

Le rôle de la CPG dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie.

De l'analyse détaillée des hydrocarbures à la distillation simulée

J.P. Durand

Institut Français du Pétrole, BP. 311, 92560 Rueil-Malmaison Cedex, France

L'état actuel de la CPG pour l'analyse des hydrocarbures dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie est décrit. Il concerne plus particulièrement l'instrumentation, le couplage CPG/SM, l'analyse des hydrocarbures liquides et gazeux simples ou contenant des hétéroatomes, et la distillation simulée. Par suite de son haut pouvoir de résolution et des nouvelles techniques de chromatographie rapide sur microappareillages, la CPG reste un outil analytique puissant pour l'analyse fine des hydrocarbures.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures. Nombre de ses progrès sont d'ailleurs issus de laboratoires de l'industrie pétrolière. De plus son utilisation s'est accrue ces dernières années avec les progrès de l'instrumentation et les coûts relativement faibles des appareillages.

Son application couvre l'exploration, la production et le raffinage des pétroles bruts et s'est développée autour de quatre grands types de méthodes : l'analyse des hydrocarbures gazeux, l'analyse des hydrocarbures liquides, l'analyse de traces de composés hétéroatomiques et la reconstitution de la courbe de distillation (distillation simulée). La chromatographie n'étant pas une méthode d'identification, son couplage avec la spectrométrie de masse est devenu un passage obligé pour l'identification des constituants inconnus d'un mélange.

Des progrès constants en instrumentation

Depuis une quinzaine d'années, alors que sur le plan théorique la chromatographie a peu progressé, l'instrumentation a évolué de manière continue par une amélioration importante de la fiabilité des chromatographes et des colonnes, par le développement de nouveaux détecteurs spécifiques et par la montée en puissance de l'informatique dans le traitement du signal, des données et du contrôle des appareils. L'utilisation de régulateurs électroniques de pression et débit des fluides avec des colonnes capillaires de plus en plus stables a permis d'obtenir des chromatogrammes beaucoup

plus reproductibles. La microinformatique a simplifié le travail du chromatographe (parfois un peu trop jusqu'à en oublier les bases de la chromatographie) et a ouvert la voie à l'automatisation des analyses, à la normalisation des méthodes complexes ainsi qu'au développement de méthodes corrélatives. L'analyse détaillée des essences et la distillation simulée sont les deux méthodes qui ont le plus évolué avec ces progrès. Pour l'analyse des hydrocarbures gazeux, l'étape la plus importante a été le remplacement des colonnes remplies par des colonnes capillaires à film d'adsorbant, beaucoup plus efficaces et stables [1]. Quant aux détecteurs spécifiques, à côté de l'amélioration de la sensibilité et de la stabilité des principaux (photométrie de flamme et capture d'électrons), sont apparus ces dernières années deux nouveaux détecteurs beaucoup plus sensibles et quantitatifs : l'émission atomique [2,3] et la chimie luminescence [4].

Depuis deux ou trois ans c'est dans le domaine de la chromatographie rapide et dans la miniaturisation des appareils que l'on perçoit les nouvelles tendances de l'évolution technologique. L'utilisation de microcolonnes (diamètre interne de 100 μm) ou de multimicrocapillaires [5,6] avec des débits et des programmations de température très rapides permet de réduire les temps d'analyse des hydrocarbures gazeux à 1 ou 2 minutes [7]. Pour l'analyse des hydrocarbures plus lourds, ces conditions ne permettent pas d'avoir une aussi bonne résolution et dans ce cas la chromatographie rapide est utilisée comme outil de « screening » ou pour réduire le temps d'analyse de la distillation simulée [8]. Toutes ces méthodes ne sont actuellement qu'au stade de développement. La commercialisation de chromatographes portables et compacts correspond au besoin d'analyses sur site pour éviter au maximum les problèmes d'échantillonnage.

