

学校编码: 10384
学号: 20520131151561

分类号____密级____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

同步荧光技术用于植物油中多种多环芳烃的
快速同时检测及其与表面等离子体耦合发射
联用的初步研究

Synchronous Fluorescence Spectroscopic Technique for the
Simultaneous and Rapid Determination of Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons in Vegetable Oils and the Preliminary Study of Its
Coupling with Surface Plasmon-Coupled Emission

刘怡虹

指导教师姓名: 李耀群 教授
专业名称: 分析化学
论文提交日期: 2016年05月
论文答辩时间: 2016年05月
学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2016年05月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPIC TECHNIQUE
FOR THE SIMULTANEOUS AND RAPID DETERMINATION OF
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN VEGETABLE OILS
AND THE PRELIMINARY STUDY OF ITS COUPLING WITH
SURFACE PLASMON-COUPLED EMISSION**

A Dissertation Presented

By

Supervisor: Prof.

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of

Master of Science

Department of Chemistry, Xiamen University

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 多环芳烃的研究概述.....	1
1.1.1 PAHs 的危害.....	1
1.1.2 PAHs 的来源.....	2
1.1.3 PAHs 的暴露途径.....	2
1.1.4 食品中 PAHs 的污染.....	2
1.1.5 食品中 PAHs 的限量标准.....	3
1.2 多环芳烃分析方法的研究现状.....	4
1.2.1 食品中 PAHs 的萃取方法.....	4
1.2.2 食品中多环芳烃的检测方法.....	9
1.2.3 小结.....	11
1.3 同步荧光法概述.....	13
1.3.1 恒波长同步荧光法.....	13
1.3.2 恒能量同步荧光法.....	13
1.3.3 可变角同步荧光法.....	14
1.3.4 恒基体同步荧光法.....	15
1.3.5 同步荧光技术与其它技术联用.....	16
1.3.6 小结.....	18
1.4 表面等离子体耦合发射荧光概述.....	19
1.4.1 表面等离子体耦合发射的原理.....	19
1.4.2 表面等离子体耦合发射的性质.....	20
1.4.3 表面等离子体耦合发射在分析检测中的研究进展.....	22
1.4.4 小结.....	25
1.5 论文构思.....	26
参考文献.....	27
第二章 植物油中屈、苯并 (a) 葱、苯并 (a) 芘、苯并 (b) 荧葱的快速同	

时检测方法研究.....	38
2.1 引言.....	38
2.2 实验部分.....	39
2.2.1 实验试剂和材料.....	39
2.2.2 仪器.....	40
2.2.3 SDNLVA-MISFS 检测.....	40
2.2.4 HPLC 方法对照.....	40
2.3 结果与讨论.....	41
2.3.1 PAH4 检测溶剂的选择.....	41
2.3.2 非线性可变角-恒基体同步荧光扫描路径的选择.....	43
2.3.3 标准溶液的二阶导数非线性可变角-恒基体同步荧光光谱.....	45
2.3.4 萃取溶剂的选择.....	46
2.3.5 超声辅助萃取条件的优化.....	46
2.3.6 方法的特性.....	49
2.3.7 SDNLVA-MISFS 与 HPLC-FLD 实验对比.....	55
2.4 小结.....	56
参考文献.....	57
第三章 表面等离子体耦合发射与同步荧光技术联用的初步研究.....	61
3.1 引言.....	61
3.2 实验部分.....	62
3.2.1 实验试剂和材料.....	62
3.2.2 仪器.....	63
3.2.3 实验方法.....	63
3.3 结果与讨论.....	63
3.3.1 SPCE 金属基底的选择.....	63
3.3.2 SPCE 模式的选择.....	64
3.3.3 样品膜厚度的选择.....	65
3.3.4 蒽和芘的荧光光谱.....	67
3.3.5 SPCE 与同步荧光技术的结合.....	68

3.3.6	葱和茈的角度分布	71
3.3.7	葱和茈的偏振性	74
3.3.8	与导数技术的结合	75
3.3.9	线性范围、检测限	76
3.4	小结	77
	参考文献	77
第四章	结语与展望	81
4.1	论文主要贡献和研究创新性	81
4.2	研究工作展望	82
	缩略语	83
	攻读硕士学位期间发表的论文	85
	致 谢	86

Contents	
Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The Overview of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)	1
1.1.1 Dangers of PAHs	1
1.1.2 Source of PAHs	2
1.1.3 Routes of PAHs Exposure.....	2
1.1.4 Contamination of PAHs in food.....	2
1.1.5 Maximum Residue Limit of PAHs in food.....	3
1.2 Research Status of PAHs Analysis in food	4
1.2.1 Extraction Method of PAHs n food	4
1.2.2 Approaches for the Detection of PAHs n food	9
1.2.3 Conclusions.....	11
1.3 The Overview of Synchronous Fluorescence Spectroscopy	13
1.3.1 Constant-Wavelength Synchronous Fluorescence Spectroscopy	13
1.3.2 Constant-Energy Synchronous Fluorescence Spectroscopy	13
1.3.3 Variable-Angle Synchronous Fluorescence Spectroscopy	14
1.3.4 Matrix Isopotential Synchronous Fluorescence Spectroscopy	15
1.3.5 Synchronous Fluorescence Spectroscopy Combined with Other Technique	16
1.3.6 Conclusions.....	18
1.4 The Introduction of surface plasmon-coupled emission (SPCE)	19
1.4.1 Principle of SPCE.....	19
1.4.2 Properties of SPCE.....	20
1.4.3 The Advance of SPCE in Analytical Methods.....	22
1.4.4 Conclusions.....	25
1.5 Conception of the Dissertation	26
References	27

