

祛斑美白类样品中荧光增白剂含量测定的研究

路亚静*

(山西省检验检测中心, 太原 030000)

摘要: **目的** 建立 C.I.135 等 10 种荧光增白剂的液相色谱-质谱检验方法, 对祛斑美白类产品种荧光增白剂的添加情况进行检验, 了解市场上的祛斑美白类化妆品的荧光增白剂添加情况。**方法** 样品经 N, N-二甲基甲酰胺超声提取, 选用 C₁₈ 柱 (2.1 mm×50 mm, 3 μm), 以甲醇-0.1% 氨水水溶液梯度洗脱, 流速 0.3 mL/min, 柱温 30℃; 质谱法采用三重四级杆质谱, 电喷雾离子源; 在正/负离子、多反应监测模式下进行扫描。**结果** 该方法回收率良好, 精密度良好, 用该方法对 20 批祛斑美白类样品进行检验, 结果均未测出荧光增白剂。**结论** 本文建立了 C.I.135 等 10 种荧光增白剂的液相色谱-质谱检验方法, 为今后化妆品中荧光增白剂的检验提供了重要参考。

关键词: 荧光增白剂; 液相色谱-质谱法; 祛斑美白类产品

0 引言

荧光增白剂 (fluorescent whitening agents, FWAs) 是一种的复杂有机化合物的荧光材料, 可增加照射在产品上的光的全反射, 使肉眼所见的材料非常白, 从而达到增白提亮的效果。目前, 荧光增白剂已广泛应用于塑料、造纸、皮革与洗涤剂等行业, 以及荧光检测和防伪印刷^[1-3]等相关的高科技领域。有报道指出^[4-6], 使用荧光增白剂的洗涤液或纸制品, 会导致皮肤上荧光增白剂的残留。长期接触或大量接触荧光剂含量超标的物品可能会损伤皮肤引起皮肤过敏反应, 出现皮肤瘙痒、红肿甚至丘疹等症状, 容易出现皮肤问题。这些荧光剂与人体中的蛋白质结合, 会加重肝脏负担、造成血液系统受损, 甚至导致细胞变异等, 具有潜在的致癌性。因此, 我国对食品包装、餐具洗涤剂等产品中的荧光增白剂的使用进行了严格监管, 并制定了相关规范与标准。

然而, 在日用护肤化妆品等产品的卫生规范中未出台相关的标准检测方法, 一些商家在祛斑美白类化妆品中恶意添加荧光增白剂等化学物质, 达到一抹即白的效果, 给消费者的健康带来潜在危险^[7-9]。因此有必要开展祛斑美白类产品中非法添加荧光增白剂情况的探索研究。本次研究选择 C.I.135、C.I.140、C.I.185、C.I.367、C.I.162、C.I.393、C.I.85、C.I.71、C.I.113、C.I.351 为检测对象^[10]。样品提取后, 经高效液相色谱分离, 质谱检测器检测, 根据保留时间和相对离子丰度定性, 峰面积定量, 以标准曲线法计算含量, 建立一个完整的荧光增白剂的检验方法, 并对祛斑美白类化妆品中荧光增白剂添加情况进行检验。

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

甲醇, 色谱纯, 迪马科技; 氨水, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 色谱纯, 默克; 二甲基亚砜, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 超纯水, 自制; DV215CD 十万分之一电子天平, OHAUS Discovery; CP114 万分之一电子天平, OHAUS 先行者; 岛津 LCMS-8030 液质联用仪。

空白样品: 郁美净儿童倍润防护乳霜 (天津郁美净集团有限公司)。

1.2 对照品信息

对照品信息如表 1 所示。

表 1 对照品信息

序号	对照品名称	来源	批号	含量
1	C.I.135	安谱瑾氏	2364781	99.7%
2	C.I.140	阿尔塔	ALT701455	99.9%
3	C.I.185	安谱瑾氏	2362047	98.1%
4	C.I.367	安谱瑾氏	2364562	98.8%
5	C.I.393	安谱瑾氏	2255031	97.6%
6	C.I.162	安谱瑾氏	2356981	96.3%
7	C.I.85	阿尔塔	FS1646931	91.3%
8	C.I.71	阿尔塔	FS1610754	97.45%
9	C.I.113	阿尔塔	FS1623353	92.0%
10	C.I.351	阿尔塔	FS1629222	99.6%

* 通信作者: 路亚静, 硕士, 工程师, 研究方向为化妆品检验。E-mail: 1306276646@qq.com

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱：色谱柱：C₁₈ 柱 ((2.1 mm×50 mm, 3 μm)；流动相：A 为 0.1% 氨水，B 为甲醇；梯度洗脱程序：0~3 min, 10%~60%B；3~6 min, 60%~80%B；6~9 min, 80%~90%B；9~12min, 90%~100%B；12~12.1 min, 100%~10%B；12.1~15 min, 10%B；柱温为 30℃，流速为 0.3 mL/min，进样量为 3 μL。

