

基于超高分辨率质谱的润滑油分子组成分析及工艺优化

董成龙¹, 贾长城², 郑硕¹, 曾海³, 傅达理¹, 徐鲁燕³, 韩晔华^{1*}

1 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

2 北京市地质工程设计研究院, 北京 101500

3 中国石油天然气股份有限公司辽河石化分公司, 盘锦 124022

* 通信作者, hanyehua@cup.edu.cn

收稿日期: 2019-07-15

中国石油科技创新基金项目(2016D-5007-0402)、中国石油大学(北京)科研基金(2462017BJB09)、国家自然科学基金面上项目

中国石油科技创新基金项目(2016D-5007-0402)、中国石油大学(北京)科研基金(2462017BJB09)、国家自然科学基金面上项目(21874153)联合资助

摘要 润滑油是一种高附加值的石油产品, 其种类繁多, 用途广泛。如何利用不同来源、性质的原料生产出理想的润滑油产品是炼化工艺优化需要重点攻关的难题。对润滑油生产过程中的产品组成进行分析可以为工艺优化提供重要依据, 但目前宏观层面的性质分析已经很难指导日趋复杂的工艺优化。本文针对辽河石化的润滑油产品及生产工艺特点, 依托超高分辨率质谱建立了一套全面、深入的分子组成分析方法, 从分子水平对润滑油加工的原料、产品组成及其转化过程进行深入分析, 解析加工工艺过程中的分子走向, 总结含氮、含氧、含硫杂原子化合物的脱除规律, 从分子水平为定向工艺优化提供了重要依据。

关键词 石油组学; 超高分辨率质谱; 分子组成分析; 润滑油; 加氢处理; 异构脱蜡

Molecular composition analysis using ultra-high resolution mass spectrometry for lubricating oil process optimization

DONG Chenglong¹, JIA Changcheng², ZHENG Suo¹, ZENG Hai³, FU Dali¹, XU Luyan³, HAN Yehua¹

1 State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Beijing 101 Eco-Geology Detection Co., Ltd, Beijing Institute of Geological Engineering Design, Beijing 101500, China

3 LiaoHe Petrochemical Company of PetroChina, Panjin 124022, China

Abstract Lubricating oil is a high value-added petroleum product with a wide variety of application. It's a challenging task to make full use of raw materials with various properties from different sources to produce the ideal lubricant products. Composition analysis at molecular level, instead of general analysis of physico-chemical properties, provides a deep view for processing optimization. In this study, comprehensive and in-depth analysis of molecular composition was established for characterization of lubricant products obtained by different processing conditions using ultra-high resolution mass spectrometry. Based on the molecular characterization of both feeds and products, the change of compound distribution was monitored during the conversion process, and the mechanisms of removal of nitrogen, oxygen and sulfur-containing compounds were summarized, which set a stage for process optimization.

Keywords petroleomics; ultra-high resolution mass spectrometry; molecular composition analysis; lubricating oil; hydrotreat-

引用格式: 董成龙, 贾长城, 郑硕, 曾海, 傅达理, 徐鲁燕, 韩晔华. 基于超高分辨率质谱的润滑油分子组成分析及工艺优化. 石油科学通报, 2019, 04: 430-439

DONG Chenglong, JIA Changcheng, ZHENG Suo, ZENG Hai, FU Dali, XU Luyan, HAN Yehua. Molecular composition analysis using ultra-high resolution mass spectrometry for lubricating oil process optimization. Petroleum Science Bulletin, 2019, 04: 430-439. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2019.04.038

ing; heterogeneous dewaxing

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2019.04.038

0 前言

润滑油是一种高附加值的石油产品,在机械运转过程中起到润滑、减少磨损、冷却散热、保护机械正常运行的作用^[1]。美国石油协会(API)根据润滑油组成和黏度指数将润滑油分为 I、II、III、IV、V 类^[2],其中 III 类润滑油的硫含量要求低于 0.03%,饱和烃含量要求 $\geq 90\%$,目前国内润滑油生产的原料来源及性质多种多样,且偏向于采用重质化、劣质化原料来增加产品附加值。利用不同来源、性质的原料生产符合不同规格要求的润滑油产品是生产工艺的优化目标^[3]。目前对润滑油生产工艺的优化仍停留在宏观性质方面,即根据中间产物或是产品的宏观物化性质如黏度、倾点、元素组成等来指导温度、压力、空速等工艺条件优化,难以实现精准深入的定向工艺优化。对工艺定向优化需从分子层次了解加工过程中的分子组成变化,掌握其分子转化规律,从而指导工艺优化方向,实现分子炼油。目前对油品分子组成分析常用的是气相色谱质谱联用(GC-MS)方法,该方法只能分析低沸点油品的分子组成,对于更复杂的柴油馏分段以上的油品无法实现单体化合物分离分析。Marshall 和 Rodgers^[4-6]等人在 2003 年提出石油组学的方法,依靠超高分辨质谱从分子水平研究分子组成与油品物理性质和化学反应性能之间的关系。该方法不受样品沸点的限制,可以对重质油品实现全组成的分析,依靠超高的质量分辨率,在质谱图上可以实现单体化合物的分离^[7-8]。本文利用超高分辨率质谱针对辽河石化润滑油产品及其生产工艺,建立一套全面、深入的质谱分析方法,结合电喷雾电离源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)对工艺过程中的含氮、含氧、含硫化合物的脱除规律进行探究,从分子水平解析润滑油生产工艺的分子走向,为工艺定向优化提供重要依据。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验用油为辽河石化润滑油生产工艺的混合原料油(1#),加氢处理产品油(2#),异构/精制产品油(3#)。混合原料油(1#)的组成为:辽河石化混合油减二线油、

辽河低凝油减二线油、辽河低凝油常三线油和辽河超稠油减二线油一定比例混合。加氢处理产品油(2#)通过原料油(1#)加氢处理获得。异构/精制产品油(3#)通过加氢处理产品油(2#)经异构脱蜡并补充精制获得。

1.2 样品前处理

所有样品经正己烷溶解配成 10 mg/mL 母液,用甲苯/甲醇或正己烷稀释后分别进行电喷雾电离源负模式(-ESI)检测、电喷雾电离源正模式(+ESI)检测以及大气压化学电离源正模式(+APCI)检测。实验所用所有溶剂均为 HPLC 级,购于 Fisher 公司。

