

前表面荧光光谱法快速测定洗涤剂中荧光增白剂的迁移量

于洋¹ 刘志利² 于永^{*2} 王兴华¹ 张迪¹
张子微¹ 于爱民¹ 宋大千^{*1}

¹(吉林大学化学学院, 长春 130012) ²(吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春 130026)

摘 要 建立了测定洗涤剂中荧光增白剂迁移量的前表面荧光光谱法,以玻璃纤维纸为吸附材质,洗涤剂样品中的荧光增白剂迁移到吸附材质上,用自行研制的前表面荧光光谱仪直接测量吸附材质。测定荧光增白剂的线性范围为 10.0 ~ 500.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。分析了 96 种洗涤剂,其中发现 12 种洗涤剂有荧光增白剂迁移。与国标方法——目视法进行了比较,结果一致。本方法简单、快速、准确,可用于不同种类洗涤剂中荧光增白剂迁移量的测定。

关键词 前表面荧光光谱法; 洗涤剂; 荧光增白剂; 玻璃纤维纸

1 引言

在洗涤剂中加适量荧光增白剂(FWA),不但能显著改变洗涤剂的外观,同时还能增加洗涤物品的白度和鲜艳程度。目前,50%荧光增白剂消费量是用于洗涤行业^[1]。虽然研究者对荧光增白剂的安全性进行了大量的研究,但一直有争议,特别是使用与人体直接接触的洗涤剂时,人们对其危害性普遍表示担忧^[2]。我国规定在餐具洗涤液和环保产品中的个人卫生洗涤液中不准许使用荧光增白剂^[3]。洗涤剂中荧光增白剂的检测方法有紫外灯照射目视方法^[4,5]、紫外分光光度法^[6,7]、荧光光谱法^[8]、共振光散射光谱法^[9]、高效液相色谱荧光检测法^[10]以及液相色谱-质谱联用检测方法^[11]等。前表面荧光光谱法(Front-face fluorescence spectroscopy, FFFS)^[12,13]是一种表面化学物质分析技术,与传统荧光光谱法相比,FFFS 具有样品处理简单、检测速度快、灵敏度高、操作简便等优点,可分析粉末、不透明等复杂样品,适合于原位快速检测。FFFS 已在鉴别产品真伪、产品质量检测、品种鉴别、植物溯源和药物分析等领域得到广泛应用^[14~16]。但针对洗涤剂中荧光增白剂含量快速定量测定的 FFFS 方法尚未见报道。本研究通过自制的前表面荧光光谱仪,建立了洗涤剂中荧光增白剂快速定量测定方法。本方法简单、快速,全程分析时间为 40 min。对 96 种实际样品进行了分析,所得结果与国标法^[5]所得结果有较好的相关性。

2 实验部分

2.1 前表面荧光光谱仪设计与原理

图 1 为自制前表面荧光光谱仪结构设计示意图,该仪器由激发光源模块、电源控制模块、光谱探头、传感器模块、信号放大模块、信息处理存储模块和液晶显示模块构成。光谱探头是一个微型铝材质探头上安装 3 个二极管(LED)、1 个荧光透镜和 1 块滤光片所构成。3 个激发波长 365 nm LED 对称安置,LED 发射光线与样品法线间的角度为 45°; 荧光透镜直径为 8 mm,滤光片直径为 8 mm,波长分辨率为 7 nm; LED 前端与样品间距离为 3 mm,LED 照射样品直径为 6 mm; LED 供电电流为 10 mA。由 LED 光照射到玻璃纤维纸片上,使纸片上的荧光增白剂产生 430 nm 荧光,该荧光沿玻璃纤维纸片法线经荧光透镜和滤光片聚焦到传感器模块。传感器为 TSL 系列集成光频转换器,可将光信号转化为频率信号,实现光频数字化。采用 32 位 ARM AT91SAM7S256 作为仪器的逻辑控制核心,可对 TSL 系列光频转换器的输出进行计数,从而得到荧光的强度值。程序采用 ARM 汇编与 C 语言编写,开发工具为 GNU

