



Laura Juliana Roza Morales

**Implantação de método para análise de isótopos
estáveis de carbono (n-alcanos C₁-C₅) em gases
a baixas concentrações.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadores: Profa. Angela de Luca Rebello Wagener
Coorientador Dr.Arthur de Lemos Scofield

Rio de Janeiro
Outubro de 2011



Laura Juliana Rozo Morales

**Implantação de método para análise de isótopos
estáveis de carbono (n-alcenos C_1 - C_5) em gases
a baixas concentrações.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora
abaixo assinada.

Profa. Angela de Luca Rebello Wagener

Orientador
Departamento de Química Puc-Rio

Dr. Arthur de Lemos Scofield

Sem Vínculo

Dr. Eugenio Vaz dos Santos Neto

CENPES-Petrobras

Dra. Aída Pereira Baêta

Sem Vínculo

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de outubro de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Laura Juliana Rozo Morales

Graduou-se em Química na UJAT (Universidade Juárez Autónoma de Tabasco, México) em 2008. Experiência em Química Analítica Ambiental e Instrumental.

Ficha Catalográfica

Rozo Morales, Laura Juliana

Implantação de método para análise de isótopos estáveis de carbono (n-alcanos C_1-C_5) em gases a baixas concentrações / Laura Juliana Rozo Morales; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener; co-orientador: Arthur de Lemos Scofield. – 2011.

121 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. N-alcanos C_1-C_5 . 3. Pré-concentração de gases. 4. CG-EMRI Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas de razão isotópica. I. Wagener, Angela de Luca Rebello. II. Scofield, Arthur de Lemos. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD:540

Aos meus pais, Lita e Uriel
pelo apoio e carinho de sempre.

Agradecimentos

À Professora Angela Wagener pela orientação, confiança e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu Co-orientador Dr. Arthur de Lemos Scofield, pelo apoio e imensa paciência na hora de esclarecer as minhas múltiplas dúvidas.

À Área da Geoquímica do Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes) pelo fornecimento do meu querido PreCon e pelos meus prezados padrões.

Ao Dr. Eugênio pelos conhecimentos compartilhados.

À CAPES e à Puc-Rio pelo apoio financeiro e auxílios concedidos.

À Aída pela amizade, apoio e suporte na operação do IRMS.

Ao Ricardo pelo apoio nas análises de gases e hidrocarbonetos.

À equipe LABMAM pela ajuda e bom ambiente de trabalho.

À Nubia, Carla, Aída e Dani pela companhia e os ótimos almoços temáticos.

À Simone pelo carinho, compreensão e imensa paciência.

Às minhas queridas Laura e Gina pela amizade, carinho e torcida sempre!!

À minha amada família pelo amor, carinho, e paciência mesmo na distância.

Às minhas paixões, meus filhotes! Bono, Saori, Kiska e Memel.

Resumo

Rozo Morales, Laura Juliana; De Luca Rebello Wagener, Angela. **Implantação de método para análise de isótopos estáveis de carbono (n-alcanos C₁-C₅) em gases a baixas concentrações.** Rio de Janeiro, 2011. 121p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A concentração e composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ dos n-alcanos C₁-C₅, tem-se mostrado como uma ferramenta poderosa na interpretação de processos de interesse nas áreas de exploração de hidrocarbonetos, estudo de mudanças climáticas, biodegradação de óleos e elucidação do ciclo global de carbono. Neste contexto, os estudos sobre análise de metano (C₁) tem-se destacado e multiplicado devido à importância do C₁ na indústria energética e ao potencial do C₁ como gás de efeito estufa. A análise de amostras atmosféricas e de origem geológica é um desafio, já que a baixa concentração limita o uso da técnica CG-EMRI (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Razão Isotópica) e obriga à utilização de elevado volume de amostra. Técnicas criogênicas de pré-concentração acopladas ao sistema CG-EMRI tem sido testadas com sucesso na análise de gases como dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄) e monóxido de carbono (CO). Neste estudo foi testado o uso de um dispositivo de concentração criogênica de gases (PreCon da Thermo Scientific), desenvolvido para análise de CH₄ e N₂O atmosféricos, na determinação da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ dos n-alcanos C₁-C₅ (metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, iso-pentano e n-pentano) em amostras gasosas. O dispositivo pré-concentrador permite, usando-se somente alguns mililitros de amostra, a coleta dos gases condensáveis (C₂₊, CO₂, Ar, N₂, O₂, N₂O, H₂O) em nitrogênio líquido (N₂(l)), enquanto o metano (C₁) é oxidado, criofocalizado (como CO₂) e injetado no sistema de CG-EMRI acoplado. Já que o dispositivo não oxida seletivamente os compostos introduzidos, é necessário realizar a combustão dos analitos fora do pré-concentrador após a separação cromatográfica. Esta limitante do equipamento representou o maior desafio no desenvolvimento da metodologia analítica. A pré-concentração e liberação dos gases analitos foram testadas mediante a avaliação da razão isotópica de padrões diluídos (no PreCon) e concentrados no sistema de CG-EMRI. Inicialmente, foi ajustada a análise dos n-alcanos C₁-C₅ usando a técnica convencional CG-EMRI (precisão analítica <0.2‰) e posteriormente verificou-se

