

石油沥青质中杂原子化合物的高分辨质谱分析

徐春明¹, 刘 洋^{1,2}, 赵锁奇¹, 史 权¹

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249; 2. 茂名瑞派石化工程有限公司, 广东茂名 525011)

摘要:使用傅里叶变换离子回旋共振质谱研究沥青质及其亚组分的分子组成。结果表明,重质油及其沥青质中杂原子化合物分子组成十分复杂,负离子电喷雾结合高分辨傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)鉴定出了 N_1 、 N_1O_1 、 $N_1O_1S_1$ 、 N_1O_2 、 N_1S_1 、 O_2 、 O_2S_1 、 O_2S_2 、 O_2S_3 、 O_3 、 O_3S_1 、 O_4 等多种杂原子类型,含氧化合物和分子中存在多个杂原子的化合物在沥青质中相对富集。加拿大油砂沥青减压渣油(VTB) C_7 沥青质较 C_5 沥青质中化合物缩合度更高;不同原油沥青质组成差异很大,VTB沥青质中杂原子类型多,分子缩合程度较高,而苏丹VR沥青质中含氧化物丰度较高。分子缩合度的微小变化也能对沥青质的溶解度产生较大影响,通过对不同极性亚组分分析,从分子层次证明了高缩度和多杂原子化合物最容易在低极性或非极性溶剂中沉淀出来。通过对非碱性氮化合物和酸性化合物的分子组成分析,获得了沥青质分子组成的重要信息,尽管在实验选用的仪器条件下仅能对沥青质中部分化合物进行分析,但是可以确定沥青质中存在很多小分子化合物。

关键词: 沥青质; 电喷雾; FT-ICR MS; 分子组成

中图分类号: TE 622 **文献标志码:** A

Compositional analysis of petroleum asphaltenes by negative ion electrospray high resolution FT-ICR mass spectrometry

XU Chun-ming¹, LIU Yang^{1,2}, ZHAO Suo-qi¹, SHI Quan¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Maoming R & P Petrochemical Engineering Company Limited, Maoming 525011, China)

Abstract: Molecular composition of petroleum asphaltenes has been a major research challenge for petroleum chemistry community both in upstream and downstream of petroleum industry. Heavy petroleum asphaltenes and their subfractions were characterized by using negative ion electrospray ionization (ESI) Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry (MS). The composition of heteroatoms in heavy petroleum samples and asphaltenes is rather complex. Class species such as N_1 , N_1O_1 , $N_1O_1S_1$, N_1O_2 , N_1S_1 , O_2 , O_2S_1 , O_2S_2 , O_2S_3 , O_3 , O_3S_1 , O_4 are identified with high resolution FT-ICR MS. Oxygen and multi-heteroatom containing species tend to precipitate into asphaltenes. Heptane derived asphaltenes have higher molecular condensation degree than pentane derived asphaltenes. Molecular composition of asphaltenes from various crude oil is very different. Asphaltenes derived from Canada vacuum topped bitumen (VTB) have more heteroatom classes and higher molecular condensation degree than that of Sudan heavy oil asphaltenes. Sulfur species are absent from Sudan heavy oil asphaltenes in which oxygen class species show a very high relative abundance. Minimal variations in molecular condensation degree can lead to significant changes in asphaltene solubility in solvents. The research results provide evidence at molecular level that compounds with high molecular condensation degree and/or multi heteroatoms tend to precipitate from solvent with non or weak polarity. The characterization on neutral nitrogen and acidic oxygen compounds reveals the compositional complexity of asphaltenes. Under current conditions only limited amount of asphaltene moieties are revealed in negative ion ESI analysis, however a significant amount of small molecules are highly likely to present in petroleum asphaltenes.

