

渤海湾盆地济阳坳陷樊页 1 井页岩油 与临近页岩中含氮化合物组成特征

刘 鹏^{1,2,3}, 陶国亮^{1,2,3}, 黎茂稳^{1,2,3}, 李志明^{1,2,3}, 蒋启贵^{1,2,3}, 鲍云杰^{1,2,3}, 徐二社^{1,2,3}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126;

3. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:采用负离子电喷雾(ESI)—傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS),分析了渤海湾盆地济阳坳陷樊页 1 井页岩油和临近页岩油产层的两种不同岩相的岩心抽提物组成,重点研究其中吡咯类含氮化合物分子组成的差异。页岩油和岩心抽提物杂原子化合物以 N₁类为主。对比高分辨质谱图全貌和指纹细节,3 个样品中 N₁类化合物的等效双键数及碳数分布以及 N₁类化合物的平均分子量,均揭示页岩油中吡咯类氮化物组成与相邻层位的纹层状页岩抽提物组成类似,而与块状页岩抽提物中该类化合物组成差异较大。电喷雾—高分辨质谱具有超高的分辨率,能有效分析不同类型样品中杂原子化合物的精细分子组成差异,可为陆相页岩油近源示踪研究提供借鉴。

关键词:电喷雾—傅里叶变换离子回旋共振质谱示踪;含氮化合物;页岩油;济阳坳陷;渤海湾盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Characteristics of nitrogen-containing compounds in shale oil and adjacent shales in well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

LIU Peng^{1,2,3}, TAO Guoliang^{1,2,3}, LI Maowen^{1,2,3}, LI Zhiming^{1,2,3},

JIANG Qigui^{1,2,3}, BAO Yunjie^{1,2,3}, XU Ershe^{1,2,3}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The composition of shale oil and neighboring shales with different lithofacies in well FY 1 in the Jiyang Depression of Bohai Bay Basin was analyzed with negative-ion electrospray ionization (ESI) and Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). The molecular compositions of pyrrole nitrogen compounds were compared. The heteroatom compounds of shale oil and two core extracts were mainly N₁ compounds. The high resolution mass spectrum and fingerprint details, the DBE and carbon number distribution of N₁ compounds, and the average molecular weight of N₁ compounds of three samples all showed that the composition of pyrrole nitrides in shale oil is similar to that of lamellar shale extracts, but different from the massive shale extracts. The ESI and FT-ICR MS has an ultra-high resolution and can effectively show the fine molecular composition differences of heteroatomic compounds in different types of samples. The analysis results can provide a reference for the near source tracing of terrestrial shale oil.

Key words: ESI and FT-ICR MS; nitrogen containing compound; shale oil; Jiyang Depression; Bohai Bay Basin

页岩油作为未来油气勘探的重要接替资源^[1-4],受到全球油气界越来越多的关注和重视。特别是北美页岩油气的成功开发,极大地推动了全球页岩油气的勘探开发进程^[1]。“页岩油”是指富

有机质泥页岩层系中已经形成的,以游离、与干酪根互溶或吸附方式赋存于泥页岩基质孔隙、微裂缝及非烃源岩薄夹层中的石油资源^[5]。与常规原油相比,页岩油通常没有经过运移或仅经历短距离层

收稿日期:2020-05-18;修订日期:2020-06-28。

作者简介:刘鹏(1980—),男,博士,副研究员,从事油气地球化学研究。E-mail:liupeng_1207@163.com。

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发:中国典型盆地陆相页岩油勘探开发选区与目标评价”(2017ZX05049001)、中国石化科技部基础前瞻项目“页岩轻烃挥发损失量恢复技术研究”(P19003)和页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室基金联合资助。

内初次运移,因此其分子组成与常规原油具有一定的差异。研究页岩油及页岩抽提物中的含杂原子极性分子组成,对于页岩油生成演化及赋存状态研究具有重要意义。

采用具有超高分辨率的电喷雾(ESI)一傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)技术,研究渤海湾盆地济阳拗陷樊页1井页岩油中含杂原子极性化合物的精细分子组成,对樊页1井页岩油和两种不同岩相类型页岩抽提物中含氮化合物的分子组成进行指纹比对,并尝试将该结果应用于页岩油运移示踪研究。

