

气相色谱-质谱法分析催化裂化汽油的组成

薛慧峰^{1,2}, 赵家林², 秦 鹏², 刘满仓¹, 胡之德¹

(1. 兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;
2. 兰州石化公司石油化工研究院, 甘肃 兰州 730060)

摘要:应用毛细管柱气相色谱-质谱(GC/MS)分析催化裂化(FCC)汽油中的组成。在一定条件下对 FCC 汽油分别用浓硫酸、高锰酸钾等溶液进行预处理。用 GC/MS 对 FCC 汽油中的碳氢化合物和含氧化合物等组分进行详细的定性分析。应用化学法、色谱(GC)保留值法、标准物定性法、参考文献法等多种方法对 GC/MS 检索结果进行验证。以 FCC 汽油中的碳氢化合物为参比物, 获得含氧化合物的相对校正因子, 采用校正面积归一法, 确定 FCC 汽油中饱和烃、烯烃和芳烃(SOA), 苯、甲苯、乙苯、二甲苯(BTEX)和含氧化合物等组分的含量。定量分析的相对标准偏差(s_r)低于 3.3%。

关键词:质谱学; 催化裂化汽油组成测定; 气相色谱-质谱(GC/MS); 定性分析; 定量分析

中图分类号: O657.63; T624.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2004)01-17-07

Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis of Components in Fluid Catalytically Cracked Gasoline

XUE Hui-feng^{1,2}, ZHAO Jia-lin², QIN Peng², LIU Man-cang¹, HU Zhi-de¹

(1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
2. Institute of Petrochemical Engineering, Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The components in the fluid catalytically cracked (FCC) gasoline were detected by capillary column gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Under the fixed conditions, the FCC gasoline was pretreated with concentrated sulfuric acid and potassium permanganate solutions. GC/MS was performed to qualitative analysis of hydrocarbons and oxygenic components in FCC gasoline. Many techniques such as chemical reaction, gas chromatography (GC) retention time, standard substance addition and reference method were used to identify the structures of the components obtained by GC/MS. The hydrocarbon groups were obtained by adding a hydrocarbon with the same type. The oxygenic compound correction factors via hydrocarbons in gasoline were determined. The contents of saturated hydrocarbon, olefin hydrocarbon, alkene, aromatic hydrocarbon (SOA) and benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) and oxygenic compounds were measured by correcting area normalization method. The relative standard deviation is less than 3.3%.

Key words: mass spectrometry; determination of fluid catalytically cracked gasoline component; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); qualitative analysis; quantitative analysis

收稿日期: 2002-11-25; 修回日期: 2003-05-20

作者简介: 薛慧峰(1966~), 男(汉族), 山西人, 高级工程师, 从事色谱分析研究, E-mail: bergxue@163.com

催化裂化工艺可将低价值的重质馏分油,在高温及催化剂作用下,转化为价值较高的轻质油品及二次加工的化工原料^[1,2]。催化裂化(FCC)汽油是一种由多种碳氢化合物组成的复杂混合物,其含有链烷烃(P)、环烷烃(N)、烯烃(O)、芳烃(A),P和N统称为饱和烃(S)。出于环境保护和提高汽油辛烷值的目的,目前通常采用于汽油中添加低碳醇或醚,添加一定量的含氧化合物如甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、乙醇、甲醇、乙二醇二甲醚等,以改善汽油的质量,同时减少环境污染。随着人类对环境保护意识的提高,世界各地对机动车汽油中主要污染物的含量的限制日趋严格,通常需要分别检测 BETX 的含量。

