



## نقش کروماتوگرافی گازی جامع دوبعدی در آنالیز بیومارکرهای نفتی

پرویز سلیمانی<sup>۱</sup>، کامران عشقی<sup>۲</sup> • شرکت پژوهشی کیمیا شگرف پارس

### چکیده

اخیراً پیشرفت‌های زیادی در ارتباط با روش‌های آنالیز بیومارکرهای نفتی صورت گرفته است. این پیشرفت‌ها عمدتاً به روش‌های تهیه‌ی نمونه و نحوه‌ی آنالیز ترکیبات نفتی مربوط می‌گردد. سه ویژگی مهم تکنیک کروماتوگرافی گازی جامع دوبعدی (GCxGC) را می‌توان قدرت تفکیک بهتر در مخلوط‌های پیچیده، افزایش سیگنال به نویز و ارائه کروماتوگرام ساختاری<sup>۱</sup> نام برد. در این مقاله، ابعاد کاربردی تکنیک کروماتوگرافی گازی جامع دو بعدی به‌ویژه در زمینه آنالیز بیومارکرهای نفتی نظیر هاپان‌ها و استران‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

### اطلاعات مقاله

\* دریافت:

۹۴/۳/۶

\* ارسال برای داوری:

۹۴/۵/۱۹

\* پذیرش:

۹۴/۸/۱۳

### واژگان کلیدی

جداسازی  
شناسایی  
مدولاتور  
کروماتوگرافی گازی جامع دو بعدی  
بیومارکر  
هوپان  
استران  
هیدروکربن‌های اشباع

معمولاً این دستگاه برای آنالیز بیومارکرها‌ی نفتی نقش مهمی را ایفا می‌نماید [7-9]. از آنجائی که جداسازی بعضی از ترکیبات نظیر ترین‌های تری‌سیکلیک و پنتاسیکلیک، بسیار نزدیک به هم بوده و یا حتی در بعضی مواقع غیرقابل جداسازی است، لذا کروماتوگرافی یک بعدی (معمولی) جواب‌گوی این نیاز نمی‌باشد. در نتیجه، باید در تهیه‌ی نمونه و یا روش آنالیز تجدید نظر نمود. در این حالت، نمونه‌ی نفت خام به برش‌های مختلف یعنی هیدروکربن‌های اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین (SARA) جداسازی می‌گردد.

بیومارکرها‌ی نفتی عمدتاً در برش اشباع وجود دارند و غلظت آن‌ها بسیار کم است. بدیهی است که دستگاه کروماتوگراف گازی متصل به طیف‌سنج جرمی مجهز به تکنیک مشاهده‌ی یون انتخابی (SIM) برای ردیابی و آنالیز بیومارکرها‌ی نفتی به کار برده می‌شود [۱۰-۱۳]. در مواقعی که ماتریس نمونه بسیار پیچیده و بیومارکرها‌ی نفتی در حد ناچیز باشند، کروماتوگرافی گازی جامع دو بعدی می‌تواند نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای داشته باشد. این تکنیک با وجود اینکه سابقه طولانی در طراحی و کاربرد آن برای نمونه‌های مختلف دارد، ولی اولین بار در ایران است که برای جداسازی و شناسایی بیومارکرها‌ی نفتی به کار برده می‌شود. لازم به ذکر است که برای مقایسه، شناسایی ترکیبات و الگوبرداری بیومارکرها‌ی نفتی، از دستگاه کروماتوگرافی گازی/ طیف‌سنجی جرمی استفاده گردید.