1 样品与实验

1.1 样品信息

本研究所选样品为渤海湾盆地樊页1井的2个泥页岩岩心样品和相邻试油层段的原油,层位为古近系沙河街组沙四段上亚段(E_{s4}^{\uparrow})。XIE等^[6]详细描述了这些泥页岩样品的地质背景及有机岩石学特征,樊页1井泥页岩层系沉积相变频繁,具有较强的非均质性;潘银华等^[7]研究了樊页1井典型样品的不同赋存状态可溶有机质的地球化学特征,揭示中性含氮化合物主要富集在氯仿沥青“A”中。本研究选取的2个样品的岩性分别为深灰色纹层状灰质泥岩(FY1-18)和灰黑色块状泥岩(FY1-22),其基本信息及岩石热解参数见表1。可以看出,纹层状页岩 S_1 含量较高而TOC含量较低,而块状油泥岩的 S_2 值相对更高,达到23.68 mg/g。

1.2 样品制备及仪器分析

样品制备方法包括岩石样品索氏抽提及测试样品配置^[8]。将8 g左右的页岩粉末样品置于索氏抽提器中,加入150 mL二氯甲烷:甲醇(87:13, V:V)共沸试剂,抽提72 h后采用旋转蒸发器将抽提物溶液浓缩至约5 mL后,采用氮气吹干仪吹干溶剂,得到页岩岩心抽提物样品。最后将抽提物溶于甲苯:甲醇(1:1, V:V)混合溶液,配成浓度为0.15 mg/mL的溶液待进行质谱分析^[8]。

将配制好的待测油样进行ESI FT-ICR MS分

析,所用仪器型号为美国Bruker公司SolariX型FT-ICR MS,配备ESI电离源,采用负离子模式,超导磁场强度为12.0 T(特斯拉)。仪器测试条件和数据处理方法详见文献[9-10]。

2 结果与讨论

2.1 高分辨指纹谱图特征

图1为樊页1井页岩油和2个典型不同岩性页岩抽提物的负离子ESI FT-ICR MS图。横坐标为质荷比(m/z),由于负离子ESI电离源是选择性电离的软电离源,可以选择性电离样品中的中性氮化物以及酸性化合物^[11],并且其软电的特性可以不产生离子碎片,能获得化合物完整的分子离子峰,因此质谱图的横坐标代表了中性含氮化合物和酸性含氧化合物的分子量分布。樊页1井页岩油中极性化合物分子量分布在 m/z 200~700之间,主要化合物分子量分布在 m/z 220~550之间,其质量重心在 m/z 410附近。纹层状页岩抽提物中极性分子的分子量显示出与其相邻层位页岩油相似的分子量分布,即其中所含极性化合物分子量也分布在 m/z 200~700之间,质量重心在 m/z 410附近。而另外一个块状页岩抽提物中极性分子的分子量与其相邻层位页岩油和纹层状页岩抽提物相比,其分子量分布较小,即其中所含极性化合物的分子量分布在 m/z 200~600之间,主要化合物分子量分布在 m/z 230~480之间,质量重心在 m/z 380附近。

为了充分比较樊页1井页岩油和与其相邻的2个不同岩相页岩抽提物中极性杂原子化合物分布的异同,将图1中3个样品的质谱全图在 m/z 406~420范围进行局部放大(图2)。分别选取2组质谱峰进行指纹比对,第一组选择 m/z 410, 412, 414质量点上的3个含氮化合物质谱峰,其分子组成分别为 $C_{30}H_{36}N$ ($DBE=13$)、 $C_{30}H_{38}N$ ($DBE=12$)、 $C_{31}H_{28}N$ ($DBE=18$)(DEB 表示等效双键数)。可以看出,樊页1井页岩油和纹层状页岩抽提物中这3个含氮化合物的分布模式非常相似,其丰度大小均为 $C_{30}H_{38}N$ ($DBE=12$)> $C_{30}H_{36}N$ ($DBE=13$)> $C_{31}H_{28}N$