为了研制高性能的机动汽油,以及控制汽油产品质量,需要对汽油中的关键组分进行分析测试。分析 FCC 汽油的方法有化学法^[3,4]、气相色谱法(GC)^[5~9]、气相色谱-质谱法(GC/MS)^[10]、高效液相色谱法(HPLC)^[11]、红外光谱法(IR)^[12,13]、核磁共振法^[14]等,其中最常用的是 GC 法。GC 法又分多维色谱法和单毛细管柱色谱法。多维色谱法用于分析汽油的族组成、含氧化合物,需要两套 GC 完成;单毛细管柱色谱法用于分析汽油时,由于分离条件的差异和受定性手段的限制,不同的实验者分析的数据有所不同。为了比较准确地分析 FCC 汽油,本实验拟采用化学法、色谱保留值法、标准物定性法、GC/MS 法等多种联用技术,对 FCC 汽油的组分进行定性分析,用校正面积归一法进行定量分析,并希望由此建立 GC/MS 分析催化裂化汽油的组成方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Varian 6000 型气相色谱仪,分流/不分流进样器,FID 检测器;Agilent 6890 气相色谱仪,分流/不分流进样器,FID 检测器;Trace MS 气相色谱-质谱仪,电子轰击源(EI),电离能量 70 eV,分流/不分流进样器;50 m×0.22 mm 甲基硅氧烷毛细管色谱柱。

1.2 主要试剂

甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、MTBE、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正丙苯、异丙苯等,均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 碳氢化合物的定性

FCC 汽油组成复杂,同分异构体的数目随着碳原子数的增加而迅速增加,任何单一的定性方法很难准确测定全部组分的结构。为了比较准确地测定 FCC 汽油中各个组分的结构,实验采用多种技术,对 FCC 汽油的组分进行了结构测定。

鉴于烯烃可与硫酸、高锰酸钾等发生加成反应的特性,通过化学反应来确定 FCC 汽油中烯烃的属性。在一定条件下将 FCC 汽油分别用浓硫酸、高锰酸钾溶液等预处理,将处理后的 FCC 汽油导入 GC 中分析。浓硫酸处理 FCC 汽油的 GC 对比图示于图 1。图 1 表明反应现象明显,保留时间 t_R 约为 27.1 min 之前(苯以前)轻烃中的大部分组分参与反应,同时生成一些重组分,重组分可能为反应生成的高碳醇或低聚物。反应前后的色谱图表明,汽油中轻组分反应效果好,重组分反应的效果相对较差。

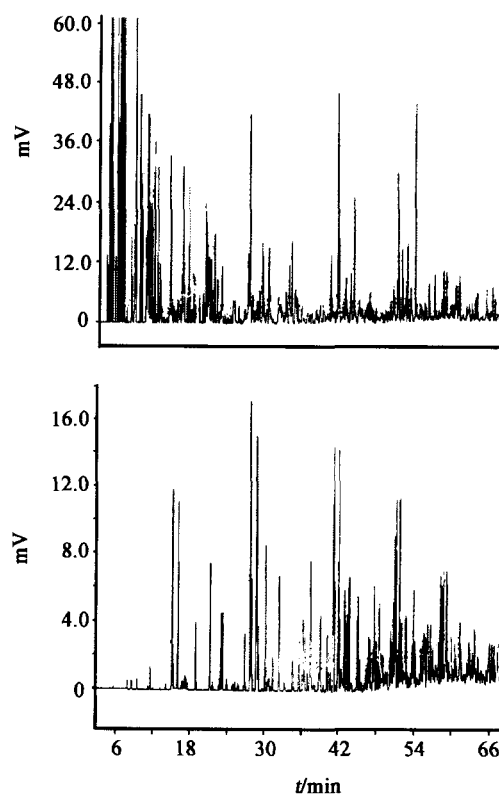


图 1 FCC 汽油经硫酸处理前后的色谱图

Fig.1 Chromatography spectra of the fluid catalytically cracked gasoline before and after treatment with sulfuric acid

a—预处理前(Before pretreatment);
b—预处理后(After pretreatment)

用 GC/MS 对 FCC 汽油中的组分进行详细的定性分析。FCC 汽油质谱总离子流图(TIC)示于图 2,通过谱库自动检索,确定出 TIC 中大部分峰所对应的组分的结构,组分的质谱碎片峰图略。由于质谱对同分异构体的分辨能力较差,特别是碳氢化合物,有时自动检索匹配度较高的结果并非正确,需要借助其它方法对数个检索结果进行确定。如 TIC 图中 $t_R=41.18$ min 的离子峰经谱库检索的第一结果为 1,3,5-环三庚烯,根据石油化工知识,FCC 汽油一般不可能有此化合物,经 GC 保留值、标准物检验,确定结果与质

