

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10L 1/00

C10M171/00

C10L 1/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95197781.4

[45]授权公告日 2002 年 6 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1086729C

[22]申请日 1995. 12. 22

[21]申请号 95197781.4

[30]优先权

[32]1995. 1. 20 [33]US [31]08/375,310

[86]国际申请 PCT/US95/16775 1995. 12. 22

[87]国际公布 WO96/22345 英 1996. 7. 25

[85]进入国家阶段日期 1997. 9. 18

[73]专利权人 联合颜料制造公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 迈克尔·J·史密斯

[56]参考文献

DE A 1643464 1971. 5. 27 C07D
GB A 361 310 1931. 11. 18 _
US1997670 1935. 4. 16 _
US2063575 1936. 12. 8 _

审查员 黄志洪

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 6 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 荧光石油标识剂

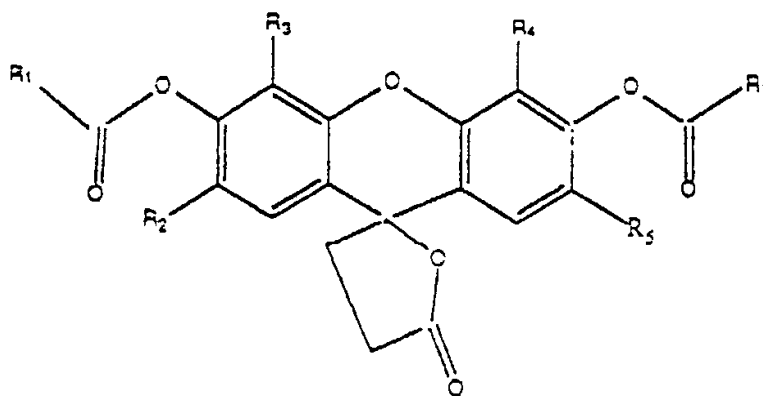
[57]摘要

本发明披露了一种当添加诱发标识剂产生荧光的显色剂时能被检测的石油 产品用的标识剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

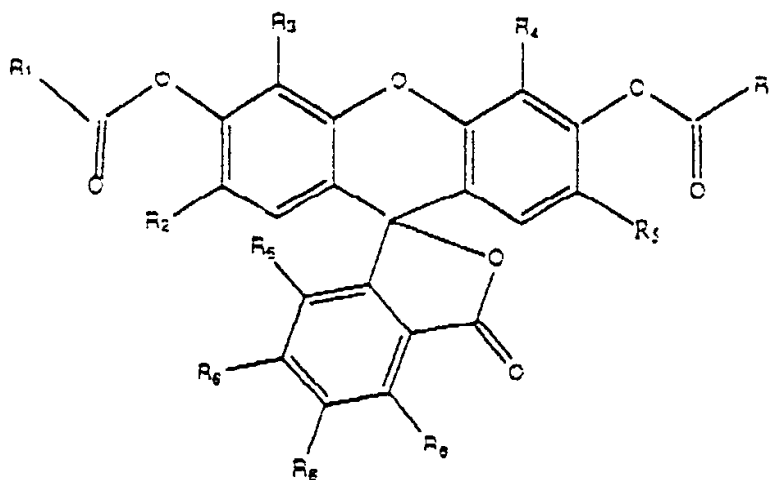
权 利 要 求 书

1.一种包含石油产品和可检测量标识剂的组合物，所述标识剂选自由下列化合物组成的组：



和

I.



II.

式中 R1 为 C1-C18 烷基，或芳基，R2, R3, R4, 和 R5 为氢，氯，溴或 C1-C12 烷基，R6 为氢，氯，或溴；其中所述的标识剂在与将使之转换成二价阴离子的显色剂接触时，显示出荧光或颜色。

2.如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的标识剂存在于所述的石油产品中，其含量至少为 0.5ppm。

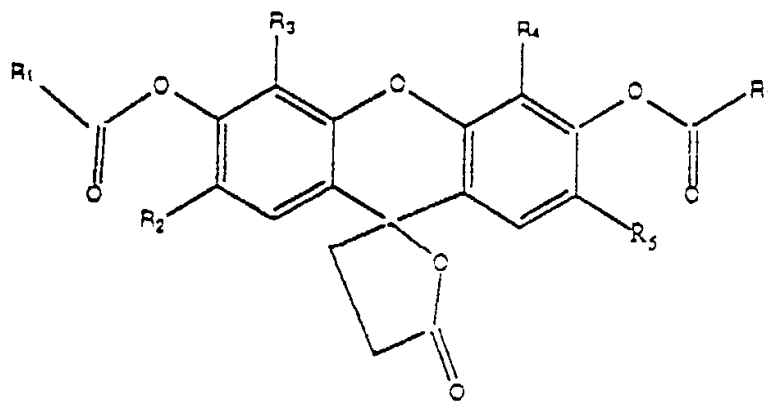
3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述标识剂的用量至少为 5ppm。

4.如权利要求 1 所述的组合物，其中所述标识剂的用量为 0.5ppm 至 100ppm。

5.如权利要求 1 所述的组合物, 其中 R1 选自由 C1-C4 组成的组。

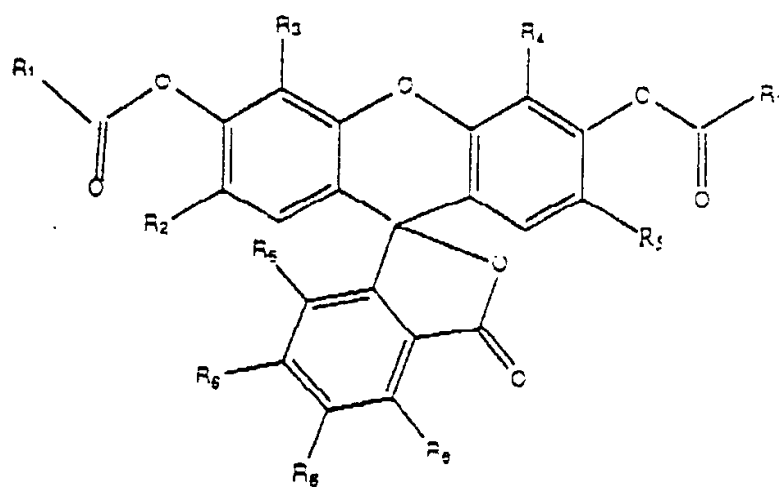
6.如权利要求 5 所述的组合物, 其中 R2-R6 为氢。

7.一种石油产品的制备方法, 包括将可检测量的标识剂添加至石油产品中, 所述的标识剂选自由下列化合物组成的组:



和

I.



