

## 石油醚及其橄榄油溶液的荧光特性

赵志, 钟先琼, 邹益开

### Fluorescence characteristics of petroleum ether and its olive oil solution

引用本文:

赵志,钟先琼,邹益开. 石油醚及其橄榄油溶液的荧光特性[J]. [激光技术](#), 2023, 47(4): 553–557.

ZHAO Zhi,ZHONG Xianqiong,ZOU Yikai. Fluorescence characteristics of petroleum ether and its olive oil solution[J]. [Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays](#), 2023, 47(4): 553–557.

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### 1. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺 $\text{ZnF}_2$ 粉末上转换发光特性研究

引用本文: 任宣玮, 吕勇, 牛春晖, 等.  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺 $\text{ZnF}_2$ 粉末上转换发光特性研究[J]. [激光技术](#), 2017, 41(6): 793–797.

### 2. 基于激光技术区分不同金相组织的研究

引用本文: 薛博文, 崔敏超, 汪晨旭, 等. 基于激光技术区分不同金相组织的研究[J]. [激光技术](#), 2018, 42(6): 806–810.

### 3. 白光辐照多光谱CCD的干扰效应研究

引用本文: 娄小程, 李晓英, 牛春晖, 等. 白光辐照多光谱CCD的干扰效应研究[J]. [激光技术](#), 2021, 45(6): 703–708.

### 4. 变压器油中溶解一氧化碳气体的光纤传感技术

引用本文: 马凤翔, 赵跃, 李辰溪, 等. 变压器油中溶解一氧化碳气体的光纤传感技术[J]. [激光技术](#), 2022, 46(6): 829–834.

### 5. 基于MOPA结构的1064nm单频光纤激光器

引用本文: 朱志坚, 薛竣文, 王玉珂, 等. 基于MOPA结构的1064nm单频光纤激光器[J]. [激光技术](#), 2019, 43(6): 800–803.

文章编号: 1001-3806(2023)04-0553-05

## 石油醚及其橄榄油溶液的荧光特性

赵志, 钟先琼\*, 邹益开

(成都信息工程大学 光电工程学院, 成都 610225)

**摘要:** 为了探讨石油醚是否有荧光及其在橄榄油中残留的荧光检测可行性, 采用荧光分析法实验研究了石油醚及其不同含量下橄榄油溶液的荧光特性。结果表明, 石油醚存在 320 nm~380 nm 紫外区和 380 nm~520 nm 紫绿区的荧光; 在 240 nm~300 nm 的光激发下, 两谱区都随激发波长增加而增强, 但第一区更强; 在 305 nm 激发时, 第一区开始减弱, 当激发波长大于 320 nm 后, 紫外区很快减弱直至消失, 第二区继续增强, 激发波长增到 360 nm 时, 第二区最强, 大于 360 nm 时, 荧光减弱; 而少量石油醚的加入可增强橄榄油的特征荧光峰, 甚至出现约 405 nm 的红移了的石油醚特征荧光峰, 由此可对橄榄油中的石油醚残留进行检测; 当激发波长分别为 320 nm, 340 nm 和 360 nm 时, 橄榄油中的石油醚的体积分数检测限分别可达到大约 0.059、0.048 和 0.043。该工作将石油醚的研究拓展到了荧光及橄榄油中石油醚残留的荧光检测领域。