谱第二检索结果一致,即为甲苯。

由于 NIST 谱库中的谱图数量有限,FCC 汽油中的有些组分并未包含于 NIST98 谱库中,这些峰的检索匹配度较低。因此,应用 GC 保留值法^[15]、参考文献[10]法、与石脑油比对法、化学法、标准物定性法对 GC/MS 的检索结果进行验证。用化学法可以比较准确地确定烯烃属性;由于石脑油几乎不含烯烃,通过石脑油比对实验可以比较准确测定饱和烃、芳烃。采用多种方法从而比较准确地确定出 FCC 汽油中的碳氢化合物。定性数据列于表 1。

表 1 FCC 汽油中组分的定性分析结果

Table 1 Identified components in FCC gasoline by qualitative analysis

组分 Component	定性方法 Qualitative method	组分 Component	定性方法 Qualitative method
丙烯	C,GC	顺-2-甲基-3-己烯	GC,GC/MS,R
丙烷	C,GC	碳七烯烃	GC,GC/MS
异丁烷	C,GC	顺-4-甲基-2-己烯	GC,GC/MS,R
甲醇	S	2-甲基己烷	GC,GC/MS
1-丁烯+异丁烯	C,GC,GC/MS	2,3-二甲基戊烷	GC,GC/MS
正丁烷	C,GC,GC/MS	3-甲基己烷	GC,GC/MS
反-2-丁烯	C,GC,GC/MS	顺-1,3-二甲基环戊烷	GC,GC/MS
顺-2-丁烯	C,GC,GC/MS	反-1,3-二甲基环戊烷	GC,GC/MS
3-甲基-1-丁烯	C,GC,GC/MS	反-1,2-二甲基环戊烷	GC,GC/MS
乙醇	S	反-3,4-二甲基-2-戊烯	GC,GC/MS,R
异戊烷	C,GC,GC/MS	2,2,4-三甲基戊烷	GC,GC/MS
1-戊烯	C,GC,GC/MS	1-庚烯	GC,GC/MS
2-甲基-1-丁烯	C,GC,GC/MS	反-3-甲基-3-己烯	GC,GC/MS,R
异丙醇	S	顺-3-甲基-3-己烯	GC,GC/MS,R
正戊烷	C,GC,GC/MS	反-3-庚烯	GC,GC/MS,R
反-2-戊烯	C,GC,GC/MS	正庚烷	GC,GC/MS,S
顺-2-戊烯	C,GC,GC/MS	1,3-二甲基环戊烯	GC,GC/MS,R
2-甲基-2-丁烯	C,GC,GC/MS	1,4-二甲基环戊烯	GC,GC/MS,R
叔丁醇	S	顺-3-庚烯	GC,GC/MS,R
环戊烯	C,GC,GC/MS	2-甲基-2-己烯	GC,GC/MS,R
2,3-戊二烯	C,GC,GC/MS	反-2-庚烯	GC,GC/MS,R
环戊烷	C,GC,GC/MS	顺-3-甲基-2-己烯	GC,GC/MS,R
正丙醇	S	反-3-甲基-2-己烯	GC,GC/MS,R
2,3-二甲基丁烷	C,GC,GC/MS	1,2-二甲基环戊烯	GC,GC/MS,R
2,3-二甲基-1-丁烯	C,GC,GC/MS	甲基环己烷	GC,GC/MS,S
MTBE	S	2,2-二甲基己烷	GC,GC/MS
2-甲基戊烷	C,GC,GC/MS	2,5-二甲基己烷	GC,GC/MS
反-4-甲基-2-戊烯	C,GC,GC/MS	2,4-二甲基己烷	GC,GC/MS
3-甲基戊烷	C,GC,GC/MS	反顺-2,4-三甲基环戊烷	GC,GC/MS
2-甲基-1-戊烯	C,GC,GC/MS	辛烯	GC,GC/MS
1-己烯	C,GC,GC/MS	C8X	GC,GC/MS
仲丁醇	S	辛烯	GC,GC/MS

