

## 基于紫外光谱等吸收偏离校正的三波长法 检测纸品中可迁移荧光增白剂的含量

何智恒<sup>1</sup>, 徐 嵘<sup>2</sup>, 林君峰<sup>2</sup>, 闫 宁<sup>1</sup>, 陈春霞<sup>3</sup>, 陈润权<sup>3</sup>, 柴欣生<sup>1,3\*</sup>

1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640
2. 深圳海关工业品检测技术中心, 广东 深圳 518000
3. 国家纸制品质量监督检验中心, 广东 东莞 523080

**摘 要** 在现行 GB/T 27741—2018 的“纸和纸板可迁移性荧光增白剂的测定”对纸制品进行萃取时, 其中的残余木素会部分析出, 对可迁移性荧光增白剂含量的光谱检测造成了干扰。据此, 提出了一种旨在消除未知光谱干扰影响的、基于紫外光谱等吸收偏离校正的三波长法检测纸制品中荧光增白剂的新方法。因为未知干扰在 321~374 nm 处光谱近似为一条相似斜率的曲线, 导致荧光增白剂最大吸收峰以及所对应的两个等吸收点的吸光度发生偏差。因此可通过三波长法和数学计算扣除未知干扰在最大吸收波长处对荧光增白剂吸光度检测的干扰, 从而得到可迁移性荧光增白剂在最大吸收波长处的准确吸光度, 以实现可对迁移性荧光增白剂的准确定量检测。结果表明: 该方法的重复性检测的相对标准偏差为 3.7%; 定量检测限为 19 mg·kg<sup>-1</sup>; 回收率在 99.1%~107% 之间。与现行可迁移性荧光增白剂检测方法相比, 由于该方法具有分析简便、仪器易操作等优点, 因此更适用于对各种纸制品(尤其是印刷品)中的可迁移荧光增白剂含量的快速、准确检测, 并可以为纸制品质量安全的生产控制和市场监管提供保证。

**关键词** 等吸收波长; 三波长紫外光谱; 可迁移性荧光增白剂; 纸制品

**中图分类号:** O657.32 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1758-05

### 引 言

漂白是提高纸浆白度的一个重要方式, 它是氧化剂与由蒸煮得到的未漂纸浆中的残余木素(呈黄色)进行反应, 将木素去除或对其改性, 消除木素苯环结构上的助色基团, 从而达到纸浆增白的效果。尽管上述的漂白工艺对提高纸浆白度十分有效, 但其不仅要消耗能源、化学品, 还会产生漂白废液。鉴于荧光增白剂能对波长范围在 300~400 nm 之间的紫外光有很好的吸收, 并能发射出波长在 420~480 nm 之间蓝紫色荧光, 因此少量添加的荧光增白剂产生的荧光能与纸基上的黄光互补而造成视觉上的增白效果<sup>[1]</sup>。然而, 由于荧光增白剂与人体皮肤接触或被摄入体内会对人体健康造成一定的伤害, 因此许多国家制定了法律法规来限制或限量其在一些产品中的使用。很显然, 一种有效检测可迁移性荧光增白剂的方法, 将为上述这些产品质量安全的生产控制和市场监管提供保证。

虽然白度法<sup>[2]</sup>和荧光分光光度法<sup>[3]</sup>能有效甄别纸制品中是否含有荧光增白剂, 但这些方法无法测试荧光物质的含量。我国目前所采用的标准方法是高效液相色谱法(HPLC)(检测器为 UV 或质谱)和紫外光谱法(UV), 如: GB/T 27741—2018“纸和纸板可迁移性荧光增白剂的测定”的方法<sup>[4]</sup>。国内外造纸所用的荧光增白剂几乎都是水溶性二苯乙烯双三嗪氨基的衍生物, 如二磺酸、四磺酸及六磺酸类<sup>[5]</sup>。由于 FWA 的种类很多, 且在不同企业在纸张中所施加的 FWA 的种类各异并且可能复合使用, 因此采用 HPLC 法可以对这些 FWAs 上进行有效分离并分别检测。但是, 除了对含有荧光增白剂的样品使用有毒性的甲醇溶剂进行萃取外, HPLC 应用的最大问题是很难获得种类齐全的荧光增白剂的标准样品。与 HPLC 法相比, 紫外光谱法仪器价格相对较低, 操作简便、耗材费用低等优点。然而, 紫外光谱法主要缺点是选择性差, 因此, 萃取液中在荧光增白剂吸收波长处有吸收光谱的其他物质(如: 从纤维上析出的残余木素)都能对其测定的准确性产生影响。对于干扰成分已知的样品,

收稿日期: 2019-05-30, 修订日期: 2019-09-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211506)资助

作者简介: 何智恒, 1995 年生, 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室硕士研究生 e-mail: 418139377@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: xschai@scut.edu.cn