دستگاه GCxGC ابزار قدرتمندی برای شناسایی مخلوط‌های پیچیده بوده و اولین بار توسط لیو و فیلیپ [14] طراحی و ارائه گردیده است. اساس کروماتوگرافی گازی جامع دو بعدی بر دو ستون متصل به هم و یک مدولاتور استوار است. ستون اول غیرقطبی و طول آن معمولاً ۳۰ متر است. ستون دوم قطبی بوده و طول آن حدود یک متر می‌باشد. ترکیبات پس از جداسازی روی ستون اول توسط مدولاتور (دو افشانه سرمایشی دی‌اکسید کربن مایع) به دام افتاده و متمرکز می‌گردند. سپس، همانند تزریق مجدد وارد ستون دوم گردیده و به‌طور کامل جداسازی می‌شوند. لازم به ذکر است که ترکیبات در ستون اول بر اساس نقطه‌ی جوش و در ستون دوم بر اساس قطبیت جداسازی می‌گردند. بدیهی است، هیدروکربن‌های نفتی از جمله پیچیده‌ترین ماتریس‌ها به‌شمار می‌روند که جداسازی و شناسایی آن‌ها با تکنیک‌های معمولی بسیار مشکل و در بعضی موارد غیر ممکن است، لذا دستگاه GCxGC می‌تواند به‌عنوان راهگشا در این زمینه نقش مهمی را ایفا نماید. روش کروماتوگرافی گازی جامع دو بعدی (GCxGC) که امکان جداسازی تمامی ترکیبات موجود در یک نمونه مورد آزمون را بر روی دو ستون و با یک آشکارساز فراهم می‌آورد، برای اولین بار توسط پرفسور جان بی فیلیپ از دانشگاه ایلینویز جنوبی در سال ۱۹۹۰ ابداع گردید.

اهمیت نفت خام و فراورده‌های آن به لحاظ منبع انرژی و همچنین، ارزش اقتصادی بر کسی پوشیده نیست. ارزیابی این ماده‌ی حیاتی می‌تواند در برنامه‌ریزی کلان یک کشور نقش تعیین‌کننده‌ای داشته باشد. این ارزیابی می‌تواند خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این ماده حیاتی را در بر داشته باشد. از طرفی، نفت خام از صدها هزار ترکیب شیمیایی با ساختارهای متفاوت تشکیل شده است که عمدتاً شامل هیدروکربن‌های آلیفاتیک، نفتیک، آروماتیک و دیگر ترکیبات هترواتم‌دار (گوگرد، نیتروژن و اکسیژن) مانند رزین‌ها و آسفالتین‌ها می‌باشد. بیومارکرها گروهی از مواد مرکب - هیدروکربن‌های اولیه‌ای - هستند که در نفت، سنگ‌ها، خاک‌ها و رسوبات جدید استخراج شده یافت می‌شوند. عاملی که باعث تمایز بیومارکرها از سایر مواد مرکب در نفت می‌شود این است که در واقع بیومارکرها همان فسیل‌های مولکولی هستند. بیومارکرها از نظر ساختمانی شبیه یکدیگر بوده و محصولات آلتراسیون دیاژنتیکی و محصولات طبیعی خاص (مواد مرکبی که توسط ارگانیسم‌های زنده تولید می‌شوند) می‌باشند. بیومارکرها کلیه اسکلت‌های کربنی را در خود حفظ می‌کنند و به دلیل همین شباهت ساختمانی که بیومارکرها با اسکلت‌های کربنی دارند، به آن‌ها نام فسیل‌های مولکولی اطلاق می‌شود. بیومارکرها یا فسیل‌های شیمیایی برای مشخص کردن بلوغ نفت خام و مقدار تجزیه‌ی میکروبی که بر روی آن‌ها صورت گرفته است، مورد ارزیابی قرار می‌گیرند [1-2]. یکی از ویژگی‌های مهم بیومارکرها‌ی نفتی، مقاومت نسبتاً زیاد این ترکیبات در برابر حرارت و میکروارگانیسم‌هاست و به‌همین دلیل می‌توان طی سالیان متمادی ساختار تغییرناپذیر آن‌ها را ردیابی نمود [3-4]. مقاومت در برابر تجزیه‌ی میکروبی بیومارکرها‌ی نفتی، اساساً به ساختار شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. بنابراین، اندازه‌گیری بیومارکرها می‌تواند اطلاعات بسیار مهمی در مورد مقدار ماده آلی در سنگ مخزن که نفت خام از آن حاصل می‌شود و همچنین، شرایط رسوب گذاری ارائه نماید [4-6]. اثر انگشت‌نگاری برای تعیین بلوغ حرارتی، تجزیه‌ی بیولوژیکی، ارزیابی مهاجرت و تعیین سن سنگ مادر معمولاً در آزمایشگاه با دستگاه‌های مورد نیاز صورت می‌گیرد [6].