Key words: petroleum asphaltenes; electrospray ionization (ESI); Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

收稿日期:2013-07-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21236009, U1162204)

作者简介:徐春明(1965-),男,教授,博士生导师,从事石油化学、工业催化及化学工艺等方向的研究工作。E-mail: xcm@cup.edu.cn。

etry (FT-ICR MS); molecular composition

石油沥青质是学术界和石油工业界上、下游共同关注的问题^[1]。关于沥青质分子量分布、分子组成及结构尚无明确结论,而且存在较大争议^[2-7]。近年来,傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)应用于重质油中杂原子化合物的组成分析,对重质油分子组成认识取得突破性进展^[8-9],推动了“石油组学”^[10]研究方法的形成和发展,即在详细表征石油分子组成基础上,研究分子组成与其物理性质及转化性能之间的关系^[10-12]。FT-ICR MS是一种具有超高质量精确度和分辨率的质谱仪,可以实现石油样品复杂质谱峰的完全分离,并根据精确质量准确确定分子元素组成,结合电喷雾(ESI)、大气压光致电离(APPI)等新型电离技术,可以直接实现重质油中大分子化合物的分子组成分析^[8-9,13]。FT-ICR MS分析结果表明,沥青质主要由高缩合的杂原子化合物组成,分子组成复杂程度远高于其他石油组分^[13-21]。MS法可以得到精确的分子量信息,但该方法受限于电离技术,如何实现沥青质分子的有效电离是MS获得可靠结果的关键。笔者利用负离子ESI FT-ICR MS分析沥青质,通过对比不同溶剂条件下沥青质中杂原子化合物的组成差异,从分子层次研究沥青质的化学组成。

1 实验

实验沥青质来自加拿大油砂沥青减压渣油(VTB)和苏丹原油减压渣油(VR),VTB和苏丹减渣的基本性质见表1。沥青质的分离操作过程参考ASTM D6560标准方法,使用过量的溶剂(正戊烷、正庚烷)从石油中沉淀分离出沥青质,每克石油样品加入40 mL的试剂,加热回流0.5 h并放在暗处静置1 h,然后用滤纸抽滤器过滤出溶液中沉淀的沥青质,分离出的沥青质用滤液回流约1 h至回流液无色,再用甲苯将滤纸上的沥青质溶解到锥形瓶中,用旋转蒸发器将沥青质溶液中甲苯赶出,最后在真空烘箱烘干,冷却并称量。重复多次以获取足够沥青质供下一步分析。

将沥青质通过索氏抽提器分为5个亚组分,分离过程如图1所示。具体步骤如下:称取2 g沥青质,加入64 mL甲苯,然后加热回流使其完全溶解,再加入96 mL的正庚烷。静置冷却到室温,减压过滤出沉淀物,用同比例的甲苯正庚烷混合试剂回流至无色,此不溶的沥青质在真空烘箱烘干后作为第一个亚组分

样品(F1)。溶解于混合溶剂中的沥青质通过旋转蒸发仪除去溶剂后,改变混合试剂的比例重复以上步骤继续分离出F2、F3、F4和F5亚组分。

表1 渣油沥青质含量及元素组成

油样	C ₅ 沥青质	C ₇ 沥青质	C	H	S	N	%
油砂沥青减渣	26.26	18.93	82.97	9.65	6.00	0.67	
苏丹减渣	—	—	86.64	11.64	0.17	0.65	

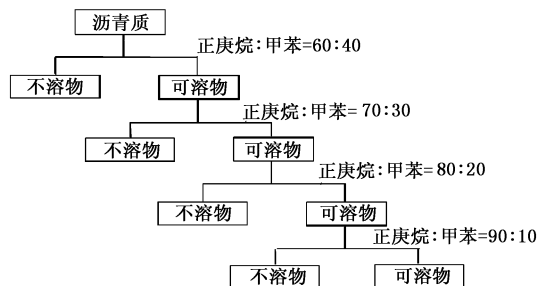


图1 沥青质亚组分分离流程图

Fig. 1 Flow chart of asphaltene subfraction separation

沥青质亚组分样品的碳、氢、硫、氮、氧等元素组成用元素分析仪测定。

称取适量样品溶于甲苯/甲醇(体积比为1:3)中,并稀释到浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,轻轻振荡使其混合均匀,在ESI电离源负离子模式下加入 $15 \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$ 氨水,以增加样品的电离效率。质谱仪为Apex-Ultra型FT-ICR MS(美国Bruker公司),超导磁体磁场强度9.4 T。进样速度180 L/h;喷嘴电压3.5 kV;毛细管入口和出口电压分别为4.5 kV和-320 V;四级杆Q1在 m/z 200处优化传输参数;离子贮集池射频5 MHz,400 Vpp;碰撞池氩气流量0.3 L/h,碰撞能-1.5 eV,储集时间1 s,离子导入分析池时间1.2 ms;质量范围150~1 000 Da,采样点数4 M。谱图叠加128次以提高信噪比。