a ausência de fracionamento durante a análise feita no dispositivo de pré-concentração criogênica (precisão analítica $<0.5\%$). A liberação e determinação dos C_{2+} foram feitas via oxidação no sistema de CG-EMRI, confirmando a presença de uma interferência na análise do $n-C_4$. Para garantir a oxidação seletiva do C_1 , foram testadas diferentes modificações nas armadilhas e na programação analítica. A introdução de coluna tipo PLOT (Porous Layer Open Tubular) nas armadilhas do equipamento e o uso de diferentes temperaturas criogênicas permitiram verificar a coleta quantitativa dos gases, a separação do metano dos C_{2+} e a diminuição de algumas interferências que podem ser coletadas em nitrogênio líquido (N_2 e O_2). Igualmente, as interferências da água, CO_2 , N_2 e O_2 e olefinas foram minimizadas pela introdução de uma armadilha de limpeza do gás de arraste. A metodologia desenvolvida foi testada mediante a análise do headspace de sete sedimentos que apresentaram baixas concentrações de C_2-C_4 na determinação por CG-DIC-DCT (Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama e Detector de Condutividade Térmica). Igualmente foi analisada uma amostra de gás confinado em um amostrador especial tipo Isotube®. A determinação da composição isotópica destas amostras confirmou a aplicabilidade da metodologia e do sistema. Nas amostras de menor concentração, o metano foi oxidado no PreCon e os C_2-C_4 foram coletados no dispositivo de pré-concentração para posterior oxidação no sistema de CG-EMRI. Devido ao uso de dois fornos de combustão, a análise de metano apresentou maior variabilidade ($\pm 2\%$) e as tentativas de focalizar e oxidar o metano no forno do sistema de CG-EMRI foram pouco satisfatórias devido à co-eluição. Mediante a coluna PLOT inserida no dispositivo de pré-concentração foi possível coletar o metano, no entanto, a focalização foi pouco eficiente e o sinal do CO_2 (do metano oxidado) apresentou interferentes não identificados. Assim, para facilitar e garantir a análise simultânea dos C_1-C_5 , ainda é necessária a instalação de uma válvula que isole o reator do PreCon e permita a passagem direta dos C_{2+} até o sistema de focalização.

Palavras-chave

Pré-concentração de gases; n -alcanos C_1-C_5 ; CG-EMRI Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas de Razão Isotópica.