1.3 实验仪器

实验所用超高分辨率质谱仪为 Orbitrap Fusion MS(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),搭配数据处理软件 Xcalibur。质谱所选质量范围 150~600 Da,样品经稀释后采用直接进样的方式分析,ESI 模式下进样速度 5 $\mu\text{L}/\text{min}$,APCI 模式下进样速度 20 $\mu\text{L}/\text{min}$,数据采集后经 Xcalibur 软件识别化合物类型,利用实验室开发的数据处理软件计算对应化合物分子组成分布,计算方法见文献^[9]。

2 结果与讨论

2.1 质谱方法介绍

石油中的化合物组成可以由分子式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_n\text{S}_s$ 表示,除了 ^{12}C 的相对分子质量是整数外,其他元素及其同位素的相对分子质量都是小数且各不相同^[10-11],Orbitrap Fusion MS 的质量分辨率在 m/z 195 处高达 500 000,相对分子质量测量可以精确到小数点后 4 位,可以根据测得的精确分子质量确定其分子式。根据分子式计算其不饱和度,以等效双键(DBE)和碳原子数对各类型化合物作图,可以推断化合物的分子结构^[12-13]。等效双键(DBE)为分子中环数和双键数之和,可以反映分子的缩合程度^[13],如呋唑类化合物分子中含有六个双键和三个环,DBE 为 9。

根据分析化合物的特性包括极性、酸碱性等选择合适的质谱离子源进行质谱分析。对样品中的碱性氮化物采用正模式电喷雾电离源(+ESI)^[14];对样品中的非碱性氮化物和酸性含氧化合物采用负模式电喷雾电

离子(-ESI)^[15];对样品中的弱极性的含硫化合物和烃类化合物采用正模式大气压化学电离源(+APCI)^[16]。

2.2 加工工艺前后的分子组成变化

正模式电喷雾电离源(+ESI)用于电离样品中的碱性氮化物,混合原料油1#、加氢处理产品油2#和异构/精制产品油3#在+ESI模式下得到的质谱图如图1所示,从原料1#中共识别出大约1000种化合物,图1(b)为相应的m/z 309和310质量点放大图,奇数质量

点检测到的碱性氮化物主要是N₂化合物及N₁化合物(¹³C同位素峰),偶数质量点检测到N₁化合物,N₁化合物丰度明显高于N₂化合物。从图1(a)中可以看出,经过加氢处理后,2#和3#样品的质谱峰丰度明显减少,说明该工艺对碱性氮化物能够有效脱除。

负模式电喷雾电离源(-ESI)适用于样品中非碱性氮化物和酸性氧化物的电离,其质谱图如图2所示,在-ESI模式下,原料油1#中共识别出3000多种化合物,对m/z 320和321质量点放大,可以看到-ESI主要检测

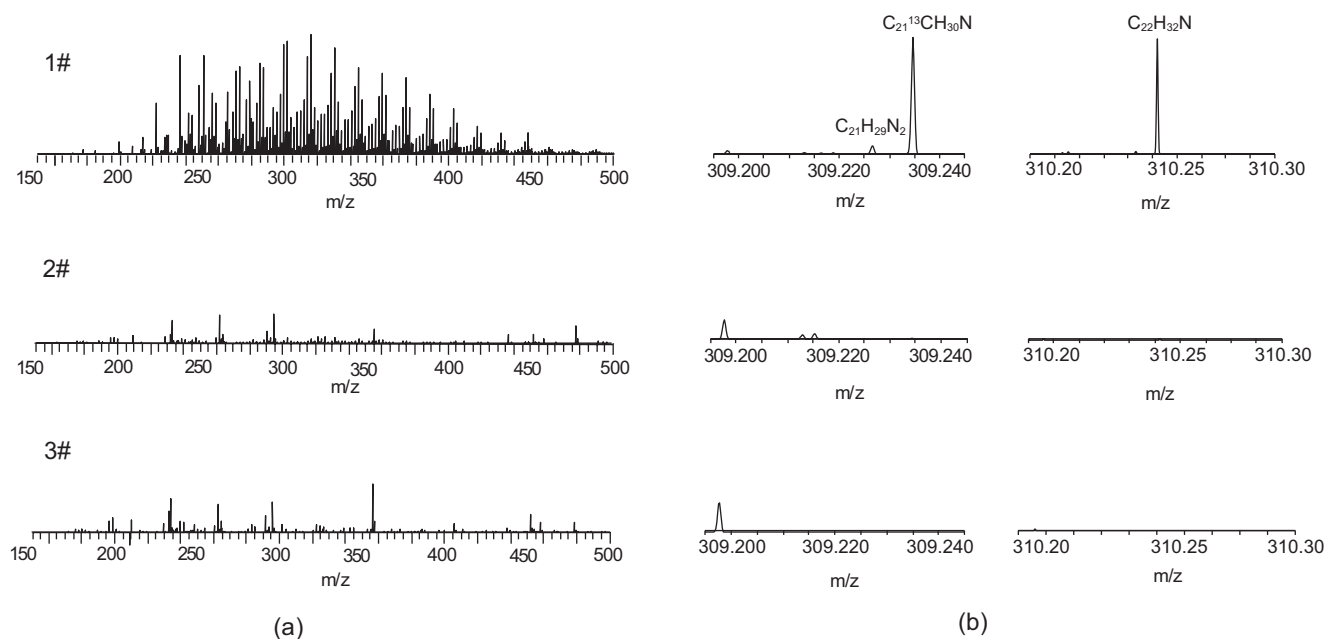


图1 碱性氮化物质谱图(+ESI模式)

Fig. 1 Mass spectra of basic nitrogen-containing compounds (+ESI mode)