**关键词:** 光谱学; 荧光光谱; 石油醚; 橄榄油; 荧光检测

**中图分类号:** TL271.5 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2023.04.017

## Fluorescence characteristics of petroleum ether and its olive oil solution

ZHAO Zhi, ZHONG Xianqiong, ZOU Yikai

(College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** To explore whether petroleum ether (PE) emits fluorescence or not and whether its residual in olive oil (OL) can be detected by fluorescence method or not, the fluorescence characteristics of PE and its composition with OL at different proportions were experimentally investigated by adopting fluorometry. The results show that PE exists fluorescence which consists of UV spectral region 320 nm~380 nm and purple-green spectral region 380 nm~520 nm. At the excitation region 240 nm~300 nm, the intensity of the two spectra increases with increase of excitation wavelength, but the first spectral region is stronger. At the excitation wavelength of 305 nm, the first spectral region begins to weaken. When the excitation wavelength is larger than 320 nm, the UV spectral region weakens and disappears quickly, while the second region continues to increase with increase of excitation wavelength. When the excitation wavelength increases to 360 nm, the second spectrum becomes the strongest. When the excitation wavelength is larger than 360 nm, the fluorescence weakens. Addition of small amount of PE into OL can enhance the OL characteristic peaks and even lead to appearance of the red-shifted characteristic peak 405 nm of PE, which can be utilized to detect PE residual in OL. The volume fraction limit of detection of PE in OL can reach 0.059, 0.048, and 0.043 for the excitation wavelength 320 nm, 340 nm, and 360 nm, respectively. This work expands the research of PE to fluorescence and fluorescence detection of PE residual in OL.

**Key words:** spectroscopy; fluorescence spectra; petroleum ether; olive oil; fluorescence detection

## 引言

石油醚 (petroleum ether, PE) 是一种非常重要的化学原料。作为常见的有机溶剂之一, 其极性很小, 在油脂处理和化学实验过程中往往必不可少。其次, 石

油醚作为一些新型凝胶剂的载体, 有团队利用它制备出了稳定的有机凝胶并研究了凝胶的荧光行为<sup>[1-2]</sup>; 再者, 石油醚可对添加了表面活性剂的分散纳米管提供良好的溶剂环境<sup>[3]</sup>; 而且石油醚还是一种良好的萃取剂<sup>[4-7]</sup>, 在物质的提纯过程中也必不可少<sup>[8-9]</sup>, 例如由于石油醚较低的沸点, 就常作为一些油脂的提取剂。另一方面, 荧光分析法作为一种重要的分析检测方法已被人们广泛使用。例如对各种油脂的荧光分析和检测研究<sup>[10-13]</sup>。其中, 特级初榨橄榄油 (olive oil, OL) 由

作者简介: 赵志 (1998-), 男, 硕士研究生, 现主要从事激光技术及应用方面的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: xqz@cuit.edu.cn

收稿日期: 2022-06-13; 收到修改稿日期: 2022-07-26

于其丰富的营养价值受到人们的青睐,人们对初榨橄榄油的荧光研究发现,它在 360 nm~520 nm 范围内的荧光归因于各种维生素、生育酚、类胡萝卜素色素等<sup>[14-17]</sup>;在 650 nm~700 nm 范围内的荧光归因于各种叶绿素<sup>[14-17]</sup>;人们还进行了油脂掺假的检测<sup>[18-19]</sup>、油脂加热变质的检测<sup>[20-21]</sup>等。而对于用作油脂提取剂的石油醚以及混合了橄榄油以后的混合液的荧光特性罕见人报道。众所周知,浸出法是制备超过 90% 油脂的重要方法,其中最关键的一步便是使用有机溶剂如石油醚对油料胚片进行萃取、提纯,则油脂中很可能存在石油醚残留,这是否会对油脂的荧光检测造成影响呢?因此,有必要对石油醚本身的荧光特性进行研究,并进一步探测混有不同石油醚后油脂的荧光变化。本文中主要实验研究石油醚本身以及混有不同比例石油醚后特级初榨橄榄油的荧光特性。

## 1 材料与方法

实验中所用石油醚为分析纯,橄榄油是市场上购买的保质期内未经进一步处理的 Olivoilà 特级初榨橄榄油。将其按照不同的体积比例混合后,分别取适量上述样品在相同的实验环境下进行荧光观测和分析。

荧光检测采用由岛津公司生产的 RF5301PC 型荧光分光光度计,氙灯作为固定光源,整个光路设备与仪器上的采谱软件相结合,以便直接收集、显示和分析荧光光谱数据。根据作者的实验设计,用适当范围的激发波长对石油醚、橄榄油以及它们二者组成的溶液进行荧光光谱的收集,如:根据橄榄油的荧光光谱所处波段,用波长 320 nm、340 nm、360 nm 光激发荧光,一般以 20 nm 为间隔,对于荧光随激发波长变化较快的谱区,则以 5 nm 为间隔。需要说明的是,激发波长处的谱峰属于瑞利散射峰,不属于荧光谱峰。