II.

式中, R1 为 C1-C18 烷基, 或芳基, R2, R3, R4 和 R5 为氢, 氯, 溴或 C1-C12 烷基, R6 为氢, 溴或氯。

8.如权利要求 7 所述的方法, 其中所述标识剂的用量至少为 0.5ppm。

9.如权利要求 7 所述的方法, 其中所述标识剂的用量至少为 5ppm。

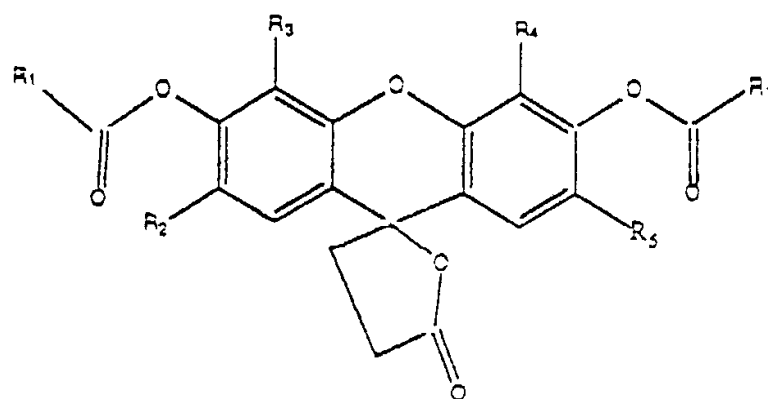
10.如权利要求 7 所述的方法, 其中所述标识剂的用量为 0.5ppm 至 100ppm。

11.如权利要求 7 所述的方法, 其中 R1 选自由 C1-C4 组成的组。

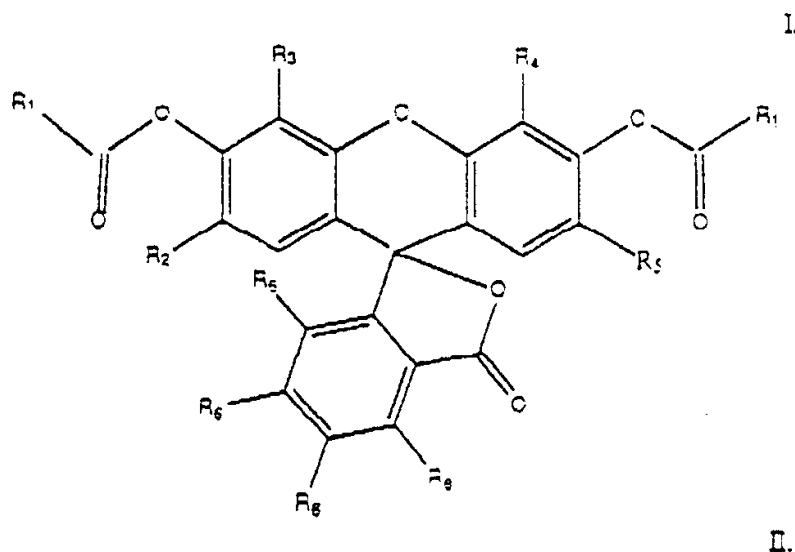
12.如权利要求 11 所述的方法，其中 R2-R5 为氢。

13.如权利要求 11 所述的方法，其中，当所述标识剂添加至所述石油产品中时，所述标识剂呈液态。

14.一种标识含有标识剂的石油产品的方法，包括：a)获得包含可检测量标识剂的石油产品的试样，所述标识剂选自由下列化合物组成的组：



和



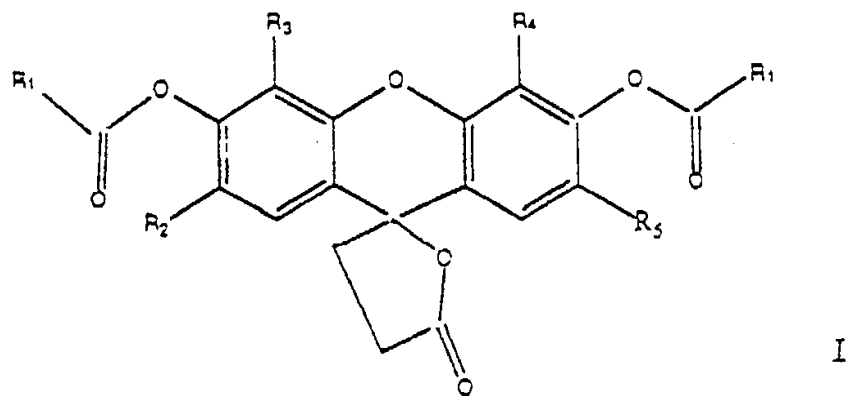
式中 R1 为 C1-C18 烷基，或芳基，R2, R3, R4 和 R5 为氢，氯，溴或 C1-C12 烷基，R6 为氢，氯，溴;和

