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että validointi täyttää sille asetetut vaatimukset. Menetelmä mittaa sitä, mitä sen tuleekin mitata, ja tulosten mittaukseen käytetty menetelmä tuotti oikeita tuloksia. Laite otettiin käyttöön, kun sen todettiin olevan käyttökuntoinen ja toistettavuustestit oli suoritettu onnistuneesti sekä Borealiksen omat dokumentit oli laadittu.

Ei ollut mahdollisuutta tehdä toistettavuuskokeita käyttämällä automaattista näytteen-syöttäjää. Se olisi luultavasti antamat toistettavammat tulokset, kun syötöstä johtuva virhe olisi minimoitu. Intuvo 9000 GC:ssä on kosketusnäyttö, jonka avulla sitä on helppo ohjata. Asetofenoni näyte sisältää fenolia, joten sitä käsitellessä on käytettävä paksuja suojakäsineitä. Suojakäsineet kädessä kosketusnäyttö ei toimi eikä laitetta voi laittaa päälle ottamatta käsinettä pois tai käyttämällä kosketusnäyttökynää. Borealiksen käytössä kosketusnäyttö ei ehkä ole paras mahdollinen vaihtoehto laitteen ohjaamiseksi.

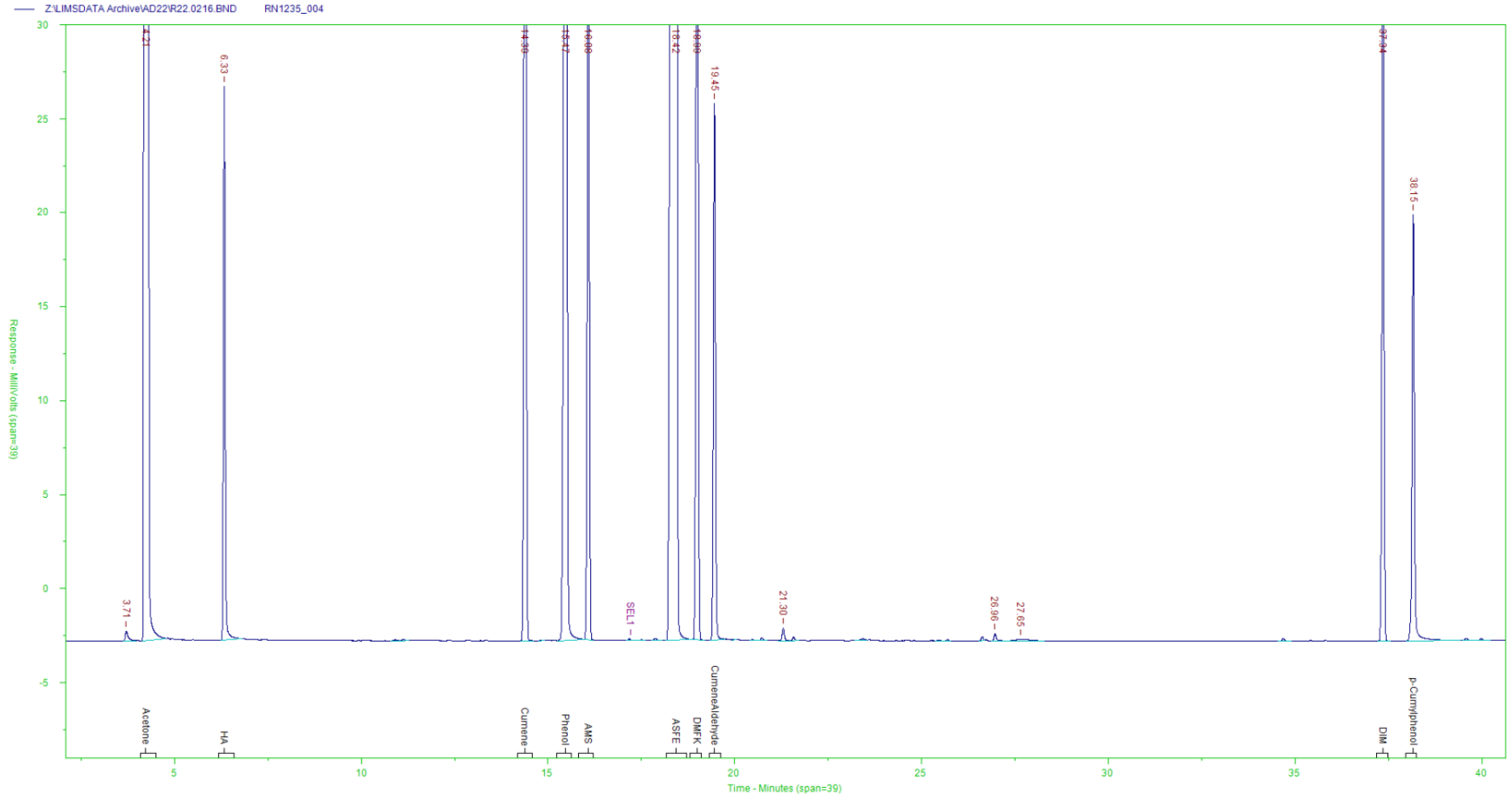
Normalisointi ei välttämättä ole paras mahdollinen kalibrointimenetelmä. Sisäisen tai ulkoisen standardin menetelmä olisi luultavammin luotettavampi, mutta niiden käyttö on hankalaa, koska asetofenoninäyte sisältää niin monia eri komponentteja. Näytteen eri komponenttien määrissä on erittäin suurta vaihtelua, mikä myös hankaloittaa analysoimista. Hankala näytematriisi aiheuttaa suurimmat haasteet näytteen analysoimiselle olemassa olevilla laitteilla ja menetelmillä. Laitteen komponentteja muuttamalla voisi saada paremmin toistettavia tuloksia. Jos kolonnia pidennettäisiin, saataisiinko komponentit erottumaan paremmin toisistaan. Toki tämä myös pidentää entisestään ajoaikaa. Kokonaan toisenlaisen kolonnin käyttämisestä voisi myös miettiä.