بیومارکرها یعنی ایزوپرنوئیدها، ترین‌ها، هویان‌ها و استران‌ها برای تعیین پارامترهای ژئوشیمیایی فوق‌الذکر به کار برده می‌شود. به‌هر حال، تعیین ویژگی‌ها و مشخصات نفت خام همیشه برای دانشمندان شیمی تجزیه چالش برانگیز بوده است و این، به دلیل پیچیدگی طبیعی فوق‌العاده نفت، تعداد زیاد اجزاء تشکیل دهنده آن، تنوع وسیع ترکیبات و غلظت بسیار کم آن‌ها می‌باشد. در این راستا، کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنج جرمی می‌تواند پروفایل دقیقی برای اثر انگشت‌نگاری شیمیایی به کار برده شود و



### ۱- مواد شیمیایی

قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر جهت مقایسه و تاییدیه شناسایی ترکیبات به کار گرفته شد. انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون‌ولت و دمای محفظه یونیزاسیون ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. تزریق نمونه با سرنگ ۱۰ میکرولیتری و به مقدار ۰/۲ میکرولیتر انجام گرفت. برنامه دمایی برای ستون به شرح زیر است: دمای اولیه ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۳ دقیقه زمان نگهداری، سپس با سرعت ۳ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به دمای نهایی ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. زمان توقف در دمای ۲۹۰ درجه، ۱۵ دقیقه است. گاز، حامل هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد می‌باشد. لازم به ذکر است که جریان گاز حامل با فلوی ثابت و ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. از مزایای دستگاه GCxGC قدرت جداسازی بالا و حساسیت زیاد آن است، مخصوصاً برای ترکیباتی که غلظت آنها در مخلوط پیچیده بسیار کم باشد. خوش‌بختانه، اولین بار در ایران دستگاه GCxGC طراحی و ارائه گردیده و هم‌اکنون تعدادی از این دستگاه در دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی نصب و مورد بهره‌برداری در زمینه‌های مختلف قرار گرفته است.

### ۴- بحث و بررسی

ایده هوشمندانه در این روش، استفاده از ابزاری در انتهای ستون کروماتوگرافی اولیه است که بتواند ترکیبات جدا شده در ستون اول را به صورت بخش‌های کوچکی به ستون دوم که با ستون اول سری می‌باشد جهت جداسازی بهتر، ارسال نماید. این ابزار که به آن مدولاتور می‌گویند در دهه‌های گذشته توسط پژوهشگران مختلف به اشکال گوناگون طراحی گردیده است. در حال حاضر دو روش مدولاسیون سرمایشی و مدولاسیون به کمک کنترل جریان گاز حامل به صورت تجاری موجود می‌باشد (شکل ۱).

در دستگاه کروماتوگراف گازی جامع دوعده‌ای که نمونه‌های ارائه شده در این مقاله توسط آن آنالیز گردیده، از روش مدولاسیون سرمایشی دو گانه که برای اولین بار در ایران طراحی و ساخته شده، استفاده گردیده است. در این روش مدولاتور از دو افشانه جدا کربنیک مایع جهت انجام فرایند فرستادن بخشی از ترکیبات جدا شده در ستون اول به ستون دوم و نگهداری سایر ترکیبات در ستون اول تا پایان آنالیز ترکیبات در ستون دوم استفاده می‌گردد.

ابتدا افشانه اول با پاشیدن  $CO_2$  مایع بر ابتدای ستون دوم، دمای بخش کوچکی از آن را تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای فعلی گرمخانه‌ی ستون کاهش می‌دهد. این کاهش دما موجب می‌گردد تا ترکیبات خارج شده از ستون اول در ابتدای ستون دوم در فاز ساکن، ثابت شوند. با قطع جریان  $CO_2$  مایع، دمای این بخش هم‌دما با گرمخانه‌ی ستون شده و ترکیبات شروع به حرکت در ستون دوم