## 2 结果与讨论

由实验发现,石油醚本身具有较强的荧光。图 1a~图 1c 是不同激发波长下石油醚的荧光光谱。所设置的激发狭缝宽度  $w_{ex}$  和发射狭缝宽度  $w_{em}$  均为 3 nm。由图可见,石油醚的荧光峰分为两个谱区,第 1 个是处于 320 nm~380 nm 紫外范围内的一段谱峰不明显的连续谱,第 2 个是处于 380 nm~520 nm 紫绿范围内的有 400 nm、424 nm、450 nm 3 个谱峰连续谱。但激发波长不同时,两谱区的强弱分布会有不同。在较短波长光激发时,两谱区共存,当在 340 nm~380 nm 激发时,只剩下第二谱区。光谱随激发波长更详细的变化规律

是:在 240 nm~300 nm 波段光激发下,两谱区强度都随着激发波长增加而增强,但第一谱区更强;在 305 nm 激发时,第一谱区开始减弱,当激发波长大于 320 nm 后,紫外谱区很快减弱直至消失,第二谱区继续随激发波长增加而增强;激发波长到 360 nm 时,第二谱区最强;大于 360 nm 时,荧光减弱。需要说明的是,石油醚是一种主成分为正戊烷和正己烷的混合物,通过对正戊烷和正己烷的荧光测定发现,正戊烷在图 1 中相应激发波长下在 320 nm~520 nm 波段并无荧光,而正己烷的荧光特性则与石油醚的 320 nm~520 nm 波段荧光峰位置、形状与一致,因此可推断石油醚荧光来源于正己烷。

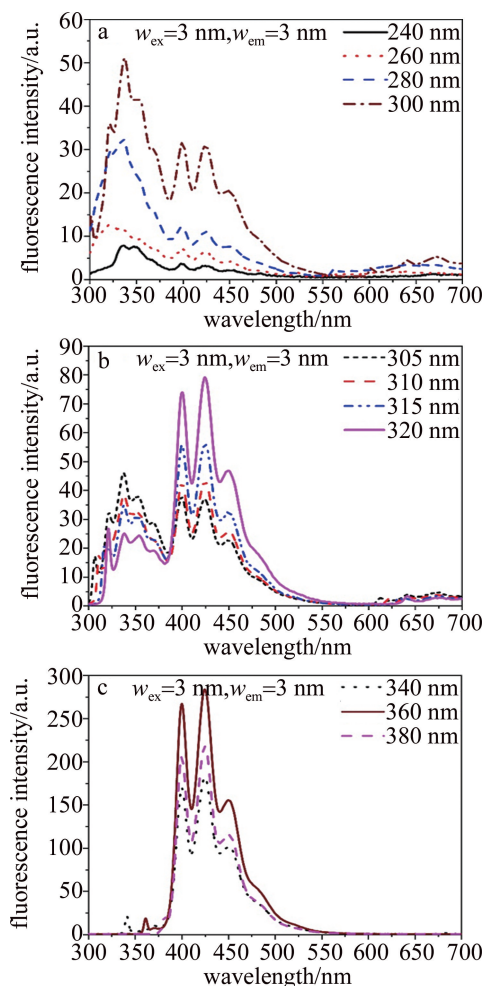


图 1 不同激发波长下石油醚的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of petroleum ether at different excitation wavelengths

特级初榨橄榄油的光谱如图 2 所示。橄榄油的荧光光谱由多峰的短波区和单峰的长波区组成。这与相关文献报道一致<sup>[17, 21]</sup>。橄榄油光谱图以约 380 nm 和 440 nm 为峰的约 360 nm~440 nm 范围的荧光带与维生素 E(即  $\alpha$ -生育酚)有关;以 470 nm 为峰的荧光带

与橄榄油中其它的维生素混合物有关;以 520 nm 为峰的荧光带则与类胡萝卜素有关;最后,叶绿素色素决定了橄榄油约以 672 nm 为峰的荧光带。橄榄油在 320 nm~360 nm 激发波段,随着激发波长的增加,短波区 360 nm~440 nm 范围的荧光下降,470 nm、520 nm、672 nm 处的荧光则是增长的。对比图 1 和图 2 可见,橄榄油和石油醚在 380 nm~480 nm 波段都存在 3 个荧光峰,但是峰的位置、强度有较大的差异。在相同的条件下,石油醚的谱峰要强得多。