通常可以采用双波长光谱吸光度的检测,通过数学计算扣除干扰物光谱的影响。前期的研究中提出了一种以 305 和 348 nm 双波长的吸光度,用于对生活用纸中荧光增白剂含量的检测(以 VBL 计)<sup>[6]</sup>。该方法是基于两个假定,即:(1)所添加的荧光增白剂的光谱与 C. I. 85 荧光增白剂(VBL)的光谱相同;(2)纸品中的干扰成分仅为纤维上析出的木素。然而,实际的应用中符合这些假设的样品非常有限,如:造纸用的荧光增白剂种类众多,且在纸质印刷的萃取液中的颜料或油墨的成分是未知的。因此,有必要找到一种方法以采用紫外分光光度法对各种纸制品中的荧光增白剂的含量进行检测。

本文提出了一种基于紫外光谱等吸收偏离校正的三波长法检测纸品中可迁移荧光增白剂的含量。研究的主要焦点为:对造纸常用的各种荧光增白剂的光谱特征进行分析,确定两个适合的等吸收点波长;对不含荧光增白剂的各种纸制品原料萃取液在荧光增白剂吸收范围处的光谱特征进行分析;在上述分析的基础上导出可迁移性荧光增白剂含量基于三波长法的计算公式;对该方法的重现性的准确性进行评价。本研究对于在生产过程中对荧光增白剂的添加量的控制和快速检测纸制品中荧光增白剂的含量,具有现实意义和提供了方法指导。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

仪器:8453 型紫外-可见分光光度计(美国 Agilent 公司)(光程为 1 cm 的石英比色皿);恒温水浴锅(HH-8,常州澳华仪器有限公司);250 mL 具塞锥形瓶;水系滤膜(0.45  $\mu\text{m}$ )。

试剂和材料:三嗪型二苯乙烯二磺酸类荧光增白剂 C. I. 85(VBL,分子质量为 872.84);三嗪型二苯乙烯四磺酸类荧光增白剂 C. I. 220(BBU,分子质量为 1 165.03);三嗪型二苯乙烯六磺酸类荧光增白剂 C. I. 353(MST,分子质量为 1 334.10);市售本色未漂纸巾纸。0.1%氨水<sup>[5]</sup>。

萃取液:用 0.1%氨水调节过 pH 的蒸馏水,溶液 pH 为 7.5~9.0。

### 1.2 步骤<sup>[4]</sup>

#### 1.2.1 样品的萃取

称取约 1.00 g 试样于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 萃取液,然后放 80  $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中,萃取 1 h。置于室温下避光冷却,然后用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,保留滤液。每个试样做两次平行实验,同时做空白试验。

#### 1.2.2 萃取液的测定

分别吸取 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 和 20.0 mL VBL 荧光增白剂标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用萃取液稀释到刻度。配制 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 和 20.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 VBL 荧光增白剂标准工作溶液。

调节紫外可见分光光度计的波长为 347 nm。测定标准工作溶液、试样滤液和空白溶液中荧光增白剂的吸光度。计算试样滤液和空白溶液中荧光增白剂含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同荧光增白剂的光谱特征及等吸收点波长的选择

国内外造纸所用的荧光增白剂通常为水溶性的二苯乙烯双三嗪氨基衍生物,分别为二磺酸、四磺酸及六磺酸类物质,即:VBL, BBU 和 MST,对在 300~400 nm 间的这些光谱进行归一化处理后可以发现(如图 1 所示),在该波长范围内它们的光谱是有微小差别的,即:荧光增白剂分子所带的磺酸基团越多,其光谱越向红移。VBL, BBU 和 MST 的最大吸收波长分别为 347, 349 和 350 nm。由该图还可以发现,在低于 320 nm 时,这些荧光增白剂光谱的峰形差异很大,而在大于 320 nm 时,可以找出这些物质对称于其最大吸收波长的无数个等吸收波长,如:321 和 373 nm 是 VBL 等吸收波长,321 和 374 nm 是 BBU 的等吸收波长,321 和 374 nm 是 MST 的等吸收波长。