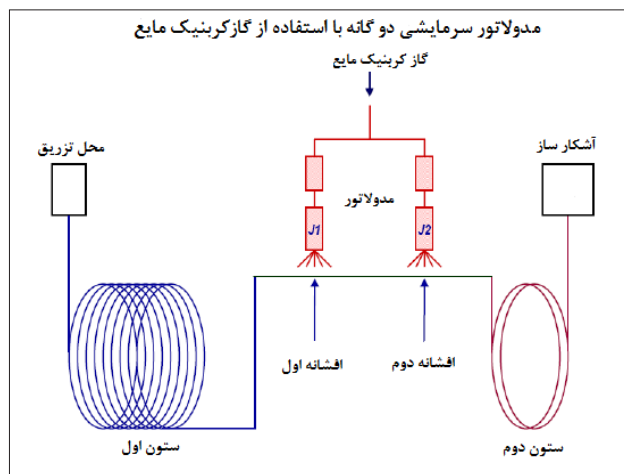
در این تحقیق، ستون با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد (شماره کاتالوگ ۱۰۰۰۱۴۲۵۰۰)، نرمال هگزان با درجه خلوص ۹۸ درصد (شماره کاتالوگ ۱۰۴۳۷۱۲۵۰۰)، مخلوط استاندارد هیدروکربن‌های زوج اشباع ( $C_8-C_{28}$ ) و آروماتیک چندحلقه‌ای (شماره کاتالوگ Z-014G) مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲- نمونه‌ها

نمونه‌های مختلف نفت سفید، گازوئیل سنگین و گازوئیل سبک جهت کارهای تحقیقاتی تهیه گردید. همچنین جداسازی برش آروماتیک از برش اشباع توسط کروماتوگرافی ستونی در آزمایشگاه صورت پذیرفت.

### ۳- دستگاهی

در این تحقیق، دستگاه کروماتوگراف گازی و مدولاتور سرمایشی دو گانه<sup>۲</sup> به هم متصل و مورد استفاده قرار گرفت. مدولاتور سرمایشی دارای دو افشانه بوده که در آن، مایع دی‌اکسید کربن با تواتر زمانی ۶ ثانیه به طور متناوب خاموش و روشن می‌گردد. به عبارت دیگر، وقتی یک افشانه مبادرت به پاشیدن مایع دی‌اکسید کربن می‌نماید، افشانه‌ی دیگر در حالت خاموش قرار دارد. محل تزریق دستگاه کروماتوگراف گازی از نوع اشعاعی بوده (۱:۱۰۰) که در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. ستون اولیه کمی قطبی (DB-5) به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۱ میلی‌متر انتخاب گردید. ستون دوم نیز به طول ۰/۸ متر، قطر داخلی ۰/۱ میلی‌متر و ضخامت فاز ساکن ۰/۱ میکرومتر انتخاب شد. دو ستون توسط اتصال دهنده‌ی شیشه‌ای مخصوص به هم متصل شدند. همچنین دستگاه GC/MS چهار قطبی مجهز به ستون موئین (DB-5) به طول ۳۰ متر،



شکل ۱ | دیاگرام مدولاتور سرمایشی گاز مایع دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ )

