

软电离质谱法分析石油酸组成的研究

黄少凯, 田松柏, 刘泽龙

(中国石油化工股份有限公司, 石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要:研究了电喷雾电离和大气压化学电离 2 种软电离质谱技术在石油酸组成分析方面的应用。通过研究电离方式、溶剂、流动相组成及流速对石油酸软电离的影响, 优化了质谱操作条件, 在此基础上分析了蓬莱和马利姆直馏柴油馏分中石油酸组成。结果表明: 采用负离子电喷雾电离方式, 溶剂和流动相为甲醇, 流速控制在 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下, 石油酸电离效率最高; 2 种直馏柴油馏分中石油酸组成相近, 主要由一环、二环、三环环烷酸构成, 也含有一定量脂肪酸和烷基苯酸。研究成果为进一步研究高酸原油中石油酸组成提供了基础依据。

关键词:大气压化学电离; 电喷雾电离; 质谱; 石油酸

中图分类号: O 657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2009)01-23-08

Study on the Composition of Petroleum Acids by Soft-Ionization Mass Spectrometry

HUANG Shao-kai, TIAN Song-bai, LIU Ze-long

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: The influences of ionization sources, solvents and mobile phases on the ionization of petroleum acids were studied. Negative-ion ESI using methanol as solvent and mobile phase yields the cleanest spectra with good sensitivity among the ionization techniques were evaluated. The composition of petroleum acids of two diesels were analyzed by established method. The results show that the compositions of petroleum acids in two diesels are similar. Besides the abundant amount in naphthenic acids, some aromatic acids and aliphatic acids are also discovered. A scientific and efficient method will be supplied for the further research in petroleum acids.

Key words: atmospheric pressure chemical ionization; electrospray ionization; mass spectrometry; petroleum acids

目前世界原油市场上总酸值大于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (KOH) 高酸原油产量占全球原油总产量的

5% 左右, 并且以每年 0.3% 的速度增长^[1]。同时, 国际原油价格不断上涨, 高酸原油与低酸原

油价格差异逐渐增大,为降低生产成本,越来越多的炼油厂开始关注高酸原油的炼制。但加工高酸原油会造成设备腐蚀,影响生产安全,因此需要开发高酸原油脱酸工艺,这首先要了解高酸原油中酸的组成。如果能够获得酸的组成信息,对预防高酸原油腐蚀也会有极大的帮助。

原油中的酸性物质统称为石油酸,以有机羧酸为主,组成非常复杂,即使采用高分辨色谱也无法将其组分分离,因此通常利用软电离质谱获取石油酸准分子离子质谱图,进而对石油酸进行组成分析。所用软电离技术包括化学电离(CI),场解析电离(FD),快原子轰击电离(FAB),大气压化学电离(APCI)和电喷雾电离(ESI)^[2-6]。由于石油酸极性很强,采用 CI、FD 和 FAB 电离方式时,一般需要进行衍生化以降低极性,然后对其衍生物进行分析,这种方法操作繁琐、样品信息丢失。并且,CI 电离方式容易产生二聚体的分子离子峰,FAB 容易产生碎片离子峰,这都会影响分析的准确性。随着近年来 APCI 和 ESI 电离技术的发展,石油酸直接电离得到准分子峰成为可能,而且这 2 种电离方式离子过剩能量小、碎片离子少,通过其质谱图解析就能得到大量石油酸组成信息^[7-14]。

本工作采用 APCI 和 ESI 软电离质谱,通过正交试验研究电离方式、溶剂、流动相组成和流速对石油酸电离的影响。在优化后的质谱操作条件下,利用软电离质谱技术对蓬莱和马利姆直馏柴油馏分中石油酸组成进行分析。

1 试验部分

1.1 主要仪器与装置

LCQ 液相色谱-质谱仪;美国 Waters 公司产品,配有 APCI 和 ESI 复合电离源以及 Masslynx 4.0 数据处理系统;Waters 2695 高效液相色谱系统;美国 Waters 公司产品。