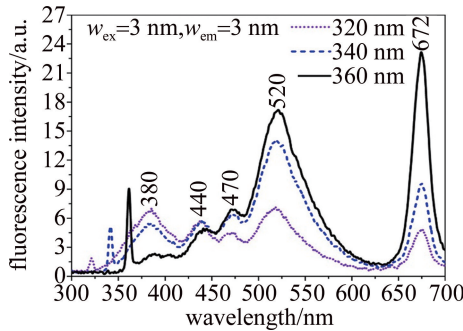


图 2 不同激发波长下特级初榨橄榄油的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of extra virgin olive oil at different excitation wavelength

由实验发现,石油醚的加入可以增强橄榄油的荧光,甚至使溶液的荧光由石油醚主宰。从橄榄油中石油醚残留的荧光检测应用角度出发,本文将橄榄油与少量石油醚按不同体积比例进行混合,则不同体积比的溶液在不同激发波长下的荧光光谱如图 3a~图 3c 所示。其中  $Z$  为特级初榨橄榄油与石油醚在相同条件下的体积比, $\lambda_{ex}$  代表激发波长,入射狭缝和出射狭缝宽度也均设置为 3 nm。由图可见,随着体积比  $Z$  的增大即石油醚体积分数的减小,溶液的荧光减弱且逐渐趋近于橄榄油的荧光光谱。现有比例下石油醚主要对橄榄油荧光光谱的强度和谱峰数目造成影响。影响的程度和方式随所加石油醚的量以及激发波长的不同而不同。总体上,少量石油醚的加入会略微增强橄榄油的荧光光谱,且相比而言,在短波区 360 nm~480 nm 的增强更明显。当 320 nm 激发时,少量石油醚的加入仅仅增强橄榄油谱的强度,对其谱峰位置、数目几乎不造成影响。在 340 nm 激发时,可以看到,体积比为 8:1, 12:1 和 16:1 时的荧光光谱除了强度变强外,还在约 405 nm 处出现了一个不同于橄榄油的谱峰,对比图 1 可知,此峰应该是来源于石油醚,但由于橄榄油的影响,其峰相对于纯石油醚的 400 nm 位置有所红移;体积比为 20:1 时该峰变得很弱了,但谱的强度依然被增强了,随着石油醚的体积分数的继续减小,该荧光峰消

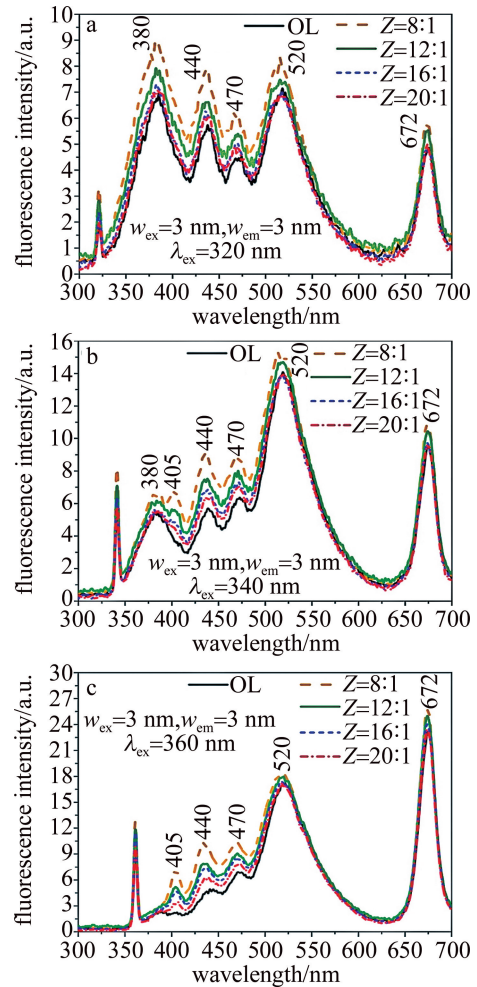


图 3 橄榄油和石油醚不同体积比例溶液的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of different volume proportional solutions of OL and PE

