

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

史 权¹, 赵锁奇¹, 徐春明¹, 侯读杰²

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102200; 2. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083)

摘要:傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)是一种具有超高质量分辨能力的质谱仪,在石油组分相对分子质量范围(200~1 000 u)内,其分辨率能够达到几十万甚至上百万,这种分辨能力可以精确地确定由 C、H、S、N、O 以及它们主要同位素所组成的各种元素组合,真正从分子元素组成层次上研究石油组成。电喷雾(ESI)电离源可以从高浓度复杂烃类基质中选择性地电离石油组分中微量的杂原子极性化合物,ESI 与 FT-ICR MS 相结合已经成为重质油非烃化合物分析的一种重要手段。本文介绍了 FT-ICR MS 的基本原理及近年来的发展趋势,石油组分的电离化方法及数据处理技术,综述了近期利用 FT-ICR MS 对石油组成取得的新认识,以及该仪器手段在石油有机地球化学、油田化学、炼油化工等领域的应用情况。尽管在重质油组成定量分析方面还存在一些技术问题,FT-ICR MS 无疑将成为石油化学研究和石油工业生产过程的重要检测工具。

关键词:石油; 高分辨; 质谱; FT-ICR MS

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2008)06-367-12

Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Its Application in Petroleum Analysis

SHI Quan¹, ZHAO Suo-qi¹, XU Chun-ming¹, HOU Du-jie²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China;

2. Faculty of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) provides a average mass resolving power of more than 300 000 from 200 to 1 000 u. It is therefore now possible to positively identify the elemental compositions of petroleum by accurate mass measurement with an average deviation of less than 1 mDa from each assigned elemental composition. Compounds were sorting to “classes” (i. e., numbers of N, O, and S atoms), “types” (rings plus double bonds), and alkylation ((-CH₂)_n) distributions. Selective ionization by ESI affords direct detection of polarity hetero-atom compounds (nitrogen compounds and carboxylic acids) in petroleum without pre-chromatographic isolation. Ion electrospray ionization(ESI) coupled with FT-ICR MS has become

one powerful analysis technology for petroleum chemistry. This paper offers an introduction to the principles, generic applications, and data processing of FT-ICR MS in petroleum analysis, reviewed the main development on petroleum composition research, and the application of FT-ICR MS on organic geochemistry, oilfield chemistry, and petroleum chemical engineering. Although it is exist some problems on quantification, FT-ICR MS providing very good potential applications in petroleum and petroleum chemical industry.

Key words: poetroleum; high resolution; mass spectrometry; FT-ICR MS

1 FT-ICR MS 简介

FT-ICR MS 的核心是分析池^[1],在垂直磁场方向设置互相垂直的两组电极,一组电极用于激发电子,使其能够以较大半径产生旋转运动;而另一组电极接收由周期性运动于两极之间带电子产生的交变电流,检测电极间接收的高频电流周期与离子在池中的回旋运动周期相同。由于不同质荷比离子的回旋周期不同,根据这一原理可以通过检测电流信号的频率计算出离子的质荷比,而信号的强度反映离子的丰度。

实际检测时,多种质荷比离子同时进入检测池,FT-ICR MS 是用特定波形的高频电场把共振池中某质量范围内的离子同时激发到半径较大的回旋运动轨道上,离子以各自回旋频率运动,因此在检测电极上感应出叠加的多种频率电信号,用傅立叶变换技术可快速将时域谱变换成频域谱。可将频率换算成质量数,从而获得各个离子的质量及其丰度^[1-3]。

FT-ICR MS 在同一时间内同时检测不同离子的质荷比及相对丰度,无需将离子分离,因此可以获得较扫描型质谱(旋转磁场、四极杆等)高得多的检测灵敏度;用感应电流检测离子是非破坏性的,即离子能够继续被储存、分析,可以在一个检测器中实现串联质谱分析。FT-ICR MS 具有超高分辨能力,且在实现高分辨率时并不降低检测灵敏度;FT-ICR MS 的另一个特点是质量精确度高,无需内标物,新型仪器能够达到小于 2×10^{-6} 的质量准确度^[2]。

离子回旋共振质谱技术出现于 20 世纪 50 年代,Marshall 和 Comisarow^[4]首次把傅立叶变换技术用于离子回旋共振质谱。1980 年开始,FT-ICR MS 技术采用超导磁体,大大提高了仪器的分辨率和稳定性,同时扩展了仪器的检测范围。电喷雾电离技术(ESI)以及基质辅助激光解吸电离(MALDI)技术出现后,很快就成功地与 FT-ICR MS 联用,并在蛋白质组学研究领域

取得了十分引人注目的成果,目前 FT-ICR MS 已经成为生物大分子研究的基本手段之一^[5]。FT-ICR MS 以其独特的工作原理使它具有非凡的性能,受到人们的极大关注,无论在仪器技术方面,还是在应用研究方面均取得了十分迅速的发展^[2]。

随着分辨率的不断提高,从离子质量精确测定石油分子元素组成已经成为可能,Marshall 和 Rogers 等^[6-7]提出了石油化学的新概念“石油组学”(Petroleomics),即在精细分析出石油组成基础上,研究石油化学组成与其物理、化学性质及加工性能的关系。利用 FT-ICR MS 研究石油组成已经成为石油化学研究的一个新方向,并且已经在重质油非烃化合物组成研究领域取得了重大进展。

2 数据处理

石油是天然产物中最为复杂的一种混合物,主要由碳、氢及少量的氮、硫、氧元素组成,与生物大分子相比,其相对分子质量较小,主要分布在几十至几百范围内,但是化合物种类繁多,在原油形成的长期地质历史时间内,由这几种元素组成的化合物所有的异构体几乎都可以在石油中找到,石油组成研究不断对质谱分析技术提出新的挑战^[8-11]。