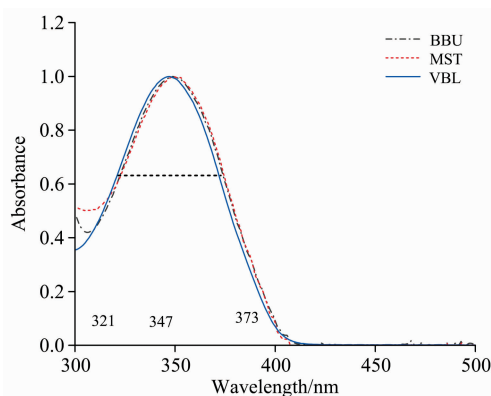


图 1 三种常见荧光增白剂归一化后的紫外光谱

Fig. 1 Normalized UV spectrum of three common FWAs

### 2.2 常见纸制品非荧光萃取成分在 321~374 nm 间的光谱

常见纸制品包括生活用纸和印刷纸的非荧光成分,主要是样品萃取时所析出的木素、颜料或油墨的成分。图 2 是三种市售无荧光增白剂添加的纸巾纸以及市售纸制品 B 的干

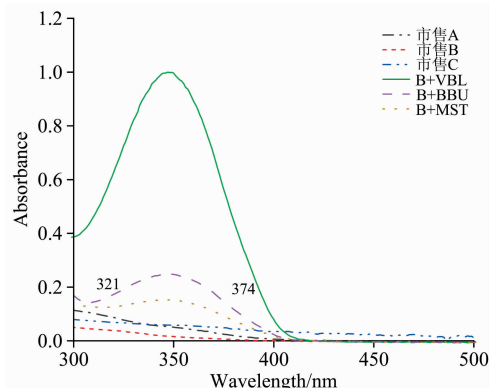


图 2 干扰光谱的基础上分别添加了荧光增白剂后的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectrum after adding FWA on the basis of interference spectrum

扰光谱基础上分别添加了三种不同荧光增白剂后的紫外光谱。由图中三种市售 A, B, C 可知, 通过萃取可使纸品中的一些有紫外吸收的成分析出, 进而能对荧光增白剂的检测产生干扰。如果仔细观察在 321~374 nm 范围内的这些光谱可以发现, 尽管斜率不同, 它们的吸光度以相似的梯度下降并可近似认为直线关系。不仅如此, 仔细观察可以发现 VBL, BBU 和 MST 这三种物质与干扰光谱叠加后的最大吸收波长分别为 347, 349 和 350 nm, 与它们的纯光谱一致。因此, 干扰物质的光谱并不能改变最大吸收波长的位置。

若以市售 B, 荧光增白剂 VBL 为例子, 根据对以上各种光谱观察的结果可以假定: 当存在其他物质光谱干扰时, 某一给定的荧光增白剂在两个等吸收点波长处的吸光度之差为  $A_{321} - A_{373}$  (如图 3 所示)。因此, 可通过三角形的性质得到  $A_{347}$  的偏差值 ( $x$ ), 从而扣除偏差得到该荧光增白剂在 347 nm 处的真实的净吸光度, 即:  $A_{321} - A_{373}$ 。

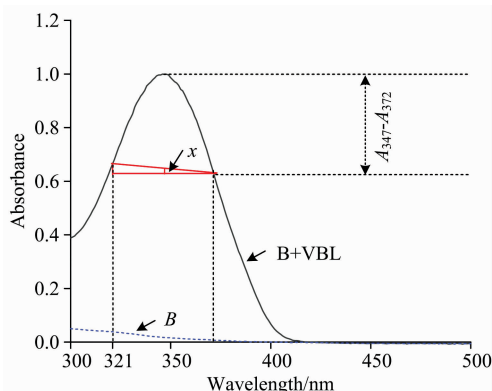


图 3 干扰物质光谱对 VBL 光谱等吸收点 (321 和 373 nm) 吸光度的影响

Fig. 3 Effect of interference spectrum on absorption points (321 and 373 nm) of VBL spectrum

### 2.3 基于等吸收偏离校正的三波长检测方法的建立

便于理解, 这里的推导以 VBL 为例。设干扰物质的吸光度为  $A^i$ , 荧光增白剂的吸光度为  $A^f$ 。由于 VBL 和干扰物质在 321, 347 和 373 nm 均有吸收, 因此它们叠加后在这三个波长处的吸光度值可表示为

$$A_{347} = A_{347}^f + A_{347}^i \quad (1)$$

$$A_{321} = A_{321}^f + A_{321}^i \quad (2)$$

$$A_{373} = A_{373}^f + A_{373}^i \quad (3)$$

其中,  $A_{347}$ ,  $A_{321}$ ,  $A_{373}$  分别是纸品 A 在 347, 321 和 373 nm 处的吸光度。

由图 3 可知, 根据相似三角形性质可得

$$x = \frac{1}{2}(A_{321}^i - A_{373}^i) \quad (4)$$

联立式(2)、式(3)和式(4)且选定 VBL 在 321 和 373 nm 为等吸收波长(即:  $A_{321}^f = A_{373}^f$ )可以得到

$$x = \frac{1}{2}(A_{321} - A_{373}) \quad (5)$$

联立式(1)、式(3)和(5)并化简、重排后得到

$$A_{347}^f - A_{373}^f = A_{347} - A_{373} - \frac{1}{2}(A_{321} - A_{373}) \quad (6)$$

因此, 只需要对含荧光增白剂的未知样品进行含有两个等吸收的三波长的检测, 按式(6)计算出该荧光增白剂最大吸收和等吸收点的差值。这样, 根据该荧光增白剂用对应差值做的标准曲线, 就可以定量未知样品中荧光增白剂的含量。