失。类似的,在 360 nm 激发时,4 种体积比下溶液荧光也是被增强的,且都在约 405 nm 处也会出现一个强度最小的荧光峰,同时,380 nm 处的橄榄油荧光消失。因为 360 nm 是石油醚第二荧光谱曲的最佳激发波长,而橄榄油中不存在 405 nm 的荧光峰,因此和 340 nm 激发时的情形一样,该荧光峰仍然是来源于溶液中的石油醚。由此可见,根据激发波长的不同,可以根据荧光光谱的增强与否及增强程度来确定是否有石油醚残留及残留的程度;也可以根据谱的增强情况及 405 nm 特征峰的强弱两者共同检测是否有石油醚残留及残留的程度,显然后者的检测指纹性要更好些。对于强度检测法,为了提高检测的灵敏度和降低检测限,可以选择增强最明显的一两个谱峰作为检测标准。根据作者的实验结果,当激发波长为 320 nm、340 nm 和 360 nm 时,橄榄油中的石油醚的体积分数检测限分别约为 0.059、0.048 和 0.043。可见,3 个激发波长相比,320 nm 和 360 nm 时分别可以得到最高和最低检测

限。实际上要使关心的 405 nm 附近发光波段的荧光检测灵敏度高因而检测限低,一方面残留物石油醚的荧光要强,另一方面要求橄榄油的荧光要弱,这样残留物的影响才能通过荧光很好地体现出来。从图 1b 和图 1c 可以看出,在 3 个激发波长 320 nm、340 nm 和 360 nm 中,360 nm 激发时,石油醚在 405 nm 附近甚至在 380 nm~520 nm 范围的荧光都是最强的;而由图 2 可见,360 nm 激发时,橄榄油在 405 nm 附近的荧光则是最弱的,故此时石油醚残留对橄榄油荧光的影响就是最明显的,相应的检测灵敏度也就最高而检测限也最低。而 320 nm 激发时情况恰恰相反,故此时的检测灵敏度低因而检测限高。340 nm 激发时的情况则介于 320 nm 和 260 nm 之间。

### 3 结论

实验研究了石油醚及与不同体积比例的橄榄油混合后溶液的荧光特性。结果发现,石油醚具有很强的荧光,对橄榄油的荧光特性影响很大。石油醚的荧光由 320 nm~380 nm 的紫外谱区和 380 nm~520 nm 的紫绿谱区组成。随激发波长的变化,两谱区的强度关系及谱形分布也不同。在 240 nm~300 nm 波段范围的激发光下,两谱区强度都随着激发波长增加而增强,但第一谱区更强;在 305 nm 激发时,第一谱区开始减弱;当激发波长大于 320 nm 后,紫外谱区很快减弱直至消失,第二谱区继续随激发波长增加而增强;激发波长到 360 nm 时,第二谱区最强;大于 360 nm 而小于 380 nm 时,荧光减弱。少量石油醚的加入可以增强橄榄油的荧光甚至使得荧光谱中出现约 405 nm 处的红移了的石油醚特征荧光峰。根据橄榄油特征荧光谱峰的强度和石油醚特征峰的出现情况,可以对橄榄油中的石油醚进行检测,选取适当的激发波长和增强明显的橄榄油特征峰有利于提高检测灵敏度和降低检测限。根据实验结果可知,当激发波长为 320 nm、340 nm 和 360 nm 时,橄榄油中的石油醚的体积分数检测限分别约为 0.059,0.048 和 0.043。