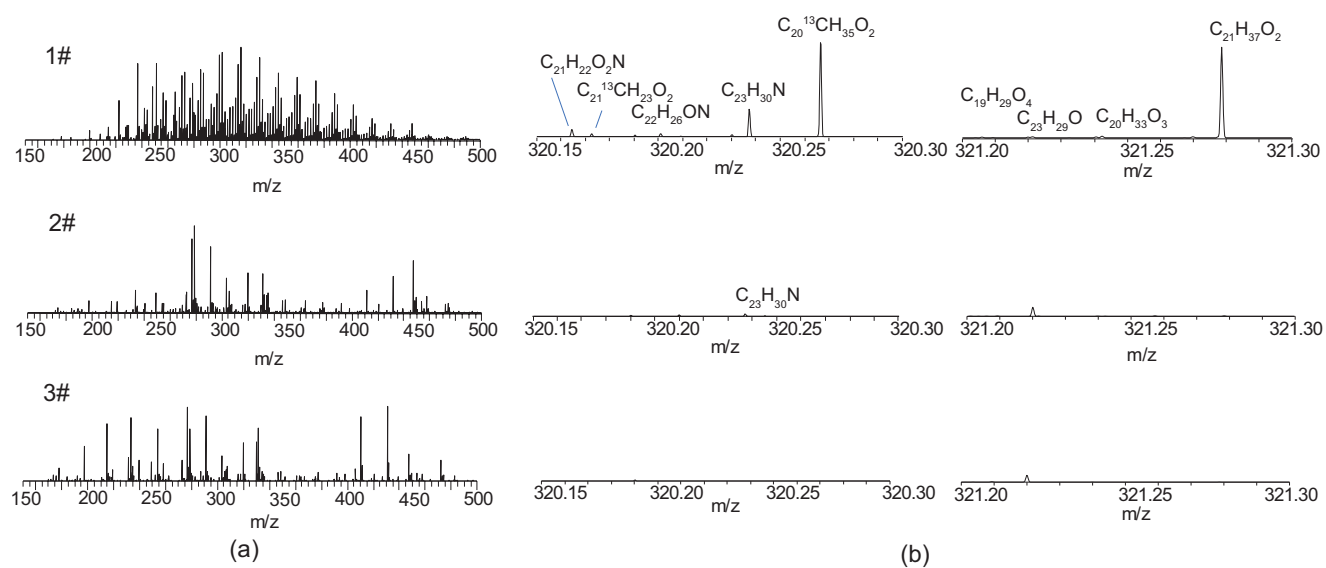


图2 非碱性氮化物和酸性氧化物质谱图(-ESI模式)

Fig. 2 Mass spectra of non-basic nitrogen-containing compounds and acidic oxygen-containing compounds(-ESI mode)

到 O_1 、 O_2 、 O_3 、 O_4 、 O_5 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 N_1O_3 类化合物,其中 O_2 类丰度最高,从图2(a)中可以看到,2#和3#质谱峰丰度明显降低,未识别出任何成系列的化合物,说明该工艺对非碱性氮化物及酸性氧化物能够有效脱除。

大气压化学电离源(APCI)适用于电离极性较弱的物质^[17-18],本课题组依托大气压化学电离源开发了石油中烃类化合物和含硫化合物的质谱分析方法。图3(b)为 m/z 279处的质量放大图,在单一质量点处鉴定出烃类(CH)、 S_1 、 S_1O_1 类化合物,其中烃类化合物的丰度

最高。通过1#样品和2#样品的总图及单点放大图对比可看出,经过加氢处理后,含硫化合物质谱峰消失,烃类化合物的丰度降低;经过异构/精制后, $C_{21}H_{27}$ 质谱峰消失,因为该烃不饱和度较高,在工艺过程中发生饱和从而消失。从图3(a)中3种样品的质谱图对比可以看到,3种样品的质谱峰型仍能保持正态分布,说明丰度最高的烃类化合物在工艺过程中发生了结构转化。