2016-11-24 收稿; 2016-12-19 接受

本文系吉林省重点科技攻关项目(No. 20140204038GX)资助

* E-mail: songdq@jlu.edu.cn; yuyong@jlu.edu.cn

arm-elf-toolchain, 嵌入式控制软件整体流程如图 1 所示。

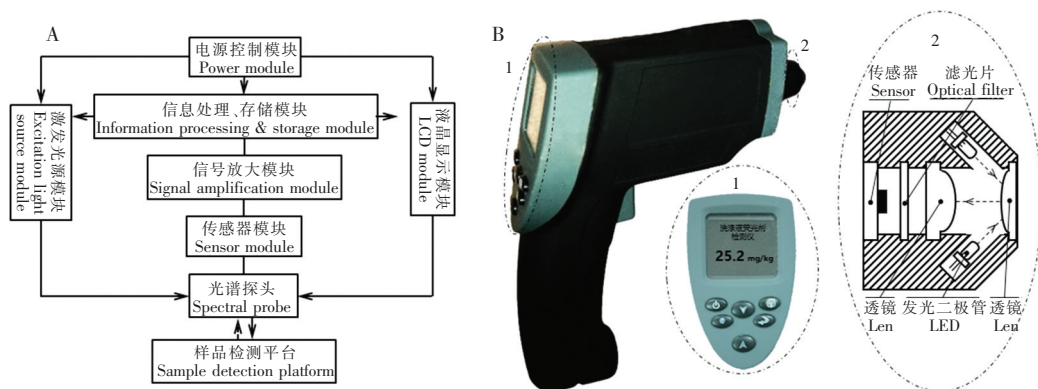


图 1 前表面荧光光谱仪结构示意图(A)和实物图(B)

Fig. 1 Schematic diagram (A) and photograph (B) of front-face fluorescence spectrometer (FFFS)

2.2 试剂与样品

二甲基甲酰胺、NaOH(分析纯,北京化学试剂公司);二苯乙烯联苯二磺酸钠、双三嗪氨基二苯乙烯(纯度 99%,Sigma-Aldrich 公司)。无荧光棉白布(襄阳市高洁纺织有限公司),玻璃纤维纸(日本中兴化成公司),涤纶白布(绍兴柯桥运伏纺织有限公司)。实验用超纯水为电阻率大于 $18\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 的二次蒸馏水。

2.3 荧光增白剂的配制

按照国家标准^[5]制备荧光增白剂标准物质。称取 0.0100 g 标准荧光增白剂,加入 3 mL 二甲基甲酰胺,用超纯水溶解并定容至 500 mL 棕色容量瓶中,摇匀,放置暗处,此时溶液中荧光增白剂的浓度为 20.0 mg/L ;移取 20.0 mg/L 荧光增白剂溶液 5.00 mL ,用水定容至 100 mL 容量瓶中,摇匀,此时溶液浓度为 1.0 mg/L 。通过用水稀释 1.0 mg/L 荧光增白剂溶液,制备不同浓度荧光增白剂的工作溶液。

2.4 荧光增白剂迁移量标准样品的制备

将一片玻璃纤维纸置于称量瓶中准确称重。取 100 mL 荧光增白剂工作溶液于 150 mL 烧杯中, 40°C 恒温水浴中,温度升到 40°C 时,向溶液中加入称重后的玻璃纤维纸(直径 40 mm),完全浸泡后。用玻璃棒将玻璃纤维纸挑起,在烧杯边缘沥干 1 min 。将玻璃纤维纸放入称量瓶中再次称重,然后用电冷风吹 3 min ,制备出玻璃纤维纸荧光增白剂迁移量的标准样品,用前表面荧光光谱仪测定标准样品的荧光强度。根据玻璃纤维纸浸泡荧光增白剂前后的重量差,计算出荧光增白剂迁移量。

3 结果与讨论

3.1 荧光增白剂吸附材质的选择与操作参数优化

用 FFFS 研究了材质种类、浸泡温度和浸泡时间对吸附的荧光增白剂量的影响。

3.1.1 材质的选择 选用棉白布、涤纶白布和玻璃纤维纸作为荧光增白剂吸附材质,实验结果表明,用玻璃纤维纸和棉白布时荧光增白剂发射强度比用涤纶白布时强得多,并且用玻璃纤维纸时,定量测定范围和重复性均优于棉白布,且玻璃纤维纸正反面荧光强度一致(图 2)。因此,本实验选用玻璃纤维纸作为吸附材质。

3.1.2 浸泡温度的选择 温度升高会加速溶液中荧光增白剂向玻璃纤维纸表面传质过程,但不利于荧光增白剂在玻璃纤维纸上的吸附。实验结果表明,浸泡温度在 $20\sim60^\circ\text{C}$ 范围内,玻璃纤维纸上荧光增白剂强度随浸泡温度增加而降低;浸泡温度低于 35°C 时,信号重现性较差;当浸泡温度在 $35\sim45^\circ\text{C}$ 时,荧光强度变化较小,且玻璃纤维纸正反面的荧光强度一致(图 3)。因此,本实验选用浸泡温度为 40°C 。