b)向所述试样中添加包括强碱的显色剂，当与所述标识剂接触时显色剂显示出色彩和荧光。

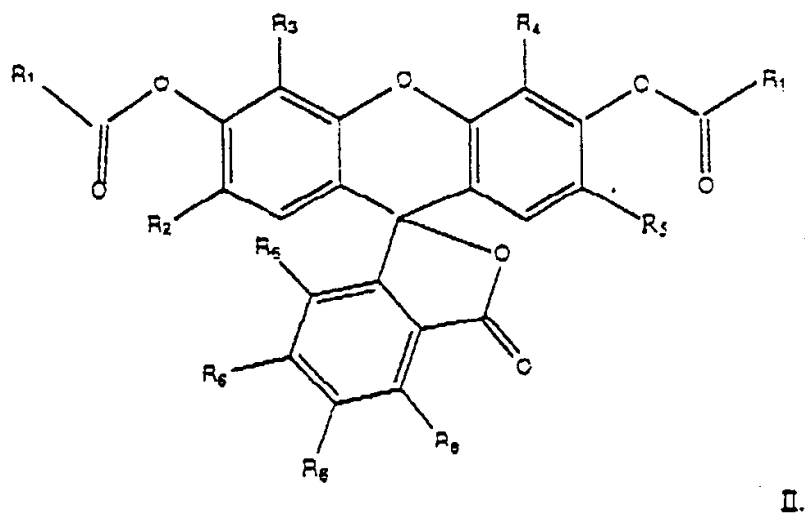
15.如权利要求 14 所述的方法，其中所述的显色剂的 pH 值为 10 至 14。

16.如权利要求 14 所述的方法，其中所述的碱选自由碱金属氢氧化物组成的组。

- 17.如权利要求 14 所述的方法，其中所述的碱是季铵氢氧化物。
- 18.如权利要求 17 所述的方法，其中所述的碱的 pH 值为 11 至 13。
- 19.如权利要求 14 所述的方法，其中将萃取介质添加至所述的试样中。
- 20.如权利要求 19 所述的方法，其中，以 1:17 的体积比将萃取介质和液体石油产品相结合。
- 21.如权利要求 19 所述的方法，其中所述的萃取介质是包含水和选自由脂肪醇，芳香醇、乙二醇，或乙二醇醚组成的组的相分离增强剂的混合物。
- 22.如权利要求 21 所述的方法，其中所述的混合物还包括季铵氢氧化物的化合物。
- 23.一种石油产品的标识方法，包括：a)获得包含可检测量标识剂的石油产品的试样，所述标识剂选自由下列化合物组成的组：



和

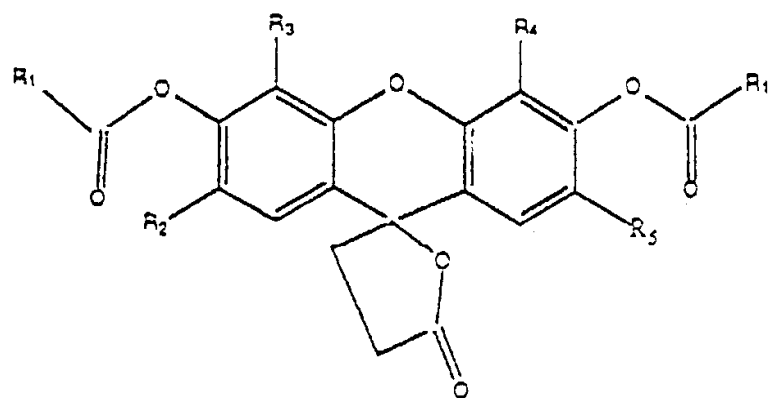


b)将包括强碱的显色剂添加至所述的标识剂中;

c)将所述的标识剂萃取入萃取介质中。

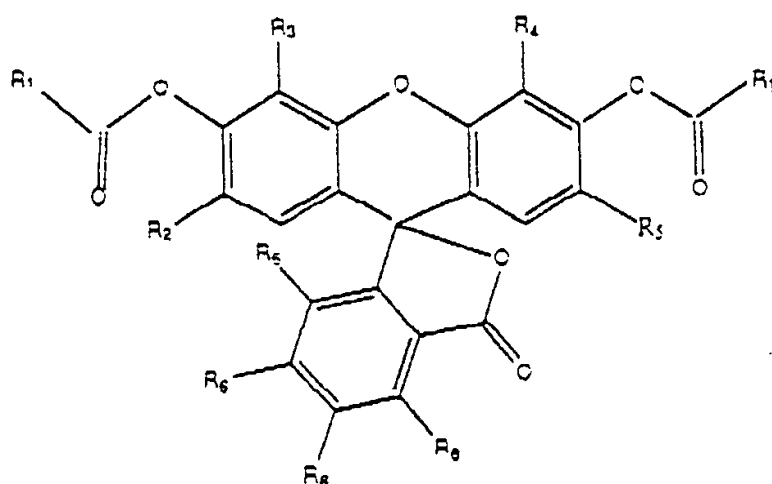
24.一种用于液体石油产品的液体标识剂, 包含:

a)选自由下列化合物组成的组的标识剂:



I

和



II

式中 R1 为 C1-C18 烷基, 或芳基, R2, R3, R4 和 R5 为氢, 氯, 溴, 或 C1-C12 烷基, R6 为氢, 氯, 或溴; 和

b) 与所述标识剂的重量比至少为 1: 2 的溶剂。

25.如权利要求 24 所述的液体标识剂, 其中所述溶剂选自芳香烃, 芳香醇和非质子传递溶剂组成的组, 单独或混合使用。

26.如权利要求 24 所述的液体标识剂, 其中所述溶剂和所述标识剂的重量比至少为 1:1。

27.如权利要求 24 所述的液体标识剂, 其中包含 0.5-10 重量%的标识剂;70-80 重量%的芳香烃或芳香醇溶剂和 10-30 重量%的非质子传递溶剂。

28.如权利要求 27 所述的液体标识剂, 其中所述的非质子传递溶剂选自由 1-甲基吡咯烷酮、N, N-二甲基甲酰胺和甲酰胺组成的组。

29.如权利要求 24 所述的液体标识剂，其中 R1 选自由 C1-C4 组成的组。

30.如权利要求 29 所述的液体标识剂，其中 R2-R6 为氢。

说明书

荧光石油标识剂

发明背景

本发明涉及用于标识或示踪石油燃料的无色或接近无色的化合物。本发明还涉及用于使碱可萃取的标识剂显示色彩和荧光的试剂。

所谓标识剂是一种能用来示踪随后进行检测的石油产品的物质。首先将该标识剂溶于待识别的液体中，然后，通过对该示踪的液体进行简单的物理或化学试验而进行检测。有时政府使用标识剂，以保证特定等级的燃料已交付了适当的税收。油料公司也对它们的产品进行标识，以便有助于识别那些已被稀释或改变的产品。这些公司经常花费很大的财力，以便确保它们标识的石油产品满足例如有关挥发性和辛烷值的某些技术规格，以及提供含洗涤剂和其它成份的、带有有效辅助包装的石油产品。消费者依靠产品名称和质量标示，以便保证所购得的产品具有所希望的质量。