Analyse des hydrocarbures gazeux

L'analyse des hydrocarbures gazeux qui se faisait par chromatographie de partage en utilisant de très longues colonnes remplies, s'effectue depuis quelques années avec des colonnes capillaires à film d'adsorbant. Ces colonnes, beaucoup plus efficaces, sont maintenant très stables et employées en laboratoire de contrôle. Les adsorbants les plus utilisés sont l'alumine et les polymères adsorbants. La colonne capillaire d'alumine a permis de résoudre la séparation la plus difficile que rencontraient les laboratoires de

pétrochimie, celle de l'isobutène et du butène-1. Les gaz permanents (O_2 , N_2 , H_2 , CO ...) sont d'autre part séparés sur tamis moléculaire. Les chromatographes multi-colonnes avec vannes de commutation se sont développés [9] pour réaliser l'analyse des hydrocarbures et des gaz permanents avec une seule injection. Le gaz naturel, les gaz issus des pétroles bruts et les gaz de raffinage sont les principales applications pour lesquelles des méthodes ont été développées et normalisées [10-12]. L'analyse des gaz a pris une importance économique considérable que se soit pour le gaz naturel avec la détermination du pouvoir calorifique à partir de l'analyse chromatographique [13] ou pour les bases pétrochimiques issues du procédé de craquage à la vapeur (éthylène, propylène et butadiène) compte tenu des volumes importants mis sur les marchés.

Analyse des hydrocarbures liquides

Analyse détaillée des hydrocarbures légers

Si la séparation de plusieurs centaines de constituants d'une essence est réalisée depuis plus de 30 ans, ce n'est que récemment que des méthodes ont été normalisées [14,15]. La figure 1 montre le chromatogramme d'une essence commerciale obtenu suivant la norme NF M07_086. Dans un récent article [16] nous décrivions qu'en utilisant une procédure respectant un certain nombre de paramètres et spécifications, les méthodes chromatographiques capillaires en programmation de température étaient reproductibles d'un système chromatographique à un autre et que l'identification des chromatogrammes complexes pouvait être automatisée. Cette automatisation a amené le développement de nombreuses applications dans tout le domaine pétrolier. Les nombreuses informations fournies par l'analyse fine sont utilisées, après traitement pour déterminer des propriétés physiques (masse molaire, pouvoir calorifique, nombre d'octane...), pour optimiser les modèles thermodynamiques ou cinétiques et pour prédire la qualité des produits de conversion. En raffinage, se sont les deux principaux procédés, le réformage et le craquage catalytique qui sont demandeurs d'une information de plus en plus fine de la coupe essence produite. L'ensemble des données détaillées de l'analyse de la charge naphtha et des effluents des unités de reformage permet de suivre la conversion, de la modéliser et d'optimiser la conduite des unités [17]. Avec l'utilisation de micropilotes travaillant sur des petites quantités de charge et d'effluents, la chromatographie capillaire automatique a trouvé une domaine d'application important. Les méthodes développées pour les micropilotes de craquage catalytique permettent d'obtenir directement sur l'effluent final (point final d'ébullition 580 °C), une simulation de l'analyse détaillée de la partie essence ainsi que la détermination des nombres d'octane [18]. Ces données permettent de prédire la qualité des produits formés [19]. La formulation des essences commerciales s'effectue à partir d'une dizaine de bases. Les nouvelles contraintes d'environnement amènent à une optimisation plus poussée des mélanges.

Que se soient les contraintes concernant le benzène, les autres aromatiques, les oléfines, ou les demandes en nombre d'octane supplémentaire dues à la suppression progressive du plomb, la caractérisation détaillée des bases et des

mélanges est de plus en plus demandée [20] et les analyses sont maintenant réalisées en laboratoire de contrôle. Pour la modélisation du comportement des fluides de gisements, une des principales causes d'erreurs était la mauvaise représentation analytique. L'utilisation d'un modèle thermodynamique, basé sur une équation d'état pour le calcul des propriétés de ces fluides, nécessite la connaissance exacte des masses molaires et de leur répartition. L'analyse détaillée et directe de la partie C_{20} avec la distribution de la masse molaire [21], en fournissant un nombre considérable d'informations, a modifié la méthodologie de représentation des fluides de gisements [22]. La caractérisation de la fraction C_2 - C_{15} des huiles et des extraits des roches mères est un paramètre important pour l'étude de la genèse et de la migration des hydrocarbures. S'il y a encore quelques années on se contentait d'un profil (fingerprint), l'automatisation des méthodes capillaires a permis de quantifier cette fraction. Différents paramètres (indices de paraffines, d'aromatiques...) ont été définis à partir de l'analyse détaillée pour suivre les variations de composition chimique et mettre en évidence les phénomènes de biodégradation ou de lessivage [23]. La pollution des sols par les hydrocarbures et notamment les carburants nécessite un suivi des polluants. Le remplacement des méthodes globales, comme l'extraction solvant, par l'analyse détaillée du carburant permet un meilleur suivi du processus de décontamination [24].