续表 1

组分 Component	定性方法 Qualitative method	组分 Component	定性方法 Qualitative method
2-乙基-1-丁烯	GC、GC/MS、R	甲苯	GC、GC/MS、S
正己烷	GC、GC/MS、S	辛烯	GC、GC/MS
顺-3-己烯	GC、GC/MS、R	辛烯	GC、GC/MS
反-2-己烯	GC、GC/MS、R	C8X	GC、GC/MS
2-甲基-2-戊烯	GC、GC/MS、R	顺反-1,2,4-三甲基环戊烷	GC、GC/MS
3-甲基环戊烯	GC、GC/MS、R	辛烯	GC、GC/MS
顺-3-甲基-2-戊烯	GC、GC/MS、R	2-甲基庚烷	GC、GC/MS
顺-2-己烯	GC、GC/MS、R	碳九烯	GC、GC/MS
反-3-甲基-2-戊烯	GC、GC/MS、R	碳九烯	GC、GC/MS
甲基环戊烷	GC、GC/MS	间二甲苯+对二甲苯	GC、GC/MS
2,4-二甲基戊烷	GC、GC/MS	4-乙基庚烷	GC、GC/MS
苯	GC、GC/MS、S	2,3-二甲基-3-乙基戊烷	GC、GC/MS
3-甲基-1-己烯	GC、GC/MS、R	4-甲基辛烷	GC、GC/MS
碳七烯烃	GC、GC/MS	2-甲基辛烷	GC、GC/MS
环己烷	GC、GC/MS、S	C9X	GC、GC/MS
碳七烯烃	GC、GC/MS	3-甲基辛烷	GC、GC/MS
碳七烯烃	GC、GC/MS	反顺-1,2,4-三甲基环己烷	GC、GC/MS
正丁醇	S	邻二甲苯	GC、GC/MS、S
4-甲基庚烷	GC、GC/MS	顺顺-1,2,4-三甲基环己烷	GC、GC/MS
辛烯	GC、GC/MS	1-甲基-2-丙基环戊烷	GC、GC/MS
辛烯	GC、GC/MS	顺 1-乙基-3-甲基环己烷	GC、GC/MS
3-甲基庚烷	GC、GC/MS	碳十一烯烃	GC、GC/MS
顺-1,3-二甲基环己烷	GC、GC/MS	1,2,3-三甲基苯	GC、GC/MS
1,2,3-三甲基环己烷	GC、GC/MS	碳十一烷烃	GC、GC/MS
2,2,5-三甲基己烷	GC、GC/MS	异丁基环己烷	GC、GC/MS
辛烯	GC、GC/MS	1-甲基-2-异丙基苯	GC、GC/MS
C8X	GC、GC/MS	C11X	GC、GC/MS
辛烯	GC、GC/MS	碳十链烷烃	GC、GC/MS
辛烯	GC、GC/MS	1,3-二乙基苯	GC、GC/MS
反-1,2-二甲基环己烷	GC、GC/MS	碳十一烷烃	GC、GC/MS
辛烯	GC、GC/MS	正丁苯	GC、GC/MS、S
辛烯	GC、GC/MS	1-甲基-2-丙基苯	GC、GC/MS
顺顺-1,2,3-三甲基环戊烷	GC、GC/MS	C11X	GC、GC/MS
正辛烷	GC、GC/MS、S	4-甲基癸烷	GC、GC/MS
2-辛烯	GC、GC/MS	C11X	GC、GC/MS
碳八链烷烃	GC、GC/MS	1,3-二甲基-4-乙基苯	GC、GC/MS
2,4,4-三甲基己烷	GC、GC/MS	3-甲基癸烷	GC、GC/MS
C9X	GC、GC/MS	1,2-二甲基-4-乙基苯	GC、GC/MS
2,2-二甲基庚烷	GC、GC/MS	碳十链烷烃	GC、GC/MS
C9X	GC、GC/MS	1-甲基-4-叔丁基苯	GC、GC/MS
C9X	GC、GC/MS	4-甲基壬烷	GC、GC/MS
反-1,2-二甲基环己烷	GC、GC/MS	C10X	GC、GC/MS
正丙基环戊烷	GC、GC/MS	邻甲乙苯	GC、GC/MS
2,6-二甲基庚烷	GC、GC/MS	3-甲基壬烷	GC、GC/MS
C9X	GC、GC/MS	1,2,4-三甲基苯	GC、GC/MS