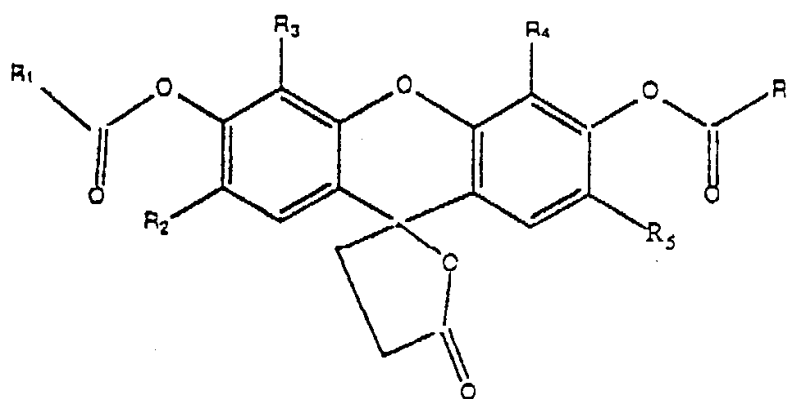
通过以消费者愿付的对应于高质量标识或标示产品的价格出售劣质产品，汽油商可获得更多的利益。另外，通过用劣质品稀释优质品，也能容易地获得高额的利润。由于掺混的产品将定性地显示出在优质产品中各成份的存在，因此，对用一种产品替代另一种产品，或用劣质产品掺入优质产品的商人进行管理是非常困难的。优质产品中的关键配料通常其含量很低，以致使用定量分析来检测是否用劣质产品进行稀释是很困难的，并且是费时和昂贵的。

迄今为止，已提出过燃料和其它石油产品用的标识剂体系，但它们均有阻碍其有效性的各种缺点。例如，许多种体系将随着时间的推移失去其色彩，以致使它们在储存后难于进行检测。此外，用来使标识剂显示色彩的试剂常常难于进行控制，或存在着处理的问题。更进一步地，某些标识剂分配入水中。因此当在含水的容器中储存时，将使标识剂失去有效性。

本发明提供这样的标识剂，它们在液体石油产品中是不可见的，但当用适当的显色剂从石油产品中进行萃取时，它们产生荧光和/或色彩。另外，用于显示荧光的试剂其本身也易于控制和处理。

发明概要

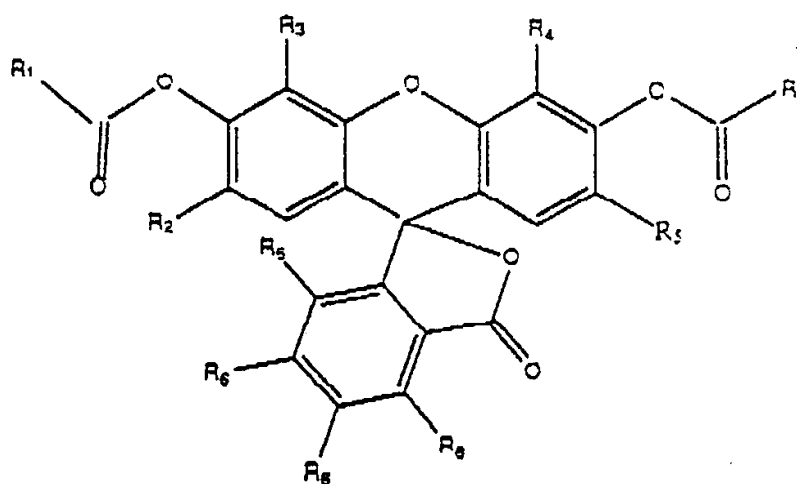
本发明包括标识剂组合物，和包含液体石油产品和可检测量的标识剂的组合物，标识剂为 2(3H)呋喃酮的衍生物，其中 5 号碳原子是 α 占吨体系的一部分：



I.

式中，R1 为含 1-8 个碳原子的烷基，或芳基。R2，R3，R4 和 R5 为氢，氯，溴或 C1-C12 的烷基。R1 可以是相同或不同的基团，R2-R5 可以是相同或不同的基团。烷基基团可以是直链或支链的。(3H)呋喃酮环的碳原子 1 和 2 可以是饱和的或者可在它们之间存在烯属双键。连接至这些碳原子上的氢原子还可被烷基基团完全或部分取代。

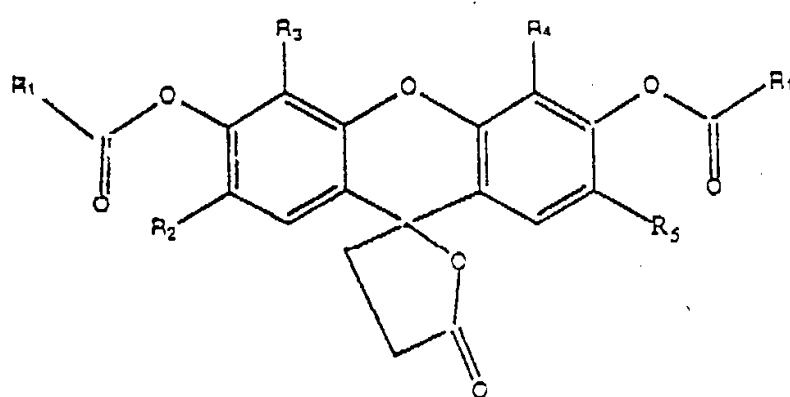
另外，3 (H)呋喃酮环的 1 号和 2 号碳原子可形成碳环体系特别是苯并环体系的一部分。尤其优选的是，其中 3 号碳原子形成 α 占吨体系一部分的 1(3H)异苯并呋喃酮的 3，3-双取代的衍生物。



II.