Analyse des hydrocarbures liquides lourds

La haute résolution des colonnes capillaires qui permet de séparer une grande partie des hydrocarbures ayant un point d'ébullition jusqu'à 200 °C, n'est plus suffisante pour les coupes pétrolières plus lourdes compte tenu de la complexité croissante de ces coupes. Si une information détaillée n'est plus possible directement, la CPG est néanmoins très utilisée. Le chromatogramme peut servir de trace qualitative pour déterminer la présence de composés spécifiques ou de classes de composés. Une quantification des paraffines normales dans les pétroles bruts (composés qui se distinguent nettement du massif non résolu) et dans les cires peut être faite [25]. Mais les applications les plus importantes concernent la caractérisation et la quantification des fractionnements en familles chimiques obtenus notamment par chromatographie en phase liquide (CPL). L'identification se fait dans la plupart des cas par spectrométrie de masse (voir chapitre suivant). Le développement du couplage en ligne de la chromatographie en phase liquide haute pression (HPLC) et de la CPG [26] a vu plusieurs applications pétrolières : le dosage des aromatiques dans les gazoles [27], des polyaromatiques dans les échappements de moteurs Diesel [28] ou dans les huiles minérales [29].

Couplage GPC/SM

La spectrométrie de masse (SM) couplée à la GPC (CPG/SM) est la principale technique d'identification. Des appareils de paillasse (de plus en plus nombreux) aux systèmes plus sophistiqués permettant des mesures à haute résolution, le travail d'identification est aujourd'hui facilité par l'utilisation informatisée de bibliothèques contenant des milliers de spectres de masse. Cette technique a apporté une contribution essentielle à l'analyse des hydrocarbures