1.2 主要材料与试剂

甲醇、丙酮(色谱纯);德国 Merck 公司产品;乙腈、苯(色谱纯);荷兰 Acros 公司产品;无水乙醇(分析纯);北京化学试剂公司产品;试验用水为高纯水;柴油酸:镇海炼化提供,由 180~350 °C 直馏柴油馏分中精制所得,酸值为 224.5 mg·g⁻¹(KOH);高酸油样:马利姆 200~350 °C 直馏柴油馏分,简称马利姆柴油,酸值 0.47 mg·g⁻¹(KOH);蓬莱 200~350 °C 直馏柴油馏

分,简称蓬莱柴油,酸值 3.32 mg·g⁻¹(KOH)。

1.3 试验条件

1.3.1 色谱条件 无色谱柱,为质谱进样系统提供稳定流速的流动相,流动相流速分别为 0.1、0.2、0.3、0.7 mL·min⁻¹。

1.3.2 质谱条件 ESI 电离方式,毛细管电压 3.0 kV,锥孔电压 30 V,拉出电压 2.0 V,聚焦电镜电压 0.5 V,电离源温度 100 °C,去溶剂温度 500 °C,去溶剂气流量 500 L·h⁻¹,锥孔气流量 30 L·h⁻¹。

APCI 电离方式,电离电流 5.0 μA,其他条件与 ESI 相同。

1.4 石油酸的分离与纯化

按文献[2]介绍的方法对柴油中石油酸进行分离和纯化。在分液漏斗中,用 KOH 的乙醇/水溶液(浓度为 56 g·L⁻¹,V(乙醇):V(水)=1:1),按剂/油体积比 0.2,碱洗柴油,收集下层乙醇/水皂液,用石油醚反复抽提 4 次,除去矿物油。脱油后的乙醇/水皂液用 10% HCl 酸化至 pH 2,再用 CH₂Cl₂ 抽提,除去溶剂后得石油酸。

1.5 石油酸组成的定量方法

按文献[7]报道,原油中石油酸主要组成为脂肪酸、环烷酸和烷基苯酸等一元有机羧酸,而不饱和脂肪酸和多元羧酸可以忽略不计。因此,采用 ESI 和 APCI 软电离质谱分析石油酸组成时,主要得到 [M-X]⁻ 特征峰(X 因电离方式及溶剂而异),进而获得石油酸的相对分子质量。由于石油酸主要组成为一元有机羧酸,因此假设石油酸的分子式为 C_nH_{2n+z}O₂,则其相对分子质量为 14n+32+z,其中 n 为碳数,z 为相对同碳数饱和脂肪酸氢原子数增量。在直馏柴油馏分中不可能出现 3 个环以上的烃类及其衍生物,这样可以根据 z 值的不同将石油酸分成 7 个类型:z=0 代表脂肪酸;z=-2、-4 和 -6 分别代表一环、二环和三环环烷酸;z=-8 代表烷基苯酸;z=-10 和 -12 分别代表单环和双环烷基苯酸。

一般认为,当石油酸浓度极低时,石油酸浓度与其分子离子峰强度成正比,这样对于羧酸 i,

$$C_i = k_i A_i \quad \text{式(1)}$$

式中,C_i 为羧酸浓度;A_i 为质谱峰强度;k_i 为羧酸 i 的软电离质谱响应因子。考虑羧酸结构的相似性以及石油酸组成的复杂性,采用软电离质谱对石油酸定量时,忽略质谱对不同羧酸的响应

差异,即 k_i 为常数。这样,可以通过对分子离子峰强度归一,计算 7 类羧酸在石油酸中的相对百分含量,获得石油酸组成的类型分布。

2 结果与讨论

2.1 质谱操作条件的优化

采用软电离质谱对石油酸组成定量,关键是保证石油酸分子离子电离效率最大、碎片离子尽量少。为此,考察了电离方式、溶剂、流动相组成及流速对石油酸电离的影响。

在优化质谱操作条件的试验中,所用石油酸样品为柴油酸,并统一稀释 30 000 倍后进样。

2.1.1 电离方式对石油酸电离的影响 根据文献[5,14]报道,采用 ESI 和 APCI 两种电离方式的正、负离子检测模式(简称“正、负离子 ESI 电离方式”和“APCI 电离方式”)分析石油酸,用 4 种不同检测模式测定所得的质谱图示于图 1~4