无论采用什么样的电离技术,原油及重质馏分的高分辨质谱图中都会出现成千上万个质谱峰,在 1 个质量单位内可以分辨出数十个质量离子,示于图 1^[12]。Hughey 等^[13]在一张 ESI FT-ICR MS 质谱图中鉴定出了 11 000 种不同分子组成的化合物。FT-ICR MS 一张谱图的数据文件达几十兆,对于 200~1 000 质量范围的谱图,在分辨率大于 350 000 时,一张谱图需要展开至 200 米才可能显示临近峰的分离^[14],鉴定和表示分析结果是 FT-ICR MS 分析石油组成的一个重要任务。

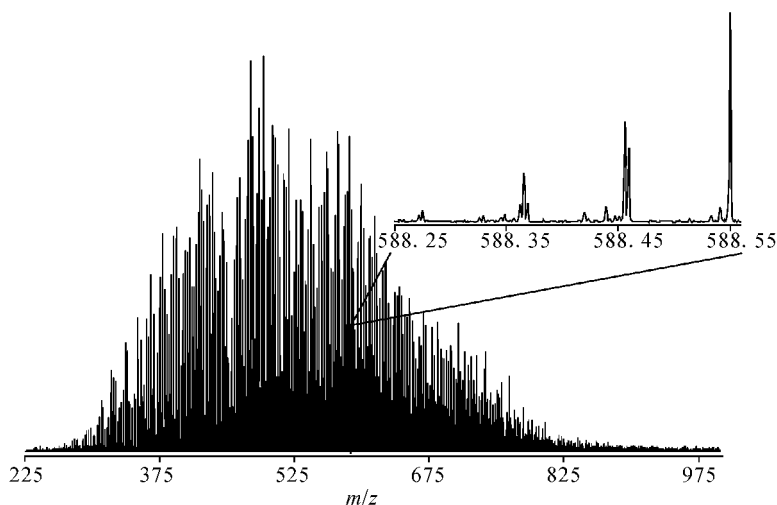


图 1 南美重质原油正离子 ESI FT-ICR MS 质谱图^[12]

Fig. 1 Broadband positive-ion ESI FT-ICR mass spectrum of a South American heavy crude oil^[12]

石油中单体化合物的理论数量非常多,高分辨质谱也只能从元素组成上对不同石油分子进行分类,目前的处理方法是將石油中的化合物按照“类”(class)和“组”(type)划分,即含有相同杂原子数目的化合物为一类,同类化合物分子中环烷数和双键数之和相同者为—组,每组化合物存在一个不同碳原子数的分子式序列。

不考虑微量金属元素,石油由 C、H、O、S、N 等元素组成,除¹²C 的相对分子质量为整数外,其他元素及它们的同位素的相对分子质量都不是整数,且小数部分各不相同,在 400 u 内,质谱分辨率达到 1×10^{-6} 时,可以根据精确分子质量确定其元素组成,由此可以将石油分子分为不同的类,化合物的分子式可以表示为 $C_c H_{2c+Z} N_n O_o S_s$ 。根据 Z 值的大小划为组,如咔唑的分子式为 $C_{12} H_9 N$,含有 3 个环和 6 个双键,这里 $2c+Z=9$, $Z=-15$,咔唑及其同系物可以用通式 $C_c H_{2c-15} N$ 表示,这类化合物的类型通常用“—15N”表示。

具有相同杂原子数目和相同双键(或环烷数)的化合物组成属于同一组,亚甲基(CH_2)数目的不同使化合物相对分子质量表现为相差 14.015 6 的整数倍,由此可以在鉴定出某一个元素组成后,在整个谱图范围内确定其同组化合物,但是这一过程比较麻烦。Kendrick^[15] 为高分辨质谱分析提出了一种新的质量定义方式,即“Kendrick Mass”,它与国际理论和应用化学联合会(IUPAC)定义的相对分子质量间存在如下

关系:

$$\text{Kendrick Mass} = \text{IUPAC Mass} \times (14.015\ 65)$$

Kendrick Mass 实质上是将 IUPAC Mass 中一个亚甲基的相对分子质量 14.015 65 转换为 14.000 0,这样含有相同母核的同组物之间相对分子质量相差 14 的整数倍,但它们的相对分子质量小数部分相同,将转换后的质量数值与最接近的整数质量值之间的偏差定义为 Kendrick 质量偏差(KMD),即:

$$\text{KMD} = \text{最接近的整数质量} - \text{Kendrick 质量}$$

相同类的化合物具有相同的 KMD,而不同类、组的化合物的 KMD 分布在 0~0.4 之间,且各不相同。在足够高的分辨能力下,将所有离子质量数值转换成 Kendrick Mass,根据 KMD 的大小可以快速、准确地区分化合物类型,将 KMD 对常规 Kendrick 质量做二维图,可以直观地看到化合物类型以及碳数分布范围,示于图 2。如果以不同颜色表示化合物的相对丰度,还可以得到各类化合物在不同碳数范围的相对含量。Van Krevelen 图^[16] 是另一种能够直观表示分子元素组成的方法,其坐标是 O、S、N、C、H 等元素的原子比值,可以做成二维图^[6],也可以做成三维图^[16-17],或者在二维图中以颜色区分相对丰度。

质谱峰的鉴定可以通过精确相对分子质量计算求得,分子通式 $C_c H_{2c+Z} N_n O_o S_s$ 中 c 的最大值设为 100,N、O、S 最大值均设置为 5,同时需

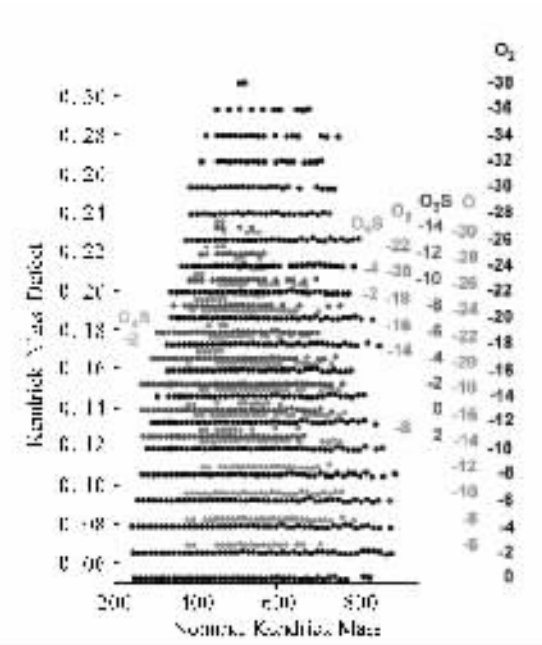


图 2 Kendrick 质量偏差图^[14]