对实际样品中烷基咪唑类化合物系列在样品采集前和采集后分别进行质量校准后,信噪比大于6的全部质谱峰被导入到Excel数据表中,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,计算方法见文献[22]。

2 结果与讨论

2.1 高分辨质谱数据表征

VTB及三种沥青质的负离子ESI FT-ICR MS质谱图如图2所示。三种沥青质分别为源自苏丹VR

的 C₇ 沥青质、加拿大油砂沥青 VTB 的 C₇ 和 C₅ 沥青质。负离子 ESI 条件下,沥青质中可电离组分的分子量分布范围与 VTB 十分接近,均显示较小的分子量数值,由于只有部分沥青质分子在 ESI 电离源中可以电离,因此图 2 中相对分子量分布范围不一定反映沥青质的真实分量分布,但是可以肯定的是沥青质中的确存在大量小分子化合物,这些化合物分子间存在较强的相互作用力,分子缔合导致其表现相对分子质量远大于实际相对分子质量^[23-24]。由于 ESI 是选择性电离,可电离组分一般具有较强的分子极性^[25],从另一方面理解,VTB 与沥青质谱图相似说明能够被 ESI 电离的组分倾向于在沥青质中富集。

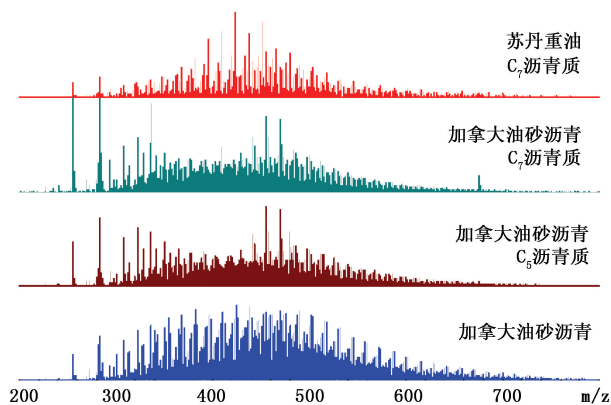


图 2 沥青质负离子 ESI FT-ICR MS 质谱图

Fig. 2 Broad band negative ion ESI FT-ICR mass spectra of VTB and asphaltenes

FT-ICR MS 质谱图中包含丰富的分子组成信息,图 3 为图 2 质谱图在 m/z 430 处的局部放大,质谱在该质量处的分辨率约为 30 万,依靠仪器的超高质量分辨能力,在不足半个质量单位的窗口范围内可以区分出数十个质谱峰,通过精确质量计算,可以确定每一质谱峰对应的分子组成,结果标注于图 3。以 $[^{13}\text{CC}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_2-\text{H}]^-$ 为例,该质谱峰对应化合物分子中有 30 个碳原子,其中 1 个为 ¹³C,29 个为 ¹²C,2 个氧原子,质谱检测到的是一个去质子后形成的单电荷负离子。 $[^{13}\text{CC}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_2-\text{H}]^-$ 和 $[^{13}\text{CC}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{S}-\text{H}]^-$ 是一对相邻质谱峰,两个峰相差 3.4 mDa,30 万的质谱分辨率刚好实现这两个峰的分,对应分子组成差异为 SH₄ 取代 C₃,硫元素普遍存在于石油中,因此传统高分辨质谱仪不能满足石油分析组成分析需要。由于 FT-ICR MS 分辨率随质量数增加分辨率降低^[26],因此从分子水平分析石油化学组成对 FT-ICR MS 分辨率具有非常高的要求。

