

## 三维荧光结合 AWRCQLD 测量化妆品中三种添加剂

王玉田<sup>1</sup>, 张艳<sup>1\*</sup>, 商凤凯<sup>1</sup>, 张靖卓<sup>2</sup>, 张慧<sup>1</sup>, 孙洋洋<sup>1</sup>, 王选瑞<sup>1</sup>, 王书涛<sup>1</sup>

1. 燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004
2. 天津做票君机器人科技有限公司, 天津 300450

**摘要** 没食子酸(GA<sup>a</sup>), 学名为 3,4,5-三羟基苯甲酸(分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), 通常以水合物的形式存在, 作为一种重要的有机原料, 广泛的存在于植物中。有研究证明 GA<sup>a</sup> 具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、抗病毒、抗突变等多种作用。因此 GA<sup>a</sup> 常作为抗氧化剂添加于化妆品中。对羟基苯甲酸(p-HA), 分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 其中的 R 基为甲基、乙基、丙基、丁基或庚烷基时分别称为对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯和对羟基苯甲酸庚酯。p-HA 酯类的抗菌性强、毒性低、抑菌作用不受 pH 影响, 因此常添加于化妆品及药物中用作防腐剂。间苯二酚(RE)又称 1,3 苯二酚或间二苯酚(分子式为 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)。RE 具有杀菌作用, 可作为防腐剂添加于化妆品中。以没食子酸(GA<sup>a</sup>)、对羟基苯甲酸(p-HA)和间苯二酚(RE)三种化妆品常用添加剂为目标分析物, 通过引入第四维一溶剂, 构建四维荧光光谱数据, 使用甲醇(光谱级)、乙醇(光谱级)、超纯水分别获得三组实验样本, 三组样本的配置方法与加入药品量相同。使用 FS920 稳态荧光光谱仪对样本进行检测, 设置激发波长为 210~330 nm, 间隔 4 nm 记录一个数据; 发射波长为 280~480 nm, 间隔 2 nm 记录一个数据。初始发射波长总是滞后激发波长 10 nm, 由此可消除一级瑞利散射的干扰。随后使用空白扣除法对初始荧光数据进行预处理, 去除了溶剂的拉曼散射。最后, 采用核一致诊断法确定待测样本的组分数为 3, 使用交替加权残差约束四线性分解(alternating weighted residual constrained quadratic decomposition, AWRCQLD)算法对预处理后的三维荧光光谱数据进行分解。结果表明, AWRCQLD 算法分解得到 GA<sup>a</sup>、p-HA 和 RE 的激发、发射光谱图与目标光谱几乎重叠, 能实现光谱重叠严重的 GA<sup>a</sup>、p-HA 和 RE 的快速定性和定量分析。

**关键词** 三维荧光光谱; 交替加权残差约束四线性分解; 没食子酸; 对羟基苯甲酸; 间苯二酚

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0501-05

## 引言

没食子酸(Gallic acid, GA<sup>a</sup>)又称五倍子酸, 是一种存在于自然界的多酚类化合物, 作为一种重要的有机原料, 没食子酸广泛的应用于食品、医疗、燃料等行业<sup>[1]</sup>。同时 GA<sup>a</sup> 具有抗菌抗病毒的特性<sup>[2]</sup>, 以 GA<sup>a</sup> 为原料合成的酯类化合物可用作抗氧化剂<sup>[3]</sup>。对羟基苯甲酸(p-Hydroxybenzoic acid, p-HA)酯类的抗菌性强、毒性低与间苯二酚(Resorcinol, RE)均可作为防腐剂添加于化妆品中。

目前检测 GA<sup>a</sup>、p-HA 和 RE 的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、色谱分析法、毛细管电泳法等。但部分检测

方法限于实验室且不易小型化。荧光检测法绿色环保, 操作简便, 成本低, 具有较好应用前景。国内袁志鹰等<sup>[4]</sup>使用 HPLC 测量百合中的对香豆酸和没食子酸, 该方法操作简单, 测量精度高, 但分析成本高, 液相色谱仪价格及日常维护费用贵。国外 Garcia Freitas 等<sup>[5]</sup>使用固定在聚酯树脂上结合 Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的碳纤维复合电极对食物中的丁基羟基茴香醚(BHA)、和 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)进行了检测。该方法灵敏度高, 检测范围宽, 但选择性差。

本文通过引入第四维一溶剂, 构建了四维光谱数据, 采用三维荧光结合交替加权残差约束四线性分解(AWRCQLD), 对光谱严重重叠的 GA<sup>a</sup>、p-HA 和 RE 进行测定。

收稿日期: 2018-12-22, 修订日期: 2019-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(61471312, 61771419)和河北省自然科学基金项目(F2017203220)资助

作者简介: 王玉田, 1952 年生, 燕山大学电气工程学院教授 e-mail: y. t. wang@163. com

\* 通讯联系人 e-mail: 2209479401@qq. com

## 1 理论

### 1.1 四线性模型

对于四维数据矩阵  $\mathbf{X}_q$ ，其数学表示方法类似于三线成分模型<sup>[6-7]</sup>，用标量表示为

$$x_{ijkl} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} d_{ln} + e_{ijkl} \quad (1)$$

$$i = 1, 2, \dots, I, j = 1, 2, \dots, J,$$

$$k = 1, 2, \dots, K, l = 1, 2, \dots, L$$

其中， $x_{ijkl}$  是  $\mathbf{X}_q$  中元素； $a_{in}$ ， $b_{jn}$ ， $c_{kn}$  和  $d_{ln}$  分别是矩阵中  $\mathbf{A}(I \times N)$ ， $\mathbf{B}(J \times N)$ ， $\mathbf{C}(K \times N)$ ， $\mathbf{D}(L \times N)$  中的一个元素； $e_{ijkl}$  是四维残差阵  $\mathbf{E}_q$  的一个元素； $N$  为四维数据的组分数<sup>[8]</sup>。

### 1.2 交替加权残差约束四线性分解 (AWRCQLD)

AWRCQLD 是由付海燕<sup>[9]</sup>提出的，基于四线性成分模型的不完全扩展矩阵形式，得到四个新的目标函数

$$\sigma_{(A)} = \sum_{l=1}^L \|\mathbf{X}_{\dots l} - \mathbf{A} \text{diag}(d_{(l)}) (\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T\|_F^2 + \lambda_A \sum_{l=1}^L \|(\mathbf{X}_{\dots l} ((\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T)^+ - \mathbf{A} \text{diag}(d_{(l)})) \mathbf{W}_D\|_F^2 \quad (2)$$

$$\sigma_{(B)} = \sum_{i=1}^I \|\mathbf{X}_{i \dots} - \mathbf{B} \text{diag}(a_{(i)}) (\mathbf{D} \odot \mathbf{C})^T\|_F^2 + \lambda_B \sum_{i=1}^I \|(\mathbf{X}_{i \dots} ((\mathbf{D} \odot \mathbf{C})^T)^+ - \mathbf{B} \text{diag}(a_{(i)})) \mathbf{W}_A\|_F^2 \quad (3)$$

$$\sigma_{(C)} = \sum_{j=1}^J \|\mathbf{X}_{. j \dots} - \mathbf{C} \text{diag}(b_{(j)}) (\mathbf{A} \odot \mathbf{D})^T\|_F^2 + \lambda_C \sum_{j=1}^J \|(\mathbf{X}_{. j \dots} ((\mathbf{A} \odot \mathbf{D})^T)^+ - \mathbf{C} \text{diag}(b_{(j)})) \mathbf{W}_B\|_F^2 \quad (4)$$

$$\sigma_{(D)} = \sum_{k=1}^K \|\mathbf{X}_{\dots k} - \mathbf{D} \text{diag}(c_{(k)}) (\mathbf{B} \odot \mathbf{A})^T\|_F^2 + \lambda_D \sum_{k=1}^K \|(\mathbf{X}_{\dots k} ((\mathbf{B} \odot \mathbf{A})^T)^+ - \mathbf{D} \text{diag}(c_{(k)})) \mathbf{W}_C\|_F^2 \quad (5)$$