Fig. 2 Kendrick mass defect vs nominal Kendrick mass for oddmass ¹²C ions^[14]

要考虑相对丰度较高的¹³C(不大于 2 个)和³⁴S(不大于 1 个)同位素^[13],柴油等轻质馏分油可以设置较小的限制阈值^[18],以减小数据计算量,一般设置质量窗口为 $\pm 1 \times 10^{-6}$ 。理论计算虽

然可以解决数据自动化处理,但当质量精度不够高时(如仪器分辨率相对较低或质量校准不够精确),容易出现错误结果,采用人工识别结合计算机自动检索的方法可以提高识别的准确性和程序计算速度^[19]。

图 3 是由一个辽河原油样品 FT-ICR MS 得到的酸性化合物组成信息^[20],包含三个层次,首选是分子组成类型,即分子中 C、H、O、N、S 等原子的组合方式,一般将主要元素 C、H 的组成表示分子缩合度及分子量大小,根据分子含有 O、N、S 杂原子组成不同的类型,表示不同杂原子类型化合物的相对丰度,示于图 3a;相同类型化合物根据分子不饱和度,即分子中双键和环的多少分为不同的组,分子通式 $C_cH_{2c+Z}N_nO_oS_s$ 中,Z 值的大小反映同一类不同缩合度化合物的相对分布,示于图 3b;对于同一组化合物,分子组成中相差不同个 CH_2 ,其分布特征反映该组化合物分子量分布,示于图 3c。酸性化合物除含有 2 个氧原子的分子结构类型外,还有 N_1 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 O_1 、 O_3 、 O_4 等多种杂原子类型, O_2 类化合物分子缩合度分布范围在 0(脂肪酸)至 -20 之间,2~4 环化合物相对丰度较高,每一种缩合度化合物的碳数分布规律并不一致。

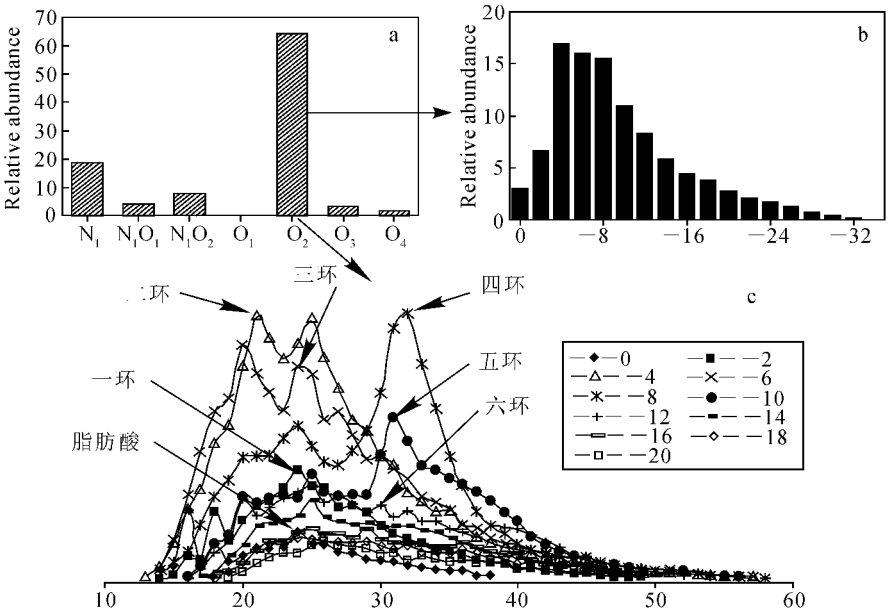


图 3 负离子 ESI FT-ICR MS 质谱图提供的化合物组成信息^[20]

(a) 杂原子类型; (b) O_2 类化合物缩合度分布; (c) O_2 类化合物碳数分布

Fig. 3 Composition information of acidic compounds acquired from FT-ICR MS spectra^[20]

(a) compound classes; (b) types of O_2 class; (c) carbon number distribution of O_2 class

3 石油及石油产品化合物组成分析

3.1 非极性化合物分析

石油主要由非极性烃类化合物组成,1994 年 Hsu 等^[21]将 FT-ICR MS 用于石油烃组成研究,Guan 等^[22]将低电压电子轰击(EI)用于 FT-ICR MS 进行原油烃类混合物分析使用的磁场强度只有 3 T,为提高检测动态范围和质谱分辨率,通过储存波形反傅立叶变换法将每张质谱图的质量范围限定在 20 u,不同谱图间的归一化处理非常麻烦。将磁场强度提高到 5.6 T,Rodgers 等^[23]在 90~300 u 质量范围内得到将近 100 000 的分辨率,从加氢处理前后的柴油中鉴定出约 500 个质量峰,在 1 个质量窗口中分辨出 7 个完全分离的质谱峰。将磁场强度提高到 6.0 T,汽油、航煤及柴油中烃类化合物可以完全分辨出来^[24-25],显示出 FT-ICR MS 分析石油馏分组成的强大优势,但是仪器的分辨率难以满足更重馏分的分析需要。Fu 等^[26]对离子源部分进行了改进,在一台 7.0 T FT-ICR MS 上配置一外置 EI 电离源,标样测试分辨率达到 735 000,在 m/z 190 处 C_3/SH_4 (3.4 mu) 以及 $SH_3^{13}C/C_4$ (1.1 mu) 实现基线分离,对柴油及加拿大合成原油减压馏份油^[27] 分析结果表明,这种方法非常适合石油中间馏分化合物组成分析,在这台仪器上,Fu 等^[28]首次在减压馏分油全馏程范围内实现烃类和含硫化合物完全分离。低电压 EI FT-ICR MS 分析仅需毫克级的样品量,数秒钟内得到一张完整谱图,且具有较好的数据重复性。