负离子 ESI 检测到的是非碱性氮化物和酸性含

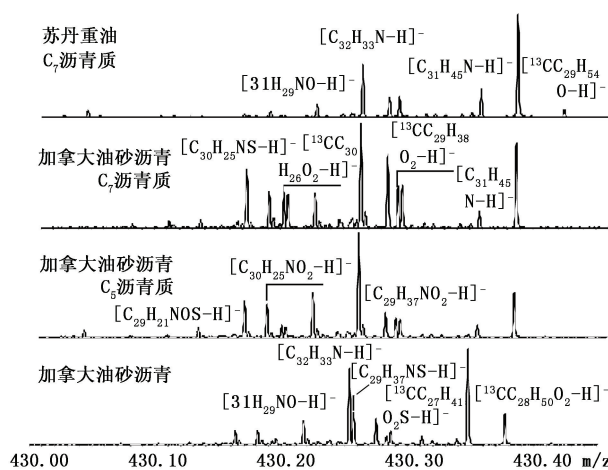


图 3 沥青质高分辨质谱局部放大图

Fig. 3 Mass scale-expanded mass spectra of VTB and asphaltenes

氧化合物,包括酚类和羧酸^[27]。对比 VTB 及其沥青质质谱图,可以发现酸性含氧化合物在沥青质中相对富集,VTB 中质谱峰在沥青质中均有显示,但相对丰度存在一定差异。沥青质中可以鉴定出更多的杂原子类型。需要指出的是相同的分子组成并不意味着相同的分子结构,石油分子组成非常复杂,在结构上存在多分散性,沥青质中相同的质谱峰可能对应不同的分子结构。苏丹 VR 沥青质与加拿大油砂沥青 VTB 沥青质质谱图差异明显,说明两种重油分子组成不同。为描述不同样品间分子组成差异,将全部鉴定出的质谱峰按照分子中杂原子类型归类,其相对丰度见图 4。

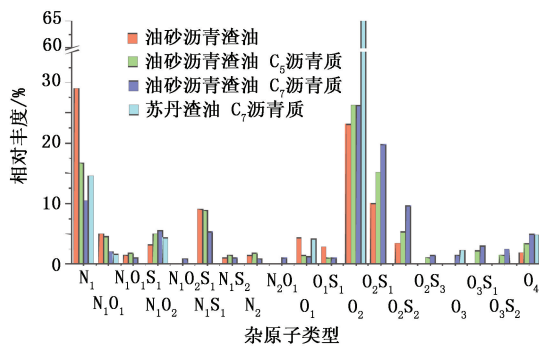


图 4 沥青质杂原子类型相对丰度分布

Fig. 4 Relative abundance of heteroatom classes

鉴定出的化合物杂原子类型包括 N₁、N₁O₁、N₁O₁S₁、N₁O₂、N₁S₁、O₂、O₂S₁、O₂S₂、O₂S₃、O₃、O₃S₁、O₄ 等,其中 N₁ 和 O₂ 相对丰度较高,这一结果与近年来 FT-ICR MS 的大量分析结果相一致,N₁ 类为咪唑型非碱性氮化物,O₂ 主要为环烷酸类。沥青质中富集多杂原子的化合物,如 O₂S₃、O₃、O₃S₁、O₄ 等,说明其相对浓度较低,在 FT-ICR MS 有限的检测动态

范围(约 10^3)内^[28],这些化合物在 VTB 中无法检测。多杂原子化合物在 C_7 沥青质中的富集程度更高。VTB 及其沥青质中含有大量含硫化合物,由于负离子 ESI 不能电离含硫官能团,检测到的含硫化合物均因其分子中含有非碱性氮或酸性含氧官能团。苏丹沥青质的杂原子类型比较简单,不存在含硫化合物, O_2 类相对丰度远高于 VTB 及其沥青质。

为了说明杂原子化合物分子组成的多分散性,以等效双键(DBE)和碳原子数对 N_1 和 O_2 类化合物作图,结果见图 5。等效双键为分子中环和双键之和,反映分子的缩合程度,如脂肪酸类化合物分子中只有 1 个双键, DBE 为 1; 咪唑类化合物分子中含有 6 个双键和 3 个环, DBE 为 9。通过 DBE 值可以对大多数化合物分子结构进行推断。如图 5 所示,

VTB 中的 O_2 类化合物主要为 2~7 环的环烷酸,沥青质中富集多环环烷酸,丰度最高的化合物碳数在 $C_{30} \sim C_{35}$ 之间, DBE 为 6, 应为藿烷酸类; 苏丹沥青质中藿烷酸也有较高相对丰度,但最主要的是大分子($C_{25} \sim C_{35}$) 脂肪酸类化合物。 N_1 类化合物的分布差异更为明显, VTB 中 N_1 类化合物缩合度分布范围较宽,在咪唑(DBE=9)和萘并苯并咪唑(DBE=18)之间连续分布,沥青质中富集短侧键(低碳数)高缩合度(高 DBE)的化合物,这一特点在 C_7 沥青质中表现得更为突出。苏丹 VR C_7 沥青质中 N_1 类化合物分布特征不同于 VTB C_7 沥青质,其缩合度偏低,存在长侧烷基咪唑类化合物。非碱性氮化物的碳数分布范围在 $C_{20} \sim C_{60}$ 之间,这些含氮化合物因沸点太高,无法通过传统的气相色谱(GC)方法检测^[29]。