其中权重矩阵  $\mathbf{W}_A = \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})))$ ， $\mathbf{W}_B = \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})))$ ， $\mathbf{W}_C = \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})))$ ， $\mathbf{W}_D = \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{D}^T \mathbf{D})))$ 。  $\lambda_A$ ， $\lambda_B$ ， $\lambda_C$  和  $\lambda_D$  为约束系数，用来平衡四不完全扩展矩阵形式的损失函数和加权残差函数这两部分的特性。由交替最小二乘原理，交替优化式(2)一(5)中的目标函数即得到  $\mathbf{A}$ ， $\mathbf{B}$ ， $\mathbf{C}$ ， $\mathbf{D}$  四个等式

$$\mathbf{A} = \left( \sum_{l=1}^L \mathbf{X}_{\dots l} (\mathbf{C} \odot \mathbf{B}) + \lambda_A ((\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T)^+ \mathbf{W}_D \mathbf{W}_D \text{diag}(d_{(l)}) \cdot \left( \sum_{l=1}^L \text{diag}(d_{(l)}) ((\mathbf{C}^T \mathbf{C}) * (\mathbf{B}^T \mathbf{B}) + \lambda_A \mathbf{W}_D \mathbf{W}_D) \text{diag}(d_{(l)}) \right)^+ \right) \quad (6)$$

$$\mathbf{B} = \left( \sum_{i=1}^I \mathbf{X}_{i \dots} (\mathbf{D} \odot \mathbf{C}) + \lambda_B ((\mathbf{D} \odot \mathbf{C})^T)^+ \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A \text{diag}(a_{(i)}) \cdot \left( \sum_{i=1}^I \text{diag}(a_{(i)}) ((\mathbf{D}^T \mathbf{D}) * (\mathbf{C}^T \mathbf{C}) + \lambda_B \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A) \text{diag}(a_{(i)}) \right)^+ \right) \quad (7)$$

$$\mathbf{C} = \left( \sum_{j=1}^J \mathbf{X}_{. j \dots} (\mathbf{A} \odot \mathbf{D}) + \lambda_C ((\mathbf{A} \odot \mathbf{D})^T)^+ \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B \text{diag}(b_{(j)}) \cdot \right.$$

$$\left. \left( \sum_{j=1}^J \text{diag}(b_{(j)}) ((\mathbf{A}^T \mathbf{A}) * (\mathbf{D}^T \mathbf{D}) + \lambda_C \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B) \text{diag}(b_{(j)}) \right)^+ \right) \quad (8)$$

$$\mathbf{D} = \left( \sum_{k=1}^K \mathbf{X}_{\dots k} (\mathbf{B} \odot \mathbf{A}) + \lambda_D ((\mathbf{B} \odot \mathbf{A})^T)^+ \mathbf{W}_C \mathbf{W}_C \text{diag}(c_{(k)}) \cdot \left( \sum_{k=1}^K \text{diag}(c_{(k)}) ((\mathbf{B}^T \mathbf{B}) * (\mathbf{A}^T \mathbf{A}) + \lambda_D \mathbf{W}_C \mathbf{W}_C) \text{diag}(c_{(k)}) \right)^+ \right) \quad (9)$$

同时，算法 AWRCQLD 与四维平行因子 (four-way PARAFAC) 相比，AWRCQLD 具有对待测组分数不敏感且收敛速度快的特点；AWRCQLD 与交替惩罚四线性分解 (APQLD) 相比，AWRCQLD 具有抗噪声能力强的优点。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与参数

实验使用的仪器为 Edinburgh Instruments 公司的 FS920 稳态荧光光谱仪，选用 GA<sup>a</sup>，p-HA 和 RE 为待测样品，设置激发波长为 210~330 nm，间隔 4 nm 记录一个数据；发射波长为 280~480 nm，间隔 2 nm 记录一个数据。初始发射波长总是滞后激发波长 10 nm，由此可消除一级瑞利散射的干扰。

### 2.2 材料与样品

实验所用的待测样品 GA<sup>a</sup>，p-HA 和 RE 为纯度大于 99.5% 的标准样品；溶剂为甲醇 (光谱级)。

溶液配制：称取 GA<sup>a</sup> 标准样品 0.005 g，称取 p-HA 和 RE 标准样品各 0.01 g，用甲醇溶液分别溶解于 50 mL 的容量瓶中，获得浓度为 100 μg · mL<sup>-1</sup> 的一级储备液，并保存于低温 (4 °C) 且避光的环境中。实验时取 5 mL GA<sup>a</sup>，10 mL p-HA 和 10 mL RE 的一级储备液，用甲醇溶液稀释至 50 mL，

表 1 样品配置浓度 (μg · mL<sup>-1</sup>)

Table 1 Samples preparation concentration

Sample	GA <sup>a</sup>	p-HA	RE
C1	1.0	6	0.01
C2	1.5	5.6	0.02
C3	2.0	4.8	0.04
C4	2.2	4.0	0.05
C5	2.4	5.0	0.03
C6	2.6	5.2	0.04
C7	2.8	4.4	0.05
C8	3.0	4.2	0.03
T1	2.0	4.0	0.02
T2	2.3	5.6	0.03
T3	2.5	5.2	0.04
T4	3.0	4.8	0.05
L1	2.1	4.4	0.02
L2	2.4	5.2	0.03
L3	2.8	5.6	0.04

注：表中 C1—C8 为校正样本，T1—T4 为待测样本，L1—L3 为加入化妆品的待测样本。

得到浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的标准溶液。取适量的标准溶液, 用甲醇溶液稀释成不同浓度的 8 组校正样本和 7 组待测样本。其中, 三组样本中加入一定量未经处理的液化化妆品。所配置溶液的具体浓度见表 1。