续表 1

组分 Component	定性方法 Qualitative method	组分 Component	定性方法 Qualitative method
3,5-二甲基庚烷	GC、GC/MS	异丁基环己烷	GC、GC/MS
3-甲基-3-乙基己烷	GC、GC/MS	顺-1-甲基-4-异丙基环己烷	GC、GC/MS
C9X	GC、GC/MS	1-乙基-2,3-二甲基环己烷	GC、GC/MS
乙基苯	GC、GC/MS、S	C11X	GC、GC/MS
反-1-乙基-4-甲基环己烷	GC、GC/MS	正癸烷	GC、GC/MS、S
C9X	GC、GC/MS	碳十一芳烃	GC、GC/MS
C9X	GC、GC/MS	C11X	GC、GC/MS
2,2,6-三甲基庚烷	GC、GC/MS	1-甲基-2-叔丁基苯	GC、GC/MS
碳九链烷烃	GC、GC/MS	正十一烷	GC、GC/MS、S
正壬烷	GC、GC/MS、S	1-乙基-2,4,5-三甲基苯	GC、GC/MS
碳十烯	GC、GC/MS	1-乙基-2,3,5-三甲基苯	GC、GC/MS
反-1-乙基-3-甲基环己烷	GC、GC/MS	C11X	GC
碳十烯	GC、GC/MS	碳十二烷烃	GC
叔丁基环己烷	GC、GC/MS	碳十一芳烃	GC
3,5-二甲基辛烷	GC、GC/MS	碳十二烷烃	GC
正丁基环戊烷	GC、GC/MS	C12X	GC
2,6-二甲基辛烷	GC、GC/MS	碳十一芳烃	GC
正丙苯	GC、GC/MS、S	碳十一芳烃	GC
1,3-二甲基-2-乙基环己烷	GC、GC/MS	碳十二烷烃	GC
间甲乙苯	GC、GC/MS	碳十一芳烃	GC
对甲乙苯	GC、GC/MS	C12X	GC
C10X	GC、GC/MS	碳十二烷烃	GC
1,3,5-三甲基苯	GC、GC/MS、S	碳十一芳烃	GC

注(Notes): GC—GC 保留值法(GC retention method)^[15]; C—化学法(Chemistry method); R—参考文献[10]
(Reference [10]); S—标准物(Standard)

2.2 FCC 汽油中氧化物的定性

除了醚化的 FCC 汽油外,绝大部分 FCC 汽油中的氧化物均是在调配中人为加入。在 FCC 汽油中配入适量的甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、仲丁醇、正丁醇、MTBE 等氧化物,确定出给定 GC 条件下测定氧化物的保留时间。

2.3 FCC 汽油 SOA、BTEX 和含氧化合物的定量分析

根据调和 FCC 汽油中氧化物的基本配比,以 FCC 汽油为基体,加入一定量的含氧化合物标准物,配制成一定浓度的含氧化合物标样。以 FCC 汽油中碳氢化合物为参比物,求得含氧化合物相对于 FCC 汽油中烃类的校正因子,数据

列于表 2。

采用校正面积归一法求出每一个组分的含量,计算公式如式(1):

$$m_i(\%) = f_i \times A_i \times 100 / \sum (f_i \times A_i) \quad (1)$$

式(1)中, m_i 为试样中组分*i*的百分含量; f_i 为组分*i*的相对校正因子; A_i 为组分*i*的峰面积。

在计算获得 FCC 汽油各组分含量之后,将各组分的含量按同族相加和,即可得到的 FCC 汽油中 SOA 值。目前尚未确定结构的组分仍有几十种,尽管每个组分含量极小,其总量约为 4.5%。一种调和汽油中 SOA、BTEX 及含氧化合物的定量结果列于表 3,相对标准偏差低于 3.3%。