尽管低电压 EI 可以得到较强的分子离子峰,但是不适合难挥发的重质馏分极性化合物的分析。FI/FD 几乎不产生碎片离子,同时能够电离极性和非极性化合物,常被应用于石油烃分子量分布测定,较多应用于早期的磁质谱,FI/FD 电离源与 FT-ICR MS 结合是分析石油烃组成的理想组合^[29-32],连续 FD^[33] 可以实现多次采集数据的叠加,从而提高信噪比和增大检测动态范围^[32]。Schaub 等^[31] 利用该仪器分析了减压馏分油、焦化蜡油和催化裂化油浆中的芳烃组分,测定了平均相对分子质量,不同组、类化合物相对丰度,该实验提供了非常重要的重质馏分油中含硫多环芳烃的组成信息。

其他针对非极性化合物分析的软电离技术被用于 FT-ICR MS 分析,如化学电离(CI)^[34]、

大气压光致电离(APPI)^[35-36]、基质辅助激光解吸电离(MALDI)^[37]、激光诱导声解析/化学电离^[38]。Miyabayashi (宫林惠子)等^[39]通过改变溶剂组成调节电离的选择性,使用甲醇/氯芳/三氟乙酸混合溶剂,在正离子 ESI 条件下可以将减压渣油中的芳烃化合物电离。这些电离方式对非极性化合物分析具有一定选择性,但普遍存在离子化效率低,不同类型化合物选择性差异较大等问题。

3.2 极性化合物组成分析

石油中含有硫、氮、氧等杂原子的化合物含量一般很低,但却对加工工艺和产品的质量产生很大影响。杂原子化合物,尤其是大分子的杂原子化合物组成长期以来一直是石油化学研究的重点和难点,虽然应用多种物理、化学分离技术和各种现代分析技术,但在较长时间内没有实质性进展。近年来,电喷雾技术(ESI)^[40]与 FT-ICR MS 结合为重质油中的极性杂原子化合物分析带来突破性进展,ESI 对石油中占绝大多数的烃类化合物没有任何电离作用,而在正离子^[13, 18, 41-43]和负离子^[44-48]模式下,选择性地电离石油中微量的碱性(主要是含氮化合物)和酸性(主要是环烷酸)化合物,中性含氮非烃一般会出现在负离子谱图上,但电离选择性相对较差^[18, 45]。

Qian Kuangnan 等^[44]使用负离子 ESI FT-ICR MS 从南美重质原油中鉴定出 3 000 多种具有不同元素组成的酸性化合物,在 0.26 u 质量范围内分辨出 15 种不同分子式组成,发现石油酸中的杂原子含有 O_2 、 O_3 、 O_4 、 O_2S_1 、 O_3S_1 、 O_4S_1 多种类型,说明很多石油羧酸分子中还有其他基团。Hughey 等^[45]对比研究了来自北美、中东及中国的 3 个原油样品,鉴定出石油酸的元素组成更加复杂,共鉴定出 14 000 种含有不同元素组成的中性和酸性含 N、S、O 杂原子化合物,不同原油中 N、S、O 化合物相对组成差异很大,中国原油样品中 O_2 类相对含量非常高,而北美原油样品中含有更多的含氮化合物。近几年来出现了许多关于原油中酸性化合物分析的报道^[17, 46-51],在不同原油中都存在 N、S、O 杂原子的酸性化合物,相对分子质量一般分布在 200~800 范围内,然而酸性组分分子间的缔合很容易使酸性化合物分子量测定值偏高,ESI 电离谱图中经常出现两分子或多分子的缔合体^[52]。实验

发现不同原油和蒸馏馏分都存在自聚现象,低沸点馏分表现出更强的自聚趋势,缔合体丰度与样品溶液的浓度呈正相关性,Smith 等^[52]将自聚解释为溶液浓度偏高。他们在 Bruker 公司的 Apex IV (7.0T) 型仪器上对此进行了条件测试,发现除样品浓度外,ESI 源毛细管出口电压、溶液酸碱度及进样流速等因素都能对缔合体丰度产生影响。

Barrow 等^[53]在一台 Bruker 公司的商用 FT-ICR MS(BioApex II 9.4-T)上使用纳升喷雾电离源分析两种原油,结果表明 FT-ICR MS 非常适合分析原油中环烷酸组成,环烷酸分子通式 $C_nH_{2n-2}O_2$ 中的 Z 值分布在 0~26 之间,两种原油中环烷酸的组成类型、碳数分布存在明显差异。

碱性氮化物在正离子模式下具有非常好的电离选择性,尽管负离子模式下可以鉴定出大量酸性或中性含氮化合物,但石油中的含氮化合物主要通过正离子 ESI 检测。在一个超重稠油样品中,Qian 等^[41]鉴定出超过 3 000 种不同化学组成的分子式,分为 12 个含不同杂原子的类(如分子中含有 N_1 、 N_1S_1 、 N_1S_2 、 N_1O_1 、 $N_1O_1S_1$ 等),对应不同的“类”,鉴定出超过 100 个分子中含有相同环数(或双键)而分子量(取代基数目或取代基分子碳链长度)不同的“组”,并且可以确定每一类中化合物的碳数分布范围及相对丰度。Hughey 等^[13]进一步详细分析了氮化合物组成,在 225~1 000 u 质量范围内,从南美重油样品中鉴定出 11 000 个质谱峰,其中大于 75% 的质谱峰可以确定其元素组成。

石油卟啉是一种重要的生物标志化合物,由于其中的钒、镍等重金属影响催化剂寿命,炼油工业中对其十分关注,但卟啉类化合物的分离、分析一直是石油化学研究的一个难点。ESI 条件下,卟啉类化合物可以被选择性地电离,通过 FT-ICR MS 可以快速确定其类型及分布^[54]。