### 2.3 构建四维光谱

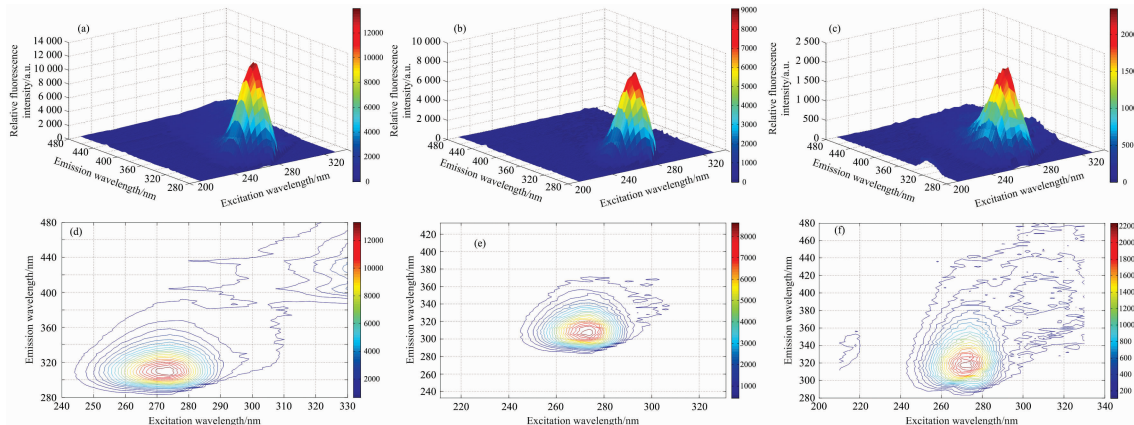


图 1 浓度为  $4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 p-HA 分别溶解在三种溶剂中的光谱图

(a), (d): 甲醇溶剂; (b), (e): 乙醇溶剂; (c), (f): 超纯水

Fig. 1 Spectra of p-HA at a concentration of  $4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  dissolved in three solvents

(a), (d): ; (b), (e): ; (c), (f): 补英文

由图 1 可以看出 p-HA 在三种不同溶剂中的荧光峰位置大致相同, 由图 2 可以看出相同浓度时, p-HA 溶解于甲醇溶剂中的荧光强度最大, 超纯水中的荧光强度最小, 这可能与 p-HA 在水中溶解度小有关。

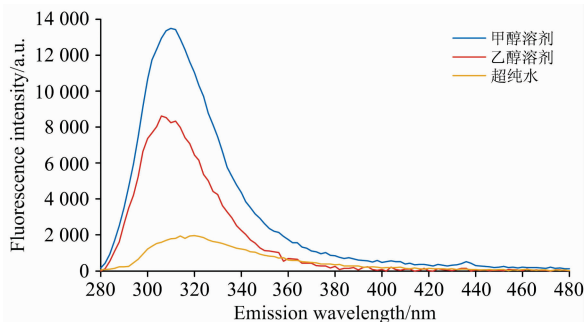


图 2 p-HA 在三种不同溶剂中的荧光峰强度对比

Fig. 2 Comparison of fluorescence peak intensities of p-HA in three different solvents

## 3 结果与讨论

### 3.1 光谱数据预处理

由于大多数溶剂都会引起较弱的 Raman 散射, 而 Raman 散射的会干扰待测物本身的荧光光谱, 使用空白扣除法可以有效去除 Raman 散射。

### 3.2 AWRCQLD 分析

采用核一致诊断法来确定待测样本的组分数, 得到组分数为 3。采用 AWRCQLD 算法对待测样本数据进行分解, 得到激发、发射光谱分解图, 由图 3 可以看出预测荧光光谱与目标荧光光谱高度重合, 算法得到的目标浓度与相对浓度的

分别以甲醇、乙醇和超纯水作为溶剂配置样本, 其中 3 组溶液的配置方法与步骤相同, 最终得到一个四维数据矩阵  $\mathbf{X} = 58 \times 69 \times 3 \times 15$ 。其中 58 和 69 为激发和发射波长数, 3 为使用的溶剂种类数, 15 为样本数。

相关系数均大于  $r = 0.99$ , AWRCQLD 算法的预测效果令人满意。

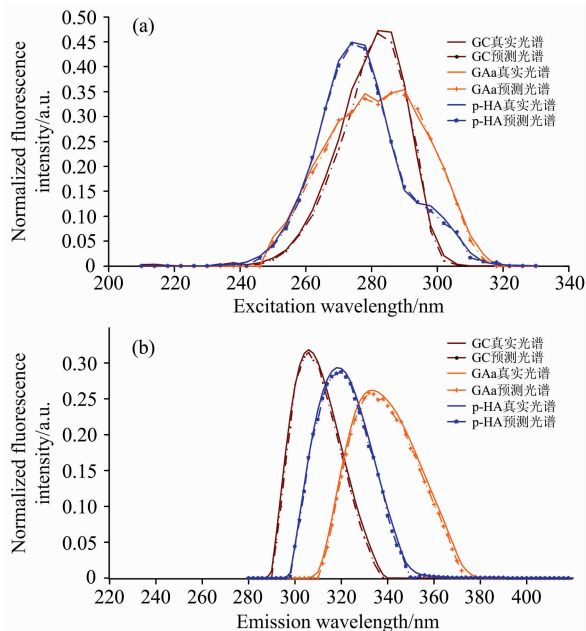


图 3 激发与发射光谱分解图

Fig. 3 Decomposition of excitation and emission spectrum

AWRCQLD 算法的预测浓度如表 2 所示, 三种物质的回收率为  $93.3\% \sim 106.0\%$ ,  $\text{GA}^a$ , p-HA 和 RE 的平均回收率分别为  $98.3\%$ ,  $98.4\%$  和  $98.1\%$ 。  $\text{GA}^a$ , p-HA 和 RE 的预测均方根误差 (RMSEP) 分别为  $0.081$ ,  $0.0111$  和  $0.001 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。由表 2 可以看出 AWRCQLD 预测浓度效果较好。

表 2 使用 AWRCQLD 算法测得 GA<sup>a</sup>, p-HA 和 RE 的浓度及回收率Table 2 Determination of the concentration and recovery of GA<sup>a</sup>, p-HA and GC using the AWRCQLD algorithm

Sample	Concentration of sample/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			Predicted result/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			Recovery/%		
	GA <sup>a</sup>	p-HA	RE	GA <sup>a</sup>	p-HA	RE	GA <sup>a</sup>	p-HA	RE
T1	2.0	4.0	0.02	1.98	3.89	0.019	99.0	97.3	95.0
T2	2.3	5.6	0.03	2.24	5.57	0.029	97.4	99.5	96.7
T3	2.5	5.2	0.04	2.44	5.13	0.041	97.6	98.7	102.5
T4	3.0	4.8	0.05	3.12	4.85	0.053	104.0	101.0	106.0
L1	2.1	4.4	0.02	2.02	4.30	0.019	96.2	97.8	95.0
L2	2.4	5.2	0.03	2.32	5.09	0.029	96.7	97.9	96.7
L3	2.8	5.6	0.04	2.73	5.42	0.038	97.5	96.8	95.0
Average recovery/%	—	—	—	—	—	—	98.3±1.5	98.4±1.6	98.1±1.2
RMSEP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	—	—	—	—	—	0.081	0.111	0.001

## 4 结 论

结果表明构建四维光谱数据且利用 AWRCQLD 算法对

荧光数据进行分解的效果较好, 由于三阶校正算法 AWRCQLD 抗噪声的能力较强, 因此本文没有对样本数据进行去噪处理。可以看出使用 AWRCQLD 算法能够实现化妆品中 GA<sup>a</sup>, p-HA 和 RE 的快速、准确检测。