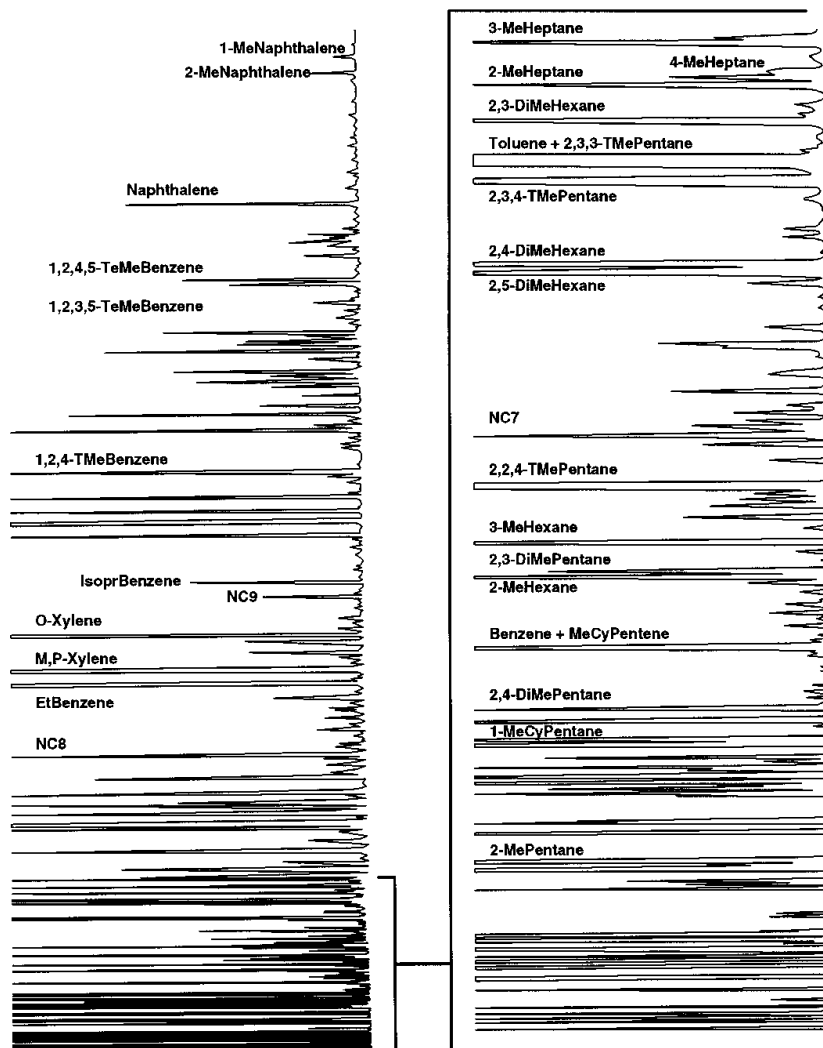


Figure 1. Chromatogramme d'une essence commerciale suivant la norme NF M07_086.

notamment pour l'analyse détaillée des carburants et leurs bases, les études géochimiques et les problèmes de pollution. Jusqu'à près de 1000 composés ont été identifiés dans les huiles [30,31]. De nombreuses données, sur différentes colonnes, de temps ou d'indices de rétention d'hydrocarbures identifiés par CPG/SM ont été publiées depuis 20 ans sur les composés des essences [32] et des kérosènes [33]. Pour les distillats moyens où l'analyse détaillée directe n'est plus possible, en alliant la séparation par point d'ébullition et par carbone de la CPG à l'analyse par famille de la SM, il est possible d'avoir accès à la répartition par carbone de l'analyse par familles chimiques [34]. Des méthodes ont été développées notamment pour le suivi de procédés d'hydrotraitement afin de mettre en évidence certains mécanismes mis en jeu [35] et d'avoir accès à la cinétique des réactions [36]. En géochimie, l'utilisation de la CPG/SM a marqué une étape importante pour l'étude de la transformation de la matière organique au cours de la sédimentation [37] : on est passé de la comparaison de tracés chromatographiques à l'identification des structures moléculaires et la recherche de marqueurs biochimiques. C'est devenu une méthode de routine pour le suivi de ces marqueurs dans les huiles [38,39].

Analyse des composés hétéroatomiques

Les éléments les plus recherchés dans les produits pétroliers sont le soufre, l'azote, l'oxygène et les composés halogénés. Le chromatographe dispose de plusieurs détecteurs mono ou multi éléments.

Soufre : Le détecteur le plus utilisé depuis de nombreuses années est le détecteur à photométrie de flamme (FPD). Malgré des limitations (non linéarité, réponse spécifique pour chaque constituant, « quenching ») des méthodes ont été normalisées pour les coupes pétrolières légères [40]. Le développement d'un détecteur à chimiluminescence du soufre ces dernières années n'ayant pas ces limitations et étant plus sensible a permis d'étendre le domaine d'application aux coupes plus lourdes : essences [41], gazoles [42] et pétroles bruts [43]. La figure 2 montre les chromatogrammes des composés soufrés d'un gazole de craquage catalytique avant et après hydrotraitement obtenus avec ce détecteur. La comparaison des deux chromatogrammes permet de mettre en évidence l'évolution des composés soufrés durant l'hydrotraitement.

Azote : Situation identique à celle du soufre avec un détecteur ancien, le détecteur Azote - Phosphore (NPD) ayant aussi des limitations (réponse spécifique, sélectivité relativement faible) et l'arrivée du détecteur à chimiluminescence de l'azote qui permet d'accéder à l'analyse semi-quantitative les composés azotés des coupes essences et gazoles des procédés de conversion [44].

Oxygène : La mise au point d'un détecteur spécifique de l'oxygène (O-FID), il y a une douzaine d'années [45], correspondait à une demande de l'époque : le dosage des composés oxygénés dans les essences commerciales. Plusieurs méthodes ont été normalisées [46,47]. Mais la faible sensibilité de ce détecteur ne lui permet pas d'être utilisé pour le dosage de trace d'oxygène.

Halogénés : Ce sont les détecteurs à capture d'électrons (ECD) et électrochimique qui sont utilisés pour ces éléments. L'ECD est un détecteur très sensible lorsque la molécule renferme plusieurs hétéroatomes : ainsi l'hexafluorure de soufre utilisé comme traceur, peut être détecté directement au niveau de la ppb. Les principales applications concernent les gaz chlorofluorocarbonés, les solvants chlorés, les polychlorobiphenyles (PCBs) [48].