4 技术应用进展

4.1 地球化学

有机地球化学对石油分子组成的研究需要是近 30 年来人们详细分析石油组成的最重要动力之一,N、S、O 杂原子化合物组成可以提供原油成熟度、运移及生物降解等信息。Hughey 等^[45]详细研究了 3 种不同来源原油中中性和酸

性杂原子化合物组成,虽然并没有真正的从地球化学角度对组成数据作出解释,但高分辨质谱图上巨大的峰形差异足以说明 FT-ICR MS 在油源对比等方面具有重要的应用前景。对不同成熟度的 Smackover 原油研究表明,随成熟度增加,含 S、O 杂原子相对丰度降低,高度缩合和芳构化的极性分子核增加,烷基及饱和烃碳链长度下降^[46];Kim 等^[47]详细研究了 6 个相同油源,具有不同生物降解程度的原油,不同类型化合物元素组成信息都为生物降解的选择性提供了证据,中度和重度生物降解原油 N、S、O 杂环化合物烷基侧链消失,轻微降解原油中 O_1 、 O_3 及 $S_1O_3\sim_9$ 等原子组化合物相对含量最低。生物降解早期阶段,藿烷酸类对应的五环环烷酸增加,一环环烷酸(O_2)降解初期富集,随后逐渐降低,2~4 环环烷酸(O_2)是进一步降解过程中的主要产物。脂肪酸和 2~4 环环烷酸的比值可以作为一个新的地球化学参数来定义原油的生物降解程度。Hughey 等^[48]引用这一参数分析了在地表土壤和油藏环境中的降解原油,说明该参数数值大小基本能够反映原油遭受生物降解的程度,但对于生物降解程度接近的非同源原油不一定适用。生物降解过程中 O_2 类酸性化合物的平均分子质量保持不变或增加,而非碱性氮化物平均分子质量随降解程度增加而减小,非碱性氮化物中卟啉、苯并卟啉及二苯并卟啉类化合物相对含量及同系物碳数分布与生物降解程度存在较好的相关性^[20]。Mullins 等^[51]将 FT-ICR MS 用于井下流体测试,结合近红外光谱方法分析储层连通性,FT-ICR MS 对重质组分中非烃化合物分析的强大功能有望使其成为储层特征描述的新方法。

4.2 油田化学

Hemmingsen 等^[49]从北海原油中抽提出酸性组分,高分辨质谱分析表明,90% 是羧酸类化合物,分离出石油酸后,原油表面张力增大,油包水型乳化液的稳定性增强。加拿大油砂沥青形成的油包水乳液中,油浓度高的乳液表面富含 S_1 、酸性 O_2 和 O_2S_1 、碱性 N_1 和 N_1S_1 杂原子类,含油浓度低的稳定乳液界面富集酸性 O_2 、 O_4 和 O_3S_1 杂原子类^[55]。Standford 等^[56]研究了 9 种不同地质来源的轻、中、重质原油,尽管各种原油杂原子组分布互不相同,但是具有相同 API 度的原油具有相近的 O_2 和 O_4S_1 原子组相对丰

度,重质油中 O_2 高而 O_4S_1 较低,轻质油则相反。负离子检测到的含氮化合物丰度与乳液界面吸附性没有明显的相关性,而所有正离子检测到的含氮化合物富集在油水界面。由于杂原子化合物是影响油水界面性质的最主要因素,而 ESI FT-ICR MS 又是分析复杂基质中杂原子烃类化合物的重要手段,虽然目前尚无 3 次采油等领域的应用报道,但有理由相信该方法将为油田开发过程理论研究提供十分重要的技术支持。

石油开采和储运过程中容易出现因沥青沉积而使油管堵塞的现象,FT-ICR MS 分析结果表明^[57],压力降低时一些缩合度较低而分子极性较强的 O_xS_1 ($x = 2 \sim 5$)、 O_2 、 N_1S_1 、 N_1S_2 及 O_4S_2 等化合物絮凝形成沥青,这些沥青与溶剂沉淀沥青质的组成存在较大差异;Schaub 等^[58]利用 FT-ICR MS 分析油砂沥青开采中换热器不同部位沉积物的组成,为结焦机理分析提供了重要的理论依据。

4.3 炼油化工

石油烃族组成是反映石油加工过程中原料及产品性质的基础数据,半个世纪前人们已经开始使用质谱分析石油组分烃族组成^[8-11],分析贮存、精制前后化学组成变化能够为油品的安定性及化学反应机理提供重要证据。Rodgers 等^[24]用 FT-ICR MS 分析柴油、煤油及汽油中数百种化合物在油品老化前后的组成差异,发现在老化过程中重组分相对丰度增加,但低电压 EI 电离并不能清楚地反映微量非烃化合物组成。Hughey 等^[18]采用 ESI FT-ICR MS 分析由催化裂化和直馏馏分调和的柴油,发现含 N_1 和 N_2 的化合物难以加氢,含 N_1S_1 、 N_1O_1 、 N_2O_1 和 O_2 杂原子的化合物加氢反应后全部被脱除。同一类化合物在不同电离源 F 离子化效率不同,不同离子源对应的分析结果存在一定差异,加拿大合成原油减压馏分油(483~504 °C)加氢后,FD 电离质谱图中含 N_1O_1 分子的化合物仍有较高丰度^[27]。Klein 等^[59]分别在正、负离子模式下研究 483~504 °C 馏分油加氢前后杂原子化合物组成,难以加氢的杂原子化合物一般只含有一个 N 原子,含有 O_x 、 N_xO_y 、 N_xS_y 和 N_x 的化合物被部分脱除,而含有较少亚甲基且缩合度较低的杂原子化合物完全消失。