将3种样品中的杂原子化合物丰度进行对比,结果如图4,从丰度对比可以看出,混合原料油1#中杂

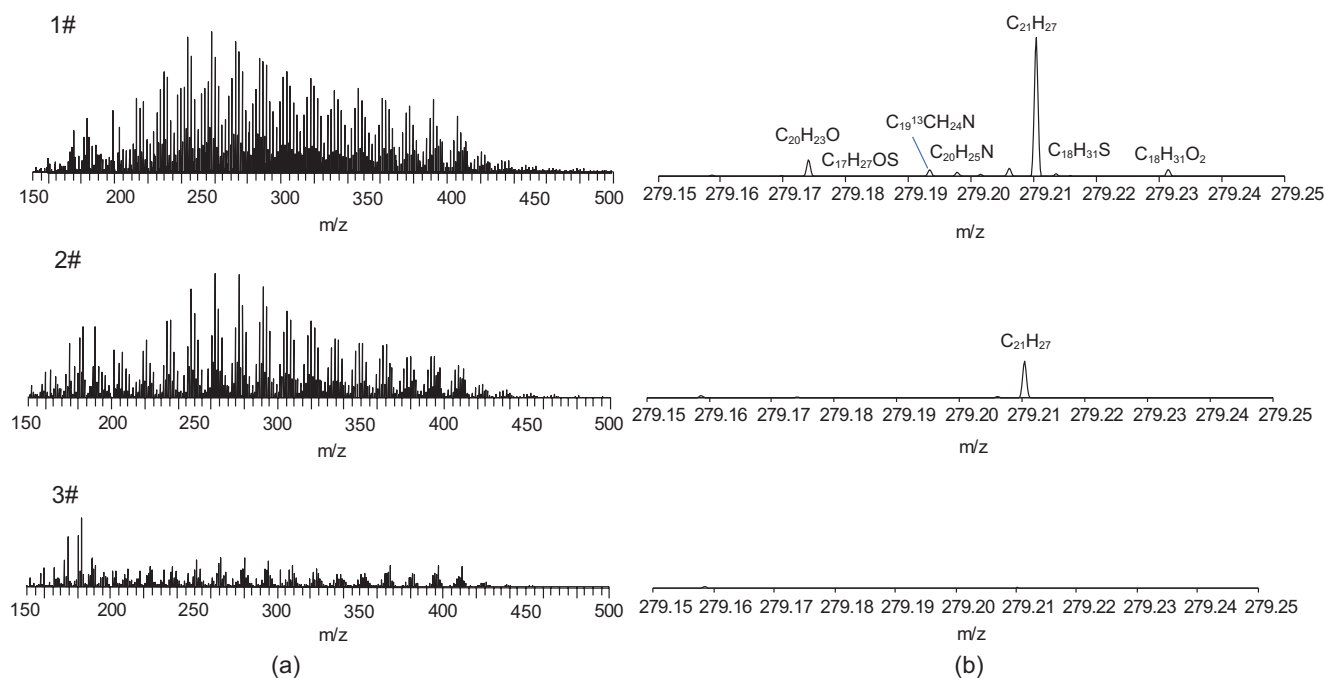


图3 烃类化合物及含硫化合物质谱图

Fig. 3 Mass spectra of hydrocarbons and sulfur-containing compounds

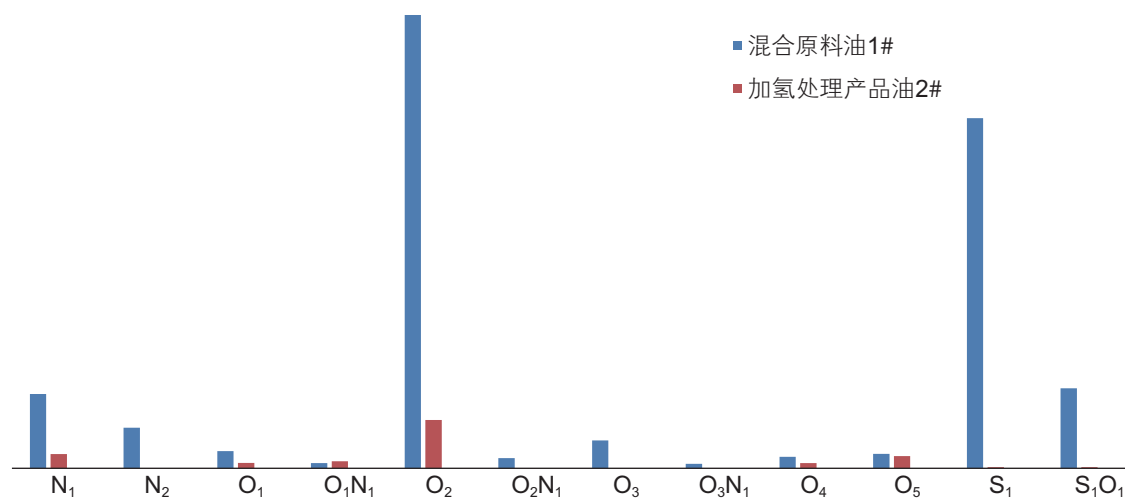


图4 加工前后杂原子类型相对丰度分布(注:加氢精制产品油3#样品中未检测到以上杂原子化合物)

Fig. 4 Relative abundance distribution of different heteroatom-containing compounds before and after processing (no compounds listed above were detected in the 3# sample of hydrofining product oil)

原子化合物丰度最高, 经过加氢处理后, 加氢处理产品油 2# 中各杂原子化合物丰度明显降低, 经过异构精制以后, 异构/精制产品油 3# 中检测不到杂原子化合物。鉴定出的杂原子化合物类型包括 N_1 、 O_1 、 O_1N_1 、 O_2 、 O_3 、 O_4 、 O_5 、 S_1 、 S_1O_1 等, 其中 N_1 、 S_1 、 S_1O_1 和 O_2 类化合物相对丰度较高, 经过加氢处理及异构/精制以后, 各杂原子化合物丰度明显下降, 说明该工艺可以有效脱除原料油中的杂原子化合物。

2.3 分子结构分析

在混合原料油 1# 中鉴定出烃类化合物及较多杂原子化合物, 在加氢处理产品油 2# 和异构/精制产品油 3# 中仅鉴定出烃类化合物, 杂原子化合物丰度过低, 无法对其进行 DBE 分析, 说明该工艺能够有效脱除原料油中的杂原子化合物, 符合润滑油产品油的质量要求。对混合原料油 1# 中的杂原子化合物做 DBE 分析, 推断工艺过程中脱除的杂原子化合物类型, 对 3 种样品的烃类化合物做 DBE 分析, 推断工艺过程中烃类化合物的转化规律。

2.3.1 含氮及含氧化合物结构推断

混合原料油 1# 中鉴定出的含氮化合物主要是 N_1 、 N_2 类化合物, 含氧化合物主要是 O_1 、 O_2 、 O_3 、 O_4 、 O_5 类化合物, 此外还包括少量的 N_1O_1 、 N_1O_2 、 N_1O_3 类多杂原子化合物。分别对各类型化合物做 DBE 图分析, N_1 、 N_2 类结果如图 5 所示。图 5(a)、5(b) 分别为 +ESI、-ESI 模式下 N_1 化合物 DBE 图, 两种模式下检测到的 N_1 化合物分布是明显不同的, +ESI 模式下 DBE=6~9、碳数范围 C_{18} ~ C_{25} 之间的氮化物丰度最高, 推测为八氢吡啶类或八氢菲啶类 (DBE=6)、喹啉或异喹啉类 (DBE=7)、八氢苯并吡啶类 (DBE=9) 化合物; 在 -ESI 模式的 DBE 图中主可以看到丰度非常高的苯并咪唑类 (DBE=12) 化合物, 此外还检测到丰度不高的 DBE 在 9~18 之间的咪唑类氮化物。图 5(c) 为 +ESI 模式下 N_2 类 DBE 图, +ESI 模式检测到的 N_2 类化合物存在碱性结构, 根据其 DBE 分布推测该工艺可以有效脱除二联吡啶类 (DBE=8), 杂氮咪唑类 (DBE=9), 1, 10-菲绕啉 (DBE=10), 苯并氮杂咪唑类 (DBE=12) 化合物。

改变温度和空速等条件会改变产品的性质, 以 N_1 化合物为例, 从分子水平探究温度和空速对杂原子化合物脱除率的影响, 具体反应条件如表 1 所示。对不同反应条件得到的产品油做 DBE 图分析, 结果如图 6 所示。通过不同条件下产品的分子组成变化解析反应条件对产品性质的影响, 从而指导工艺定向优化。