(柴油酸为标样,溶剂和流动相为甲醇,流速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。

从图 1~4 可以看出,正离子检测模式并不适合石油酸的质谱分析,这主要是由于石油酸的主要成分有机羧酸很难与 H^+ 离子或带正电荷的离子结合。负离子检测模式的质谱图清晰,分子离子峰强度随相对分子质量呈正态分布,与文献报道一致,也符合石油中有机物的分布规律。与 APCI 电离方式相比,ESI 电离方式的电离效率更高,质谱峰强度更大,分子离子峰强信号从 10^3 量级增加到 10^5 量级,说明负离子 ESI 电离方式要比 APCI 电离方式更适合石油酸。这是由于石油酸的极性较强,易脱去 1 个 H^+ 离子而形成 $[\text{M}-1]^-$ 分子峰。

通过比较可以看出,负离子 ESI 电离方式最适合石油酸质谱分析,负离子 APCI 电离方式次之,正离子检测模式不适合。

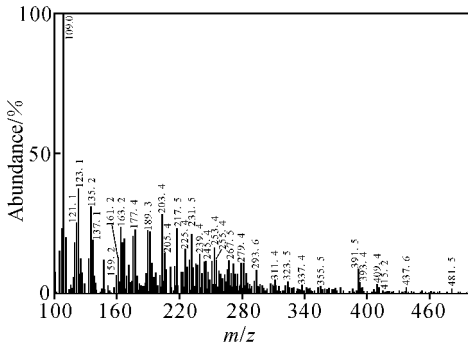


图 1 柴油酸正离子 APCI 质谱图

Fig. 1 Positive-ion APCI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol)

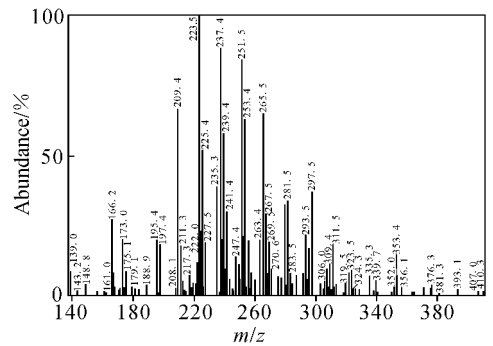


图 2 柴油酸负离子 APCI 质谱图

Fig. 2 Negative-ion APCI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol)

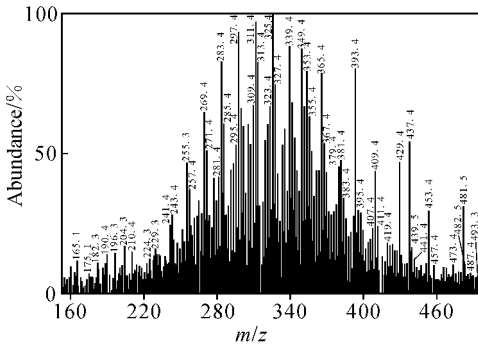


图 3 柴油酸正离子 ESI 质谱图

Fig. 3 Positive-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol)

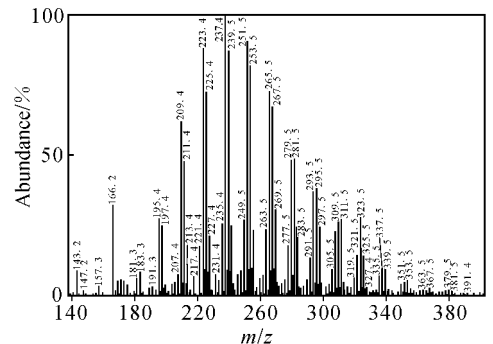


图 4 柴油酸负离子 ESI 质谱图

Fig. 4 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol)