## References

- [ 1 ] WANG Zhi-de(王之德). Natural Gas Chemical Industry(天然气化工: C1 化学与化工), 1995, (1): 39.
- [ 2 ] LI Xiao-ling, CUI Lan, ZHU De-qiu, et al(李肖玲, 崔 岚, 祝德秋, 等). China Pharmacist(中国药师), 2004, (10): 767.
- [ 3 ] CHANG Lian-ju, ZHANG Zong-he, HUANG Jia-ling, et al(常连举, 张宗和, 黄嘉玲, 等). Biomass Chemical Engineering(生物质化学工程), 2010, (4): 48.
- [ 4 ] YUAN Zhi-ying, LIU Xiang-dan, PEI Gang, et al(袁志鹰, 刘湘丹, 裴 刚, 等). Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine(中国中医药信息杂志), 2018, (5): 82.
- [ 5 ] Garcia Freitas K H, Fatibello-Filho O. Talanta, 2010, 81: 1102.
- [ 6 ] Harshman R A, UCLA. Working Papers in Phonetics, 1970, 16(1): 1.
- [ 7 ] Carroll J D, Chang J J. Psychometrika, 1970, 35(3): 283.
- [ 8 ] LI Shu-fang(李淑芳). Structural Analysis and Multidimensional Calibration of Second Order Correction Algorithm for Quantitative Analysis of Complex Dynamic System Drugs(二阶校正算法结构剖析和多维校正用于复杂动态体系药物定量分析研究). Hunan University(湖南大学), 2010: 62.
- [ 9 ] FU Hai-yan(付海燕). Chemical Pattern Recognition and Multidimensional Calibration and Its Application in Complex System Analysis(化学模式识别和多维校正方法及其在复杂体系分析中的应用研究). Hunan University(湖南大学), 2010: 74.

# Three-Dimensional Fluorescence Combined with AWRCQLD to Measure Three Additives in Cosmetics

WANG Yu-tian<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1\*</sup>, SHANG Feng-kai<sup>1</sup>, ZHANG Jing-zhuo<sup>2</sup>, ZHANG Hui<sup>1</sup>, SUN Yang-yang<sup>1</sup>,  
WANG Xuan-rui<sup>1</sup>, WANG Shu-tao<sup>1</sup>

1. Measurement Technology and Instrument Key Lab of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

2. Tianjin ZuoPiaoJun Robot Technology Co., Ltd., Tianjin 300450, China

**Abstract** Gallic acid (GAa), known as 3, 4, 5-trihydroxybenzoic acid (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), usually in the form of hydrates, as an important organic raw material, is widely found in plants. Studies have shown that GAa has many effects such as anti-oxidation, anti-inflammatory, anti-tumor, anti-viral and anti-mutation. Therefore, GAa is often added to cosmetics as an antioxidant. P-Hydroxybenzoic acid (p-HA), whose molecular formula is C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, wherein the R group is methyl, ethyl, propyl, butyl or heptyl, respectively, referred to as ethyl p-hydroxybenzoate, Propyl p-hydroxybenzoate, butyl p-hydroxybenzoate and heptyl p-hydroxybenzoate. The p-HA ester has strong antibacterial property, low toxicity, and antibacterial action against pH, so it is often used as a preservative in cosmetics and medicines. Resorcinol (RE) is also known as 1, 3 benzenediol or m-diphenol (formula C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). RE has a bactericidal action and can be added to cosmetics as a preservative. In this paper, three kinds of cosmetic additives such as gallic acid (GAa), p-hydroxybenzoic acid (p-HA) and resorcinol (RE) were used as target analytes, and four-dimensional fluorescence spectra were constructed by introducing a fourth dimension solvent. Three sets of experimental samples were obtained for methanol (spectral level), ethanol (spectral level), and ultrapure water, and the configuration of the three groups was the same as that of the added drug. Using the FS920 steady-state fluorescence spectrometer (spectral wavelength response range of 200~900 nm, liquid nitrogen refrigeration range of 77~320 K, excitation source power is 450 W, signal-to-noise ratio is 6 000 : 1) to test the sample, and setting the excitation wavelength to 210~330 nm, a piece of data was recorded at intervals of 4 nm; the emission wavelength was 280~480 nm, and a piece of data was recorded at intervals of 2 nm. The initial emission wavelength always lagged the excitation wavelength by 10 nm, thereby eliminating the interference of the first-order Rayleigh scattering. The initial fluorescence data were then pretreated using a blank subtraction method to remove Raman scattering of the solvent. Finally, the nuclear consistent diagnosis method was used to determine the number of components of the sample to be tested to be 3, and the three-dimensional fluorescence spectrum data after pretreatment were decomposed using the alternating weighted residual constrained quadratic decomposition (AWRCQLD) algorithm. The results showed that the AWRCQLD algorithm decomposes the excitation and emission spectra of GAa, p-HA and RE almost overlapping with the target spectrum, and can achieve rapid qualitative and quantitative analysis of GAa, p-HA and RE with severe spectral overlap. Using the AWRCQLD algorithm to decompose the samples, the average recoveries of GAa, p-HA and RE were 98.3%, 98.4% and 98.1%, respectively, and the root mean square error (RMSEP) was 0.081, 0.111 and 0.001  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Three-dimensional fluorescence combined with the AWRCQLD algorithm enables rapid detection of GAa, p-HA and RE in cosmetics.

**Keywords** Three-dimensional fluorescence spectroscopy; Alternating weighted residual constrained quadratic decomposition; Gallic acid; p-hydroxybenzoic acid; Resorcinol

(Received Dec. 22, 2018; accepted Apr. 5, 2019)