Détecteur multi-éléments : Alors que tous les détecteurs spécifiques cités précédemment ne peuvent détecter qu'un seul élément à la fois, le détecteur à émission atomique est multi-éléments, avec certaines restrictions concernant le

nombre d'éléments possibles à détecter par analyse et la sensibilité de certains de ces éléments. C'est un outil puissant au niveau de l'identification (complémentaire de la spectrométrie de masse). Les principales applications sont le dosage des oxygénés dans les essences [49], la distillation simulée multi-éléments : H, C, S [50], la détermination du nickel et vanadium dans les pétroles bruts [51].

Distillation simulée

La distillation simulée (DS) par CPG a fait l'objet de nombreux travaux depuis 20 ans car c'est une technique qui remplace avantageusement les méthodes de distillation traditionnelle pour le contrôle rapide du rendement en produits. Le principe en est simple : l'échantillon est introduit sur une colonne qui sépare les hydrocarbures suivant leur point d'ébullition ; à l'aide d'un mélange de paraffines normales de point d'ébullition connu, on établit la correspondance entre temps de rétention et point d'ébullition et on peut alors construire la courbe % poids - point d'ébullition. La mise en oeuvre par contre est moins évidente. Le premier problème, qui est le sujet principal de la plupart des travaux, concerne le choix de la phase stationnaire pour obtenir un bon accord avec les courbes de distillation réelle. Le second est la stabilité de la phase stationnaire aux températures maximales utilisées. Dans ces deux problèmes, de nombreux paramètres interdépendants interviennent. Si plusieurs méthodes ont été normalisées [52-54], leurs applications posent un certain nombre de problèmes en routine. L'arrivée ces dernières années de colonnes métalliques très stables et l'utilisation de régulateurs électroniques de pression et débit a permis de mieux maîtriser ces paramètres [55,56]. Ces progrès ont aussi permis de repousser le point final d'ébullition déterminé jusqu'à 720 °C, avec l'apparition de la distillation simulée haute température (DSHT) [57]. La gamme de point d'ébullition des produits pétroliers est ainsi pratiquement couverte, mais en utilisant deux méthodes puisque la DSHT ne peut travailler qu'avec des coupes de point d'ébullition supérieur à 150 °C.

Conclusion

Le haut pouvoir résolutif de la chromatographie en phase gazeuse en fait un outil analytique de première importance pour la caractérisation des produits pétroliers, mélanges très complexes.

Le développement de méthodes corrélatives en spectroscopie ces dernières années pour la caractérisation des hydrocarbures légers pourrait laisser croire, compte tenu de la rapidité des analyses effectuées, à la fin de l'importance de la chromatographie dans ce domaine. Il n'en est rien car la CPG restera toujours la méthode donnant le plus d'informations détaillées. Quand à son handicap qui est le temps d'analyse, l'évolution actuelle vers la chromatographie rapide laisse à penser que sans rejoindre les méthodes spectroscopiques, des durées d'analyses de quelques minutes réalisées sur des microappareillages lui permettront de rester un outil puissant pour l'analyse fine des hydrocarbures.