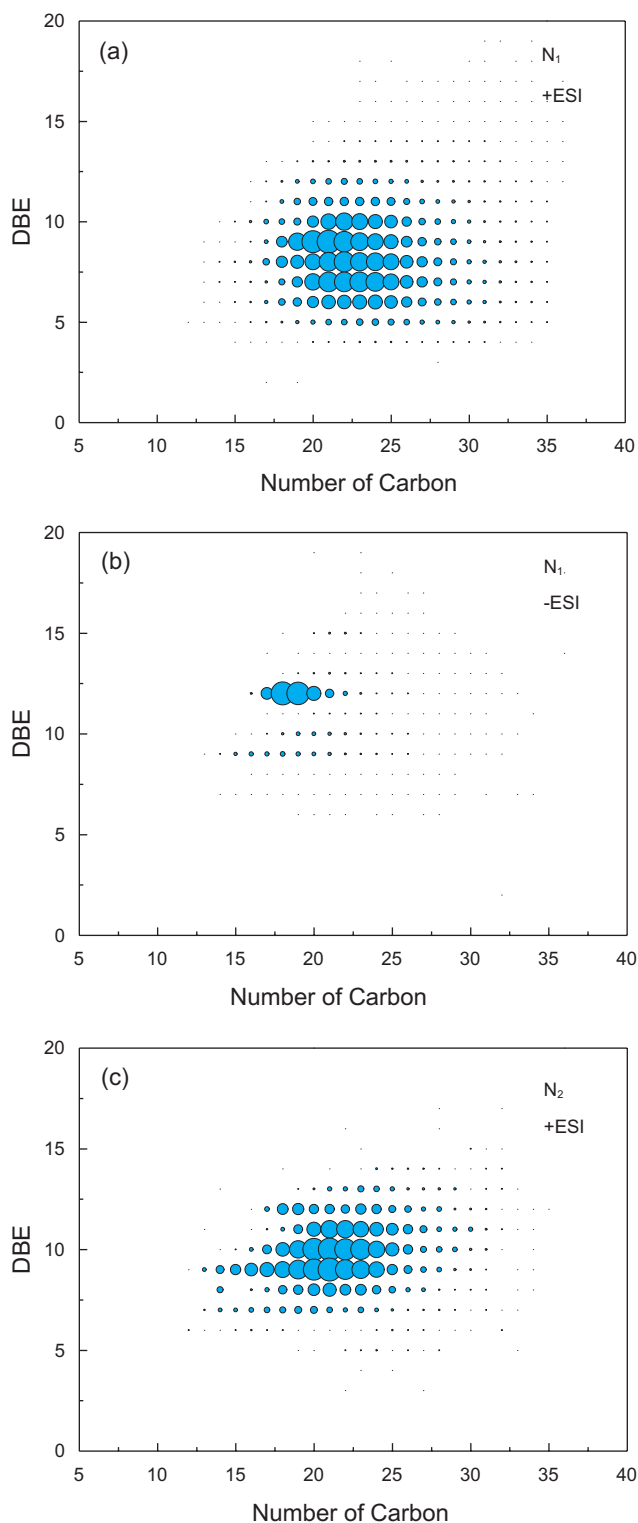


图 5 N_1 、 N_2 类化合物 DBE 碳数分布图

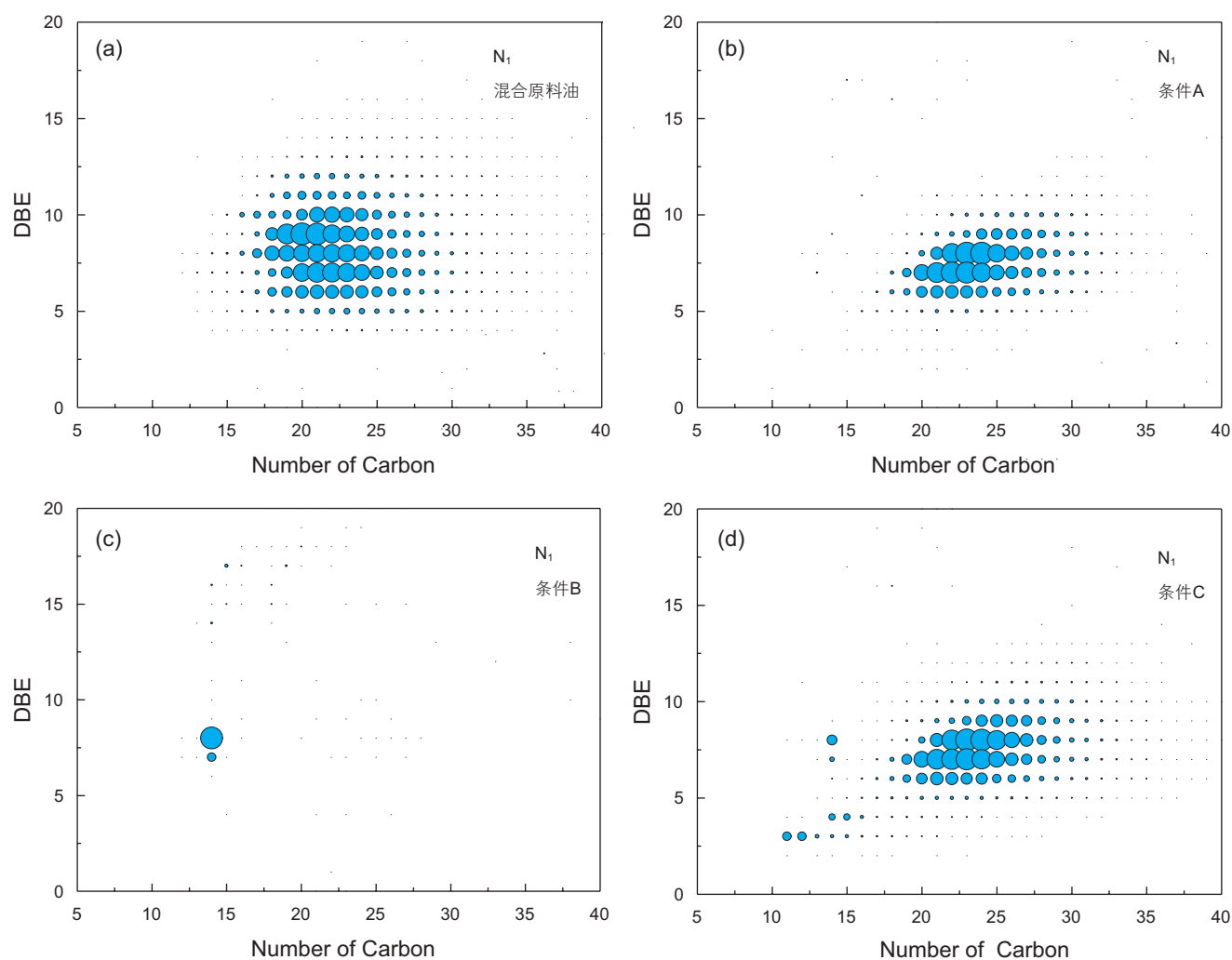
Fig. 5 DBE diagram of N_1 、 N_2 compounds

从图 6 中可以看到, 对比原料, 条件 A 得到的产品油中只有 DBE=10 的吡啶类化合物得以脱除, DBE 在 7~9 的喹啉类化合物仍然存在, 温度从 355 °C 升高至 363 °C, 所有 N_1 类化合物都得到有效脱除, 说明提