\* Corresponding author

## 三维荧光光谱结合四线性分解算法测定化妆品中的酚酸类物质

张 慧, 王书涛, 张立娟, 商凤凯, 张 艳, 李明珊, 王玉田

燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

**摘 要** 化妆品中的酚酸类物质, 有的作为有效成分而添加, 如: 具有修复皮肤功效的咖啡酸、能够抗炎抗过敏的没食子酸等; 有的作为防腐剂而添加, 如: 对羟基苯甲酸、山梨酸等; 有的则属于禁用物质, 被不良商家违法添加, 如: 对苯二酚、间苯二酚等。为监控化妆品质量, 对化妆品中酚酸类物质的检测显得尤为重要。许多研究人员也为此做了相关工作, 以色谱法为主的先分离后分析的方法取得了一定的成功, 但是费时、费料、操作复杂等缺点也十分明显; 三维荧光光谱技术具有较高的灵敏度, 但是荧光干扰和光谱重叠对检测有较大的影响, 针对复杂的化妆品样本往往无法得到理想的效果。为实现化妆品中酚酸类物质的同时定性定量检测, 文章将三维荧光光谱技术与化学计量学的四维校正(也称三阶校正)相结合, 在保证高灵敏度的情况下, 克服未知干扰和数据共线性的影响。首先, 在咖啡酸(caffeic acid, CA)、对羟基苯甲酸(p-hydroxybenzoic acid, p-HA)、对苯二酚(hydroquinone, HQ)的线性范围内选取合适的浓度, 分别在7.00, 7.30, 7.50和7.80四种pH值下配制校正样、验证样和化妆品样, 这样就得到了激发-发射-pH-样本(EX-EM-pH-Sample)四维数据阵。其次, 为验证pH值对荧光强度的影响, 选取320 nm作为激发波长, 得到咖啡酸在四种pH值下的发射波长, 发现咖啡酸的荧光强度随着pH值的增加而升高, 表明引入pH值作为第四维的合理性。最后, 选择合适的组分数将四维数据阵用交替惩罚四线性分解算法(alternating penalty quadrilinear decomposition, APQLD)进行分解和预测, 将分解的光谱与实际光谱比较, 将预测的浓度与实际浓度比较。实验结果显示无论是验证样还是化妆品样, 分解光谱均能与实际光谱相吻合, 验证样的平均回收率(AR)为100.4%~103.5%, 预测均方根误差(RMSEP)低于0.06; 化妆品样平均回收率(AR)为100.0%~102.2%, 预测均方根误差(RMSEP)低于0.08。与色谱法研究相比回收率高出大约4%, 且操作简便省时省力, 灵敏度高; 与二阶校正方法相比, 都可以实现在未知干扰下对复杂化妆水体系中多个组分的同时分析, 以“数学分离”代替“物理化学分离”, 快速、高效、经济、环保; 且三阶校正可以克服一定的数据共线性问题, 在一定程度上提高了灵敏度。

**关键词** 酚酸类物质; 三维荧光光谱; 交替惩罚四线性分解算法

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0506-06

### 引 言

随着我国经济的快速增长以及人们生活水平的提高, 化妆品与美容行业得到了蓬勃的发展。近年来, 我国的化妆品监管机制逐渐成熟, 标准制修订工作逐渐加强, 但是仍有一些化妆品添加成分的检测方法存在缺陷<sup>[1]</sup>, 如何更准确地进行定性定量成为了研究人员关注的热点。

咖啡酸作为一种生物还原剂, 常常添加到化妆品中用来修复皮肤损伤, 更是药物化妆品质量控制的指标之一<sup>[2]</sup>, 有必要对其检测方法进行深入研究。对羟基苯甲酸作为防腐剂

添加到化妆品中, 可以使化妆品免受微生物污染, 但是研究表明它也是导致化妆品过敏性和接触性皮炎的原因之一<sup>[3]</sup>, 所以必须控制其在化妆品中的用量。对苯二酚可作为一种美白剂, 但研究发现经常使用对苯二酚会产生皮肤炎等副作用, 因此欧盟将对苯二酚列为化妆品中的违禁物质, 由于廉价易得效果好, 常被非法添加于化妆品中, 有效的检测显得尤为重要。

冯亚男等<sup>[2]</sup>建立同时测定化妆品中多个生物还原剂的HPLC法, 平均回收率均在98.0%~102.0%范围内。Wei等<sup>[4]</sup>利用分散液相微萃取的方法同时测定化妆品中的六种防腐剂, 得到实际样品回收率为81.0%~103.0%。朱丽<sup>[5]</sup>利

收稿日期: 2018-12-18, 修订日期: 2019-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(61471312, 61771419)和河北省自然科学基金项目(F2017203220)资助

作者简介: 张 慧, 女, 1995年生, 燕山大学电气工程学院硕士研究生 e-mail: zhang\_hui@163.com

用二阶校正测定化妆品中的对苯二酚, 加标回收率为 99.7%~103.5%。然而对于这些常用的分析方法, 一般需要先分离再分析, 虽然能够成功测定, 但是费时、费料、耗精力<sup>[6]</sup>。将荧光分析技术与二阶校正方法相结合虽然省时简单, 但在数据出现散射和重叠时往往得不到理想的效果<sup>[7]</sup>。

为避免费时且繁琐的分离手段, 消除光谱干扰带来的影响, 文章通过引入 pH 值构建四维数据矩阵, 利用交替惩罚四线性分解算法, 以“数学分离”代替“化学及物理分离”, 直接、简便、快速地对化妆品中的三种酚酸类物质进行同时测定, 为化妆品成分的准确检测提供了方法, 具有重要的实用价值和前景。

## 1 方法原理

### 1.1 四线性模型

三线性成分模型也被称之为 PARAFAC 模型, 将三线性成分模型扩展至四维可以获得四线性成分模型。在四线性成分模型中, 四维数据矩阵  $\mathbf{X}^{I \times J \times K \times L}$  中的每一个元素  $x_{ijkl}$  可以表示如式(1)

$$x_{ijkl} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} d_{ln} + e_{ijkl}$$

$$i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J;$$

$$k = 1, 2, \dots, K; l = 1, 2, \dots, L \quad (1)$$

其中,  $a_{in}$ ,  $b_{jn}$ ,  $c_{kn}$  和  $d_{ln}$  分别表示潜在轮廓矩阵  $\mathbf{A}^{I \times N}$ ,  $\mathbf{B}^{J \times N}$ ,  $\mathbf{C}^{K \times N}$  和  $\mathbf{D}^{L \times N}$  中的元素,  $e_{ijkl}$  表示四维残差数据阵列的元素。N 为四线性模型的总组分数。

### 1.2 交替惩罚四线性分解 (APQLD) 算法

APQLD 算法可以看作是交替惩罚三线性算法的扩展, 按照交替惩罚三线性分解算法的理论, 将其扩展到四维可以获得以下四个目标函数<sup>[8]</sup>

$$\sigma_1(A) = \sum_{i=1}^I \| X_{i..} - B \text{diag}(a_i) D^T \|^2 F$$

$$\sigma_2(B) = \sum_{j=1}^J \| X_{.j.} - C \text{diag}(b_j) A^T \|^2 F$$

$$\sigma_3(C) = \sum_{k=1}^K \| X_{..k.} - D \text{diag}(c_k) B^T \|^2 F$$

$$\sigma_4(D) = \sum_{l=1}^L \| X_{...l} - A \text{diag}(d_l) C^T \|^2 F \quad (2)$$

按照以上目标函数, 基于交替最小二乘原理, 固定 A, B 和 C, 最小化  $\sigma(D)$  求解 D; 固定 B, C 和 D, 最小化  $\sigma(A)$  求解 A; 固定 C, D 和 A, 最小化  $\sigma(B)$  求解 B; 固定 D, A 和 B, 最小化  $\sigma(C)$  求解 C; 从而可以得到以下四个等式<sup>[9]</sup>

$$A = \left( \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L X_{..kl} (B + q(B^+)^T W_B) \text{diag}(c_{(k)}) \text{diag}(d_{(l)}) \right) +$$

$$q \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K X_{.j.k.}^T (D^+)^T W_D \text{diag}(b_{(j)}) \text{diag}(c_{(k)}) \cdot$$

$$\left( \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L \text{diag}(c_{(k)}) \text{diag}(d_{(l)}) (B^T B +$$

$$q W_B) \text{diag}(c_{(k)}) \text{diag}(d_{(l)}) \right) +$$

$$q \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K W_D (\text{diag}(b_{(j)}) \text{diag}(c_{(k)}))^2 \quad (3)$$