Standford 等^[60]研究 3 个不同馏程的 VGO 窄馏分,酸性 O_2 和碱性 N_1 在不同馏分中的相

对丰度均比较接近,随馏分变重,酸性 N_1 、碱性 N_2 呈明显的增加趋势。Teravainen 等^[17]用负离子 ESI 研究北海和俄罗斯原油及其 8 个窄馏分,尽管 4.7 T 的磁场强度并不能实现所有质谱峰的基线分离,但分析结果足以反映 N_1 、 O_1 、 O_2 等主要类型化合物在各馏分中的分布规律,与 N_1 、 O_1 不同, O_2 酸性组分相对丰度在中间馏分段出现了最低值。Fu 等^[28]用低电压 EI 分析了减压馏分油的窄馏分,虽然酸、碱性杂原子化合物的检测灵敏度不如 ESI 高,但分析结果比较直观地反映 N_1 、 S_1 、 O_1 主要杂原子化合物在不同馏分中的分布及相对组成。高伟^[61]通过 ESI FT-ICR MS 分析了焦化蜡油和焦化柴油中的碱性氮化物以及它们在酸萃过程中的走向,发现碱性较强的氮化物小分子相对质量较小,焦化产物中碱性氮化物分子不饱和度较高,以短侧链的氮杂多环芳烃为主,苯胺类碱性氮化物相对较少。

负离子 ESI FT-ICR MS 非常适合原油及馏分油中石油酸的组成分析,碱液萃取^[62]和离子交换^[63]分离得到的主要是小分子石油酸。

石油及石油产品中含硫化合物的组成与分布是石油化学研究的重点,低电压 EI 无法分析重组分或渣油,而 ESI 电离源对硫醚、噻吩等主要硫化物并不能直接电离,为实现含硫化合物离子化,Muller 等^[64]采用甲基衍生化的方法将减压渣油中硫化物转化为相应的盐,然后通过 ESI 分析含硫化合物组成,这种方法为含硫化合物的高分辨质谱分析提供了一种新思路。在此基础上,Panda 等^[65]分析了 3 种沙特原油中不同类型硫化物的分布,他们采用甲基化方法直接分析催化裂化油浆中的含硫化合物组成,硫化物类型及相对丰度,结果与 Schaub 等^[31]利用 FD 源得到的结果基本一致,证明存在分子不饱和度介于二苯并噻吩和蔡苯并噻吩之间的含硫化合物,且具有较高的相对丰度。甲基化 ESI 分析方法也存在一些不足,如甲基化过程中不同类型含硫化合物的转化率存在差异、ESI 电离不利于高缩合度含硫化合物的检出等^[66]。利用四丁基高碘酸铵选择性地氧化减压馏分油中的硫醚类化合物,氧化后油样通过正离子 ESI 分析亚砷类化合物^[67],可以得到油品中硫醚类化合物的组成信息。解决硫化物在 ESI 源中电离的另一种方法是向流动相中引入金属离子^[68],该方法对钡离子浓度要求极高,钡离子浓度太低时硫化

物不电离,过高时产生很强的钨离子峰簇,这一方法目前还没有在高分辨 FT-ICR MS 上的应用报道。

5 面临的问题和发展趋势

Marshall 领导的研究小组在离子源的选择及设计上做了很多工作,低电压 EI 源^[28]只能分析挥发性组分,且电离效率低,仍然有部分碎片离子生成;而 ESI^[69]只能电离极性化合物,不同化合物的电离选择性差异很大,化合物间存在电离抑制作用,且这种作用与它们的相对含量、溶液浓度等因素有关,因此无法解决定量问题。FD/FI 是石油组分较理想的电离源,但目前商品化 FT-ICR MS 仪器上一般不提供 FD 电离源。

提高磁场强度可以得到更高的分辨率,9.4 T 的磁场能够满足相对较轻石油组分的分析需要,但渣油及原油中大分子分析仍然存在分辨率不足的问题,进一步提高磁场强度可以使高质量端的分析更加可靠,同时可以扩大质谱的检测动态范围,然而提高磁场强度将增加仪器成本,短期内很难被用户接受。

前期探索性研究已经证明了 FT-ICR MS 在分析石油组成方面的优越性,在重质油非烃化合物组成研究方面取得了突破性进展。分析结果可以为研究石油及石油产品加工过程化合物的转化规律、反应机理提供重要线索,为石油化工生产过程完成快速监测,对重油大分子及极性非烃化合物的精细分析有望为石油勘探开发提供新的地球化学新方法。

致谢:感谢 Bruker 公司谢永明博士及 Varain 公司彭立新先生对完成本工作所提供的帮助。

参考文献:

- [1] MARSHALL A G, HENDRICKSON C L, JACKSON G S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer [J]. Mass Spectrometry Reviews, 1998, 17: 1-35.
- [2] 王光辉,熊少祥. 傅里叶变换-离子回旋共振质谱 [J]. 现代仪器, 2001(1): 1-5.
- [3] 卞利萍,张洪杰. 线性离子阱-傅立叶变换离子回旋共振质谱的结构原理及在蛋白质组学研究中的应用 [J]. 质谱学报, 2005, 26(4): 247-253.
- [4] COMISAROW M B, MARSHALL A G. Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 1974, 25: 282-283.
- [5] 刘晗青,郭寅龙. 傅立叶变换-离子回旋共振质谱法在蛋白质分析中的应用 [J]. 质谱学报, 2003, 24(2): 363-369.
- [6] MARSHALL A G, RODGERS R P. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis [J]. Acc Chem Res, 2004, 37(1): 53-59.
- [7] RODGERS R P, SCHAUB T M, MARSHALL A G. Petroleomics: MS returns to its roots [J]. Anal Chem, 2005, 77(1): 20-27.
- [8] BROWN R. Compound types in gasoline by mass spectrometer analysis [J]. Anal Chem, 1951, 23(3): 430-437.
- [9] CLERC R J, HOOD A, O'NEAL M M. Mass spectrometric analysis of high molecular weight, saturated hydrocarbons [J]. Anal Chem, 1955, 27(6): 868-875.
- [10] GALLEGOS E J, GREEN J W, LINDEMAN L P, et al. Petroleum group-type analysis by high resolution mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1967, 39(14): 1 833-1 838.
- [11] SCHMIDT C E, SPRECHER R F, BATTS B D. Low-voltage, high-resolution mass spectrometric methods for fuel analysis: application to coal distillates [J]. Anal Chem, 1987, 59(17): 2 027-2 033.
- [12] SMITH D F. Petroleomics applications of fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: crude oil and bitumen analysis [D]. Florida: The Florida State University, 2007.
- [13] HUGHEY C A, RODGERS R P, MARSHALL A G. Resolution of 11000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil [J]. Anal Chem, 2002, 74(16): 4 145-4 149.
- [14] HUGHEY C A, HENDRICKSON C L, RODGERS R P, et al. Kendrick mass defect spectrum: a compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra [J]. Anal Chem, 2001, 73(19): 4 676-4 681.
- [15] KENDRICK E. A mass scale based on $\text{CH}_2 = 14.000\ 0$ for high resolution mass spectrometry of organic compounds [J]. Anal Chem, 1963, 35(13): 2 146-2 154.
- [16] WU Z, RODGERS R P, MARSHALL A G. Two-