表 1 反应条件考察

Table 1 Investigation of reaction conditions

	条件A	条件B	条件C
压力/MPa	15	15	15
温度/°C	355	363	363
空速/h ⁻¹	0.4	0.4	0.8
氢油比	1000:1	1000:1	1000:1

图 6 不同反应条件下加氢处理产品油中的N₁类化合物DBE碳数分布图Fig. 6 DBE diagram of N₁ group of hydrotreated products under different reaction conditions

高温有利于脱除喹啉类物质；在 363 °C 的反应温度下，将空速提高至 0.8 h⁻¹，从图 6(d)中可以看到产品油中再次检测到 DBE 在 7~9 的喹啉类化合物，说明提高空速不利于脱除喹啉类化合物。

O₁ 类化合物 DBE 分布如图 7(a) 所示，在负 ESI 模式下含羟基的含氧化合物具有较大电离优势^[19]，酚类化合物的电离效果要远大于醇类化合物^[20]，所以 -ESI 检测到的 O₁ 类化合物为一元酚类化合物，该类化合

物在 DBE=8~12 范围内丰度最高，推测为含多苯环的酚类化合物。O₂ 类化合物 DBE 分布如图 7(b) 所示，DBE 分布在 1~15，集中于 3~6，碳数分布为 C₁₀~C₃₅，C₁₇~C₂₅ 相对丰度较高，其中 DBE 为 1 的属于饱和脂肪酸类，DBE=2~6 可能是多环环烷酸，DBE 较高的也可能是酚类化合物。

混合原料油 1# 在 ± ESI 模式下，都检测到了 N₁O₁ 类化合物，其 DBE 分布图如图 8 所示，在 ± ESI 模式

下检测到的 N_1O_1 类化合物分布存在明显差异,正模式下, DBE分布在8~13,集中于9、10,根据碳数范围和DBE推测可能吡啶环并含氧官能团结构, DBE=9的可能是氮杂氧芴类;负模式下,检测到非碱性 N_1O_1 类化合物碳数范围与正模式相似, DBE分布在8~14,集中在10、11,其中氮以吡咯环的形式存在,氧以羟基、醚基、羰基的形式存在, DBE为10的可能是咪唑并咪喃结构。

2.3.2 含硫化合物结构推断

对混合原料油1#中的 S_1 类化合物进行DBE分析,结果如图9所示。可以看到有效脱除的 S_1 类化合物包

括DBE=0的硫醚化合物、DBE=3的噻吩类化合物、DBE=6的苯并噻吩、DBE=9的二苯并噻吩类化合物。其中二苯并噻吩系列化合物的丰度最高。

在+APCI模式下,检测到 S_1O_1 类化合物,主要是亚砷类化合物,从图10 S_1O_1 化合物DBE图中可以看到,亚砷类化合物的DBE范围在1~8之间,集中于3~4,碳数范围在 C_{13} ~ C_{30} 之间。