$$B = \left( \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^I X_{i..l} (C + r(C^+)^T W_C) \text{diag}(d_{(l)}) \text{diag}(a_{(i)}) \right) +$$

$$r \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L X_{.k.l.}^T (A^+)^T W_A \text{diag}(c_{(k)}) \text{diag}(d_{(l)}) \cdot$$

$$\left( \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^I \text{diag}(d_{(l)}) \text{diag}(a_{(i)}) (C^T C +$$

$$r W_C) \text{diag}(d_{(l)}) \text{diag}(a_{(i)}) \right) +$$

$$r \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L W_A (\text{diag}(c_{(k)}) \text{diag}(d_{(l)}))^2 \quad (4)$$

$$C = \left( \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I X_{ij..} (D + s(D^+)^T W_D) \text{diag}(a_{(i)}) \text{diag}(b_{(j)}) \right) +$$

$$s \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^I X_{i..l}^T (B^+)^T W_B \text{diag}(d_{(l)}) \text{diag}(a_{(i)}) \cdot$$

$$\left( \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \text{diag}(a_{(i)}) \text{diag}(b_{(j)}) (D^T D +$$

$$s W_D) \text{diag}(a_{(i)}) \text{diag}(b_{(j)}) \right) +$$

$$s \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^I W_B (\text{diag}(d_{(l)}) \text{diag}(a_{(i)}))^2 \quad (5)$$

$$D = \left( \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K X_{.jk.} (A + p(A^+)^T W_A) \text{diag}(b_{(j)}) \text{diag}(c_{(k)}) \right) +$$

$$p \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J X_{ij..}^T (C^+)^T W_C \text{diag}(a_{(i)}) \text{diag}(b_{(j)}) \cdot$$

$$\left( \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K \text{diag}(b_{(j)}) \text{diag}(c_{(k)}) (A^T A +$$

$$p W_A) \text{diag}(b_{(j)}) \text{diag}(c_{(k)}) \right) +$$

$$p \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J W_C (\text{diag}(a_{(i)}) \text{diag}(b_{(j)}))^2 \quad (6)$$

其中,  $p$ ,  $q$ ,  $r$  和  $s$  为惩罚因子, 使用算法时应选择合适的值, 当  $p = q = r = s = 0$  时, APQLD 算法将等同于 4-PARAFAC 算法。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

咖啡酸标准品 (CA)、对羟基苯甲酸 (p-HA, 99.5%)、对苯二酚 (HQ, 99%)、色谱级甲醇、色谱级乙醇购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。某品牌液态化妆品 (cosmetic) 购于广州贝途贸易有限公司。通过混合  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$  和  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaH}_2 \text{PO}_4$  溶液得到 pH 值分别为 7.00, 7.30, 7.50 和 7.80 的磷酸盐缓冲溶液。实验用水均为二次蒸馏水。

实验药品的准确称取用 FA1004 精密电子秤实现。实验样本的三维荧光光谱数据由 Edinburgh Instruments 公司生产的 FS920 稳态荧光光谱仪测得, 该仪器的光谱荧光响应范围为 200~900 nm, 液氮制冷范围为 77~320 K, 激发光源为功率 450 W 的脉冲氙灯, 信噪比为 6 000 : 1, 检测样本时均使用 1 cm 石英比色皿进行激发发射扫描。

### 2.2 仪器参数

仪器参数设置如下: 激发波长范围为 210~330 nm, 间隔为 4 nm; 发射波长范围为 280~480 nm, 间隔为 2 nm; 为避免一级瑞利散射, 起始发射波长始终滞后起始激发波长 10

nm。扫描速度为  $12\ 000\ \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ；电压为  $550\ \text{V}$ ；狭缝宽度为  $5.0/5.0\ \text{nm}$ 。

### 2.3 样本配制

储备液和工作液的配制：分别精确称取对羟基苯甲酸(p-HA)  $10.00\ \text{mg}$ 、咖啡酸(CA)  $5.00\ \text{mg}$ 、对苯二酚(HQ)  $10.00\ \text{mg}$ ，用甲醇溶解并定容至  $50\ \text{mL}$  棕色容量瓶中，作为储备液，储存于  $4\ ^\circ\text{C}$  冰箱中。实验时用  $50\ \text{mL}$  混合溶液(甲醇-水,  $1:1, V/V$ ) 稀释储备液，得到对羟基苯甲酸(p-HA)、咖啡酸(CA)、对苯二酚(HQ)工作液的浓度分别为  $40, 10$  和  $10\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

校正样的配制：取 8 个  $10\ \text{mL}$  棕色容量瓶，编号为 1—8 号，分别加入不同体积各物质的工作液(使各物质浓度在其线性范围内)，并用混合溶液(甲醇-磷酸盐缓冲液,  $1:1, V/V$ ) 定容。

验证样的配制：取 4 个  $10\ \text{mL}$  棕色容量瓶，编号为 9—12 号，分别加入不同体积各物质的工作液(使各物质浓度在校正样浓度范围内)，并用混合溶液(甲醇-磷酸盐缓冲液,  $1:1, V/V$ ) 定容。

化妆品样的配制：取 4 个  $10\ \text{mL}$  棕色容量瓶，编号为 13—16 号，分别加入  $50\ \mu\text{L}$  液化妆品以及不同体积各物质的工作液(使各物质浓度在校正样浓度范围内)，并用混合溶液(甲醇-磷酸盐缓冲液,  $1:1, V/V$ ) 定容。

### 2.4 数据

16 个样本分析物浓度如表 1 所示，通过引入 pH 值构建四维数据，16 个样本在 4 个 pH 值下重复设计，得到一个大小为  $31 \times 101 \times 4 \times 16$  的四维 EX-EM-pH-sample 数据阵，对

此数据阵进行后续处理。

表 1 样本配制浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

Sample	p-HA	CA	HQ	Cosmetic/ $\mu\text{L}$
1	6.00	0.50	2.00	—
2	5.50	0.70	1.75	—
3	5.00	0.80	1.50	—
4	4.50	1.00	1.25	—
5	4.00	1.10	1.00	—
6	3.50	1.20	0.75	—
7	3.20	1.40	0.50	—
8	3.00	1.50	0.25	—
9	6.00	0.60	0.30	—
10	5.00	0.90	0.60	—
11	4.00	1.30	1.00	—
12	3.20	1.10	1.50	—
13	5.50	0.70	0.40	50
14	4.50	0.80	0.70	50
15	3.50	1.00	1.10	50
16	3.00	1.20	1.60	50

## 3 结果与讨论

### 3.1 pH 值对荧光强度的影响

以单组分的咖啡酸(CA)为例，其三维荧光光谱如图 1 所示，可见它的荧光峰位置在  $320\ \text{nm}/420\ \text{nm}$ (EX/EM)。