2.1.2 溶剂对石油酸电离的影响 由于石油酸相对分子质量一般在 200 以上,原油中部分石油酸相对分子质量甚至超过 800,较难完全溶解在强极性溶剂中,因此溶剂的选择要首先考虑溶剂对石油酸的溶解能力,其次考虑溶剂对石油酸电离的影响。本工作选择了几种质谱常用的有机溶剂,如甲醇、丙酮、苯、甲醇/水以及甲醇/乙腈混合溶剂,选择负离子 ESI 电离方式,溶剂性质和流动相列于表 1,流速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,不同溶剂的柴油酸质谱图示于图 5~9。

比较图 5~9 可以发现,除了苯溶剂质谱峰强度较小,最高峰峰强为 2.65×10^4 ,其他 4 种溶剂的质谱峰强度几乎相同,最高峰峰强在 $5.98 \times 10^5 \sim 6.63 \times 10^5$ 之间。苯以外的 4 种溶剂所得质谱峰强度相近,这是由于 4 种溶剂极性相对较强,有助于石油酸的电离。

比较 5 种溶剂对石油酸电离的影响以及对柴油中石油酸溶解能力,建议采用甲醇作为溶剂。

表 1 溶剂及流动相组成

Table 1 Compositions of solvent and flow

溶剂	流动相	流动相流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
甲醇	甲醇	0.3
丙酮	甲醇	0.3
苯	V(甲醇):V(水)=1:1	0.3
V(甲醇):V(水)=1:1	V(甲醇):V(水)=1:1	0.3
V(甲醇):V(乙腈)=1:1,0.5%氨水	V(甲醇):V(乙腈)=1:1	0.3

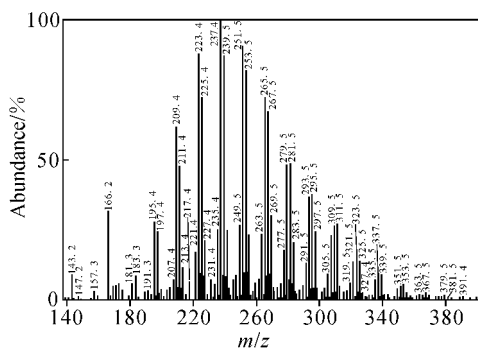


图 5 甲醇溶液负离子 ESI 质谱图

Fig. 5 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol)

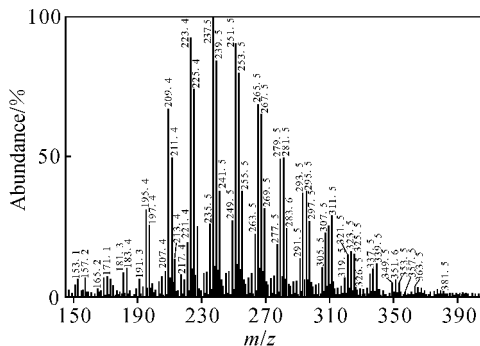


图 6 丙酮溶液负离子 ESI 质谱图

Fig. 6 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: acetone)

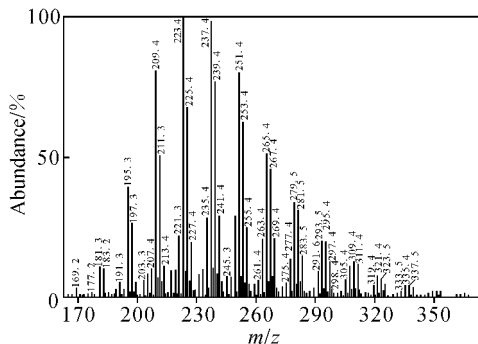


图 7 苯溶液负离子 ESI 质谱图

Fig. 7 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: benzene)

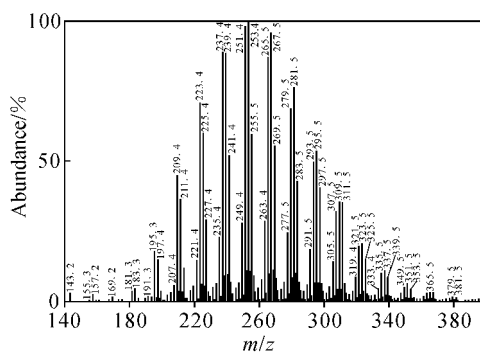


图 8 甲醇/水溶液负离子 ESI 质谱图

Fig. 8 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/water)