表1 渤海湾盆地济阳拗陷樊页1井泥页岩样品基本信息及岩石热解参数

Table 1 Rock-Eval pyrolysis parameters and basic information of two argillaceous source rock samples from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

样号	岩性	井深/ m	地层	S_1 / ($mg \cdot g^{-1}$)	S_2 / ($mg \cdot g^{-1}$)	T_{max} / ℃	$w(TOC)$ / %	I_H / ($mg \cdot g^{-1}$)
FY1-18	深灰色纹层状灰质泥岩	3 292.12	E_{s4}^{\uparrow}	5.05	3.33	431	1.36	245
FY1-22	灰黑色块状泥岩	3 332.15	E_{s4}^{\uparrow}	2.26	23.68	450	6.08	389

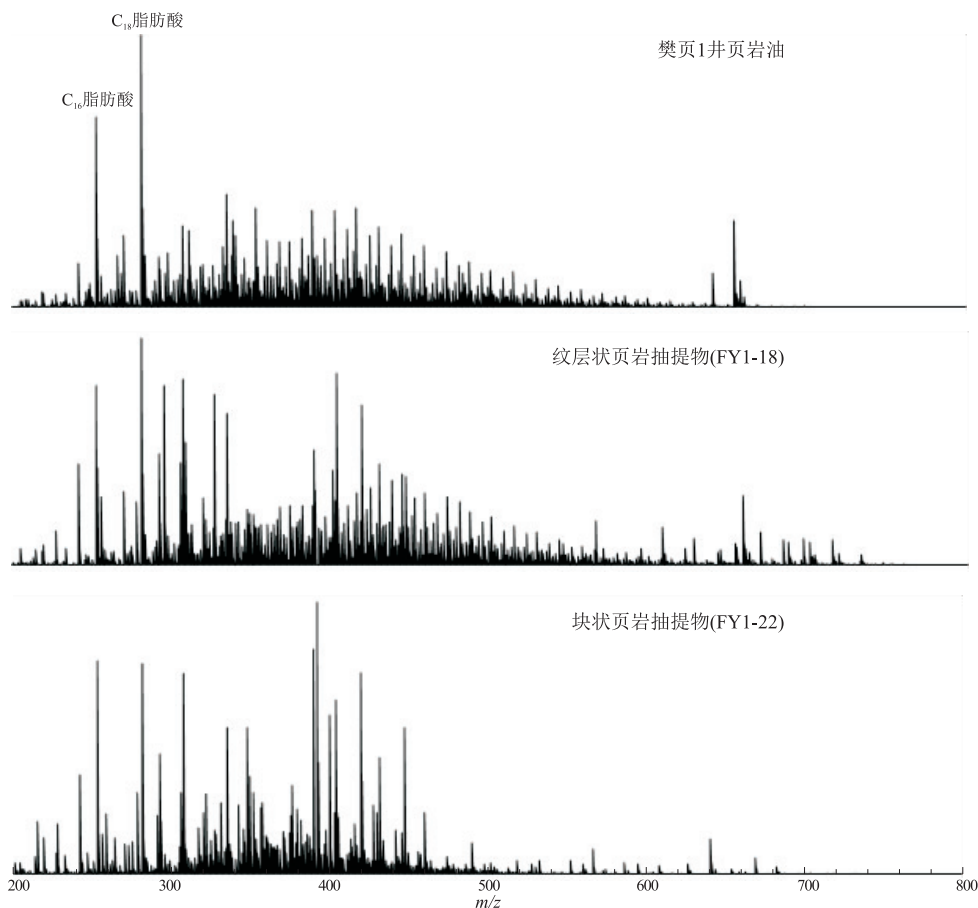


图 1 渤海湾盆地济阳坳陷樊页 1 井页岩油和典型页岩抽提物负离子 ESI FT-ICR MS 质谱图 (m/z 200~700)

Fig.1 Broadband negative-ion ESI FT-ICR mass spectrum (m/z 200-700) of shale oil and extracts from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