Abstract

Rozo Morales, Laura Juliana; De Luca Rebello Wagener, Angela (Advisor). **Deployment of method for analysis of stable carbon isotopes (n-alkanes C₁-C₅) in gas samples at low concentrations.** Rio de Janeiro, 2011. 121p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The concentration and isotopic composition of n-alkanes C₁-C₅ has revealed as a powerful tool for interpretation of interesting processes in the oil exploration industry, studies of global climate change, oil biodegradation and carbon cycle elucidation. In this context, studies about methane analysis have been distinguished and multiplied due to the important role of C₁ in the energy industry and its contribution for the greenhouse effect. The analysis of atmospheric and geological samples is a challenge, since the low concentration limits the use of the conventional GC-IRMS technique (Gas Chromatography coupled online with Isotopic Ratio Mass Spectrometry) and requires the use a large sample volume. Preconcentration techniques coupled to GC-IRMS systems have been successfully tested in gas analysis such as carbon dioxide (CO₂), nitrous oxide (N₂O), methane (CH₄), and carbon monoxide (CO). In this study was tested the use of a gas preconcentration device (PreCon, Thermo Scientific), developed to determinate methane and nitrous oxide at atmospheric concentrations, in the determination of carbon isotope ratio of n-alkanes C₁-C₅ (methane, ethane, propane, iso-butane, n-butane, iso-pentane e n-pentane) in gas samples. The preconcentration device allows, using a few milliliters of sample, the trapping of condensable gases (C₂₊, CO₂, Ar, N₂, O₂, N₂O, H₂O) at low temperature (in liquid N₂), while methane is oxidized, cryo-focused (as CO₂) and injected in the GC-IRMS system coupled. However the equipment does not oxidize selectively the introduced compounds, it is necessary to carry out the combustion outside of preconcentrator after a chromatographic separation. This limiting represented the biggest challenge in the development of analytical methodology. The preconcentration and release of analytes were tested by evaluation of diluted standards (in PreCon) and concentrated standards in GC-IRMS system. Initially, the analyses of C₁-C₅ at high concentration was adjusted in the GC-IRMS system (analytical precision <0.2‰) and later was verified no fractionation due to PreCon device (analytical precision <0.5‰). The release and

determination of C_{2+} were made by oxidation in the GC-IRMS system and was confirmed a presence of some interference in the analyses of n-butane. To ensure the selective oxidation of C_1 , there were tested a few modifications in the cryogenic traps and in the analytical method. The introduction of PLOT column in the traps, and the use of others cryogenic temperatures allowed to verify the quantitative collection of gas, the separation of non methane hydrocarbons and the decrease of interferences collected in liquid nitrogen (N_2 and O_2). Also, interferences like water, CO_2 , N_2 , O_2 and olefins were minimized by introduction of a cleaning trap for the carrier gas. The developed methodology was tested analyzing the headspace of sediments that had low concentration of C_2 - C_5 by GC-FID-TCD (Gas Chromatography with Flame ionization detector and thermal conductivity detector). Also, it was analyzed a sample of confined gas in a Isotube® device. The determination of isotopic composition in these samples confirmed the applicability of methodology and system proposed. In samples with low concentration of n-alkanes, the methane was oxidized using the PreCon reator and the C_{2+} were concentrated using the PreCon but the oxidation was done in the GC-IRMS system. Because the reason of use two combustion reactors, the methane analysis showed high variability ($\pm 2\%$) and attempts to cryo-focus and oxidize methane in the GC-IRMS system were unsatisfactory due to co-elution. Through a PLOT column added in the preconcentration device was possible to collect the methane, however, the cryo-focusing was ineffective and the CO_2 signal (product of methane oxidized) showed no identified interferences. Thus, to facilitate and ensure the simultaneous analysis of n-alkanes C_1 - C_5 , it is still necessary to install a valve to isolate the PreCon reactor allowing the direct pass of C_{2+} to cryo-focusing system.

Keywords

Pre-concentration of gases; n-alkanes C_1 - C_5 ; GC-IRMS Gas Chromatography coupled online with Isotope Ratio Mass Spectrometry