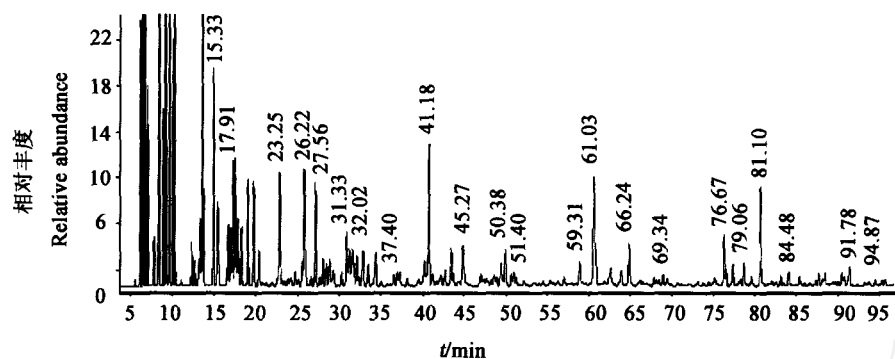


图 2 FCC 汽油的质谱总离子流色谱图(TIC)

Fig. 2 Total ion chromatography (TIC) spectrum of FCC gasoline

表 2 含氧化合物相对于汽油中碳氢化合物的校正因子

Table 2 Corrective factors of oxygenic compounds via hydrocarbons in FCC gasoline

组分 Component	相对校正因子 Relative corrected factor	组分 Component	相对校正因子 Relative corrected factor
甲醇 Methanol	2.63	乙醇 Ethanol	2.27
异丙醇 2-Propanol	1.82	正丙醇 1-Propanol	1.88
叔丁醇 <i>tert.</i> -Butyl alcohol	1.38	仲丁醇 <i>sec.</i> -Butyl alcohol	1.55
正丁醇 <i>n</i> -Butanol	1.34	异丁醇 2-Butanol	1.37
MTBE	1.23	碳氢化合物 Hydrocarbon compound	1.00

表 3 调和 FCC 汽油 SOA、BTEX 及含氧化合物定量结果

Table 3 Content of SOA, BTEX and oxygenic compounds in FCC gasoline

组分 Component	含量/%					平均值 Average	$s_r/\%$
	1st	2nd	3rd	4th	5th		
饱和烃 S	33.96	33.87	33.97	33.44	34.21	33.89	0.83
烯烃 O	36.75	36.96	36.85	37.26	37.69	37.10	1.56
芳烃 A	21.97	21.61	21.52	21.87	21.44	21.68	0.95
甲醇 Methanol	0.37	0.42	0.42	0.42	0.47	0.42	1.19
乙醇 Ethanol	0.30	0.34	0.32	0.36	0.43	0.35	2.86
正丙醇 1-Propanol	0.30	0.32	0.34	0.34	0.36	0.33	0.64
正丁醇 <i>n</i> -Butanol	0.38	0.38	0.38	0.40	0.43	0.39	0.51
异丁醇 2- Butanol	0.27	0.29	0.26	0.30	0.33	0.29	1.03
仲丁醇 <i>sec.</i> -Butyl alcohol	0.23	0.26	0.25	0.28	0.33	0.28	2.25
叔丁醇 <i>tert.</i> -Butyl alcohol	0.51	0.46	0.44	0.51	0.48	0.48	0.79
MTBE	0.46	0.55	0.55	0.59	0.59	0.55	2.05
苯 Benzene	1.40	1.46	1.42	1.54	1.67	1.50	3.23
甲苯 Toluene	2.35	2.36	2.34	2.48	2.51	2.41	1.07
乙苯 Ethylbenzene	0.80	0.75	0.76	0.78	0.72	0.76	0.49
邻二甲苯 <i>o</i> -Xylene	1.54	1.43	1.46	1.44	1.32	1.44	1.73
间二甲苯 <i>m</i> -Xylene	2.79	2.56	2.59	2.63	2.46	2.61	2.23
对二甲苯 <i>p</i> -Xylene	0.82	0.87	0.85	0.80	0.73	0.81	1.46