3.1.3 浸泡时间的选择 由图 4 可知,浸泡时间小于 30 min 时,随着浸泡时间延长,玻璃纤维纸的荧光强度逐渐增加。当浸泡时间大于 40 min 时,荧光强度出现降低趋势,这是玻璃纤维纸上的荧光增白

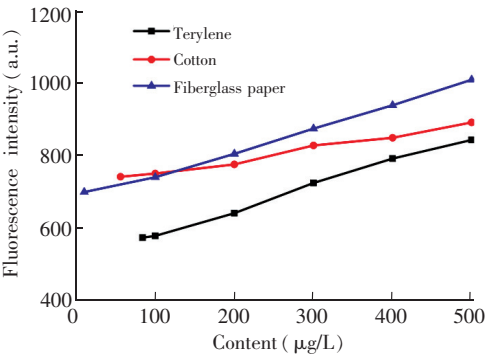


图 2 吸附材质对荧光强度的影响

Fig.2 Influence of adsorption material on fluorescence intensity

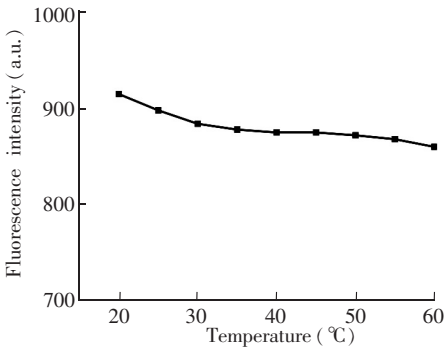


图 3 浸泡温度对荧光强度的影响

Fig.3 Influence of soak temperature on fluorescence intensity

剂见光易分解造成的。因此，本实验浸泡时间选择 30 min。

综上所述,优化的实验操作条件为:选用玻璃纤维纸作为荧光增白剂吸附材质,在 40℃ 浸泡 30 min。

3.2 干扰实验

考察了洗涤剂样品基体物质对 300 μg/L 荧光增白剂测定结果的影响。实验表明,当允许结果的相对误差在±5% 以内时,洗涤剂中存在 20% 脂肪醇硫酸盐、十二烷基磺酸钠、羟乙基磺酸盐;10% 聚乙烯吡咯烷酮、月桂基硫酸三乙醇胺盐;1.5% 烷醇酰胺、乙醇醚、尿素;1% 聚氧乙烯油酸酯、PABA 乙基己酯;0.5% 奥克立林、叔丁基对苯二酚、乙二醇均对测定结果几乎没有影响。

3.3 线性范围与检出限

通过分析荧光增白剂迁移量标准样品,以荧光强度相对荧光增白剂迁移量,绘制标准曲线(图 5),线性方程为 $y = 6.6237x + 38.676$,相关系数为 0.9987。按国家标准^[5]取样量(2.000 g)的限量要求计算,每千克样品中荧光增白剂的迁移量在 10.0 ~ 500.0 μg 范围内具有良好的线性。按 3 倍信噪比计算,检出限为 2.8 μg/kg。

3.4 仪器的重现性和稳定性

对 300 μg/kg 荧光增白剂迁移量标准样品进行连续测定 11 次,计算荧光强度的相对标准偏差为 2.6%,说明此仪器有良好的重现性。为了考察仪器的稳定性,在 30 min 内每隔 5 min 分析 1 次 300 μg/kg 荧光增白剂迁移量标准样品,7 次测得的荧光强度几乎不变,说明仪器稳定性较好。

3.5 本方法与不同荧光增白剂检测方法的比较

将本方法与一些通过测定荧光增白剂总量而求得荧光增白剂迁移量的方法进行了比较。由表 1 可见,与其它方法相比,本方法检出限低、操作简便、检测速度快,全程分析时间仅需 40 min。

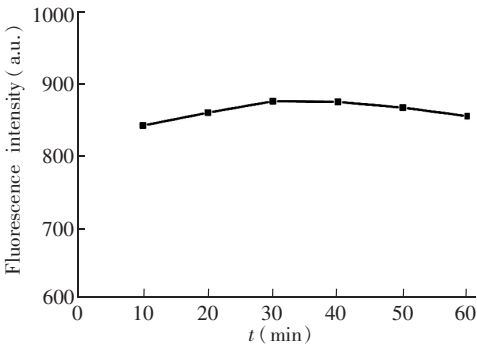


图 4 浸泡时间对荧光强度的影响

Fig.4 Influence of soak period on fluorescence

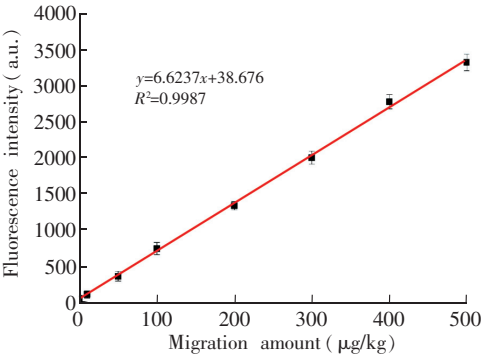


图 5 荧光增白剂迁移量对荧光强度的标准曲线
Fig.5 Standard curve of migration amount of fluorescent whitening agent (FWA) versus fluorescence intensity