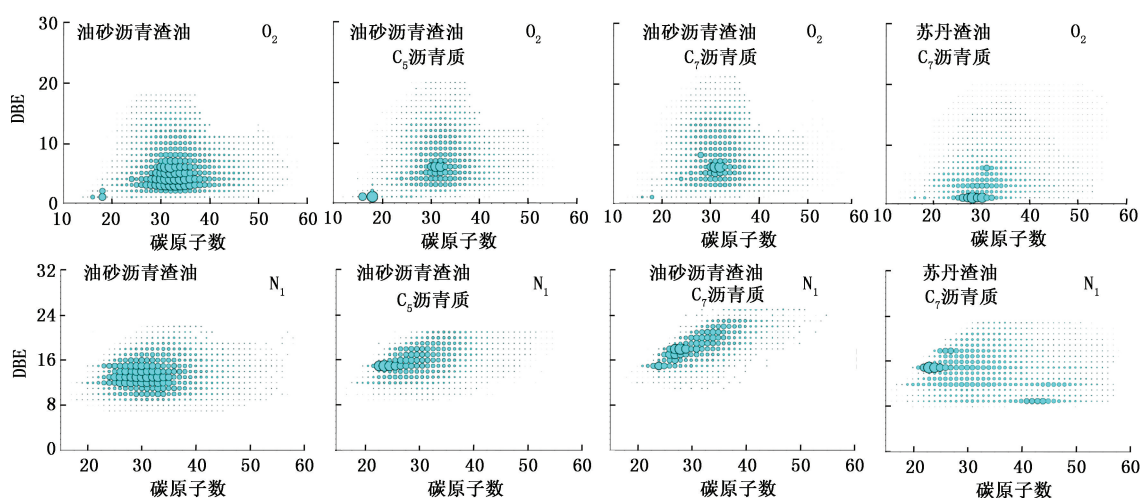


图 5 沥青质中 O_2 和 N_1 类化合物 DBE-碳原子数分布

Fig. 5 Plots of DBE vs carbon number of O_2 and N_1 class species

2.2 沥青质亚组分分子组成

沥青质是一种组成复杂的混合物,ESI 电离普遍存在电离抑制效应,当样品中存在不同类型化合物时,易电离组分抑制其他化合物的有效电离^[25]。为了深入研究沥青质分子组成,将沥青质分离为不同极性的亚组分,分别研究不同亚组分的分子组成。表 2 为 VTB C_7 沥青质分离出 5 个亚组分的收率及

元素组成数据。F1 为混合比为 60:40 正庚烷/甲苯溶液沉淀出的不溶物,该组分具有最强的分子极性,其收率最高。氢碳原子比可以清楚地反映不同亚组分的组成差异,F1 到 F5 氢碳原子比依次增大,但差值并不大,说明分子缩合度的微小变化即可影响其溶解性。F1 中 C、H、O、S、N 5 种元素累积收率仅为 93.68%,说明其中存在较多其他元素。

表 2 沥青质及其亚组分元素组成

Table 2 Elemental analysis of subfractions of asphaltenes

组分	质量收率/%	元素组成/%				H/C	N+S+O/%	元素收率/%	
		H	N	S	O				
F1	34.2	75.29	7.01	1.07	7.99	2.32	1.11	11.39	93.68
F2	20.6	80.10	7.49	1.09	8.21	1.64	1.11	10.93	98.53
F3	13.1	80.89	7.71	1.08	8.35	1.02	1.14	10.44	99.04
F4	8.6	80.50	7.81	1.06	8.18	1.58	1.16	10.81	99.13
F5	13.8	81.19	8.24	1.02	7.37	1.67	1.21	10.06	99.49