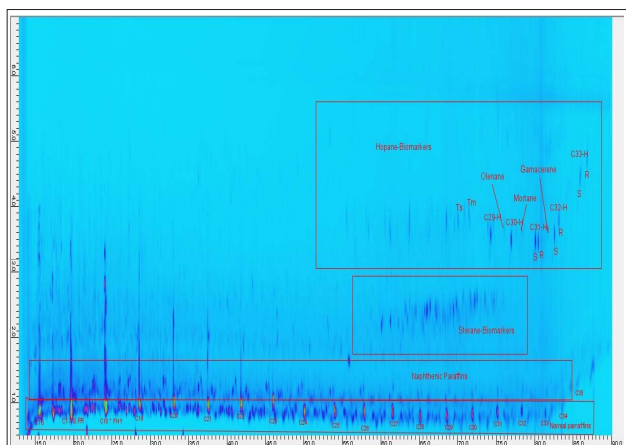
خط پایه برجای می‌گذارند که این برجستگی نشان‌دهنده ترکیبات بی‌شمار و ایزومرهای مربوطه هستند که با هم از ستون خارج شده و ستون قادر به تفکیک آن‌ها نیست. تکنیک GCxGC می‌تواند نسبت به تفکیک گروه‌های مختلف تشکیل‌دهنده این نوع برجستگی نقش مهمی داشته باشد. همان‌طور که مطرح گردید، یکی دیگر از ویژگی‌های این تکنیک ارائه کروماتوگرام ساختاری است که ارتباط بین ساختار ملکولی آنالیت‌ها و بازداری آن‌ها را می‌توان به‌سادگی مشاهده نمود. برای مثال، پارافین‌ها، ترپن‌های تری‌سیکلیک، استران‌ها و هویان‌ها در یک ناحیه مشخصی از کروماتوگرام از ستون خارج می‌شوند. شکل-۲ کروماتوگرام یک نمونه برش گازوئیل بوده که توسط کروماتوگراف گازی یک بعدی به‌دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع هیدروکربن‌های نرمال و ایزومرهای آن‌ها و همچنین ترکیبات نفتنیک در کروماتوگرام یک بعدی مشخص است. از طرفی، محدوده هیدروکربنی در کروماتوگرام فوق از C13-C25 می‌باشد. در ناحیه آخر کروماتوگرام هیچ پیکی مشاهده نمی‌شود و به‌نظر می‌رسد که هیچ ترکیبی در آن ناحیه وجود ندارد. حال اگر نمونه فوق با تکنیک کروماتوگرافی گازی دوبعدی رانده شود، مشخص خواهد شد که ترکیبات بیومارکر که غلظت آن‌ها بسیار کم است در ناحیه C25 به بالا خود را نشان می‌دهند. ذکر این نکته ضروری است که تقریباً پایان گروه استران‌ها با آغاز گروه هویان‌ها کاملاً در کروماتوگرام دوبعدی شکل-۳ مشخص است. همچنین این تکنیک قادر است که ترکیبات آروماتیک الکیل‌دار، آروماتیک گوگرد دار، ایزوپرنوئیدها، منوآروماتیک استران‌ها (MAS) و تری‌آروماتیک استران‌ها (TAS) و تری‌ترین‌ها را جداسازی نماید.

همان‌طور که در کروماتوگرام شکل-۲ مشخص است ایزومر ترکیبات هویان‌ها (R,S) به‌صورت دوتائی از C31-C35

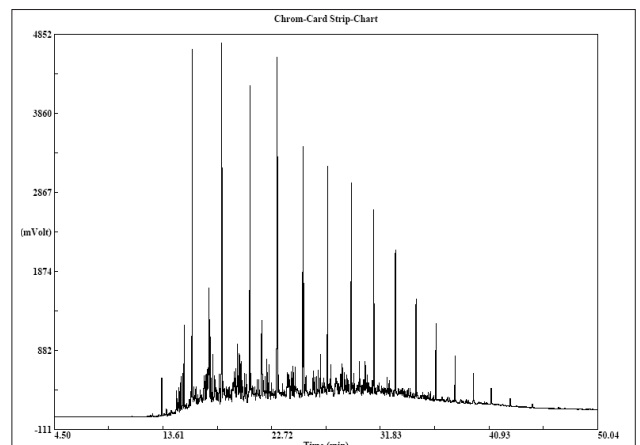
می‌کنند. با پاشیدن افشانه دوم ترکیبات مجدداً ثابت گردیده و با توقف پاشیدن CO<sub>2</sub> مایع، از افشانه دوم جهت جدا سازی وارد ستون دوم می‌گردند. در هنگامی که جداسازی در ستون دوم صورت می‌پذیرد، افشانه اول روشن شده و با تثبیت ترکیبات خروجی از ستون اول مانع ورود آن‌ها به ستون دوم می‌گردد. این فرایند با تناوبی در حدود ۵ تا ۱۰ ثانیه تا پایان فرآیند آنالیز در ستون اول تکرار می‌گردد. داده‌های به‌دست آمده از این آنالیز در مرحله اول شامل زمان بقا و شدت برای هر نقطه از سیگنال دیجیتال شده است. نرم‌افزار ویژه طراحی شده جهت پردازش داده‌های حاصل از GCxGC با توجه به زمان تناوب مدولاتور می‌تواند زمان‌های بقای هر ترکیب را در ستون اول و در ستون دوم محاسبه نموده و کروماتوگرام حاصل را در نموداری که بُعد افقی آن زمان بقا در ستون اول و بُعد عمودی آن زمان بقا در ستون دوم بوده نمایش دهد و محاسبات سطح زیر پیک‌ها را به‌انجام رساند. با توجه به آنکه هر ترکیب دارای دو زمان بقا می‌باشد، نمایش پیک‌های حاصل به‌صورت لکه‌هایی خواهد بود که رنگ آن‌ها نشانگر شدت هر پیک می‌باشد. در نمایش سه‌بعدی، پیک‌ها به‌صورت مخروط دیده می‌شوند.