2.3.3 烃类化合物分析

润滑油中烃类化合物的分子结构决定其黏度指数、低温流动性及氧化安定性等性能,异构烷烃和长侧链的环烷烃因具有良好的黏温性质是润滑油的理想

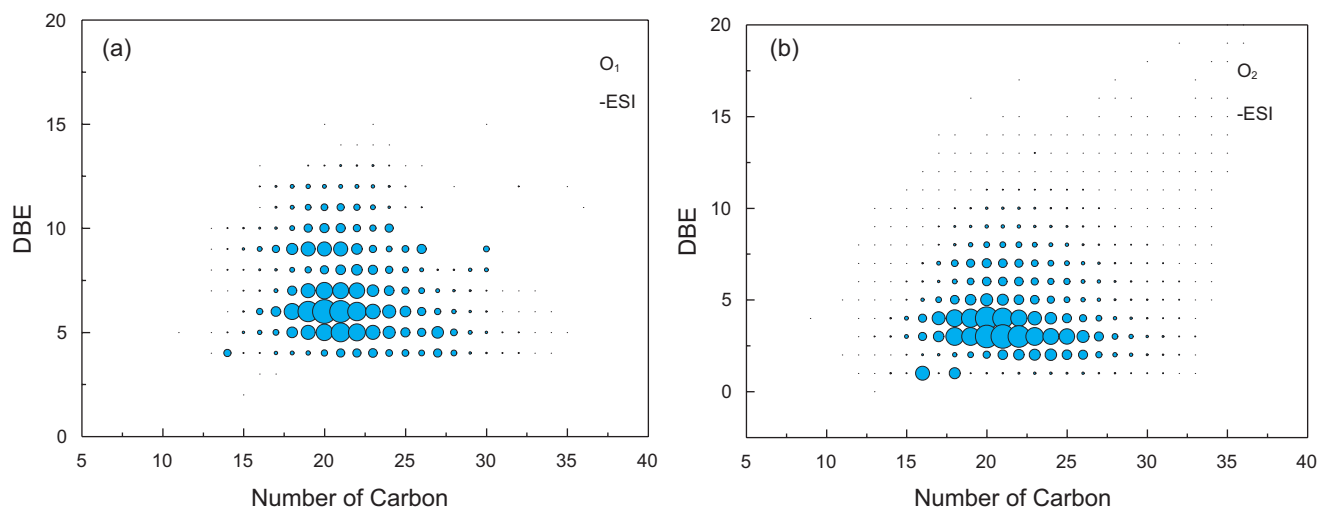


图7 O_1 、 O_2 类化合物DBE碳数分布图

Fig. 7 DBE diagram of O_1 and O_2 compounds

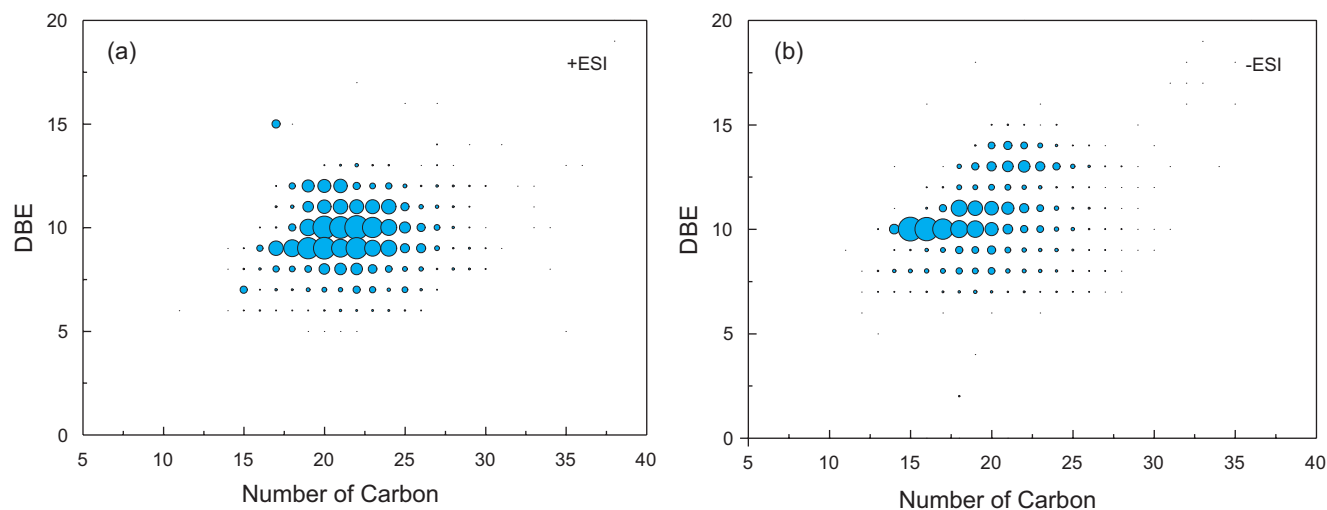


图8 N_1O_1 类化合物DBE碳数分布图

Fig. 8 DBE diagram of N_1O_1 compounds

组分。对3种样品中烃类化合物进行DBE分析,结果如图11所示。混合原料油1#中烃类化合物DBE处于0~18,集中于7~10,说明1#中存在两环和三环芳香族化合物,也可能存在芳环和环烷共存的化合物,氧化安定性差;经过加氢处理以后,2#中烃类化合物的不饱和度明显下降,DBE处于0~13,集中于5~8, DBE=10(菲、蒽)的三环芳烃系列化合物丰度明显降低,此外,整个DBE重心向下移1~2个不饱和度,说明加氢过程中芳烃发生了加氢饱和,碳数范围与原料油相似,说明没有发生明显的断链反应;异构/精制后,3#的DBE重心再向下移1~2个不饱和度, DBE=5的系列化合物丰度最高,可能是双环芳烃进一步加氢饱和,也有可能环状结构发生开环,这两种反应都可