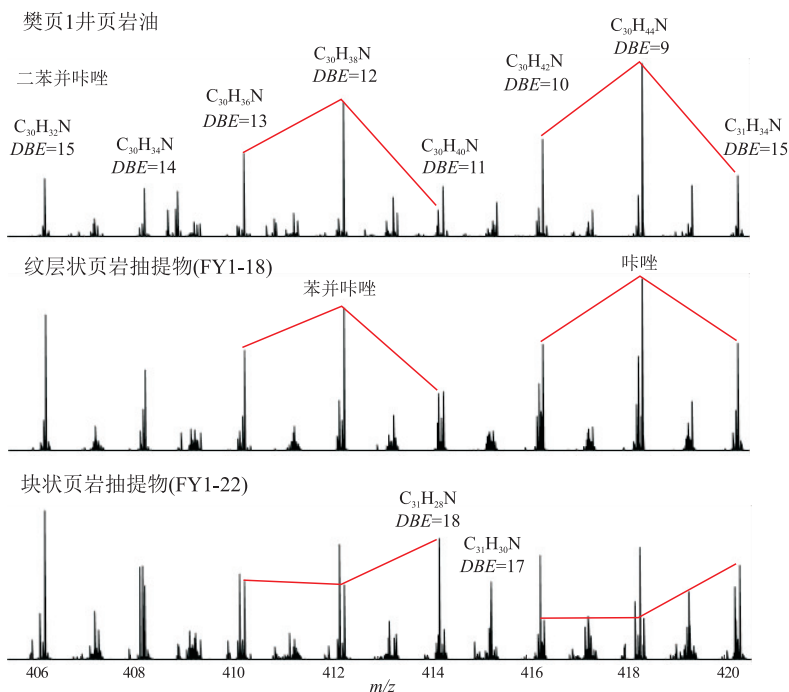


图 2 渤海湾盆地济阳坳陷樊页 1 井页岩油和典型页岩抽提物的负离子 ESI FT-ICR MS 质谱图 (m/z 406~420)

Fig.2 Partial negative-ion ESI FT-ICR mass spectrum (m/z 406-420) of shale oil and extracts from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

($DBE=18$);而在块状页岩抽提物中上述3种含氮化合物显现出相反的质谱峰强度,为 $C_{31}H_{28}N$ ($DBE=18$) $>C_{30}H_{36}N$ ($DBE=13$) $\approx C_{30}H_{38}N$ ($DBE=12$)。选择的第二组3个含氮化合物的质谱峰分别位于 m/z 416,418,420 质量点,其分子组成分别为 $C_{30}H_{42}N$ ($DBE=10$)、 $C_{30}H_{44}N$ ($DBE=9$)、 $C_{31}H_{34}N$ ($DBE=15$)。同样可以看出,樊页1井页岩油和纹层状页岩抽提物中第二组3个含氮化合物的分布模式也非常相似,其丰度大小均为中间的 $C_{30}H_{44}N$ ($DBE=9$) 化合物丰度最高,3个化合物的丰度大小呈现一个倒“V”字形;而在块状页岩抽提物中上述3种含氮化合物显现出相反的质谱峰强度,为 $C_{31}H_{34}N$ ($DBE=15$) $>C_{30}H_{42}N$ ($DBE=10$) $\approx C_{30}H_{44}N$ ($DBE=9$),3个化合物的丰度大小呈现一个反“L”字形。

图3为樊页1井页岩油及抽提物的负离子电喷雾高分辨质谱图在质量点 m/z 412 的局部放大图。3个样品在该质量点均可鉴定出2个明显的含氮化合物质谱峰,其对应的分子组成分别为 $C_{30}H_{38}N$ ($DBE=12$) 和 $C_{31}H_{26}N$ ($DBE=19$)。可以看出,樊页1井页岩油和纹层状页岩抽提物中这2个含氮化合物的分布模式非常相似,其丰度大小