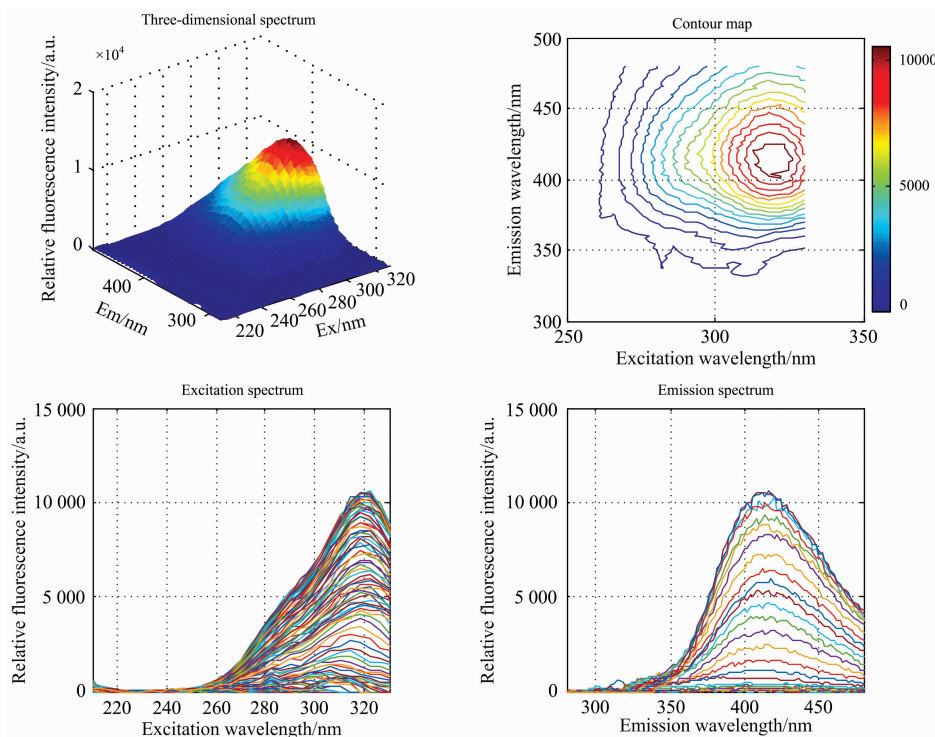


图 1 咖啡酸三维荧光光谱

Fig. 1 Three-dimensional spectrum of CA



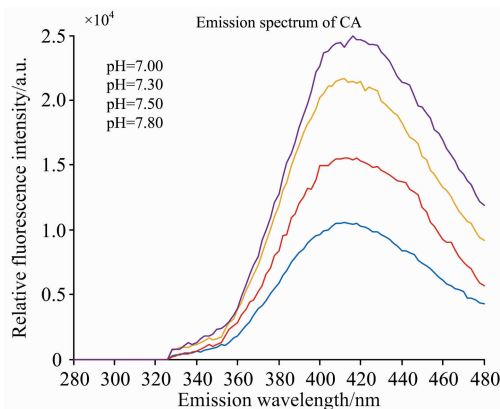


图 2 不同 pH 值咖啡酸的发射光谱

Fig. 2 Emission spectrum of CA in different pH

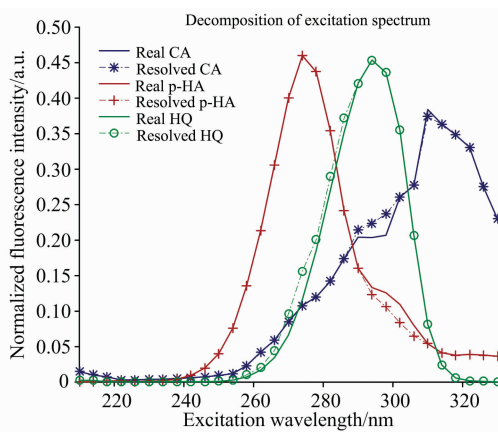
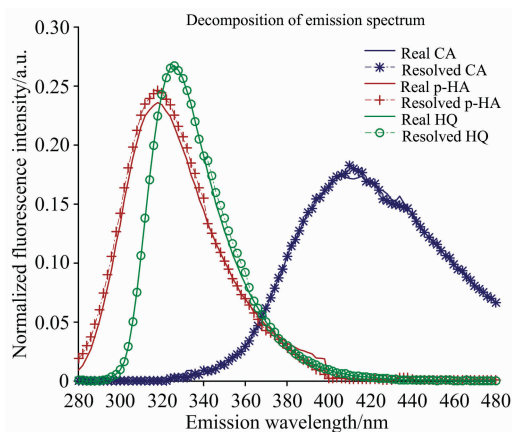


图 3 定性分解图

Fig. 3 Qualitative decomposition spectrum

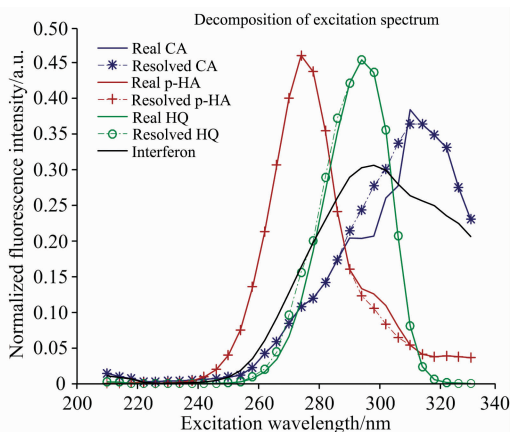
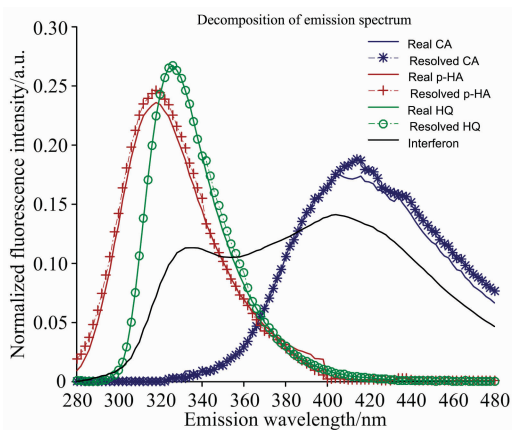


图 4 定性分解图

Fig. 4 Qualitative decomposition spectrum

### 3.3 定量预测

根据分解法定性分析后得到的浓度矩阵,对相对荧光强度和各组分浓度进行回归分析,得到 4 个验证样和 4 个化

妆品样的各组分浓度预测结果如表 2 所示。无论验证样还是化妆品样,均得到了较好的预测效果,验证样的平均回收率(AR)为 100.4%~103.5%,预测均方根误差(RMSEP)低于

### 3.2 定性分解

为观察不同 pH 值对荧光强度的影响,固定激发波长为 320 nm,得到咖啡酸在不同 pH 值下的发射波长如图 2 所示,可见在实验设置的四种 pH 值下,咖啡酸的荧光强度随着 pH 值的增加而升高。这表明 pH 值的变化可以影响荧光强度,实验选用 pH 值构建四维数据比较合理。

取 8 个校正样和 4 个验证样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 3 进行 APQLD 分解,结果如图 3 所示,在分析物光谱严重重叠的情况下,利用算法分解的光谱与四种分析物的真实光谱基本吻合,分解效果较好。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