3 结 论

(1) FCC 汽油组成复杂,单一分析技术独立完成汽油中组分结构确定比较困难,需要多种技术联用进行定性。

(2) 用聚甲基硅氧烷毛细管色谱柱,实现调和 FCC 汽油中各组分的基本分离,在此基础上用多种技术完成组分的定性分析,采用校正面积归一法完成定量分析,相对标准偏差(s_r)小于 3.3%。

参考文献:

- [1] 王晓霞. 国外 FCC 反应油气与催化剂分离技术的进步[J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(3): 182.
- [2] 张广林, 曹汉昌. 催化裂化技术的新发展[J]. 1996, 15(1): 1.
- [3] Suatoni JC. Determination of Normal Alpha-olefins by Hydrobromination[J]. Anal Chem, 1963, 35: 2196.
- [4] Marc A Poirier, Albert E George. Selective Separation and Identification of Olefins in Petroleum and Synthetic Fuel Naphtha[J]. Fuel, 1982, 61(2): 102.
- [5] Ury GB. Automated Gas Chromatographic Analysis of Gasoline for Hydrocarbon Tapes[J]. Anal Chem, 1981, 53: 481.
- [6] Sojak L, Kraus G, Ostrovsky I, et al. High-resolution Gas Chromatography With Liquid Crystal Glass Capillaries[J]. J Chromatogr, 1986, 356: 105.
- [7] 程桂珍. 气相色谱法研究催化裂化汽油与辛烷值的关系[J]. 石油炼制, 1990, (7): 49.
- [8] Koichi Shiomi, Masao Shimono, Hiromi Arimoto, et al. High Resolution Capillary Gas Chromatographic Hydrocarbon-type Analysis of Naphtha and Gasoline[J]. J High Resolut Chromatogr, 1991, 14(11): 729.
- [9] Frysinger, Glenn S, Gaines, et al. Determination of Oxygenates in Gasoline by GC Times[J]. J High Resolut Chromatogr, 2000, 23(3): 197.
- [10] Ramnäs O, Östermark U, Petersson G. Characterization of Sixty Alkenes in a Cat-cracked Gasoline Naphtha by Gas Chromatography[J]. Chromatography, 1994, 38(3/4): 222.
- [11] Ghazvini Von M, Hany R, Jackle HW, et al. Determination of Conjugated Diolefins in Gasolines by HPLC[J]. Erdöl, Erdgas, Kohle (German), 1996, 112(5): 210.
- [12] 李添魁. 红外光谱法测定汽油中的 MTBE 含量[J]. 石油化工, 1995, 24(3): 198.
- [13] Iob Asfaha, Ali Mohammed A, Tawabini Basam S, et al. Hydrocarbon Group (PONA) Analysis of Reformate by FT-IR Spectroscopy[J]. Fuel, 1996, 75(9): 1060.
- [14] Sarpal AS, Kapur GS, Mukherjee S, et al. PONA Analysis of Cracked Gasoline by ^1H NMR Spectroscopy (Part I)[J]. Fuel, 2001, 80(4): 521.
- [15] PONA Analyzer HP5880A, Hewlett-Packard, April, 1985.

=====

(上接第 16 页)

- [4] Xu YJ, Otori K, Ohshima T, et al. A Practical Large-scale Synthesis of Enantiomerically Pure 3-[bis(methoxycarbonyl)methyl]cyclohexanone via Catalytic Asymmetric Michael Reaction[J]. Tetrahedron, 2002, 58: 2585~2588.
- [5] Ohshima T, Xu YJ, Takita R, et al. Enantioselective Total Synthesis of (—)-Strychnine Using the Catalytic Asymmetric Michael Reaction and Tandem Cyclization[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 14546~14547.
- [6] Cuyckens F, Rozenberg R, Hoffmann ED, et al. Structure Characterization of Flavonoid O-Diglycosides by Positive and Negative Nano-electrospray Ionization Ion Trap Mass Spectrometry[J]. J Mass Spectrom, 2001, 36: 1203~1210.
- [7] Zhong DF, Xing J, Zhang SQ, et al. Study of the Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry of Sildenafil Derivatives[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2002, 16: 1836~1843.