图6为VTB C₇ 沥青质5个亚组分质谱图,杂原子类型相对丰度见图7。在 m/z 479 处可以清晰看到不同亚组分中化合物类型与相对丰度差异,质谱图上质量数偏离整数值的程度与分子中氢原子数量有关,氢原子越多,其质量数偏离整数值越远,因此左侧质谱峰对应分子具有更高的分子缩合度。图6说明 F1 中富集分子缩合度高或杂原子数量较多的化合物,图7从总体组成上清晰地反映这一特征。通过分离,可以鉴定出更多的化合物。

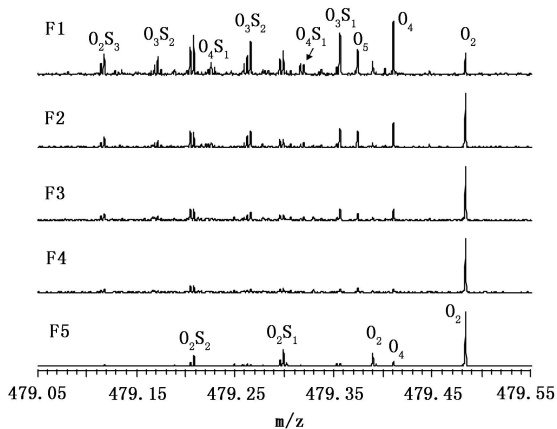


图6 沥青质亚组分负离子 ESI FT-ICR MS 局部放大质谱图

Fig.6 Mass scale-expanded negative ion ESI FT-ICR mass spectra of asphaltene subfractions

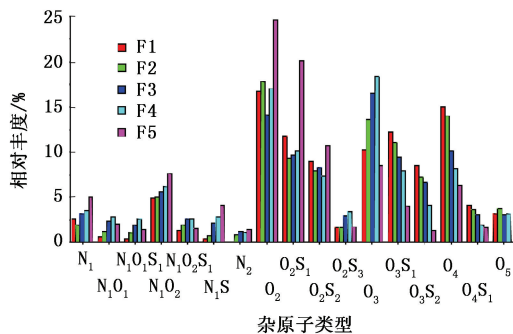


图7 沥青质亚组分杂原子类型相对丰度分布图

Fig.7 Relative abundance of heteroatom classes

3 结论

(1)重质油及其沥青质中杂原子化合物分子组成十分复杂,负离子电喷雾结合高分辨傅里叶变换离子回旋共振质谱鉴定出了 N₁、N₁O₁、N₁O₁S₁、N₁O₂、N₁S₁、O₂、O₂S₁、O₂S₂、O₂S₃、O₃、O₃S₁、O₄ 等多种杂原子类型,含氧化合物和分子中存在多个杂原子的化合物在沥青质中相对富集。VTB C₇ 沥青质较 C₅ 沥青质中化合物缩合度更高,不同原油沥青质组成差异很大,VTB 沥青质中杂原子类型多,分子缩合程度较高,而苏丹 VR 沥青质中含氧化物丰度

较高。

(2)分子缩合度的微小变化也能对沥青质的溶解度产生较大影响,通过对不同极性亚组分分析,从分子层次证明了高缩合度和多杂原子化合物最容易在低极性或非极性溶剂中沉淀出来。

(3)通过对非碱性氮化合物和酸性化合物的分子组成分析,获得了沥青质分子组成的重要信息,尽管在实验选用的仪器条件下仅能对沥青质中部分化合物进行分析,但是可以肯定沥青质中存在很多小分子化合物。

参考文献:

- [1] MULLINS O C. The modified Yen model[J]. Energy & Fuels, 2010,24(4):2179-2207.
- [2] BADRE S, CARLA G C, NORINAGA K, et al. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, Crude Oils and Bitumen[J]. Fuel, 2006,85(1):1-11.
- [3] HEROD A A, BARTLE K D, KANDIYOTI R. Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods; an overview[J]. Energy & Fuels, 2007,21(4):2176-2203.
- [4] HEROD A A, BARTLE K D, KANDIYOTI R. Comment on a paper by Mullins, Martinez-Haya, and Marshall "Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment Vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti" [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(6):4312-4317.
- [5] MULLINS O C, MARTINEZ-HAYA B, MARSHALL A G. Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment Vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti[J]. Energy & Fuels, 2008,22(3):1765-1773.
- [6] MULLINS O C. Rebuttal to Strausz et al. Regarding time-resolved fluorescence depolarization of asphaltenes [J]. Energy & Fuels, 2009,23(5):2845-2854.
- [7] STRAUZ O P, SAFARIK I, LOWN E M, et al. A critique of asphaltene fluorescence decay and dpolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture[J]. Energy & Fuels, 2008,22(2):1156-1166.
- [8] 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 furier transform Ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2001,15(6):1505-1511.
- [9] QIAN K, RODGERS R P, HENDRICKSON C L, et al. Reading chemical fine print: resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a sin-