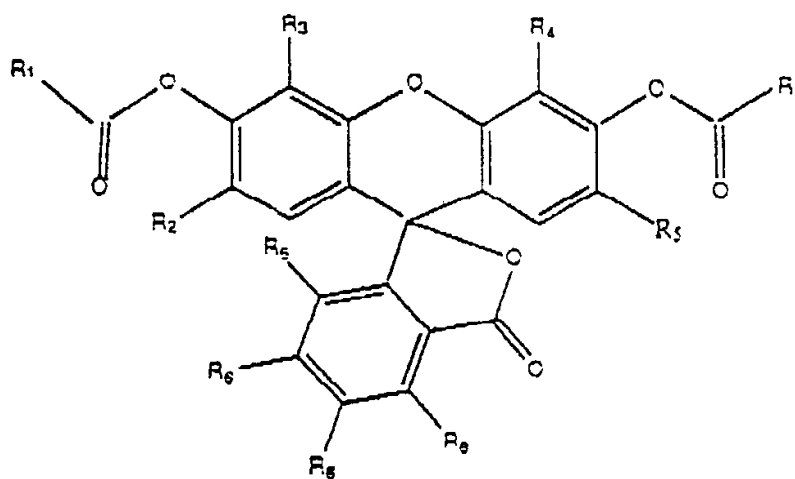
式中 R1-R5 与上述的相同，R6 是氢，溴或氯的任一组合。同时，烷基基团也是直链或支链的。当 R1-R5 是烷基时，它们常常是 C1-C4 的烷基。

本发明还包括液体石油产品的制备方法，包括向该液体石油产品中添加一种可检测量的标识剂，所述标识剂选自由下列化合物组成的组：



I.

和



II.

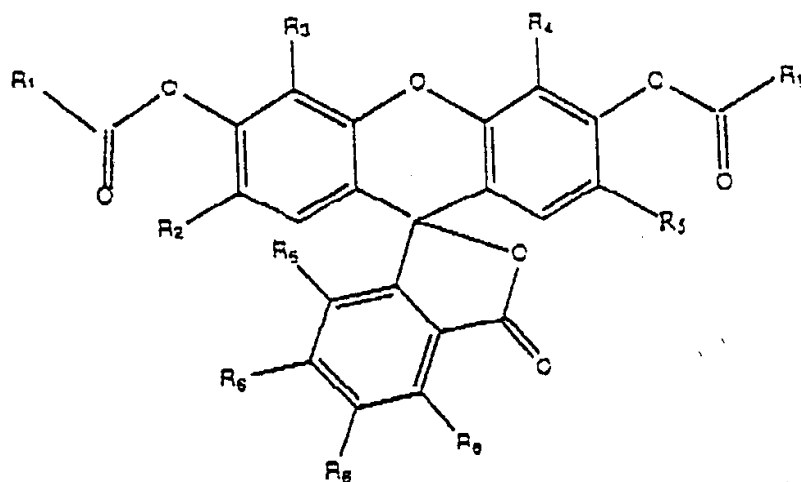
式中 R1 和 R2-R6 与上述的相同。

本发明还涉及液体石油产品的标识方法，包括：a)获得包含如上所述可检测

量标识剂的液体石油产品的试样, b)将显色剂添加至该试样中, 以便显示出荧光。

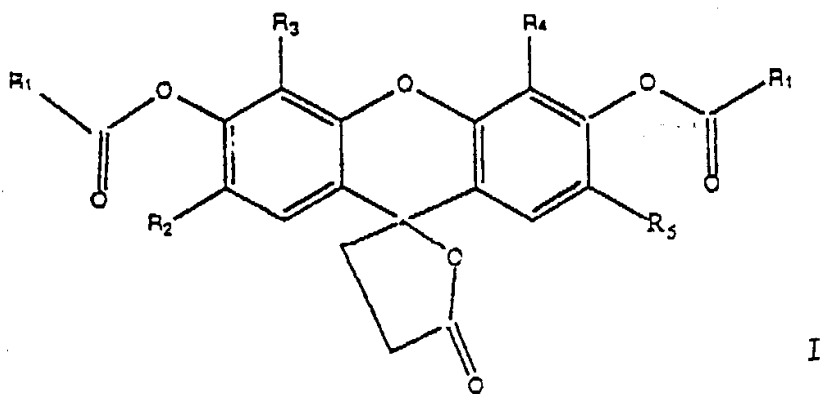
发明的详细说明

当用色相指数(1975 年第三版)进行分类时, 本发明的组合物包含□占吨染料中羟基酞小类的荧光染料的有机酯类。这些有机酯类中更常用的是荧光素的有机酯($C_{20}H_{12}O_5$)。尤其优选的是 3', 6'-二羟基螺[异苯并呋喃-1(3H), 9'-(9H)□占吨]-3-酮的酯类, 通常称之为荧光素, 其结构式如下:



式中 R1 是 1-18 个碳原子的烷基或芳基。另外还优选的是, 其中芳香环氢原子 1', 2', 4', 5', 7' 和 8' 以及 4, 5, 6, 7 被非离子化取代基如烷基, 氢, 氯或溴取代的荧光素的酯类。特别是当 R2, R3, R4 和 R5 为氢, 氯或溴或 C1-C12 烷基并且 R6 为氢, 氯或溴时, 本发明包括上述的化合物。R1-R6 可以是相同或不同的基团, 烷基可以是直链或支链的。对于许多应用而言, 优选 R2-R6 为氢, R1 为 C1-C4 烷基。

本发明的标识剂还包括如下结构式的化学试剂:



式中 R1-R5 如上所述。

对于人工和天然水道，荧光素本身已作为标识或示踪物质，以水溶性盐的形式使用，由此可对例如江川河流和下水道进行示踪。在人体血管系统中它还可用作诊断标识剂。通常认为，着色浅黄色的染料对于方便地进行检测将是最有价值的，甚至在非常稀释时仍能显示出强的荧光。这种荧光在自然光或适当的人工光源下，尤其是长波紫外光或“黑线”灯下是可观测到的。分光荧光计可精确地将荧光素的浓度定量至十亿分之一(10^{-9} 克/毫升)。另外，还已知荧光素具有低毒性和易生物降解性。

然而，荧光素本身不适于用作石油燃料的标识剂，这是因为它易于分布在水和石油之间。正如在燃料储罐中经常发生的那样，当包含荧光素的燃料与水接触时，该化合物将分布在两相之间，并使其作为定量石油标识剂变得毫无用处。

根据本发明，通过使用酯化剂将荧光素转换成有机二酯，可使渗水(分配)的趋势最小化或彻底消除。该二酯可由含 1-8 个碳原子的有机酸，其酸酐或卤化物衍生得到。酯化的另一个优点在于，荧光素本身的浅黄色被减弱至工业化质量产品可忽略不计的程度，并能在提纯材料中整个地被除去。这提供了人眼不能看到的用于标识燃料中的标识物质。因此，酯化可防止标识剂遮掩因按着调节要求或其它原因而加入的着色剂。

本发明的酯标识剂可添加至任何液体石油产品如燃料，润滑油和润滑脂中。本发明液体石油产品的例子有汽油，柴油，燃料油，煤油和灯油。当进行显色时，该酯标识剂在很宽的浓度范围内是肉眼可检测的，但其浓度优选至少约 0.5ppm 或 5ppm，更优选在约 0.5-约 100ppm。

由于该标识剂在石油产品中基本上是无色的，因此可通过它们与显色剂的反应来检测它们的存在。用于本发明中的显色剂优选包含强碱如碱金属氢氧化物，或更优选的是季铵氢氧化物。显色剂的 pH 值约为 10-14，优选约 11-13。据信该

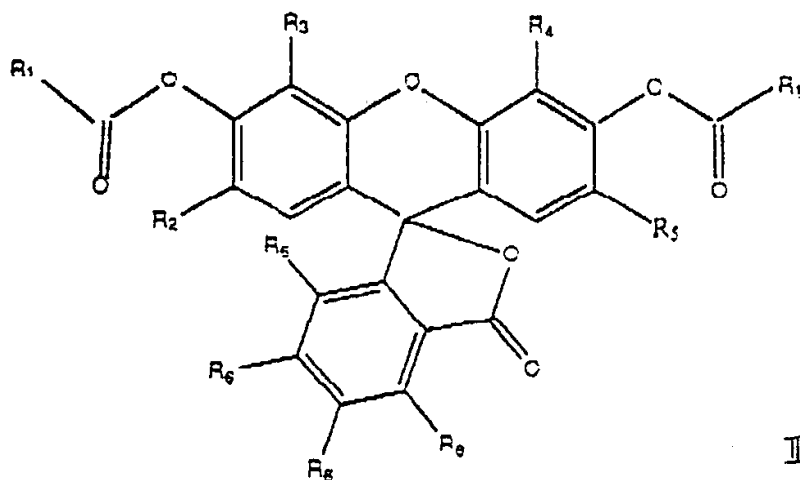
碱能使酯水解，并促进高荧光的二价阴离子的形成，该二价阴离子还可以有不同的颜色。该荧光易于用肉眼检测。前提条件是，只需要定量指示的标识剂，那么荧光“显示的”燃料可以返回至其起始状态。用这种方式，显色剂和标识剂与产品一起燃烧掉或用尽，以致使例如通过路边的测试，没有潜在的有害废料积累需要处理。

在本发明显色标识剂的荧光被石油产品中其它着色剂遮掩的场合，通过将荧光二价阴离子萃取入萃取介质中，该荧光的二价阴离子可变成可见的。虽然这可通过只将作为萃取介质的水添加至试样中完成，但优选使用水和相分离增强剂如脂肪醇，乙二醇，或乙二醇醚的混合物。使用相分离增强剂易于促进水相和有机相的分离。另外，其它的物质例如 pH 缓冲盐可存在于萃取相中，以稳定荧光阴离子。优选的萃取介质混合物还包含季铵氢氧化物化合物，以提供通过形成二价阴离子而显示荧光和可将显色的二价阴离子立即萃取入适合的介质中而显示荧光的简单方法。当然，也可以使用其它的强碱，特别是碱金属氢氧化物。

根据荧光素衍生的二价阴离子的亮黄至绿色的荧光特性，可用肉眼检测萃取相。在极低浓度(约 $(1-500) \times 10^{-9}$)时，通过用长波紫外光对萃取的染料进行辅照，可使该荧光变得更易用肉眼观察。另外，通过可见光吸收分光光谱法或通过分光荧光法可对萃取的标识剂进行检测和定量分析。该萃取技术的另一个优点在于，它提供了从石油燃料中浓缩标识剂的机会，由此增加了测试方法的灵敏性。

通过任一种酯化酚羟基基团的常规方法，可合成本发明的标识剂化合物。这些方法包括，与酸的直接酯化，与酰基卤尤其是与酰基氯的反应，最优选的是与酸酐的反应。通常，优选的技术是在含水或无水条件下，将羟基占吨与作为合适的单独反应剂的酰化剂反应。由低级脂族羧酸得到的酯是相对高熔点的固体，并且本身可以进行分离。较高羧酸的酯往往是低熔点的固体，或粘稠的液体，它们可以在适当的溶剂中以溶液的形式进行分离。

如前所述，由酯化反应得到的优选的标识剂的结构式如下：



R1 是 C1-C8 烷基或芳基。优选 R1 是直链或支链的 C1-C4 烷基或芳基。在许多石油产品中的应用中，R2-R6 优选全为氢。在酯水解后，在碳环体系中存在的卤原子可提供不同色调的可见光和荧光。例如，与氢原子相比，溴原子往往会赋予产品以更红的色调。