1.3.2 质谱条件

离子源：ESI 源；
监测模式：正负离子多反应监测模式 (MRM)，监测离子对相关参数设定见表 2；
离子源温度：300℃；雾化器流速：3 L/min；
干燥器流速：10 L/min；加热器流速：10 L/min；
加热块温度：400℃；DL 管温度：250℃；

表 2 监测离子对相关电压参数设定表

序号	化合物名称	监测母离子(m/z)	子离子(m/z)	Q1(V)	碰撞能量	Q3(V)
1	C.I.135	+	291.0	158.15	-21	-34
				107.15*	-11	-28
2	C.I.140	+	232.1	188.20	-17	-28
				203.20*	-12	-19
3	C.I.185	+	318.9	226.10*	-23	-32
				200.20	-12	-42
4	C.I.367	+	363.0	270.20*	-18	-35
				244.20	-13	-39
5	C.I.393	+	415.0	321.20	-15	-41
				207.20*	-15	-37
6	C.I.162	+	242.1	185.20*	-16	-22
				127.15	-26	-37
7	C.I.85	-	413.3	311.00*	20	23
				271.00	20	26
8	C.I.71	-	439.2	129.00	12	45
				284.10*	21	29
9	C.I.113	-	457.1	293.10*	16	31
				333.20	16	26
10	C.I.351	-	258.1	226.00	20	17
				194.20*	28	21

注：* 为定量离子。

1.3.3 标准曲线的制备

准确称取 C.I.135、C.I.140、C.I.185、C.I.367、C.I.393、C.I.162、C.I.71、C.I.113 和 C.I.351 对照品适量，分别置于 10 mL 容量瓶中，C.I.85 置于 5 mL 容量瓶中，C.I.135、C.I.140、C.I.185、C.I.367、C.I.162、C.I.393、C.I.113 和 C.I.351 用 DMF 溶解，C.I.85 用 10%DMF 溶解，C.I.71 二甲基亚砜溶解并定容至刻度，摇匀，即得质量浓度为 1000 μg/mL 的各标准储备溶液。
精密量取标准储备液 C.I.135、C.I.140 和 C.I.367 各 0.002 mL、C.I.162 0.005 mL、C.I.185 0.01 mL、C.I.85

0.025 mL、C.I.393 和 C.I.351 0.05 mL、C.I.71 和 C.I.113 各 1 mL 置于同一 10 mL 容量瓶中，用 DMF 稀释至刻度，摇匀，即得混合标准溶液。

取与待测样品基质类型相同的空白样品 6 份，精密量取上述混合标准溶液 0.05、0.25、0.5、1、2.5 mL 分别置于 5 mL 容量瓶中，用 DMF 稀释至刻度，摇匀，即得混合标准系列溶液。

1.3.4 样品制备

准确称取样品 0.5 g 于 50 mL 容量瓶中，加入 DMF 40 mL，超声处理 30 min，加 DMF 稀释至刻度，摇匀，取上清液经 0.22 μm 滤膜滤过，取续滤液作为待测液。

2 结果与分析

2.1 方法验证

2.1.1 回收率实验

准确称取空白样品① 0.5017 g、② 0.5021 g、③ 0.5055 g、④ 0.5043 g，于 50 mL 具塞比色管中，分别于①②中加入混合标准储备溶液 2.5 mL，于③④中加入混合标准储备溶液 10 mL，其余制备过程同 1.3.4 样品的制备，结果见表 3。

表 3 回收率结果

名称	浓度	平均回收率	RSD(%)
C.I.135	低	103.5	1.3
	高	107.2	1.3
C.I.140	低	93.7	1.8
	高	97.9	0.7
C.I.185	低	100.7	1.7
	高	94.6	2.1
C.I.367	低	97.9	2.8
	高	91.0	2.1
C.I.393	低	106.3	1.6
	高	106.1	0.6
C.I.162	低	96.4	2.0
	高	98.6	1.3
C.I.85	低	103.3	2.3
	高	102.6	1.7
C.I.71	低	101.0	0.5
	高	99.1	2.0
C.I.113	低	95.6	2.9
	高	103.9	1.7
C.I.351	低	106.9	0.6
	高	100.1	1.6

根据《化妆品中禁用物质和限用物质检验方法验证技术规范》，回收率应能够满足化妆品中被测物质的测定要求，通常提取回收率要求在 85%~115% 之间。结果表明该方法回收率良好。