Mukit-ohjelmassa olisi mahdollisuus käyttää LIMS-tiedonhallintajärjestelmän antamia tuloksia suoraan. Borealiksella on käytössä LIMS-tiedonhallintajärjestelmä, joten mitausepävarmuuden laskemiseksi Mukit-ohjelma olisi mahdollinen vaihtoehto.

Lähteet

- 1 Muoviteollisuus Ry kotisivut. 2017. Muovisanastoa. Verkkodokumentti. <<http://www.plastics.fi/fin/muovitieto/sanasto/>>. Luettu 15.6.2017.
- 2 Borealis Polymers Oy kotisivut. 2017. Verkkodokumentti. <<http://www.borealisgroup.com/porvoo/>>. Luettu 15.6.2017.
- 3 Typical analysis for LIMS. LIMS käyttöjärjestelmä. Borealis Polymers Oy. Luettu 16.6.2017.
- 4 Prosessidatokuva CDS. Aromaattituotannon käyttöohje. Borealis Polymers Oy. Luettu 16.6.2017.
- 5 ICSC 1156. 2017. Asetofenonin kansainvälinen kemikaalikortti. Verkkodokumentti. <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=1156&p_version=2>. Luettu 20.6.2017.
- 6 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos.
- 7 ICSC 0070. 2017. Fenolin kansainvälinen kemikaalikortti. Verkkodokumentti. <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0070&p_edit=&p_version=2&p_lang=fi>. Luettu 20.6.2017.
- 8 ICSC 0732. 2005. Alfa-metyylistyreenin kansainvälinen kemikaalikortti. Verkkodokumentti. <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0732&p_edit=&p_version=2&p_lang=fi>. Luettu 20.6.2017.
- 9 Sigma-aldrich. 2017. Kumeenialdehydin käyttöturvallisuustiedote. Verkkodokumentti. <<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=241369&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F241369%3Flang%3Dfi>>. Luettu 20.6.2017.
- 10 Sigma-aldrich. 2017. DMFK:n käyttöturvallisuustiedote. Verkkodokumentti. <<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=EN-generic&productNumber=461040&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F461040%3Flang%3Dfi>>. Luettu 20.6.2017.
- 11 Kromatografian teoriaa. Kromatografia kevät 2016 kurssin luentomuistiinpanot, opettaja Jukka Niiranen. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 12 Opetushallitus. 2017. Kaasukromatografia. Verkkodokumentti. <http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html>. Luettu 20.6.2017.