Chapter 2 The simultaneous and rapid detection of Chrysene, Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, and Benzo(b)fluoranthene in vegetable oils	38
2.1 Introduction	38
2.2 Experimental Section	39
2.2.1 Reagents and Materials	39
2.2.2 Instruments	40
2.2.3 SDNLVA-MISFS Analysis	40
2.2.4 HPLC analysis	40
2.3 Results and Discussion	41
2.3.1 Selection of Determine Solvent for PAH4	41
2.3.2 Selection of Scanning Path	43
2.3.3 SDNLVA-MISFS Spectrum of Standard Solution	45
2.3.4 Selection of Extraction Solvents	46
2.3.5 Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction	46
2.3.6 Analytical Features of the Proposed Method	49
2.3.7 Comparison of SDNLVA-MISFS with HPLC- FLD	55
2.4 Conclusions	56
References	57
Chapter 3 Preliminary study of Surface Plasmon-Coupled Emission (SPCE) combined with Synchronous Fluorescence Spectroscopy	61
3.1 Introduction	61
3.2 Experimental Section	62
3.2.1 Reagents and Materials	62
3.2.2 Instruments	63
3.2.3 Experimental Method	63
3.3 Results and Discussion	63
3.3.1 Selection of Metal Substrate	63
3.3.2 Selection of SPCE Mode	64
3.3.3 Selection of Sample Thickness	65

3.3.4	Fluorescence Spectra of Anthracene and Pyrene	67
3.3.5	The Combination of SPCE and Synchronous Fluorescence Spectroscopy	68
3.3.6	Angular Distribution of Anthracene and Pyrene	71
3.3.7	Polarization of Anthracene and Pyrene.....	74
3.3.8	The Combination with Derivative Technique.....	75
3.3.9	Range of Linearity and Limit of Detection:	76
3.4	Conclusions	77
	References	77
Chapter 4	Summary and Prospect	81
4.1	Summary and Innovation	81
4.2	Prospect	82
	Abbreviations	83
	Publications	85
	Acknowledgement	86

摘 要

同步荧光技术(synchronous fluorescence spectrometry, SFS)是一种基于激发、发射波长仪彼此间保持一定的关系进行同时扫描而获得荧光光谱的一种荧光分析技术。因其具有简化光谱、减少光散射、提高选择性和灵敏度等优势,已逐渐发展成为多组分体系快速检测的有力工具。表面等离子体耦合发射荧光(surface plasmon-coupled emission, SPCE)是利用金属近场作用范围内的受激分子与金属表面等离子体之间的耦合作用而建立起来的一种新型的界面增强技术。凭借其定向发射性、偏振性、波长分辨性、能排除远场背景信号干扰等优势,SPCE 检测方法的研究和应用得到了迅猛发展。本论文致力于植物油中多组分多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的同步荧光快速检测方法研究,并首次提出了 SPCE 与同步荧光的联用技术。论文分为以下四章:

第一章是绪论。本章综述了 PAHs 的危害及其分析方法研究现状,而后重点阐述了同步荧光技术在 PAHs 检测方面的发展及应用。此外,简要介绍了 SPCE 技术的原理、光谱发射性质及其在分析检测方面的研究进展。最后提出了本论文的研究设想。

第二章采用二阶导数非线性可变角-恒基体同步荧光技术建立了植物油中屈、苯并(a)蒽、苯并(a)芘和苯并(b)荧蒽四种 PAHs (PAH4) 检测的快速同时分析方法。PAH4 是欧洲食品安全局提出的食品中 PAHs 新指标。该方法只需一次扫描就能有效地分辨上述四种 PAHs 的荧光光谱;样品只需经过简单的超声萃取就能直接进行检测,单个样品的前处理和检测过程仅需 30 min 就能完成。该方法与 HPLC-FLD 方法进行对比,检测结果一致性良好。该方法简便、可靠、经济,为植物油中 PAHs 的选择性快速检测提供了一种新颖的方法。

第三章提出了表面等离子体耦合发射与同步荧光灯用(SPCE-SFS)的新方法。并以蒽和芘为模型,采用 Al 膜作为金属基底,初步探讨了蒽和芘在恒能量同步扫描模式下的角度分辨性和偏振性;在不同的恒能量差(Δv)下分别获得了蒽和芘高定向发射、s-偏振的同步荧光信号。与常规的同步荧光法相比,

SPCE-SFS 在波长分辨的基础上引入了角度分辨, 进一步提高了光谱分辨效果, 有望发展成为新型多组分分析的有力工具。

第四章是总结与展望。本章对本论文的主要研究工作及其创新性进行了总结, 并对研究工作的进一步开展进行了展望。

关键词: 植物油; 多环芳烃; 同步荧光技术; 超声辅助萃取; 表面等离子体耦合发射荧光

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库