Sumário

1. Introdução	16
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1. Fracionamento isotópico dos gases C ₁ -C ₅	20
2.2. Ciclos dos Hidrocarbonetos C ₁ -C ₅	23
2.3. Análise dos n-alcanos C ₁ -C ₅ por CG-EMRI	26
2.3.1. Espectrometria de Massas de Isótopos Estáveis	26
2.3.1.1. Injeção Dupla	29
2.3.1.2. Fluxo Contínuo	29
2.3.2. Cromatografia Gasosa Acoplada à EMRI	31
2.4. Análise de gases traço	32
2.4.1. Concentração de Gases para análise por CG-EMRI	33
2.5. Aplicações da análise isotópica de C ₁ -C ₅	57
2.5.1. Diagnóstico de Biodegradação	58
2.5.2. Determinação de maturidade e gênese de gases: craqueamento primário ou secundário.	60
2.5.3. Geoquímica de Reservatórios	63
3. Metodologia	65
3.1. Materiais e Equipamentos	65
3.1.1. Reagentes	65
3.1.2. Vidraria e Colunas	66
3.1.3. Equipamentos	66
3.1.3.1. Dispositivo de pré-concentração PreCon	67
3.1.3.1.1. Sistema de Injeção	67
3.1.3.1.2. Armadilha Química e Armadilhas Criogênicas	68
3.1.3.1.3. Reator de Combustão	69
3.1.3.1.4. Válvula Valco de 6-vias	70
3.1.3.2. Interface acoplada ao dispositivo pré-concentrador	71
3.1.3.3. Cromatógrafo de gases acoplado ao EMRI	72
3.1.3.4. Espectrômetro de Massas Delta V Plus	72
3.1.3.5. Cromatógrafo de Gases CG-DIC-DCT	74

3.2. Métodos	75
3.2.1. Verificação do sistema PreCon-CG-EMRI	75
3.2.2. Testes Preliminares	76
3.2.3. Análise dos C ₁ -C ₅ no CG-EMRI	77
3.2.4. Análise dos C ₁ -C ₅ no PreCon	78
3.2.4.1. Determinação de $\delta^{13}\text{C}_1$	78
3.2.4.2. Determinação dos C ₂₊ pré-concentrados	79
3.2.5. Quantificação de padrões diluídos	80
3.2.6. Modificações feitas no sistema analítico	81
3.2.6.1. Coluna PLOT nas armadilhas T1 e T2	81
3.2.6.2. Reagente I ₂ O ₅ na armadilha química e armadilha de limpeza do gás de arraste	82
3.2.6.3. Banhos Criogênicos	82
3.2.7. Estratégias de Análises Consolidadas	83
3.2.7.1. PreCon 1000°C	83
3.2.7.2. PreCon 200°C	85
3.2.8. Coleta de amostras: Isotube e Isojar	86
4. Resultados e Discussão	88
4.1. Análises do padrão de gás natural pela técnica convencional	89
4.2. Análises de gás padrão diluído no PreCon	92
4.3. Análises do padrão de gás natural diluído no PreCon modificado (armadilha T1 com coluna Rt-Q-Bond)	96
4.4. Análises do padrão de gás natural diluído no PreCon modificado (armadilha T2 com coluna Rt-Q-Bond)	99
4.5. Análises de amostras: Isojar e Isotube	105
5. Conclusões e Sugestões	111
6. Referências Bibliográficas	112
7. Anexos	120
7.1. Estudos Antecedentes sobre análise isotópica de gases traço	120
7.2. Fluxograma da verificação do sistema PreCon-GC-IRMS	121