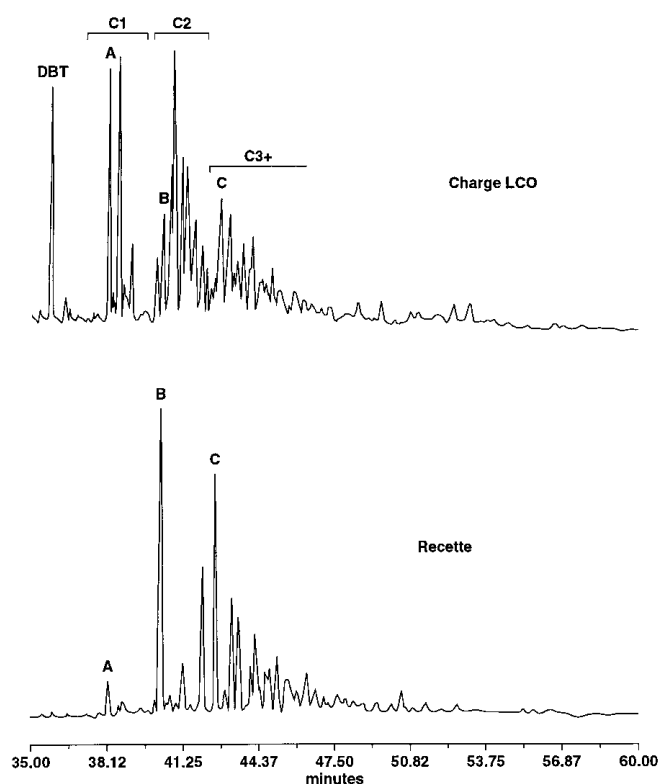


Figure 2. Chromatogrammes des composés sulfurés d'un gazole de craquage catalytique (LCO) avant et après hydrotraitement obtenus avec le détecteur à chimiluminescence. Conditions opératoires : colonne 30 m × 0,32 mm DI × 4,0 mm SPB-1 ; température du four : 60 °C à 320 °C à 5 °C mn. DBT : dibenzothiophène ; C1 : méthyl, C2 : diméthyl ou éthyl.