2.1.3 流动相对石油酸电离的影响 除了电离方式和溶剂外,流动相组成和流速也会影响石油酸的电离效率。在选择流动相时,考虑 2 种溶剂的互溶问题,应尽量保证流动相组成与溶剂一致。但当溶剂为丙酮和苯时,如果流动相与溶剂相同,石油酸几乎不电离,质谱信号非常弱。这是由于相对其他几种溶剂,苯和丙酮的极性较弱,既难以贡献质子也难以得到质子,因此严重抑制石油酸的电离,削弱石油酸分子离子峰信号。这时,可以采用甲醇甚至极性更强的甲醇/水为流动相,增强石油酸的电离。溶剂,流动相组成同 2.1.2。

图 10~12 为石油酸的甲醇/乙腈溶液在不

同流速下的负离子 APCI 质谱图。通过对比不同流速下的质谱图可以看出,当流速为 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,几乎看不到明显的石油酸质谱峰,电离效率非常低;当流速 $\geq 0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,石油酸电离效率急剧增加,质谱图相对清晰。这是由于 APCI 电离方式适合在高流速流动相中操作,增大流速可以促进石油酸电离。

图 13~15 为石油酸的甲醇/乙腈溶液在不同流速下的负离子 ESI 质谱图。通过对比不同流速下的质谱图可以看出,随着流速的增加,质谱峰形状没有什么变化,但离子峰强度略微下降,最高峰强从 1.65×10^6 降低到 1.15×10^6 ,这与 ESI 电离方式适合低流速相符。

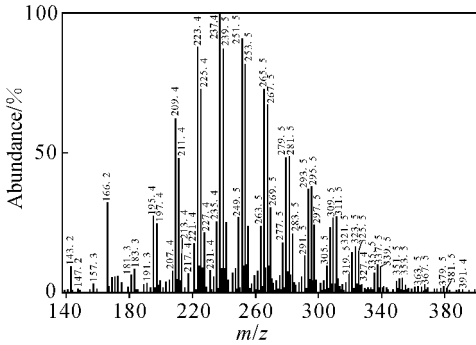


图 9 甲醇/乙腈溶液负离子 ESI 质谱图
Fig. 9 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile)

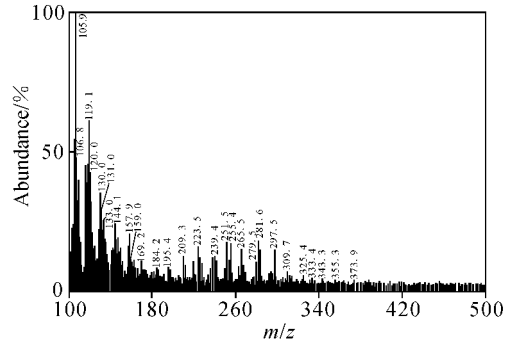


图 10 甲醇/乙腈溶液负离子 APCI 质谱图
(流速为 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 10 Negative-ion APCI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile; flow = $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

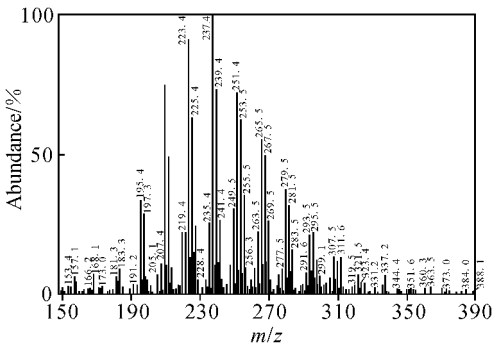


图 11 甲醇/乙腈溶液负离子 APCI 质谱图
(流速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 11 Negative-ion APCI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile; flow = $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