Lista de figuras

Figura 1 Dispositivo pré-concentrador usado na análise isotópica dos n-alcanos C ₁ -C ₅	18
Figura 2 Diagrama esquemático demonstrando os fatores controladores do fracionamento isotópico dos gases C ₁ -C ₅ (Prinzhofer e Hue, 1995) Modificado.	22
Figura 3 Combinação do $\delta^{13}\text{CH}_4$ e $\delta\text{D-CH}_4$ demonstrando as principais fontes de C ₁ (Melton <i>et al.</i> , 2011) Modificado.	23
Figura 4 Sistema convencional EMRI (Brenna <i>et al.</i> , 1997) Modificado.	27
Figura 5 Sistemas de introdução de amostra em EMRI: Fluxo contínuo e Dupla injeção (Brenna <i>et al.</i> , 1997) Modificado.	30
Figura 6 Esquema simplificado de um sistema CG-EMRI (Brand, 1996) Modificado.	32
Figura 7 Diagrama esquemático do sistema usado para amostragem de metano na técnica <i>headspace</i> (Poop <i>et al.</i> , 1995).	34
Figura 8 Diagrama esquemático do sistema usado na análise isotópica de CH ₄ a partir de água de mar (Poop <i>et al.</i> , 1995).	35
Figura 9 Esquema do dispositivo usado por Merrit <i>et al.</i> , 2005.	36
Figura 10 Vista esquemática do sistema para determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e δD em metano atmosférico (Rice <i>et al.</i> , 2001).	37
Figura 11 Armadilha de pré-concentração automática (Miller, 2002).	38
Figura 12 Sistema <i>online</i> para análise isotópica de C ₁ desenvolvido por Brass <i>et al.</i> , 2010.	40
Figura 13 Desenho das armadilhas de Hayesep-D usadas por Brass <i>et al.</i> , 2010.	40
Figura 14 Esquema do dispositivo PreCon modificado usado por Sowers <i>et al.</i> , 2005.	42
Figura 15 Esquema do sistema PreCon-CG-EMRI usado por Behrens <i>et al.</i> , 2008 na análise de $\delta^{13}\text{CH}_4$ em gás preso em núcleos de gelo.	44
Figura 16 Esquema do pré-concentrador de CH ₄ usado por Fisher <i>et al.</i> , 2006	44
Figura 17 Sistema analítico usado por Melton <i>et al.</i> , 2011.	45
Figura 18 Esquema do sistema usado por Komatsu <i>et al.</i> , 2005.	47
Figura 19 Esquema detalhado do sistema de pré-concentração	

usado por Huiban <i>et al.</i> , 2009	48
Figura 20 Esquema do sistema usado por Levenberger <i>et al.</i> , 2003, a) extração em linha, b) pré-concentrador acoplado ao EMRI.	50
Figura 21 a) PreCon modificado por Theis <i>et al.</i> , 2004. b) Amostrador de ar ASA.	51
Figura 22 Sistema analítico para determinação isotópica de CO em linha (Mak <i>et al.</i> , 1998).	52
Figura 23 Sistema usado na análise isotópica de CO trapeado em gelo por Wang <i>et al.</i> , 2010.	53
Figura 24 Sistemas de pré-concentração de N ₂ O. a) Sistema usado por Yoshida <i>et al.</i> , 2000. b) Sistema usado por Toyoda <i>et al.</i> , 2005.	54
Figura 25 Sistema de Extração manual usado por Sigman <i>et al.</i> , 2001. a) em modo de purga, b) em modo extração.	56
Figura 26 Diagramas para identificar a gênese de gases e processos de mistura (Prinzhofer <i>et al.</i> , 2003)	62
Figura 27 Diagramas úteis na estimativa de maturidade usando a composição isotópica dos C ₂₊ (Prinzhofer <i>et al.</i> , 1995)	63
Figura 28 Equipamento PreCon usado na análise isotópica dos n-alcanos C ₁ -C ₅	67
Figura 29 Partes do dispositivo de pré-concentração PreCon	69
Figura 30 Esquema de fluxos de He no modo de pré-concentração (Brand, 1995)	70
Figura 31 Esquema de fluxos de He no modo de injeção no sistema (Brand, 1995)	71
Figura 32 Esquema da interface CG-EMRI Isolink™	71
Figura 33 Válvula de 4-vias instalada no CG para seleção de coluna	72
Figura 34 Sistema de coletores no Delta V	73
Figura 35 Válvula Valco de 6-vias usada na análise dos gases e hidrocarbonetos por CG-FID-TCD.	74
Figura 36 Análise Isotópica de gás em a) sistema pré-concentrador (amostras diluídas), b) sistema CG-EMRI (amostras concentradas).	77
Figura 37 Programação analítica na determinação de C ₁ no PreCon	79
Figura 38 Coluna Rt-Q-Bond inserida nas armadilhas T1 e T2	82
Figura 39 Pressão de vapor de gases inorgânicos a temperaturas criogênicas (Pebler <i>et al.</i> , 1973)	83
Figura 40 Estratégia analítica usando o reator de oxidação do PreCon	84