以提高氧化安定性及其黏度指数。DBE=4系列化合物的碳数范围发生前移,推测可能工艺过程中发生了断链反应。

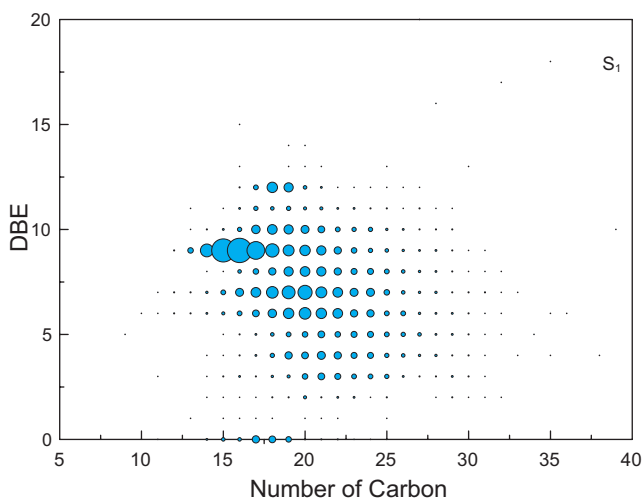


图9 S₁类化合物DBE碳数分布图
Fig. 9 DBE diagram of S₁ compounds

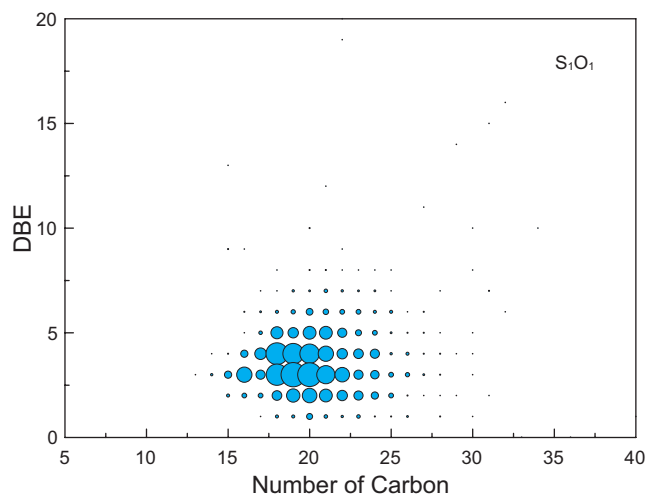


图10 S₁O₁类化合物DBE碳数分布图
Fig. 10 DBE diagram of S₁O₁ compounds

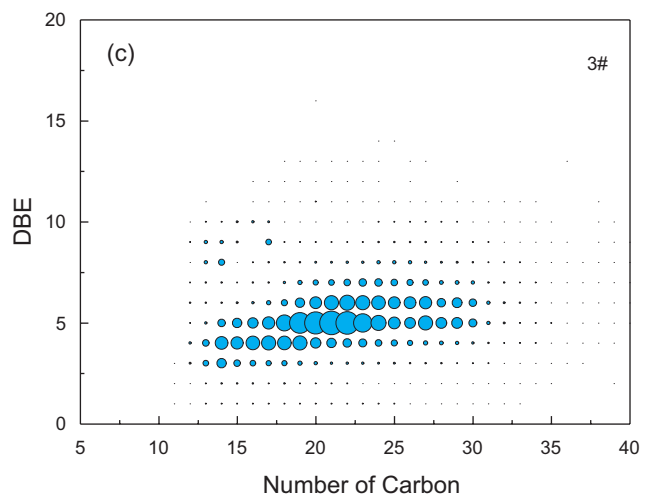
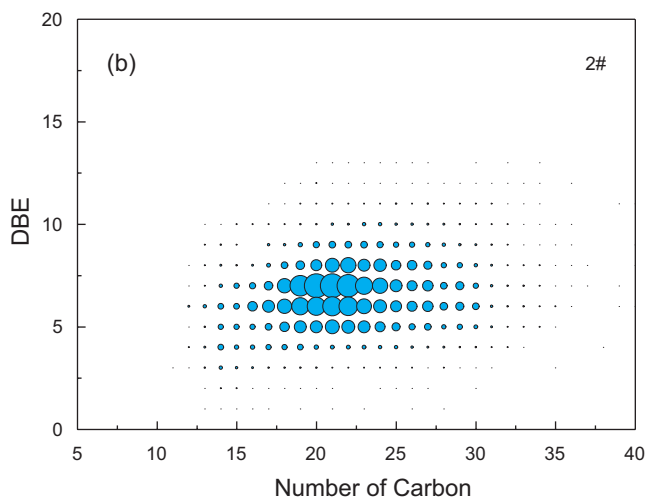
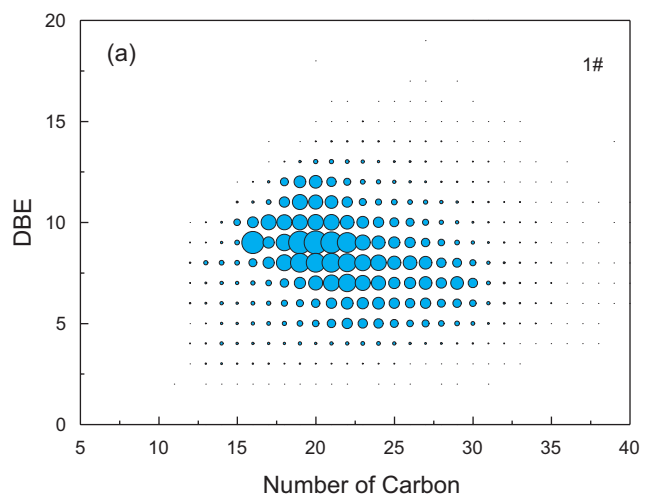


图11 烃类化合物DBE碳数分布图
Fig. 11 DBE diagram of hydrocarbon compounds

3 结论

本文针对辽河石化润滑油生产工艺, 建立一套全面、深入的超高分辨率质谱分析方法, 从分子水平深入探究润滑油生产原料油分子组成、工艺过程分子走向; 对不同条件产品的分子组成及其结构进行分析,

从分子层次为工艺定向优化提供重要依据。对辽河石化润滑油工艺进行分析, 证明该工艺能够有效脱除原料油中杂原子化合物, 经过加氢处理、异构/精制后, 原料油中的多环芳烃加氢饱和, 多环环烷烃发生开环等反应, 能够有效提高产品的氧化安定性和黏度指数等指标, 产出符合不同规格的高质量润滑油产品。

参考文献

- [1] 宋昭远, 刘晓东, 刘慧青. 加氢润滑油光安定性的影响因素及改善途径[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2004, 24(3): 53-57. [SONG Z Y, LIU X D, LIU H Q. Influencing factors and improving approaches to the light stability of the hydrocracking lubricating-oil. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology[J], 2004, 24(3): 53-57.]
- [2] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004. [LI D D. Hydrotreating process and engineering[M]. Beijing: China petrochemical press, 2004]
- [3] 胡波, 李敏丽. 加氢补充精制在润滑油加工过程中的应用[J]. 当代化工研究, 2018(04): 34-35. [HU B, LI M L. Application of hydrofining in lubricating oil processing[J]. Chemical Intermediate, 2018(04): 34-35.]
- [4] RODGERS R P, MCKENNA A M. Petroleum analysis[J]. Analytical Chemistry, 2003, 83(12): 4665-4687.
- [5] MARSHALL A G, RODGERS R P. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2004, 37(1): 53-59.
- [6] RODGERS R P, SCHAUB T M, MARSHALL A G. Petroleomics: MS returns to its roots. Analytical Chemistry, 2005, 77(1): 20 A-27 A.
- [7] SMITH D F, SCHAUB T M, KIM S. et al. Characterization of acidic species in athabasca bitumen and bitumen heavy vacuum gas oil by negative ion ESI FT- ICR MS with and without acid-ion exchange resin prefractionation. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2372-2378.
- [8] SHI Q, XU C M, ZHAO S Q, et al. Characterization of basic nitrogen species in coker gas oils by positive ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy & Fuels, 2010 24: 563-569.
- [9] SHI Q, PAN N, LONG H, et al. Characterization of middle-temperature gasification coal Tar(Part 3): Molecular composition of acidic compounds[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(1): 108-117.
- [10] 史权, 赵锁奇, 徐春明等. 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用. 质谱学报, 2008, 29(6): 367-378. [SHI Q, XU C M, ZHAO S Q, et al. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and its application in petroleum analysis. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008, 29(6): 367-378.]
- [11] NIKOLAEV E N, KOSTYUKOVICH Y I, VLADIMIROV G N. Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry: Theory and simulations[J]. Mass Spectrometry Review, 2016, 35(2): 219-258.
- [12] SHI Q, ZHAO S, XU Z, et al. Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7): 4005-4011.
- [13] SHI Q, HOU D, CHUNG K H, et al. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (Sara) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(4): 2545-2553.
- [14] BRIKER Y, RING Z, IACHELLI A, et al. Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates. Fuel, 2003 82(13): 1621-1631.
- [15] QIAN K, ROBBINS W K, HUGHEY C A, et al. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative- ion microelectrospray high-field fourier transform Ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(6): 1505-1511.
- [16] GAO J, BORTON D J, OWEN B C, et al. Laser-induced acoustic desorption/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2011; 22(3): 531-538.
- [17] NIYONSABA E, MANHEIM J M, YERABOLU R, et al. Recent advances in petroleum analysis by mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2019 91 (1), 156-177.
- [18] MARCHI, RUDAZ S, VEUTHEY J L. Atmospheric pressure photoionization for coupling liquid-chromatography to mass spectrometry: a review[J]. Talanta, 2009; 78(1): 1-18.

- [19] QIAN K, ROBBINS W K, HUGHEY C A, et al. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative ion microelectrospray high field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 2001 15(6): 1505–1511.
- [20] LO C C, BROWNLEE B G, BUNCE N J. Electrospray mass spectrometric analysis of reference carboxylic acids and Athabasca oil sands naphthenic acids. *Analytical Chemistry*, 2003 75(23): 6394–6400.

(编辑 马桂霞)