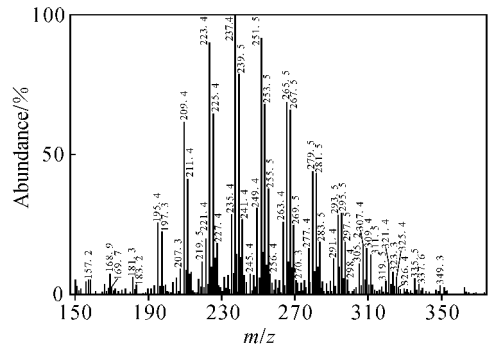


图 12 甲醇/乙腈溶液负离子 APCI 质谱图
(流速为 $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 12 Negative-ion APCI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile; flow = $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

通过试验发现,流动相流速对石油酸电离影响比较明显。当采用负离子 APCI 源时,流动相流速应保持在 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上;当采用负离子 ESI 电离方式时,流动相流速应保持在 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下。建议负离子 APCI 电离方式流动相流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,负离子 ESI 电离方式流动相流速保持在 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 蓬莱和 Mali 姆柴油中石油酸分布

2.2.1 分离纯化 碱洗法是一种有效的石油酸

分离方法,本工作采用碱洗法分离 2 种柴油中的石油酸。碱洗前后 2 种柴油总酸值列于表 2,可以看出,柴油中石油酸洗脱率在 96% 以上。数据表明,碱洗分离所得酸性物质能够代表柴油中石油酸。

2.2.2 质谱定性定量解析 将柴油中分离所得的石油酸溶于甲醇,采用负离子 ESI 质谱分析酸分布,流动相选择甲醇,流速 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 16~17 为蓬莱和 Mali 姆柴油中石油酸的

表 2 碱洗前后 2 种柴油总酸值

Table 2 Total acid number of diesel fore-and-aft caustic extraction

样品名称	碱洗前($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{KOH})$)	碱洗后($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{KOH})$)	洗脱率
蓬莱柴油	0.78	<0.01	>98.7%
Mali 姆柴油	0.27	<0.01	>96.3%

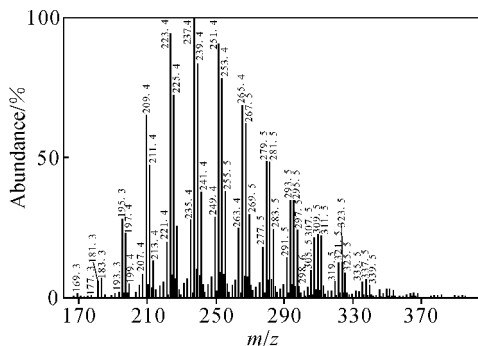


图 13 甲醇/乙腈溶液负离子 ESI 质谱图 (流速为 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 13 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile; flow= $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

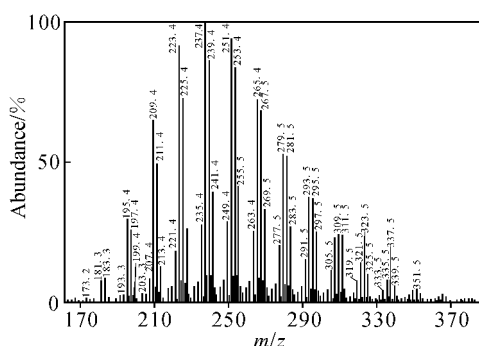


图 14 甲醇/乙腈溶液负离子 ESI 质谱图 (流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 14 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile; flow= $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

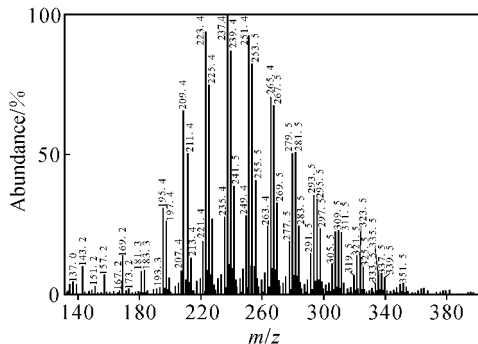


图 15 甲醇/乙腈溶液负离子 ESI 质谱图 (流速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 15 Negative-ion ESI mass spectrum of diesel acids (solvent: methanol/acetonitrile; flow= $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