表 1 荧光增白剂检测方法的比较
Table 1 Comparison of detection methods for fluorescent whitening agent

方法 method	线性范围 Linar range	检出限 Detection limit	参考文献 Reference
紫外分光光度法(国家标准方法) UV-vis spectrophotometry (GB)	未给出 Not given	20 mg/kg	[6]
紫外分光光度法 UV-vis spectrophotometry	100 ~ 3000 mg/kg	30 mg/kg	[7]
荧光分光光度法 Fluorescence	0 ~ 1.0 mg/L	4 mg/kg	[8]
共振光散射光谱法 Resonance light scattering spectrometry	0 ~ 4.0 mg/L	0.33 mg/kg	[9]
前表面荧光光度法 Front-face fluorescence spectrometry	10.0 ~ 500.0 μg/kg	2.8 μg/kg	本工作 This work

3.6 实际样品分析

称取 2.000g 试样于 150 mL 烧杯中,加水溶解并稀释至 100 mL。分别移取 100 mL 水和 0.1 mg/L 荧光增白剂参比溶液至两个 150 mL 烧杯中,作为空白溶液和参比溶液。将盛有试样溶液、空白溶液和参比溶液的烧杯同时置于 40℃ 恒温水浴中,待溶液温度升到 40℃ 时,在每个烧杯中放入 1 片玻璃纤维纸。保持 40℃,浸泡 30 min,然后将玻璃纤维纸片用玻璃棒挑起,在烧杯边缘上沥干 1 min,分别放入 100 mL 40℃ 的水中漂洗 5 min,共漂洗 2 次。用玻璃棒取出玻璃纤维纸片沥干 1 min,用电冷风吹 3 min,然后用前表面荧光光谱仪进行检测。国标方法采用目视观测,比较试样溶液、空白溶液和参比溶液浸泡的玻璃纤维纸片的荧光亮度,当试样溶液浸泡过的玻璃纤维纸荧光亮度弱于参比溶液浸泡过的时,判定样品中荧光增白剂未检出,否则判定样品检出荧光增白剂。

对 96 种实际样品(其中餐具洗涤剂 18 种、婴幼儿洗涤剂 42 种和个人卫生洗涤剂 36 种)进行了分析,结果见表 2。通过对 96 种国内外市场销售的餐具洗涤剂、婴幼儿洗涤剂和个人卫生洗涤剂实际样品中荧光增白剂迁移量测定结果分析可知,其中 84 种样品未发现荧光增白剂迁移,12 种样品发现有荧光增白剂迁移,国标目视观测法与 FFFS 法测定的结果一致。目视为微蓝色荧光时,相当于 FFFS 法定量结果在 14.7 ~ 20.8 μg/kg 之间;浅蓝色荧光时,相当于在 482.5 ~ 505.4 μg/kg 之间;深蓝色荧光时,相当于在 1540.3 ~ 2821.0 μg/kg 之间,FFFS 法与目视法所得出的结果具有好的相关性。

表 2 12 种洗涤剂中荧光增白剂迁移量的检测结果
Table 2 Determination results of migration amount of FWA in 12 kinds of samples

样品号 Sample No.	FFFS 法 (μg/kg)	国标目视法(亮度) ^[5] Visual colorimetry
59	14.7	微蓝色 Powder blue
83	17.5	
54	18.1	
90	20.6	
56	20.8	浅蓝色 Light blue
79	482.5	
23	505.4	
78	1540.3	
74	1719.4	深蓝色 Deep blue
64	1897.9	
68	2187.8	
72	2821.0	

4 结论

本研究建立了定量测定洗涤剂中荧光增白剂迁移量的方法,采用自制的前表面荧光光谱仪,在国标目视限量检测方法基础上实现了定量测定.通过对 96 种不同种类洗涤剂样品的分析表明,本方法样品前处理简单,具有检测快速、实用性强等优点。将为监管餐具、婴幼儿和个人卫生洗涤剂产品中荧光增白剂迁移量测定提供一种有效的方法。