Références

1. Peene, J. A.; Buyten, J.; Mussche, P.; Mohnke M. 10th International symposium on capillary chromatography, Wintergreen, May 22- 25, 1989; pp 179-187.
2. Quimby, B. D.; Sullivan, J. J. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1027.
3. Sullivan, J. J.; Quimby, B. D. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1034.
4. Benner, R. L.; Stedman, D. H. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1268.
5. Alltech Bulletin, #328, 1995.
6. Sandra, P.; Denoulet, B.; David, F. 18th International symposium on capillary chromatography, Riva del Garda, May 20-24, 1996; pp 479-481.
7. Van Es, A.; Cramers, C.; Rijks J. *J. High Res. Chromatogr.* **1989**, *12*, 303.
8. Giarrocco, V. 19th International symposium on capillary chromatography, Wintergreen, May 18-22, 1997; pp 208-209.
9. Firor, R. L.; Kruppa, D. Application note AN 228-126, Hewlett-Packard Co., Avondale, PA, 1991.
10. ASTM D1945 1981, Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, American Society for Testing and Materials.
11. ISO 6974 1984, Natural gas - Determination of hydrogen, inert gases and hydrocarbons up to C8 - Gas chromatographic method, International Organisation for Standardization.
12. ASTM D2163 Analysis of Liquefied Petroleum Gases and Propene Concentrates by Gas Chromatography.
13. ISO 6977 1984, "Natural Gas - Gas Chromatographic Method - Calculation of Heating Value and Specific Gravity", Geneva, Switzerland.
14. ASTM D5134 1990, Detailed Analysis of Petroleum Naphthas Through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography, American Society for Testing and Materials.
15. NF07_086, « Détermination des teneurs en familles chimiques d'hydrocarbures dans les essences pour moteur automobile à partir de l'analyse détaillée », Association Française de normalisation, Paris La Défense, Cedex.
16. Durand, J. P.; Béboulène, J. J.; Ducrozet, A. *Analisis* **1995**, *23*, 481-483
17. Verstraete, I. « Catalytic Reforming of Naphtha », Thèse à paraître, Université de Gand, Belgique.
18. Durand, J. P.; Boscher, Y. 10th International symposium on capillary chromatography, Riva del Garda, May 22-25, 1989; pp 1230-1238.
19. Marcilly, C.; Bourgogne, M. *AKZO Catalysts Symposium'88*, Schevningen, May, 1988.
20. Durand, J. P.; Boscher, Y. *Chimica Oggi*, July/August 1993, 49.
21. Durand, J. P.; Barreau, A.; Fafet, A. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, *12*, 230-234.
22. Ruffier-Meray, V.; Barreau A.; Behar, E. 65th Annual Technical Conference and exhibition of society of petroleum Engineers, New Orleans, September 23-26, 1990.
23. Huc, A. Y.; Carpentier, B.; Courcy, J. P.; Durand, J. P.; Kowaleski, I.; Lafargue, E.; Magnier, C.; Ungerer, P. EAOG meeting, San Sebastian, September 4-7, 1995.
24. Dautrey, R. « Environnement et IFP », Institut Français du Pétrole, Juin 1995.
25. ASTM D5442 1993, Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography, American Society for Testing and Materials.
26. Grob, K. On-line coupled LC-GC; Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1991.
27. Trisciani, I. A.; Miniari, F. *J. Chromatogr. Sci.* **1994**, *17*, 452-455.
28. Kelly, G. W.; Bartle, K. D.; Breen D. G.; Clifford, A. A. 15th International symposium on capillary chromatography, Riva del Garda, May 24-27, 1993; pp 541-549.
29. Grob, K.; Biedermann, M.; Caramaschi A.; Pacciarelli, B. *J. High Res. Chromatogr.* **1991**, *14*, 33.
30. Korth, J.; Ellis, J.; Crisp, P. T.; Hutton, A. C. *Fuel* **1998**, *67*, 1331-1335.
31. Guo, S.; Ruan, Z. *Fuel* **1995**, *74*, 1719-1721.
32. Schroder, H. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1980**, *3*, 38-44, 95-100, 199-204 and 362-370.
33. Lai, W.; Song, C. *Fuel* **1995**, *74*, 1436-1450.
34. Dzidic, I.; Petrerson, H.; Wadsorth, P.; Hart, H. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2227-2235.
35. Fafet, A.; Magné-Drisc, J. *J. Rev. Inst. Pet.* **1995**, *50*(3), 391-404.
36. Magné-Drisc, J. « Cinétique des réactions d'hydrotraitement de distillats par décomposition en familles et par coupes étroites », Thèse, Editions Technip, Paris.
37. Ourrisson, G. *Analisis* **1995**, *23*, 362-363.
38. Lin, R.; Wilk, Z. A. *Fuel* **1995**, *74*, 1512-1521.
39. Rivet, L. *Analisis* **1995**, *23*, 378-380.
40. ISO 6326-4(E) "Natural Gas- Determination od Sulfur Compounds- Part 4: Gas Chromatography Method Using Flame Photometric Detector for the Determination of Hydrogen Sulphide, Carbonyl Sulphide and Other Sulfur Containing Odorants". Geneva, Switzerland, 1991.
41. Di Sanzo, F.; Chawla, B. *J. Chrom.* **1992**, *271*, 589.
42. Baco, F.; Bré, A.; Quignard, A. 15th International symposium on capillary chromatography, Riva del Garda, May 24-27, 1993; pp 1385-1395.
43. Budzinski, H.; Ecuivilon, S.; Oudin, J. L.; Garrigues, P.; Laporte, J. L. 16th International symposium on capillary chromatography, Riva del Garda, May 27-30, 1994; pp 1243-1254.
44. Tourres, D.; Langellier, C.; Leborgne, D. *Analisis* **1995**, *23*, 36.
45. Verga, G. R.; Sironi, A.; Schneider W.; Frohne J.C. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1988**, *11*, 248-254.
46. ASTM D 1993, Determination of Oxygenates in Finished Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionisation, American Society for Testing and Materials.
47. NF EN 1601 Determination of Organic Oxygenate Compounds and Total Oxygen Content by Gas Chromatography, Association Française de Normalisation, Paris La Défense Cedex.
48. Vetter, W.; Luckas, B. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1994**, *17*, 851-855.
49. Wilie, P. L.; Quimby, B. D. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, *12*, 813-817.
50. Baco, F. « Caractérisation des distillats pétroliers par couplage chromatographie en phase gazeuse et détection par émission atomique », Thèse Université Claude Bernard, Lyon, France.
51. Zeng, Y.; Seeley, J. A.; Dowling, T. M.; Uden, P. C.; Khuhawar, M. Y. *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* **1992**, *15*, 669.
52. ASTM D3710 1990, Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography, American Society for Testing and Materials.
53. ASTM D2887 19, Boiling Range Distribution of Petroleum Fraction by Gas Chromatography. by Gas Chromatography, American Society for Testing and Materials.
54. ASTM D5307 1992, Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography, American Society for Testing and Materials.
55. Durand, J. P.; Bré, A.; et al. 19th International Symposium on Capillary Chromatography, Wintergreen, May 18-22, 1997; pp 204-205.
56. Bré, A.; Durand, J. P. et al. 19th International Symposium on Capillary Chromatography, Wintergreen, May 18-22, 1997; pp 206-207.
57. Tristianu, S.; Zilioli, G. et al. *J. High Res. Chromatogr.* **1985**, *8*, 771-781.