- gle electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil [J]. *Energy & Fuels*, 2001,15(2):492-498.
- [10] MARSHALL A G, RODGERS R P. *Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis* [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2004,37(1):53-59.
- [11] RODGERS R P, SCHAUB T M, MARSHALL A G. *Petroleomics: Ms returns to its roots* [J]. *Analytical Chemistry*, 2005,77(1):20 A-27 A.
- [12] HSU C S, HENDRICKSON C L, RODGERS R P, et al. *Petroleomics: advanced molecular probe for petroleum heavy ends* [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2011,46(4):337-343.
- [13] PURCELL J M, MERDRIGNAC I, RODGERS R P, et al. *Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by atmospheric pressure photoionization (Appi) fourier transform ion cyclotron resonance (Ft-Icr) mass spectrometry* [J]. *Energy & Fuels*, 2009,24(4):2257-2265.
- [14] KLEIN G C, KIM S, RODGERS R P, et al. *Mass spectral analysis of asphaltenes (I): compositional differences between pressure-drop and solvent-drop asphaltenes determined by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* [J]. *Energy & Fuels*, 2006,20(5):1965-1972.
- [15] KLEIN G C, KIM S, RODGERS R P, et al. *Mass spectral analysis of asphaltenes(II): detailed compositional comparison of asphaltenes deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by esi Ft-Icr Ms* [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (5): 1973-1979.
- [16] SMITH D F, KLEIN G C, YEN A T, et al. *Crude oil polar chemical composition derived from Ft-Icr mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity* [J]. *Energy & Fuels*, 2008,22(5):3112-3117.
- [17] MCKENNA A M, MARSHALL A G, RODGERS R P. *Heavy petroleum composition(4): asphaltene compositional space*[J]. *Energy & Fuels*, 2013,27(3):1257-1267.
- [18] CHO Y, KIM Y H, KIM S. *Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/resins/asphaltene fractionated crude oil compounds observed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (15): 6068-6073.
- [19] SHI Q, HOU D, CHUNG K H, et al. *Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltene (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.
- [20] WANG L, HE C, LIU Y, et al. *Effects of experimental conditions on the molecular composition of maltenes and asphaltene derived from oilsands bitumen; characterized by negative-ion Esi Ft-Icr Ms* [J]. *Science in China: Chemistry*, 2013,56(7):863-873.
- [21] WANG S, YANG C, XU C, et al. *Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by Esi Ft-Icr Ms and Uv-Vis Spectrometer* [J]. *Science in China: Chemistry*, 2013,56(7):856-862.
- [22] 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.
- [23] MCKENNA A M, DONALD L J, FITZSIMMONS J E, et al. *Heavy petroleum composition(3): asphaltene aggregation* [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27 (3): 1246-1256.
- [24] ZHANG L, SHI Q, ZHAO C, et al. *Hindered stepwise aggregation model for molecular weight determination of heavy petroleum fractions by vapor pressure osmometry (Vpo)* [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27 (3): 1331-1336.
- [25] WANG L, HE C, ZHANG Y, et al. *Characterization of acidic compounds in heavy petroleum resid by fractionation and negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analysis*[J]. *Energy & Fuels*, 2013,27(8):4555-4563.
- [26] HSU C S. *Mass resolving power requirement for molecular formula determination of fossil oils*[J]. *Energy & Fuels*, 2012,26(2):1169-1177.
- [27] 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.
- [28] SHI Q, PAN N, LIU P, et al. *Characterization of sulfur compounds in oilsands bitumen by methylation followed by positive-ion electrospray ionization and fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*[J]. *Energy & Fuels*, 2010,24(5):3014-3019.
- [29] ZHANG Y, XU C, SHI Q, et al. *Tracking neutral nitrogen compounds in subfractions of crude oil obtained by liquid chromatography separation using negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* [J]. *Energy & Fuels*, 2010,24(12):6321-6326.