References

1 SUN Hai-Yang, ZHANG Jian-Fei, GONG Ji-Xian, CAO Cheng-Bo. *Hebei Textile*, **2013**, 4: 17–25
孙海洋, 张建飞, 巩继贤, 曹成波. 河北纺织, **2013**, 4: 17–25

2 GU Yu-Xiang, ZHOU Ze-Lin, WANG Ding-Lin. *J. Daily Chemical Industry*, **2015**, 45(8): 468–473
顾宇翔, 周泽琳, 王丁林. 日用化学工业, **2015**, 45(8): 468– 473

- 3 Production of Detergent Certification Criteria for Environmental-Friendly Product. China Standard Certification 洗涤剂类产品 环保产品认证技术要求. CSC/T 2224-2006
- 4 *Method for Analysis of Hygienic Standard of Papers for Food Packaging*. National Standards of the People's Republic of China 一次性使用卫生用品标准. 中华人民共和国国家标准. GB/T 5009.78-2003
- 5 *The Test Method of Food Detergents-Determination of Fluorescent Whitening Agent*. National Standards of the People's Republic of China 食品用洗涤剂试验方法-荧光增白剂的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T 30798-2014
- 6 *Paper and Board Determination of Migratable Fluorescent Whitening Agent*. National Standards of the People's Republic of China 纸和纸板可迁移性荧光增白剂的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T 27741-2011
- 7 LIU Rong-Qin, GAO Lei-Hong, WANG Wei-Xiao. *Guangzhou Chemical Industry*, **2013**, 41(15): 135-137 刘荣琴, 高磊红, 王未肖. 广州化工, **2013**, 41(15): 135-137
- 8 LUO Guan-Zhong, LIU Xiang, WANG Xiao-Dong. *China Measurement & Test*, **2009**, 35(4): 68-71 罗冠中, 刘 祥, 汪晓冬, 高亦军. 中国测试, **2009**, 35(4): 68-71
- 9 TANG Rong, YAO Huan, XIE Ai-Li, LI Shu-Wei, ZHANG Shu. *Chinese J. Chem. Res. Appl.*, **2016**, 28(1): 149-152 唐 容, 姚 欢, 谢艾莉, 李树伟, 张 姝. 化学研究与应用, **2016**, 28(1): 149-152
- 10 Chen H C, Wang S P, Ding W H. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1102 (1): 135-142
- 11 Santos M D L, Nerin C, Domen D C, Domeno C, Batlle R. *LC GC Asia Pacific*, **2004**, 7(3): 34-40
- 12 Dufour E, Frencia J P, Kane E. *Food Res. Int.*, **2003**, 36 (5): 415-423
- 13 Karoui R, Thomas E, Dufour E. *Food Res. Int.*, **2006**, 39 (3): 349-355
- 14 Botosoa E P, Chene C, Karoui R. *J. Agri. Food Chem.*, **2013**, 61 (11): 2687-2695
- 15 Garimella Puma S K, Prow L A, Metzger L E. *J. Dairy Sci.*, **2005**, 88 (2): 470-477
- 16 Karoui R, Dufour E, Boseet J O, De Baerdemaekera J. *Food Chem.*, **2007**, 101 (1): 314-323

Rapid Determination of Migration Amount of Fluorescent Whitening Agents in Washing Products by Front-Face Fluorescence Spectrometry

YU Yang¹, LIU Zhi-Li², YU Yong^{*2}, WANG Xing-Hua¹, ZHANG Di¹, ZHANG Zi-Eei¹, YU Ai-Min¹, SONG Da-Qian^{*1}

¹(College of chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

²(College of Instrumentation and Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract The front-face fluorescence spectrometry was developed for determination of migration amount of fluorescent whitening agents in washing products. The glass fiber paper was used as the adsorbent. The fluorescent whitening agents in washing products could be adsorbed onto the adsorbent. The adsorbent was directly measured with a self-assembly front-face fluorescence spectrometer. The linear range for the determination of fluorescent whitening agents was 10.0 – 500.0 $\mu\text{g/kg}$, and the limit of detection was 2.8 $\mu\text{g/kg}$. Ninety-six kinds of washing products were analyzed and the migration amounts of the whitening agents in 12 kinds of washing products were detectable. The correlation of analytical results of the 96 samples obtained by the present method with these obtained by the visual colorimetry was satisfactory. The present method was simple, rapid, and accurate and could be applied to the determination of the migration amount of the fluorescent whitening agents in the washing products.

Keywords Front-face fluorescence spectroscopy; Washing products; Fluorescent whitening agents; Glass fiber paper