- and three-dimensional van krevelen diagrams; a graphical analysis complementary to the kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband fourier transform ion cyclotron resonance mass measurements[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(9): 2 511-2 516.
- [17] TERAVALINEN M J, PAKARINEN J M H, WICKSTROM K, et al. Comparison of the composition of russian and north sea crude oils and their eight distillation fractions studied by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry; the effect of suppression[J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(1): 266-273.
- [18] HUGHEY C A, HENDRICKSON C L, RODGERS R P, et al. Elemental composition analysis of processed and unprocessed diesel fuel by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2001, 15(5): 1 186-1 193.
- [19] 史 权, 董智勇, 张亚和, 等. 石油组分高分辨质谱数据处理[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(待发表).
- [20] 史 权. 高酸值原油石油酸组成及其地球化学意义[D]. 北京: 中国地质大学, 2008.
- [21] HSU C S, LIANG Z M, CAMPANA J E. Hydrocarbon characterization by ultrahigh resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1994, 66(6): 850-855.
- [22] GUAN S, MARSHALL A G, SCHEPPELE S E. Resolution and chemical formula identification of aromatic hydrocarbons and aromatic compounds containing sulfur, nitrogen, or oxygen in petroleum distillates and refinery streams[J]. *Anal Chem*, 1996, 68(1): 46-71.
- [23] RODGERS R P, WHITE F M, HENDRICKSON C L, et al. Resolution, elemental composition, and simultaneous monitoring by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organosulfur species before and after diesel fuel processing[J]. *Anal Chem*, 1998, 70(22): 4 743-4 750.
- [24] RODGERS R, BLUMER E N, FREITAS M A, et al. Complete compositional monitoring of the weathering of transportation fuels based on elemental compositions from fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(9): 1 671-1 678.
- [25] RODGERS R P, BLUMER E N, FREITAS M A, et al. Jet fuel chemical composition, weathering, and identification as a contaminant at a remediation site, determined by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1999, 71(22): 5 171-5 176.
- [26] FU J M, PURCELL J M, QUINN J P, et al. External electron ionization 7 t fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer for resolution and identification of volatile organic mixtures. review of scientific instruments[J]. 2006, 77(2) 025102;1-9.
- [27] FU J M, KLEIN G C, SMITH D F, et al. Comprehensive compositional analysis of hydrotreated and untreated nitrogen-concentrated fractions from syncrude oil by electron ionization, field desorption ionization, and electrospray ionization ultrahigh-resolution ft-icr mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(3): 1 235-1 241.
- [28] FU J M, KIM S, RODGERS R P, et al. Nonpolar compositional analysis of vacuum gas oil distillation fractions by electron ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(2): 661-667.
- [29] SCHAUB T M, HENDRICKSON C L, QIAN K, et al. High-resolution field desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass analysis of nonpolar molecules[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(9): 2 172-2 176.
- [30] SCHAUB T M, LINDEN H B, HENDRICKSON C L, et al. Continuous-flow sample introduction for field desorption/ionization mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(14): 1 641-1 644.
- [31] SCHAUB T M, RODGERS R P, MARSHALL A G. Speciation of aromatic compounds in petroleum refinery streams by continuous flow field desorption ionization ft-icr mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2005, 19(4): 1 566-1 573.
- [32] SCHAUB T M, HENDRICKSON C L, QUINN J P, et al. Instrumentation and method for ultrahigh resolution field desorption ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of nonpolar species[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(5): 1 317-1 324.

- [33] SCHAUB T M. Field desorption ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[D]. Florida: The Florida State University, 2004.
- [34] CAMPBELL J L, CRAWFORD K E, KENTTA-MAA H I. Analysis of saturated hydrocarbons by using chemical ionization combined with laser-induced acoustic desorption/fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 959-963.
- [35] PURCELL J M, HENDRICKSON C L, RODGERS R P, et al. Atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for complex mixture analysis[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(16): 5 906-5 912.
- [36] PURCELL J M. Petroleum analysis by atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[D]. Florida: The Florida State University, 2007.
- [37] MIZE T M, AMSTER I J. Broad-band ion accumulation with an internal source MALDI-FTICR-MS[J]. *Anal Chem*, 2000, 72: 5 886-5 891.
- [38] CRAWFORD K E, CAMPBELL J L, FIDDLER M N, et al. Laser-induced acoustic desorption/fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for petroleum distillate analysis[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(24): 7 916-7 923.
- [39] MIYABAYASHI K, NAITO Y, TSUJIMOTO K, et al. Structure characterization of polyaromatic hydrocarbons in arabian mix vacuum residue by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 235(1): 49-57.
- [40] ZHAN D, FENN J B. Electrospray mass spectrometry of fossil fuels[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 194 (2/3): 197-208.
- [41] 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 single electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil[J]. *Energy Fuels*, 2001, 15(2): 492-498.
- [42] MIYABAYASHI K, NAITO Y, TSUJIMOTO K, et al. Characterization of nitrogen compounds in vacuum residues by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2004, 47(5): 326-334.
- [43] KLEIN G C, ANGSTROM A, RODGERS R P, et al. Use of saturates/aromatics/resins/asphaltenes (sara) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(2): 668-672.
- [44] QIAN K N, 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): 1 505-1 511.
- [45] HUGHEY C A, RODGERS R P, MARSHALL A G, et al. Identification of acidic nso compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(7): 743-759.
- [46] HUGHEY C A, RODGERS R P, MARSHALL A G, et al. Acidic and neutral polar nso compounds in smackover oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7): 863-880.
- [47] KIM S, STANFORD L A, RODGERS R P, et al. Microbial alteration of the acidic and neutral polar nso compounds revealed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(8): 1 117-1 134.
- [48] HUGHEY C A, GALASSO S A, ZUMBERGE J E. Detailed compositional comparison of acidic nso compounds in biodegraded reservoir and surface crude oils by negative ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Fuel*, 2007, 86(5/6): 758-768.
- [49] HEMMINGSEN P V, KIM S, PETTERSEN H E, et al. Structural characterization and interfacial behavior of acidic compounds extracted from a north sea oil[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(5): 1 980-1 987.