本发明的酯可以干态(通常为粉末，结晶或片状)或液态形式被生产和使用。出于加工的原因，通常优选液体形式。可在不添加溶剂下以液体形式直接生产出本发明的酯并直接使用。然而，通常优选的是，将标识剂与用于标识剂的溶剂混合，而且该溶剂本身也是易溶于待标识的石油产品的。因此，在与许多石油产品混合之前，可通过常规的技术将标识剂溶于与待标识的石油产品完全相容的溶剂中。用于液体石油产品的合适的溶剂包括例如芳香烃(尤其是烷基苯，如二甲苯，和萘)，芳香醇，尤其是苯甲醇，和非质子传递溶剂如甲酰胺，N，N-二甲基甲酰胺或 1-甲基吡咯烷酮。这些溶剂可单独使用或优选以混合物的形式使用。作为与芳香烃或芳香醇溶剂结合的助溶剂，非质子传递溶剂是特别有用的。例如，由约 0.5-10% (重量) 的标识剂，约 70-80% (重量) 的芳香烃溶剂和约 10-30% (重量) 的非质子传递溶剂组成的组合物，作为易溶于许多液体石油产品中的组合物是特别有用的，并且在该产品中是稳定的;也就是说在市场上很长一段时间后它仍能溶于该石油产品中。

因此，特别是当与适当的溶剂进行结合时，本发明的酯形成易溶于石油产品中的稳定的液体组合物。由于液体易于控制，因此作为稳定的、自由流动的液体的标识剂化合物的这种有效性对石油工业的吸引力将比干的或固体的产品大得多。然而干的或固体形式的标识剂也能使用。

现在将用下面的实施例来说明本发明，但这并不意味着限制本发明的范围。

实施例 1

将 33.3 克荧光素添加至已含有 200 克冰醋酸和 25 克乙酸酐的 500ml 反应烧瓶中。然后添加 0.3 克浓硫酸并将该反应烧瓶塞紧。然后从外面对该烧瓶的内含物进行加热，直到它们开始沸腾。在回流下继续沸腾，直到通过薄层色谱分析法测量的烧瓶内含物试样表明，其中所有的原始荧光素均被转换成其二乙酸酯为止。

然后将该烧瓶的内含物冷却至沸点以下并在良好搅拌下缓慢添加至 600ml 冷水中。对该混合物进行搅拌以水解未反应的乙酸酐，然后，通过在瓷漏斗中的过滤回收该产品，用蒸馏水将它们洗涤至不含乙酸，然后在 105 °C 干燥至恒重。以几乎定量的收率得到了乳白色结晶的产物。该化合物的熔点为 199-203 °C。

实施例 2

用 50 克 2，7-二-正己基荧光素替代 33.2 克荧光素，重复上述步骤。最终得到黄色膏状固体的产物：2，7-正己基-3，6-二乙酰氧基荧光素。

实施例 3

用 65 克 2，4，5，7-四溴荧光素替代 33.2 克荧光素，重复实施例 1 的步骤。最终得到 2，4，5，7-四溴-3，6-二乙酰氧基荧光素的浅黄色粉末。

实施例 4

用 79.0 克 4，5，6，7-四氯-2，4，5，7-四溴荧光素替代 33.2 克荧光素，重复实施例 1 的步骤。最终得到起始材料的二乙酸酯的浅黄色粉末。

实施例 5

除用 40 克丁酸酐替代 25 克乙酸酐外，重复实施例 1 的步骤。酯化作用步骤似乎有点慢，但最终得到了几乎是定量收率的荧光素的二-正丁氧基酯。

实施例 6

通过添加 16 克 50% 的氢氧化钠溶液而将 33.2 克包含在 500ml 反应瓶中的荧光素溶解于 600ml 冷水中。将 12 克无水碳酸钠添加至该烧瓶的内含物中，然后，添加 160ml 二甲苯溶剂。然后，在 60 分钟内滴加 40 克丁酸酐，在此期间于 20-25 °C 对该两相体系进行搅拌。当荧光素进行酯化时，下层水相的浓色和荧光被解除，并且该产物溶解于二甲苯中形成浅黄色非荧光溶液。当已添加了所有丁酸酐时，从外部将该反应混合物加热至 50-55 °C，直到通过薄层色谱法表明酯化已完

成为止。使两相进行分离，并除去只含痕量未反应荧光素的下层水相。将 50 克 1-甲基吡咯烷酮(pyrollidone)添加至剩下的上层二甲苯相中。然后将该烧瓶的内含物置于真空下并对所有痕量的水和足量的二甲苯进行共沸蒸馏，直至反应物的总重量为 165 克为止。对几乎无色的荧光素的二丁基酯的溶液进行过滤，并搁置储存。甚至在 0°F 下储存 3 个月时，该溶液仍将具有良好的抗结晶性。

实施例 7

除用等量的异丁酸酐代替正丁酸酐外，重复实施例 6 的步骤。得到了类似的产物，所不同的是，当在低温长期储存时，该产物甚至具有更好的抗结晶性。

实施例 8

除用 47 克新戊酸酐代替 40 克丁酸酐外，重复实施例 6 的步骤。最终的荧光素的二(1, 1, 1-三甲基乙酰基)酯是灰白色的固体，与实施例 6 的二正丁基酯相比具有基本相同的标识性能。

实施例 9

除用 50.8 克 4, 5, 6, 7-四氯荧光素代替 33.2 克荧光素外，重复实施例 6 的步骤。最终产物为浅黄色溶液，当进行长期冷冻储存时，该溶液的稳定性比实施例 6 的产物差。

实施例 10

将 20 克实施例 1 制备的荧光素二乙酸酯搅拌入 50 克 Exxon Aromatic®200 溶剂中，并添加 30 克 1-甲基吡咯烷酮。将该混合物加热至 80°F，直至所有的酯溶解为止，对该热溶液进行过滤并装瓶。当在 0°F 进行长期储存时，该溶液仅显示出轻微的结晶趋势。