均为 $C_{30}H_{38}N$ ($DBE=12$) $>C_{31}H_{26}N$ ($DBE=19$),显现出在页岩油和纹层状页岩中富集低缩合度(低 DBE 值)的含氮化合物;而在块状页岩抽提物中富集高缩合度(高 DBE 值)的含氮化合物,即为 $C_{31}H_{26}N$ ($DBE=19$) $>C_{30}H_{38}N$ ($DBE=12$)。

总的来说,无论是通过樊页1井页岩油与其相邻层位的2类不同岩相的页岩抽提物中负离子电喷雾高分辨质谱全图的分子量分布来看,还是通过2个不同质量范围的局部放大图来看,均显现出樊页1井页岩油含氮化合物分布与纹层状页岩抽提物中的分布相似,与块状页岩抽提物中的分布差异很大,揭示樊页1井页岩油源自纹层状页岩,或纹层状页岩为页岩油发生近源运移的优势通道。

2.2 杂原子化合物分布

图4为樊页1井页岩油和2个不同岩性岩心抽提物中不同杂原子类型化合物的相对丰度分布图。此处相对丰度的定义为,质谱图中各类杂原子化合物所对应的质谱峰的强度之和与鉴定出的所有杂原子化合物对应质谱峰的强度之和(同位素峰除外)的比值^[11]。樊页1井页岩油样品中共鉴定出9类不同的杂原子化合物类型,其中以含有1个氮原子的杂原子化合物(N_1 类化合物)为主,其相对丰度高达65%左右;其次还鉴定出 N_1O_1 , N_1O_2 , N_1O_3 , N_1S_1 , N_2 , O_1 , O_2 , O_3 等8类杂原子化合物类型。樊页1井2个不同岩相类型的页岩抽提物中的杂原子化合物组成较相邻层位的页岩组成更加复杂,除含有页岩油中鉴定出的9类杂原子化合物外,在纹层状页岩抽提物中还检测出 O_4 , O_5 , O_6 类化合物;而在块状页岩抽提物中检测出的杂原子化合物类型更多,与原油相比,还额外检测出 O_1S_1 , O_4 , O_5 , O_6 , O_7 , O_8 类杂原子化合物。通过比较3个样品中杂原子化合物的分布特征可以看出, N_1 类化合物在页岩油和岩心抽提物中均具有较高的相对丰度。由于在负离子电喷雾电离条件下, N_1

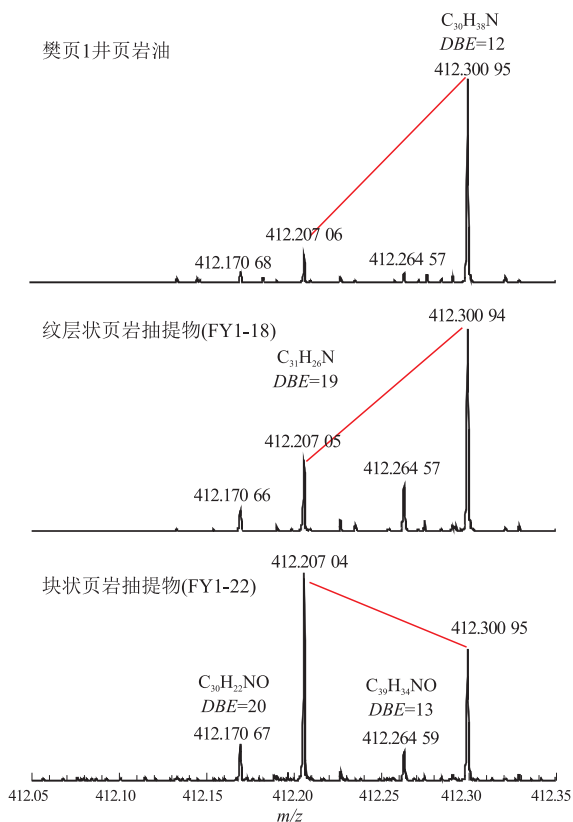


图3 渤海湾盆地济阳拗陷樊页1井原油和典型页岩抽提物高分辨质谱 m/z 412 局部放大

Fig.3 Expanded mass scale spectrum at m/z 412 of shale oil and extracts from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