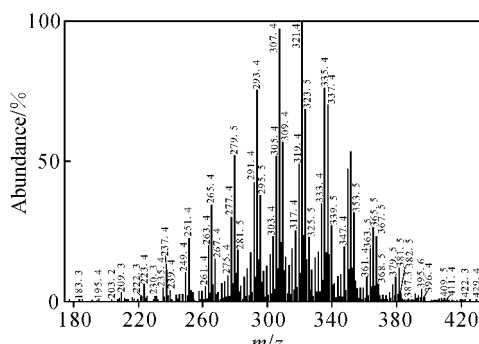


图 16 蓬莱柴油石油酸负离子 ESI 质谱图
Fig. 16 Negative-ion ESI mass spectrum of petroleum acids in Penglai diesel

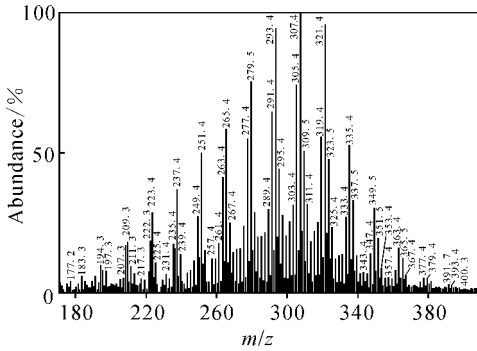


图 17 马利姆柴油石油酸负离子 ESI 质谱图

Fig. 17 Negative-ion ESI mass spectrum of petroleum acids in Marlim diesel

负离子 ESI 质谱图。可以看出,蓬莱柴油中石油酸的质谱峰相对分子质量分布在 177~423 之间,其中最高峰的质量数为 321,碳数分布在 11~28 之间;马利姆柴油中石油酸的质谱峰相

对分子质量分布在 171~409 之间,其中最高峰的质量数为 307,碳数分布在 10~27 之间。通过质谱图解析发现,含量最高的羧酸类型都是二环环烷酸,只是蓬莱酸的碳数为 21、马利姆酸的碳数为 20。

在 $z = 0, -2, -4 \dots -12$ 的 7 个类型中,分别选定同族相差 $14n (n=1, 2, 3 \dots)$ 的特征 $[M-1]^-$ 质量数做单离子检测,确定各类型的相对分子质量分布,从而得到碳数分布。由于石油酸组成近似,忽略质谱对石油酸的响应差异,根据式 (1),以同类型羧酸的相对分子离子强度累加归一,计算不同类型羧酸占石油酸总量的相对浓度。蓬莱和马利姆柴油中石油酸分析结果列于表 3。可以发现,2 种直馏柴油中石油酸的组成相近,二环环烷酸含量最大,一环环烷酸次之,其中一环、二环、三环环烷酸所占比例在 60% 以上,脂肪酸所占比例小于 10%,其余为含苯环的羧酸。

表 3 2 种柴油酸组成

Table 3 Compositions of the petroleum acids in two diesels

	蓬莱柴油		马利姆柴油	
	碳数	质量百分含量/%	碳数	质量百分含量/%
脂肪酸	11~28	9.63	10~27	8.42
一环环烷酸	11~28	22.23	11~27	16.09
二环环烷酸	11~28	33.30	11~27	32.56
三环环烷酸	13~28	16.81	13~27	19.69
烷基苯酸	11~28	7.47	11~27	9.27
单环烷基苯酸	12~28	5.90	12~27	7.61
双环烷基苯酸	14~28	4.65	14~27	6.37

3 结论

(1) 软电离质谱电离方式对石油酸电离影响很大,采用负离子 ESI 电离方式比较适合;

(2) 溶剂对石油酸电离影响也很大,在保证溶解能力的基础上,应尽量选择极性较强的溶剂,如甲醇;

(3) 流动相组成也会影响石油酸的电离,在电离效率相差不大的情况下,应尽量与溶剂保持一致;