实施例 11

通过轻度加热，将 50 克由实施例 4 制得的荧光素二乙酸酯溶于 50 克 1-甲基吡咯烷酮。过滤过的溶液在 0°F 具有优异的储存稳定性。

实施例 12

将 33.2 克荧光素添加至其中添加有 36 克 2-乙基己酰氯的 150ml 吡啶中。将该混合物加热回流(125 °C)并沸腾过夜。第二天早晨对该反应混合物进行采样，并通过薄层色谱法进行分析，该分析指示形成二酯的反应已完成。然后将该反应混合物倒入 1 升的冷水中，然后用盐酸将 pH 调节至 3。用甲苯对分离的产物即棕

色油进行萃取。然后对该甲苯溶液进行真空汽提，以除去所有易挥发的材料，留下 65 克易溶于二甲苯中而形成浅棕色溶液的棕色油。

实施例 13

将 11 克由一摩尔丁二酸酐和两摩尔间苯二酚在脱水条件下的缩合制得的称之为丁二酸荧光素的 2(3H)呋喃酮衍生物与 75 克吡啶混合。向形成的混合物中加入 25g 月桂酰氯，让该混合物进行回流(125 °C)并沸腾过夜，直至通过薄层色谱法分析的反应混合物的试样表明丁二酸荧光素的酯化作用已完成为止。将反应混合物冷却至 90 °C 并倒入 1 升冷水中。然后用盐酸将该混合物酸化至 pH3。用 150ml 甲苯对棕色油状的产物进行萃取。对得到的溶液进行干燥，通过共沸蒸馏除去夹杂的水份(extrained water)，然后，通过真空蒸馏除去残留的甲苯。最终的产物是易溶于二甲苯中而形成浅棕色溶液的黑色油。

实施例 14

除用 35 克硬脂酰氯代替 25 克月桂酰氯外，重复实施例 13 的步骤。最终产物是易溶于二甲苯的浅棕色蜡状固体。

实施例 15

将 500mg 实施例 7 得到的溶液溶于甲苯中并使之在刻度烧瓶中至 100ml。将 1.0ml 的这种溶液吸移至已用 3ppm Unisol Liquid Red B 着成红色并盛在分液漏斗中的 100ml 的高级汽油(零售)中。该汽油试样含有 10ppm 当量作为标识剂的荧光素二乙酸酯。将 5ml 包含 15%氯化钠的水溶液和足以使其 pH 升至 12.0 的氢氧化钾添加至在分液漏斗中的标识的汽油中。将两相在一起摇均 2-3 分钟，然后使之分离。结果是上层汽油相保留其浅红色，但下层水相为深绿色荧光。将该相分离并通过分光光度测定法或分光荧光法测量强荧光染料的数量。需要用较多的萃取剂将该分离的溶液稀释至五倍或更多倍，以便使其吸收/放射特性落入测量仪器的最佳灵敏度范围内。

实施例 16

将 5ml 在实施例 10 中制备的标有颜色的汽油与 95ml 未标识的汽油混合。再用碱盐水使该混合物进行与实施例 15 中相同的萃取步骤。甚至在这低得多的标识剂浓度下，该水提出物仍具有明显的荧光，而且如果需要的话可通过与校准标准进行对比而用仪器测量染料的数量。

实施例 17

将 5ml 显色剂组合物添加至 50ml 用 10ppm 的根据实施例 6 制备的、荧光素的二丁酸酯标识的汽油试样中；所述显色剂组合物是溶解于二甘醇中的四丁基氢氧化铵的 10% 的溶液。当该混合物在汽油的红色背景色上出现清楚可见的深荧光绿时，将该混合物摇均 1-2 分钟。如果只需要对汽油中的标识剂进行定性测量时，可将显色、标识的汽油返回至燃料源；因此可避免潜在的单独处理有害废料的问题。如果希望对标识剂进行定量测量时，可根据燃料中其它成份的背景干扰，通过直接分光光度测量法或分光荧光法来完成测量。另外，可将 5ml 在蒸馏水中的 10% 的氯化钠水溶液添加至显色、标识的燃料中。当将该混合物在一起进行短时间摇均时，荧光标识剂将被萃取入下层水相中，所述水相可进行分离并如实施例 15 进行定量分析。

实施例 18

制备含有 15ppm 如在实施例 3 中合成的 2, 4, 5, 7-四溴-3, 6-二乙酰氧荧光素的汽油溶液。然后使该混合物进行与实施例 15 所述相同的显色和萃取步骤。这时，分离的水相呈现出带橙色荧光的亮红色。另外也可通过分光光度测量法或分光荧光法对所产生的曙红染料进行定量分析。

实施例 19

利用 4, 5, 6, 7-四氯-2, 4, 5, 7-四溴荧光素的二乙酰酯，重复实施例 13 的步骤。水解的萃取标识剂含有历史上称之为 Phloxine B 的染料的二价阴离子。该标识剂呈现出带暗绿荧光的明亮的樱桃红色。

实施例 20

将 5ml 在乙二醇单正丙基醚中的 8% 的四甲基氢氧化铵溶液添加至 100ml 含 15ppm 如实施例 7 中制备的 4, 5, 6, 7-四氯荧光素的二丁基酯的汽油溶液中。将该混合物摇均，结果显示暗绿色荧光。添加 5ml 10% 的氯化钠水溶液将使水解的标识剂萃取入下层水相中，在水相中，标识剂形成带暗绿色荧光的橙棕色溶液，这与实施例 17 举证的未氯化的染料的荧光完全不同，并容易与之区分。

实施例 21

将 100ml 如实施例 14 制备的、含 30ppm 丁二酸荧光素的二硬脂酸酯的、基本无色的甲苯溶液与 20ml 由 2 份四甲基氢氧化铵，48 份乙二醇单正丙基醚和 50

份水组成的混合物一起摇均一分钟。然后让该混合物进行分离。下层水相具有很浅的橙黄色，并带有很强的深绿色荧光。

参考优选的实施方案，现已描述了申请人的发明。不脱离本发明的范围，可对本发明作出许多改进。