该工作一方面拓展了石油醚的研究内容和应用领域,为其在荧光乃至激光方面的应用提供了一定依据;另一方面,也为橄榄油中石油醚残留的荧光检测提供了实验参考。

#### 参 考 文 献

- [1] CAO X H, DING Q Q, LI Y R, *et al.* Continuous multi-channel sensing of volatile acid and organic amine gases using a fluorescent self-assembly system[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, C7 (1): 133-142.
- [2] CAO X H, DING Q Q, GAO A P, *et al.* Supramolecular self-assembly material based on quinoline derivative and sensitively response toward volatile acid and organic amine vapors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(8): 6305-6314.
- [3] JI Y, HUANG Y Y, TAJBAKHSH A R, *et al.* Polysiloxane surfactants for the dispersion of carbon nanotubes in nonpolar organic solvents[J]. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12325-12331.
- [4] TANG H, CHEN W X, DOU Z M, *et al.* Antimicrobial effect of black pepper petroleum ether extract for the morphology of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella typhimurium*[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 54(7): 2067-2076.
- [5] SHI D L, WEI X Y, CHEN B, *et al.* Enrichment of condensed arenes and dialkyl phthalates in the extracts from Geting bituminous coal[J]. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2016, 11(2): 180-192.
- [6] NEVILLE P F, LUCKEY T D. Bioflavonoids as a new growth factor for the cricket, *achefa domestica*[J]. *The Journal of Nutrition*, 1971, 101(9): 1217-1223.
- [7] LI P, ZHOU Q Z, FAN G X, *et al.* Characterization on the ultraclean carbons extracted from direct coal liquefaction residue using petroleum ether[J]. *Separation Science and Technology*, 2021, 56(15): 2587-2595.
- [8] GAO C, BAI W F, ZHOU H B, *et al.* Metabolomic assessment of mechanisms underlying anti-renal fibrosis properties of petroleum ether extract from *amygdalus mongolica*[J]. *Pharmaceutical Biology*, 2021, 59(1): 565-574.
- [9] LIU G H, ZONG Zh M, LIU F J, *et al.* Two-step catalytic degradations of dahuangshan lignite and directional upgrading of the resulting petroleum ether-extractable portions[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5457-5465.
- [10] TENA N, GARCIA-GONZALEZ D L, APARICIO R. Evaluation of virgin olive oil thermal deterioration by fluorescence spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(22): 10505-10511.
- [11] GUZMAN E, BAETEN V, PIERNA J A F, *et al.* Evaluation of the overall quality of olive oil using fluorescence spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2015, 173(15): 927-934.
- [12] SU Q, ROWLEY K G, ITSIOPOULOS C, *et al.* Identification and quantitation of major carotenoids in selected components of the Mediterranean diet: Green leafy vegetables, figs and olive oil[J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 2002, 56(11): 1149-1154.
- [13] SIKORSKA E, GORECKI T, KHMELINSKII I V, *et al.* Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(2): 217-225.
- [14] SIKORSKA E, KHMELINSKII I V, SIKORSKI M, *et al.* Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin olive oil during storage[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2008, 43(1): 52-61.
- [15] KYRIAKIDIS N B, SKARKAILS P. Fluorescence spectra measurement of olive oil and other vegetable oils[J]. *Journal of Association of Official Analytical Chemists International*, 2000, 83(6): 1435-1439.
- [16] ESCUDEROS P M E, SAYAGO A, MORALES M T, *et al.* Evaluation of  $\alpha$ -tocopherol in virgin olive oil by a luminiscent method[J]. *Grasas Y Aceites*, 2009, 60(4): 336-342.

- [17] XU J M, ZHONG X Q, SUN M Y, *et al.* Two-photon fluorescence study of olive oils at different excitation wavelength[J]. *Journal of Fluorescence*, 2021, 31(2): 609-617.
- [18] POULLI K I, MOUSDIS G A, GEORGIOU C A. Rapid synchronous fluorescence method for virgin olive oil adulteration assessment[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(1): 369-375.
- [19] TEMIZ H T, TAMER U, BERKKAN A, *et al.* Synchronous fluorescence spectroscopy for determination of tahini adulteration[J]. *Talanta*, 2017, 167: 557-562.
- [20] CHEIKHOUSMAN R, ZUDE M, BOUVERESSE D J R, *et al.* Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382(6): 1438-1443.
- [21] SALEEM M, AHMAD N, ALI H, *et al.* Investigating temperature effects on extra virgin olive oil using fluorescence spectroscopy[J]. *Laser Physics*, 2017, 27(12): 125602.