(4) 根据电离方式确定流动相流速,APCI 流速要适当大一些,一般在 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上,ESI 流速要小一些,保持在 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

以下;

(5) 蓬莱和马利姆柴油中石油酸以一环、二环、三环环烷酸为主,占总量的 60% 以上,脂肪酸所占比例小于 10%,其余为含苯环的羧酸。

参考文献:

- [1] TEBBAL S. Predict naphthenic acid corrosion[J]. Hydrocarbon Engineering, 2000, 3(2):64.
- [2] 刘泽龙,田松柏,樊雪志,等. 蓬莱原油初馏点 350 °C 馏分中石油羧酸的结构组成[J]. 石油学报:石油加工,2003,19(6):40-45.
- [3] SAAB J, MOKBEL I, RAZZOUK A C, et al. Quantitative extraction procedure of naphthenic

- acids contained in crude oils; characterization with different spectroscopic methods[J]. *Energy and Fuels*, 2005, 19:525-531.
- [4] 张青, 吴文辉, 汪燮卿. 孤岛混合原油 250~400 °C 馏分中石油羧酸的组成研究[J]. *石油学报: 石油加工*, 1991, 7(1):70-79.
- [5] HSU C S, DECHERT G J, ROBBINS W K, et al. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry [J]. *Energy and Fuels*, 2000, 14:217-223.
- [6] 吕振波, 田松柏, 翟玉春, 等. 快原子轰击电离质谱法分析辽河馏分油中的环烷酸组成[J]. *质谱学报*, 2004, 25(2):88-91.
- [7] BARROW M P, LIAM A M, FENG X, et al. Determination of the nature of naphthenic acids present in crude oils using nanospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(4):860-866.
- [8] QIAN K, ROBBINS W K. 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 and Fuels*, 2001, 15(6):1 505-1 511.
- [9] HOLOWENKO F M, MICHAEL D M, PHILLIP M F, et al. Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2002, 36: 2 843-2 855.
- [10] JONES D M J, WATSON S, MEREDITH W. Determination of naphthenic acids in crude oils using nonaqueous ion exchange solid phase extraction[J]. *Anal Chem*, 2001, 73:703-707.
- [11] RUDZINSKI W E, LEON O, YI Z, et al. Tandem mass spectrometric characterization of commercial naphthenic acids and a Maya crude oil[J]. *Energy and Fuels*, 2002, 16:1 178-1 185.
- [12] ROGERS V V, KARSTEN L, MICHAEL D M, et al. Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water[J]. *Chemosphere*, 2002, 48:519-527.
- [13] KUJAWINSKI E B. The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) to the structural characterization of natural organic matter [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 171-180.
- [14] LAREDO G C, CARLA R L, REGINA E, et al. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils [J]. *Fuel*, 2004, 83: 1 689-1 695.
- [15] 任小光, 宋永吉, 任绍梅, 等. 高酸值原油环烷酸的结构组成 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(3): 218-221.
- [16] QIAN K, KATHLEEN E E, GARY J D, et al. Measurement of total acid number (TAN) and TAN boiling point distribution in petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2008, 80:849-855.

《质谱学报》增刊征订通知

中国物理学会质谱分会第八届全国会员代表大会暨第九届全国学术交流会于 2008 年 12 月 11 日在海南省海口市召开。本次会议是展示质谱学基础、应用研究成果, 以及质谱技术与仪器最新进展的一次盛会。本届学术大会收录的会议论文以《质谱学报》增刊的形式正式发表, 内容涉及有机、无机、同位素、生物质谱学和质谱仪器的基础、方法及新技术研究, 以及质谱技术在生物、医药、天然产物、石油化工、食品安全、环境及表面分析等领域的应用研究与发展动态, 充分反映了质谱技术目前在我国各个领域的应用情况和质谱学在科学技术发展中的重要作用。

此次出版的增刊目次可以在《质谱学报》网站上下载, 网址为 <http://www.jcmss.com.cn>, 如需订阅可直接与编辑部联系, 电话: 010-69357734, E-mail: jcmss401@163.com。