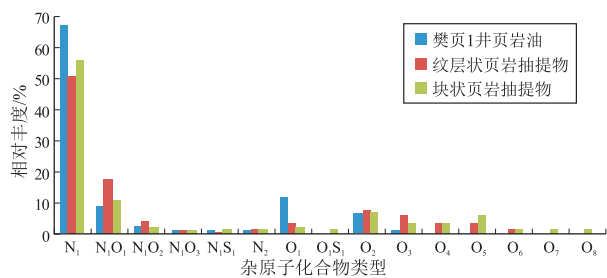


图4 渤海湾盆地济阳拗陷樊页1井页岩油和岩心抽提物中极性杂原子化合物类型相对丰度分布

Fig.4 Relative abundance of heteroatom class species of shale oil and extracts from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

类化合物主要为中性含氮化合物^[11],通常用其进行油气运移和示踪研究^[12],因此,本文重点研究 N_1 类化合物的分布特征,并比较樊页 1 井页岩油和不同岩相页岩抽提物中 N_1 类化合物分布的差异。

2.3 N_1 类化合物分布特征

图 5 为樊页 1 井页岩油及 2 个不同岩相抽提物中 N_1 类化合物的 DBE 及碳数分布。由于负离子电喷雾电离源 (ESI) 能选择性地电离石油样品中的中性含氮化合物及酸性含氧化合物,故本研究样品中 N_1 类化合物主要为分子中含有吡咯环的中性含氮化合物。图 5 中横坐标为 N_1 类化合物碳原子数分布,纵坐标为 N_1 类化合物 DBE 分布,用点的大小指示样品中化合物的相对丰度,点越大则相对丰度越高^[8]。樊页 1 井页岩油中 N_1 类的碳数分布在 C_{15} - C_{55} 之间, DBE 分布在 6~23 之间,其中 $DBE=9$ (C_{23} - C_{35}) 的 N_1 类具有最高的相对丰度,其对应的母核结构为咪唑; $DBE=12$ (对应苯并咪唑) 碳原子数在 C_{18} - C_{35} 的 N_1 类具有较高的相对丰度,该类化合物碳原子数分布具有 2 个质量重心,分别在 C_{20} 和 C_{30} 附近; $DBE=15$ (对应二苯并咪唑) 的含氮化合物也具有较高的相对丰度。

将 2 种不同岩相的页岩抽提物中 N_1 类与其临近层位的页岩油相比,可以看出纹层状页岩抽提物中 N_1 类的分子组成分布与页岩油中该类氮化物分布模式比较类似,具有如下相似特点: (1) 碳原子分布类似,均介于 C_{15} - C_{55} 之间, DBE 分布类似,均介于 9~23 之间; (2) $DBE=9$ (C_{23} - C_{35}) 的 N_1 类具有最高的相对丰度; (3) $DBE=12$ (C_{18} - C_{35}) 的 N_1 类 (对应苯并咪唑) 具有较高的相对丰度,该类化合物碳原子数分布同样具有 2 个质量重心,分别在 C_{20} 和 C_{30} 附近。块状页岩抽提物中 N_1 类化合物的 DBE 及碳数分布显示出独特的分布模式: (1) 碳数分布范围较窄,介于 C_{15} - C_{50} 之间; (2) 低缩合度的咪唑类 ($DBE=9$) 含量很低; (3) $DBE=15$ 的 N_1 类具有最高的相对丰度,其对应结构为二苯并咪唑类

化合物;其次, $DBE=12, 18$ 的 N_1 类也具有较高的相对丰度,其对应结构分别为苯并咪唑和苯并萘并咪唑; (4) 在 3 类具有较高相对丰度的 N_1 类化合物 ($DBE=12, 15, 18$) 中,高丰度的 N_1 类碳原子数分布范围很窄,并且均分布在低碳原子数附近,说明在块状页岩抽提物中的 N_1 类化合物取代基碳数较低或者碳链较短。