2.1.2 精密度实验

取 2.1.1 回收率实验中样品①③分别连续进样 6 次进行测

定，结果见表 4。

表 4 精密度试验结果

名称	浓度	RSD(%)
C.I.135	低	0.2
	高	1.0
C.I.140	低	1.0
	高	0.3
C.I.185	低	2.0
	高	0.2
C.I.367	低	1.1
	高	1.1
C.I.393	低	1.7
	高	0.4
C.I.162	低	1.3
	高	0.8
C.I.85	低	1.0
	高	0.6
C.I.71	低	0.5
	高	1.3
C.I.113	低	0.4
	高	0.4
C.I.351	低	1.1
	高	0.6

根据《化妆品中禁用物质和限用物质检验方法验证技术规范》，精密度应能够满足化妆品中被测物质的测定要求，通常日内和日间精密度的相对标准偏差(RSD)应不超过 5%。结果表明该方法精密度良好。

2.1.3 检出限确定

准确称取样品 0.5024 g 于 50 mL 具塞比色管中，精密加入混合标准储备溶液 0.15 mL，其余制备过程同 1.3.4 样品的制备，作为检出浓度。

检出浓度结果见表 5。该检出浓度为按照检测方法操作，对应的被测物质检出的最低浓度。

表 5 检出浓度测定结果

物质名称	检出限(ng)	检出浓度(μg/g)
C.I.135	0.002	0.06
C.I.140	0.05	2
C.I.185	0.002	0.06
C.I.367	0.009	0.3
C.I.393	0.002	0.06
C.I.162	0.004	0.1
C.I.85	0.04	1
C.I.71	0.8	27
C.I.113	0.9	29
C.I.351	0.04	1

2.2 方法应用

本次研究成功建立了化妆品中 C.I.135、C.I.140、C.I.185、

C.I.367、C.I.162、C.I.393、C.I.85、C.I.71、C.I.113、C.I.351 等 10 种组分的液质检测方法，并进行了方法学验证，而且对广州环亚化妆品科技股份有限公司等 12 个厂家生产的肌肤未来美白焕亮精华液等 20 批祛斑美白产品进行模拟实验，结果表明所建立的方法适用于化妆品中 C.I.135 等 10 种组分的检测，20 批样品中均为检出荧光增白剂，说明化妆品中非法添加荧光增白情况比较乐观。

3 讨论与结论

本文建立了 C.I.135 等 10 种荧光增白剂的液质检验方法，并对该方法进行方法学验证，验证结果符合《化妆品中禁用物质和限用物质检验方法验证技术规范》，表明该方法适用性良好。并用此方法对市场上的 20 批祛斑美白类产品进行检验，结果均未检出荧光增白剂。荧光增白剂检测方法的正确应用，对化妆品的质量控制具有重要的意义。本通过本次探索研究证明，该方法适用于祛斑美白类化妆品中荧光增白剂的监测分析，以此进一步积累数据，评估市场上种类繁多的产品的质量安全，从而保障消费者用妆安全。

参考文献

[1] 朱晓玲,刘杰,文红,等.荧光增白剂检测技术研究进展[J].食品工业科技,2014,35(10):6.

[2] 喻坤,韩熠,张承明,等.荧光增白剂分析方法研究进展[J].化学试剂,2013,35(05):6.

[3] 洗燕萍,郭新东,罗海英,等.固相萃取-超高效液相色谱分离测定洗涤用品中 4 种荧光增白剂[J].色谱,2013,31(02):8.

[4] 余集锋.浅谈食品包装用纸中有害物质的来源及其危害[J].湖北造纸,2007,(02):36-38.

[5] 李健,孙庆贺,何兴波.食品用纸包装中荧光增白剂的危害和来源浅析[J].中国包装工业,2013,(02):5-6.

[6] 王明娟.荧光增白剂在洗涤剂中的应用及其发展[J].日用化学工业,2001,(01):39-40.

[7] 中国轻工业联合会.化妆品中荧光增白剂 367 和荧光增白剂 393 的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 40900—2021[S].北京:中国标准出版社,2021.

[8] 安徽省市场监督管理局.化妆品 5 种苯并咪唑类荧光增白剂含量的测定 高效液相色谱串联质谱法:DB34/T 3302—2018[S].合肥:安徽省市场监督管理局,2018.

[9] 焦艳娜,丁利,朱绍华,等.高效液相色谱-荧光检测法测定食品接触材料塑料制品中荧光增白剂[J].色谱,2013,31(01):83-87.

[10] 汪霞,林丽琴,杨直,等.HPLC-MS/MS测定化妆品中 14 种荧光增白剂[J].中国现代应用药学,2023,40(23):3236-3244.