取 8 个校正样和 4 个化妆品样,在四种 pH 值下构成  $31 \times 101 \times 4 \times 12$  (EX-EM-pH-sample) 的四维数据阵,取组分数为 4 进行 APQLD 分解,结果如图 4 所示,在含有化妆品的情况下,该算法仍然可以较好地分解出四种分析物以及复杂背景体系中的干扰成分。

表 2 浓度预测结果  
Table 2 Concentration prediction results

Sample	Actual/Predicted concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ [Recovery rate/%]		
	p-HA	CA	HQ
9	6.00/6.05[100.8]	0.60/0.64[106.7]	0.30/0.29[96.7]
10	5.00/5.10[102.0]	0.90/0.88[97.8]	0.60/0.64[106.7]
11	4.00/4.01[100.2]	1.30/1.33[102.3]	1.00/1.02[102.0]
12	3.20/3.18[99.4]	1.10/1.18[107.3]	1.50/1.44[96.0]
AR $\pm$ RE/%	100.6 $\pm$ 0.050	103.5 $\pm$ 0.054	100.4 $\pm$ 0.062
RMSEP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.06	0.05	0.04
13	5.50/5.45[99.1]	0.70/0.68[97.1]	0.40/0.41[102.5]
14	4.50/4.51[100.2]	0.80/0.83[103.8]	0.70/0.72[104.3]
15	3.50/3.60[102.8]	1.00/0.99[99.0]	1.10/1.10[100.0]
16	3.00/3.11[103.7]	1.20/1.20[100.0]	1.60/1.63[101.9]
AR $\pm$ RE/%	101.4 $\pm$ 0.052	100.0 $\pm$ 0.058	102.2 $\pm$ 0.060
RMSEP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.08	0.02	0.02

0.06; 化妆品样平均回收率(AR)为 100.0%~102.2%, 预测均方根误差(RMSEP)低于 0.08。

## 4 结 论

验证了 pH 值对待测物质荧光强度的影响, 说明根据

pH 值构建四维数据的合理性。APQLD 算法能够实现化妆品复杂体系中四种酚酸类物质的同时定性定量分析, 定性分解光谱与实际光谱基本吻合, 定量预测平均回收率优于引言中提到的色谱法、萃取法以及二阶校正方法。

## References

- [1] LIN Xiao-jia, HE Min-heng, CHEN Xiao-zhen, et al(林晓佳, 何敏恒, 陈晓珍, 等). Contemporary Chemical Industry(当代化工), 2017, (6): 1256.
- [2] FENG Ya-nan, WANG Meng-li, XIE Hong-ying, et al(冯亚男, 王梦丽, 谢红英, 等). China Measurement & Test(中国测试), 2015, (6): 52.
- [3] ZHENG Rong, RU Ge, WANG Ke(郑荣, 茹歌, 王柯). Chin. J. Health Lab. Technol. (中国卫生检验杂志), 2016, (19): 2758.
- [4] Wei H Y, J Z. University Chemistry Research: English Edition(高等学校化学研究: 英文版), 2014, 30(3): 368.
- [5] ZHU Li(朱丽). High Order Analytical Instruments Combined with Second Order Correction are Used for Cosmetics and Food Safety Detection(高阶分析仪器结合二阶校正用于化妆品食品安全检测). Hunan University(湖南大学), 2017. 73.
- [6] WU Hai-long, LI Yong, KANG Chao, et al(吴海龙, 李勇, 康超, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2015, (11): 1629.
- [7] Pagani A P, Ibañez G A. Microchemical Journal, 2017, 132: 211.
- [8] WANG Shu-tao, LIU Ting-ting, GAO Feng-kai, et al(王书涛, 刘婷婷, 高凤凯, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(8): 2441.
- [9] YIN Xiao-li(尹小丽). Multidimensional Chemical Correction is Used to Study the Dynamic Process of Food Quality Safety and Drug Hydrolysis(化学多维校正用于食品质量安全及药物水解动态过程研究). Hunan University(湖南大学), 2016. 161.

# Determination of Phenolic Acids in Cosmetics by Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy Combined with Quadratic Decomposition Algorithm

ZHANG Hui, WANG Shu-tao, ZHANG Li-juan, SHANG Feng-kai, ZHANG Yan, LI Ming-shan, WANG Yu-tian  
Measurement Technology and Instrument Key Lab of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

**Abstract** For phenolic acids in cosmetics, some are added as active ingredients, such as caffeic acid with skin-repairing effects, gallic acid capable of anti-inflammatory and anti-allergic, etc.; some are added as preservatives, such as p-hydroxybenzoic acid, sorbic acid, etc.; some are prohibited substances illegally added by bad businesses, such as hydroquinone, resorcinol and so on. In order to monitor the quality of cosmetics, the detection of phenolic substances in cosmetics is particularly important. Many researchers have done related work for this purpose. The method of separation and analysis based on chromatography has achieved certain success, but the disadvantages such as being time-consuming and costly and complicated operation are also obvious. Three-dimensional fluorescence spectroscopy has a high sensitivity, but fluorescence interference and spectral overlap have a large impact on detection, and complex cosmetic samples often fail to achieve the desired results. In order to realize simultaneous qualitative and quantitative detection of phenolic acids in cosmetics, the paper combines three-dimensional fluorescence spectroscopy with four-dimensional calibration of chemometrics (also called third-order correction) to overcome unknown interference and the effect of collinearity with the data while ensuring high sensitivity. First, select in the linear range of caffeic acid (CA), p-hydroxybenzoic acid (p-HA), hydroquinone (HQ). At the appropriate concentration, calibration samples, verification samples and cosmetic samples were prepared at the four pH values of 7.00, 7.30, 7.50, 7.80, respectively, so that the excitation-emission-pH-sample (EX-EM-pH-Sample) four-dimensional data were obtained. Secondly, in order to verify the effect of pH on the fluorescence intensity, 320 nm was chosen as the excitation wavelength to obtain the emission wavelength of caffeic acid at four pH values. It was found that the fluorescence intensity of caffeic acid increased with the increase of pH value, indicating the introduction of pH. The value was reasonable as the fourth dimension. Finally, the appropriate component number was selected to decompose and predict the four-dimensional data matrix by alternating penalty quadrilinear decomposition (APQLD). The decomposed spectrum was compared with the actual spectrum, and the predicted concentration was compared with the actual concentration. The experimental results showed that the decomposition spectrum can be consistent with the actual spectrum whether it is a validation sample or a cosmetic sample. The average recovery (AR) of the validation sample was 100.4% to 103.5%, and the predicted root mean square error (RMSEP) was less than 0.06. The average recovery (AR) of cosmetics sample was 100.0%~102.2%, and the predicted root mean square error (RMSEP) was less than 0.08. Compared with chromatographic studies, the recovery rate increased by about 4%, and the operation was simple, time-saving and labor-saving, and has high sensitivity. Compared with the second-order correction method, multiple components in the complex cosmetic system can be realized under unknown interference. Replacing "physical and chemical separation" with "mathematical separation" is fast, efficient, economical and environmentally friendly; and third-order correction can overcome certain data collinearity problems and improve sensitivity to some extent.

**Keywords** Phenolic acids; Three-dimensional fluorescence spectroscopy; Alternating penalty quadrilinear decomposition

(Received Dec. 18, 2018; accepted May 15, 2019)