将樊页 1 井页岩油和 2 种不同岩相页岩抽提物中 3 类典型常见的 N_1 类中性含氮化合物 ($DBE=9$ 的咪唑类, $DBE=12$ 的苯并咪唑类, $DBE=15$ 的二苯并咪唑类) 进行归一化,计算其相对丰度,并做三角图 (图 6)。樊页 1 井页岩油与纹层状页岩抽提物中 3 类含氮化合物的分布模式相似,而与块状页岩抽提物中该类化合物差异很大。

2.4 N_1 类化合物平均分子量

电喷雾高分辨质谱能精确测得样品中杂原子化合物的分子量,为测定样品中杂原子化合物的平

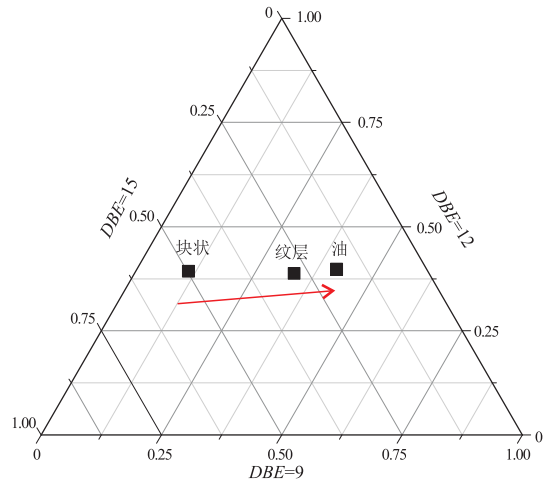


图 6 渤海湾盆地济阳拗陷樊页 1 井页岩油和岩心抽提物中咪唑 ($DBE=9$)、苯并咪唑 ($DBE=12$)、二苯并咪唑 ($DBE=15$) 三角分布图

Fig.6 Triangular diagram of carbazole ($DBE=9$), benzo-carbazole ($DBE=12$) and dibenzo-carbazole ($DBE=15$) in shale oil and extracts from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

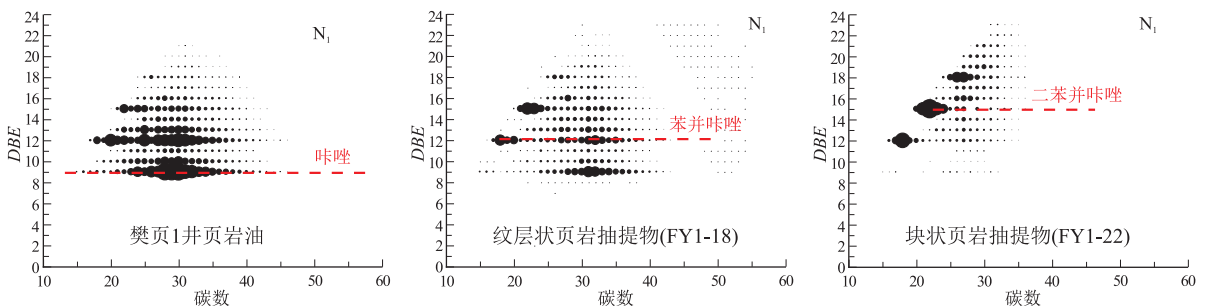


图 5 渤海湾盆地济阳拗陷樊页 1 井页岩油和岩心抽提物中 N_1 类 DBE 及碳数分布

Fig.5 DBE vs. carbon number of N_1 species of shale oil and extracts from well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

均分子量奠定基础。通过平均分子量计算公式,得到樊页1井页岩油和不同岩相页岩抽提物中含氮杂原子化合物的平均分子量:

$$Mn = \sum M_i N_i / \sum N_i$$

式中: Mn 为平均分子量; M_i 为质谱峰*i*质量数; N_i 为质谱峰*i*强度。

计算结果表明,樊页1井页岩油和纹层状页岩抽提物中含氮化合物的平均分子量较为接近,分别为411.12 Da(道尔顿)和417.58 Da;而块状泥岩岩心抽提物中含氮化合物的平均分子量较小,仅为373.11 Da。这也进一步说明樊页1井页岩油与纹层状页岩所含原油具有相关性。