Figura 41 Estratégia analítica eliminando o uso do reator de combustão do PreCon	85
Figura 42 Dispositivo <i>manifold</i> para coleta de amostras no Isotube®	86
Figura 43 Amostras analisadas usando o sistema PreCon-CG-EMRI	87
Figura 44 Determinação da composição isotópica do gás padrão (Lote 626529E) no CG-EMRI.	90
Figura 45 Análise isotópica do padrão pela técnica convencional (CG-EMRI), a) perfil cromatográfico em condições otimizadas, b), c) perfil cromatográfico em presença de vazamentos (picos mais largos e mudanças nos tempos de retenção).	91
Figura 46 Determinação da composição isotópica do gás padrão diluído no PreCon, a) análise do C ₁ pré-concentrado, b) análise dos C ₂₊	94
Figura 47 Gás Padrão diluído analisado no PreCon (coluna PLOT na armadilha T1), a) armadilha T1 em N ₂ (l) (análise do C ₁), b) liberação da armadilha T1 com reator do PreCon a 200°C (análise dos C ₂₊)	97
Figura 48 Liberação da armadilha T1 (análise dos C ₂₊) usando a) nitrogênio líquido, b) mistura nitrogênio líquido: n-pentano 1:1	98
Figura 49 Determinação isotópica do padrão diluído no PreCon modificado (coluna em T2) a) análise do C ₁ , b) análise dos C ₂₊	102
Figura 50 Liberação de T1 (análise dos C ₂₊), a) sem limpeza do gás de arraste, b) usando uma armadilha de N ₂ (l) no gás de arraste.	103
Figura 51 Análise isotópica dos C ₁ -C ₅ direta no PreCon modificado (200°C) demonstrando a co-eluição do metano.	104
Figura 52 Determinação isotópica dos C ₁ -C ₅ em amostra gasosa com baixa concentração pela técnica convencional CG-EMRI.	106
Figura 53 Determinação isotópica dos C ₁ -C ₅ em amostra gasosa com baixa concentração usando o PreCon modificado.	106
Figura 54 Determinação isotópica do C ₁ em amostras de sedimento (Isojar)	108
Figura 55 Determinação isotópica dos C ₂₊ em amostras de sedimento (Isojar)	109
Figura 56 Composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ dos n-alcanos C ₁ -C ₅ e do CO ₂ em <i>headspace</i> de sedimentos (coletados no amostrador Isojar).	110

Lista de tabelas

Tabela 1 Dispositivos usados durante o estudo.	66
Tabela 2 Condições analíticas usadas na determinação da composição isotópica de gás natural por CG-EMRI.	78
Tabela 3 Parâmetros analíticos para a determinação da razão isotópica do metano no equipamento PreCon	79
Tabela 4 Condições analíticas usadas na análise de gases e hidrocarbonetos	80
Tabela 5 Programação de fluxo na análise de gases e hidrocarbonetos.	80
Tabela 6 Programação de temperatura na análise de gases e hidrocarbonetos.	81
Tabela 7 Concentração e razão isotópica certificada para os padrões de gás natural usados (Lotes 626529E e 621989E)	88
Tabela 8 Comparação das médias experimentais com os valores certificados para a determinação isotópica de C ₁ -C ₅ por CG-EMRI.	90
Tabela 9 Concentração do gás padrão diluído determinada pela técnica CG-DIC-DCT.	92
Tabela 10 Teste de comparação de médias com os valores verdadeiros para a determinação isotópica de C ₁ -C ₅ pelo método de pré-concentração.	93
Tabela 11 Comparação estatística entre os métodos analíticos CG-EMRI e PreCon-CG-EMRI.	95
Tabela 12 Comparação das médias experimentais com os valores certificados para o método com PreCon modificado (coluna em T1).	97
Tabela 13 Comparação estatística entre banhos criogênicos usados na pré-concentração (*t _{crit 99%IC} = 4.60)	100
Tabela 14 Comparação estatística entre os métodos analíticos CG-EMRI e o PreCon modificado (coluna em T2) (*t _{crit 99%IC} = 3.36)	100
Tabela 15 Determinação da composição isotópica da amostra gasosa (Isotube) pela técnica convencional CG-EMRI.	105
Tabela 16 Comparação das técnicas analíticas usadas na determinação da composição isotópica da amostra gasosa (Isotube).	107
Tabela 17 Resultados para sedimentos coletados no Isojar (em baixa concentração).	107