- 13 Riekkola, Marja-Liisa & Hyötyläinen, Tuulia. 2002. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. 2. painos.
- 14 Katarina Oden, Barry Burger, & Amanda Rigdon. 2017. Alternative Carrier Gases for ASTM D7213 Simulated Distillation Analysis. Restek. Verkkodokumentti. <http://www.restek.com/Technical-Resources/Technical-Library/Petroleum-Petrochemical/petro_PCAR2269-UNV>. Luettu 27.6.2017.
- 15 Gas Chromatography. 2017. Sheffield Hallam University. Verkkodokumentti. <<https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>>. Luettu 30.6.2017.
- 16 David Harvey. 2011. GC columns. Verkkodokumentti. <<http://community.asdlib.org/imageandvideoexchange/forum/2011/06/21/gc-columns/>>. Luettu 1.7.2017.
- 17 Dr Anurag Yadav. 2015. Flame Ionization Detector (FID). Verkkodokumentti. <https://www.slideshare.net/anurag_yadav/gas-chromatography-ii-anu>. Luettu 2.7.2017.
- 18 Agilent Gas Chromatographs. Fundamentals of Gas Chromatography. Normalization. Verkkodokumentti. <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/G1176-90000_034327.pdf>. Luettu 3.7.2017.
- 19 Intuvo 9000 GC System – Product Backgrounder.2016. Agilent Technologies. Verkkodokumentti. <http://www.agilent.com/about/newsroom/presskits/intuvo/Intuvo_Product_Backgrounder.pdf>. Luettu 5.7.2017.



Borealis Polymers Oy
Lab. Petrochemicals

2.8.2018

Analysis Date/Time : 1.7.2017 12:13:53
 Sample Name : RN1235_004 Test Method : BTM15630
 Sample Number : Kolonni : DB-1
 Bound File : Z:\LIMSDATA Archive\AD22\R22.0216.BND 1.7.2017 19:18:15
 Raw File : Z:\LIMSDATA\AD22\R22.0216.BND 1.7.2017 12:13:53
 Method File : R22.0216.BND 9.5.2017 9:34:40
 Calibration File : R22.0216.BND 18.7.2017 14:06:51
 Run Time (min) : 53.54636
 Format File : Z:\LIMSDATA\FMT\norm1235.fmt

Peak No	Retention Time	Calib Time	Area	Code	Resp Fact	Peak Height	Amount P-%	Name	
1	3.71	0	2906	BB	1E	1	0.029		
2	4.21	4.3	6266578	BB	ERR	1003	0.000	Acetone	
3	6.33	6.384	99037	BB	4.256E	29	4.277	HA	
4	14.39	14.379	346788	BB	1E	94	3.519	Cumene	
7	15.47	15.425	610031	BB	1.439E	135	8.907	Phenol	
9	16.08	16.015	164692	BB	1.017E	44	1.700	AMS	
14	18.42	18.435	4957234	BB	1.352E	731	68.008	ASF	
15	18.99	18.947	234857	BB	1.281E	61	3.053	DMFK	
16	19.45	19.463	110971	BB	1.433E	29	1.614	CumeneAldehyde	
20	21.30	0	2768	BB	1E	1	0.028		
26	26.96	0	1716	BV	1E	0	0.017		
27	27.65	0	2053	VB	1E	0	0.021		
29	37.34	37.321	140877	BB	1.262E	36	1.804	DIM	
31	38.15	38.1	98608	BB	1.482E	23	1.483	p-Cumylphenol	
Totals							13039120	94.46	
Impurities								10.08	
Heavy impurities								8.49	