- [50] 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): 1 973-1 979.
- [51] MULLINS O C, RODGERS R P, WEINHEBER P, et al. Oil reservoir characterization via crude oil analysis by downhole fluid analysis in oil wells with visible-near-infrared spectroscopy and by laboratory analysis with electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(6): 2 448-2 456.
- [52] SMITH D F, SCHAUB T M, RAHIMI P, et al. Self-association of organic acids in petroleum and canadian bitumen characterized by low- and high-resolution mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2006, 21(3): 1 309-1 316.
- [53] BARROW M P, MCDONNELL L A, 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.
- [54] RODGERS R P, HENDRICKSON C L, EMMETT M R, et al. Molecular characterization of petroporphyrins in crude oil by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2001, 79(5/6): 546-551.
- [55] STANFORD L A, RODGERS R P, MARSHALL A G, et al. Compositional characterization of bitumen/water emulsion films by negative- and positive-ion electrospray ionization and field desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(2): 963-972.
- [56] STANFORD L A, RODGERS R P, MARSHALL A G, et al. Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative- and positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(2): 973-981.
- [57] 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): 1 965-1 972.
- [58] SCHAUB T M, JENNINGS D W, KIM S, et al. Heat-exchanger deposits in an inverted steam-assisted gravity drainage operation. part 2. organic acid analysis by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 185-194.
- [59] KLEIN G C, RODGERS R P, MARSHALL A G. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization ft-icr mass spectrometry [J]. *Fuel*, 2006, 85(14/15): 2 071-2 080.
- [60] STANFORD L A, KIM S, RODGERS R P, et al. Characterization of compositional changes in vacuum gas oil distillation cuts by electrospray ionization fourier transform-ion cyclotron resonance (ft-icr) mass spectrometry[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(4): 1 664-1 673.
- [61] 高 伟. 焦化蜡油中碱性氮化物高分辨质谱分析 [D]. 北京: 中国石油大学, 2007.
- [62] 陆小泉, 史 权, 赵锁奇, 等. 碱液萃取前后原油中极性化合物组成的高分辨质谱分析[J]. *分析化学*, 2008, 36(5): 614-618.
- [63] 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 prefractionationprefractionation[J]. *Energy & Fuels*, 2008, in press.
- [64] MULLER H, ANDERSSON J T, SCHRADER W. Characterization of high-molecular-weight sulfur-containing aromatics in vacuum residues using fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(8): 2 536-2 543.
- [65] PANDA S K, SCHRADER W, AL-HAJJI A, et al. Distribution of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in three saudi arabian crude oils as determined by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(2): 1 071-1 077.
- [66] PURCELL J M, JUYAL P, KIM D G, et al.

Sulfur speciation in petroleum: atmospheric pressure photoionization or chemical derivatization and electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 2 869-2 874.

[67] 王 磊. 甲基铈盐的合成[J]. 合成化学, 1997, 5(4): 362-367.

[68] RUDZINSKI W E, ZHOU K, LUO X. Mass spectrometric characterization of organosulfur com-

pounds using palladium(II) as a sensitivity-enhancing reagent[J]. Energy Fuels, 2004, 18(1): 16-21.

[69] WU Z. Compositional analysis of complex organic mixtures by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[D]. Florida: The Florida State University, 2004.

中国化学会关于召开“第十届全国分析化学年会 暨第十届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮)

中国化学会决定于 2009 年 10 月中旬在风景秀丽的历史文化名城——扬州召开“第十届全国分析化学年会暨第十届原子光谱学术会议”，并委托扬州大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展及我国分析化学学科的发展进行学术交流和研讨，会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论，并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下：

一、征文内容

(1)原子光谱分析法；(2)分子光谱分析法；(3)色谱法与分离科学；(4)电分析化学法；(5)波谱法(包括顺磁、核磁共振)；(6)质谱分析；(7)过程分析；(8)联用方法与自动化分析；(9)痕量分析；(10)形态、表面及结构分析；(11)生物分析化学；(12)临床与药物分析；(13)环境分析化学；(14)食品分析；(15)芯片分析；(16)纳米分析化学；(17)分析仪器及装置；(18)质量控制；(19)化学与生物信息学；(20)有关分析化学的其他研究。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑，包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇)，用 A4 纸打印，版心尺寸为 15 cm×24 cm，标题用小三号黑体，正文用小四号宋体，全文(包括图表)约为 1 000~1 500 字，请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期：2009 年 8 月 30 日。

三、收稿地址

稿件请用挂号信邮寄至江苏省扬州大学瘦西湖校区化学化工学院，朱霞石、徐琴同志收(邮编 225002)，并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 E-mail 地址。也可以附件直接发至：fenxi@yzu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等事项请见第二轮通知。筹备组联系电话：0514-87972034, 13196492806(朱霞石)。

会议网站：<http://ac.yzu.edu.cn>。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品，有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人：王赆胤 0514-82158781。传真：0514-87975244。

第十届全国分析化学年会筹备组
扬州大学化学化工学院、扬州大学分析测试中心代章