اولین بار دستگاه GCxGC برای نمونه‌های نفتی استفاده گردید. همچنین برای اولین بار در ایران، با طراحی مدولاتور سرمایه‌ی دوگانه CO<sub>2</sub>، آنالیز برش گازوئیل، نفت سفید و میعانات گازی میسر شد. مدولاتور تحت کنترل نرم‌افزار بوده و هم‌زمان با تنظیم زمان پاشیدن، عملیات جمع‌آوری اطلاعات توسط کروماتوگراف گازی صورت می‌پذیرد. نرم‌افزار توانمند موسوم به GC-Image برای پردازش و ذخیره‌سازی به‌صورت دوبعدی و سه‌بعدی به کار گرفته شد.

معمولاً در آنالیز نمونه‌های نفتی با دستگاه کروماتوگراف گازی یا کروماتوگراف گازی- طیف‌سنج جرمی یک برجستگی (UCM) در



شکل ۳ | کروماتوگرام دوبعدی (GCxGC) نمونه گازوئیل



شکل ۲ | کروماتوگرام تک بعدی نمونه گازوئیل



مطالعه قرار گرفت و شناسائی پیک‌ها مخصوصاً الگوی هویان‌ها و استران‌ها کاملاً با کروماتوگرام دوبعدی به دست آمده تطبیق داده شد.

### نتیجه‌گیری

۱- تکنیک کروماتوگرافی گازی جامع دوبعدی (GCxGC) یکی از روش‌هایی است که می‌تواند نقش مهمی را در جداسازی نمونه‌هایی که از لحاظ مقداری بسیار کم بوده و پیک‌ها هم‌پوشانی داشته باشند، ایفا نماید.

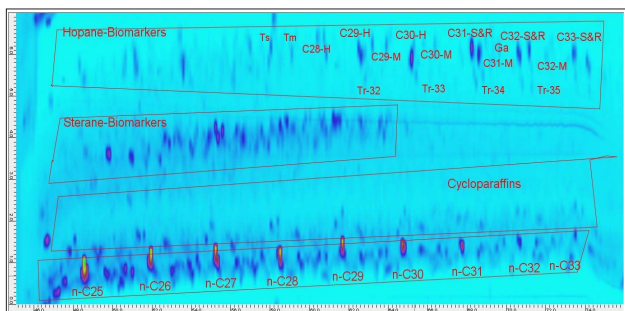
۲- تهیه برش‌های خاص در یک نمونه نفتی نیازمند تهیه کروماتوگرافی ستونی، جذب و استفاده از حلال‌های خاص با مقادیر نسبتاً زیاد است که همگی وقت گیر بوده و مقرون به صرفه نیستند.

۳- تکنیک کروماتوگرافی گازی جامع دوبعدی (GCxGC) می‌تواند در این زمینه چاره‌ساز باشد. خوش‌بختانه این تکنیک با استقبال فزاینده‌ای از مراکز تحقیقاتی و دانشگاهی روبه‌رو شده و امیدواریم در آینده شاهد پیشرفت‌های زیادی در زمینه گسترش این تکنیک باشیم. ■

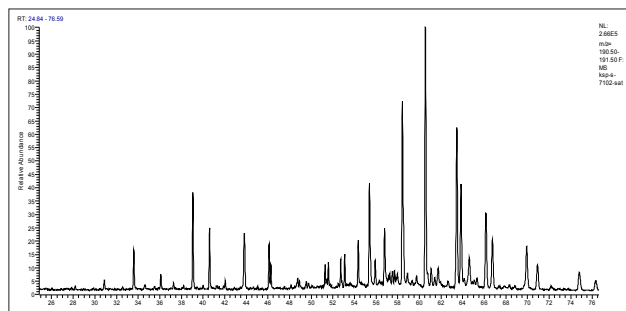
به صورت سری‌های همولوگ و به طور منظم ظاهر شده‌اند و همین‌الگو را می‌توان در کروماتوگرام جرمی شکل ۴- مشاهده نمود.