3 结论

从渤海湾盆地济阳拗陷樊页1井页岩油中鉴定出9种不同类型的杂原子化合物,以 N_1 类化合物为主,其相对丰度高达66.7%;临近页岩油产层的2种不同岩相的岩心抽提物中分别鉴定出12种和15种不同类型的杂原子化合物,均以 N_1 类化合物为主,其相对丰度分别为50.6%和55.8%。通过对比3个样品中 N_1 类化合物的DBE及碳数分布、咪唑类(DBE=9)、苯并咪唑类(DBE=12)和二苯并咪唑类(DBE=15)的相对含量以及 N_1 类化合物的平均分子量,显示页岩油中吡咯类中性氮化物组成与相邻层位的纹层状页岩抽提物组成类似,而与块状页岩抽提物中该类化合物组成差异较大。由于电喷雾高分辨质谱具有超高的分辨率,能有效分析不同类型样品中极性杂原子化合物的精细分子组成差异,该技术可为陆相页岩油近源示踪研究提供借鉴。

参考文献:

- [1] 柳波,吕延防,冉清昌,等.松辽盆地北部青山口组页岩油形成地质条件及勘探潜力[J].石油与天然气地质,2014,35(2):280-285.
LIU Bo, LV Yanfang, RAN Qingchang, et al. Geological conditions and exploration potential of shale oil in Qingshankou Formation, northern Songliao Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(2):280-285.
- [2] HILL R J, JARVIE D M, ZUMBERGE J, et al. Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4):445-473.
- [3] 邹才能,杨智,崔景伟,等.页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J].石油勘探与开发,2013,40(1):14-26.
ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonma-

rine shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1):14-26.

- [4] 宋国奇,徐兴友,李政,等.济阳拗陷古近系陆相页岩油产量的影响因素[J].石油与天然气地质,2015,36(3):463-471.
SONG Guoqi, XU Xingyou, LI Zheng, et al. Factors controlling oil production from Paleogene shale in Jiyang Depression[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(3):463-471.
- [5] 黎茂稳,马晓潇,蒋启贵,等.北美海相页岩油形成条件、富集特征与启示[J].油气地质与采收率,2019,26(1):13-28.
LI Maowen, MA Xiaoxiao, JIANG Qigui, et al. Enlightenment from formation conditions and enrichment characteristics of marine shale oil in North America[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(1):13-28.
- [6] XIE Xiaomin, LI Maowen, LITKE R, et al. Petrographic and geochemical characterization of microfacies in a lacustrine shale oil system in the Dongying Sag, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, Eastern China[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 165:49-63.
- [7] 潘银华,黎茂稳,孙永革,等.低熟湖相泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质的地球化学特征[J].地球化学,2018,47(4):335-344.
PAN Yinhua, LI Maowen, SUN Yongge, et al. Geochemical characterization of soluble organic matter with different existing states in low-maturity argillaceous source rocks of lacustrine facies[J]. Geochimica, 2018, 47(4):335-344.
- [8] 刘鹏,黎茂稳,孙永革,等.岩石抽提物中极性化合物超高分辨质谱识别[J].分析测试学报,2014,33(1):57-62.
LIU Peng, LI Maowen, SUN Yongge, et al. Characterization of polar species in rock extracts by ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(1):57-62.
- [9] 刘鹏,黎茂稳,孙永革,等.加拿大油砂沥青中极性化合物的电喷雾—高分辨质谱研究[J].石油实验地质,2014,36(1):89-94.
LIU Peng, LI Maowen, SUN Yongge, et al. Molecular characterization of polar species in Canadian oil sand bitumens by electrospray ionization and high resolution mass spectrometry[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(1):89-94.
- [10] LIU Peng, XU Chunming, SHI Quan, et al. Characterization of sulfide compounds in petroleum: selective oxidation followed by positive-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(15):6601-6606.
- [11] SHI Quan, ZHAO Suoqi, XU Zhiming, 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.
- [12] LIU Peng, LI Maowen, JIANG Qigui, et al. Effect of secondary oil migration distance on composition of acidic NSO compounds in crude oils determined by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Organic Geochemistry, 2015, 78:23-31.