یک نکته بسیار مهم که می‌توان آن را در کروماتوگرام دو بعدی ردیابی نمود، سری همولوگ کنده شدن گروه متیل<sup>۳</sup> ترکیبات هویان‌هاست. سری همولوگ کنده شدن گروه متیل (Tr-32 تا Tr-35) را می‌توان در شکل ۵- در گروه هویان‌ها مشاهده نمود. این عمل نتیجه‌ی تجزیه میکروبی بوده و هرچه این گونه ترکیبات بیش‌تر باشد، نشان‌دهنده آن است که تجزیه میکروبی در آن نمونه زیادتر خواهد بود.

همان‌طور که واضح است گروه‌های بدون متیل به صورت دوتائی و کمی پائین‌تر از سری همولوگ اصلی ظاهر شده‌اند. به لحاظ اینکه استاندارد ترکیبات بیومارکر بسیار گران و نایاب می‌باشند، شناسائی آن‌ها از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی و در بعضی مواقع از طریق تجربی<sup>۴</sup> صورت می‌گیرد. در این تحقیق نمونه فوق با دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی نیز مورد



شکل ۵ | کروماتوگرام دوبعدی (GCxGC) نمونه اشباع



شکل ۴ | کروماتوگرام جرمی (M/Z191) برش اشباع

### پانویس‌ها

1. Structured Chromatogram
2. Duojet
3. Demethylated
4. Tentatively

### منابع

- [1] K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History, vols. 1 and 2. Cambridge University Press, USA, 2005, p. 1155.
- [2] H.M.E. Van Kaam-Peters, S. Shouten, J.W. de Leeuw, J.S. Sinninghe-Damsté, Organic. Geochem. 27 (1997) 399.
- [3] S.C. George, H. Volk, A. Dutkiewicz, J. Ridley, R. Buick, Geochim. Cosmochim. Acta 72 (2008) 844.
- [4] A. Bechtel, M. Húmor-Vid, R.F. Sachsenhofer, D. Reischenbacher, R. Gratzner, W. Püttman, Int. J. Coal. Geol. 72 (2007) 33.
- [5] P. Farrimond, A. Taylor, N. Telnæs, Org. Geochem. 29 (1998) 1181.
- [6] A.E. Pomerantz, G.T. Ventura, A.M. McKenna, J.A. Cás, J. Auman, K. Koerner, D. Curry, R.K. Nelson, C.M. Rodgers, A.G. Marshall, K.E. Peters, Mullins, Org. Geochem. 41 (2010) 812.
- [7] D.A. Azevedo, J.B. Tamanqueira, J.C.M. Dias, A.P.B. Carmo, L. Landau, F.T.T. Gonçalves, Fuel 87 (2008) 2122.
- [8] T.F. Silva, D.A. Azevedo, M.D. Rangel, F.R. Aquino Neto, Org. Geochem. 39 (2008) 1249.
- [9] ASTM (American Society for Testing and Materials), Standard Test Methods for Oils by Gas Chromatography, D-33282000, 00-a, W. Conshohocken, PA.
- [10] A. Aguiar, A.I. Silva Junior, D.A. Azevedo, F.R. Aquino Neto, Fuel 89 (2010) 2760.
- [11] A.P. Kiepper, A. Casilli, D.A. Azevedo, Org. Geochem. 70 (2014) 62.
- [12] C. Eiserbeck, R.K. Grice, J. Curiale, C.M. Reddy, Geochim. Cosmochim. Acta 87 (2012) 299.
- [13] E. de Hoffman, V. Stroobant, Mass spectrometry, Wiley, Brussels, 2007, p. 479.
- [14] Z. Liu, J.B. Phillips, J. Chromatogr. Sci. 29 (1991) 227.