### 2.4 方法的校正和评价

#### 2.4.1 方法的校正

鉴于荧光增白剂的种类较多、标准物质不易获取, 为此本文采用一种合适的荧光增白剂, 即: VBL, 作为标准物质进行方法的校正, 基于所有荧光增白剂在 321~374 nm 之间的共性光谱计算其含量。

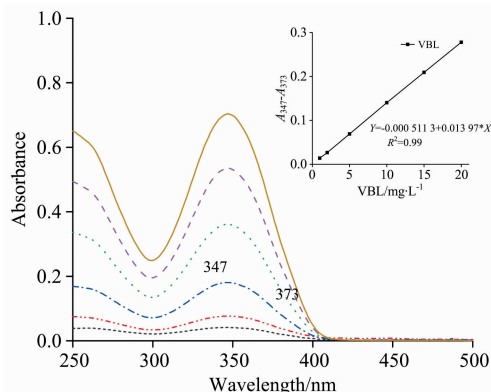


图 4 VBL 的紫外吸收光谱

Fig. 4 UV absorption spectrum of VBL

图 4 是 VBL 标准溶液的光谱图, 其中的插图是在 347 和 373 nm 吸光度的差值与荧光增白剂含量进行线性拟合所得到标准曲线, 并可用方程式(7)描述

$$A_{347}^f - A_{373}^f = -0.0005(\pm 0.0006) + 0.0140(\pm 0.0001)c \quad (7)$$

$(n = 6, R^2 = 0.999)$

将式(7)代入式(6), 可得到萃取液中荧光增白剂含量的计算式, 即

$$c = \frac{A_{347} - A_{373} - \frac{1}{2}(A_{321} - A_{373}) + 0.0005}{0.0140} \quad (8)$$

由该方程的截距 ( $a$ ), 斜率 ( $s$ ) 以及截距的标准偏差 ( $\Delta a$ ), 按照式(9)计算出方法的定量检测限 (LOQ) 为  $0.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若按照本文规定的样品萃取的体积条件, 计算出的纸制品中 LOQ 为  $19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\text{LOQ} = \frac{a + 10 \times |\Delta a|}{s} \quad (9)$$

#### 2.4.2 方法的精密度和准确性的评价

方法的重现性评价是基于市售印刷纸按照上述条件进行试样配置和光谱测定, 重复四次检测所得出的。结果表明: 本方法测定荧光增白剂的相对标准偏差为 3.74%。

由于荧光增白剂在纸制品中存在吸附, 为了验证本方法的准确性, 对图 2 中市售 B 添加定量的 VBL, 按照上述同样的步骤进行处理和测定, 并计算出该方法测定的回收率 (见表 1)。

表 1 方法的回收率  
Table 1 Recovery test of the method

市售 B 样品编号	VBL/(mg · L <sup>-1</sup> )		回收率/%
	加入值	测量值	
1	1.00	1.07	107
2	2.00	2.02	101
3	5.00	4.98	99.6
4	10.00	9.91	99.1
5	15.00	15.00	100
6	20.00	20.00	100

由表 1 的结果可知, 本方法对可迁移性荧光增白剂的测定具有很好的准确性, 其回收率都在 99.1%~107% 的范围内, 因此该方法可以适用测定纸制品中可迁移性荧光增白剂含量。

表 2 为提出的方法和单波长法计算得到加入 1 mg VBL 的 50 mL 市售 B 萃取液中 VBL 的含量。由表可得, 单波长法测量值偏大, 提出的三波长法更准确。

表 2 三波长法和单波长法的比较

Table 2 Comparison between Tri-wavelength method and single-wavelength method

1 mg VBL+50 mL 市售 B 萃取液	VBL/(mg · L <sup>-1</sup> )	
	加入值	测量值
三波长法	20.00	20.85
单波长法	20.00	22.44

## 2.5 三个检测波长的确定以及三种常用荧光增白剂的转换系数

以上的公式推导和方法的评价都是基于 VBL 的。由图 2 可知, 不同的荧光增白剂的最大吸收波长略有差异。因此, 如按方程式(6)进行计算将会产生一定的误差。为此, 在计算时首先要确认被测样品光谱的最大吸收值所在的波长, 然后根据该波长来选取相应的两个等吸收点的波长, 如: VBL(二磺酸类)的最大吸收波长为 347 nm, 其等吸收波长为 321 和 373 nm; BBU(四磺酸类)的为 349 nm, 321 和 374 nm; MST(六磺酸类)的为 350, 321 和 374 nm。

如图 3 所示, 设等吸收波长为  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$ , 最大吸收峰所在波长为  $\lambda_m$ , 设图中两相似三角形中大三角形底边为  $a$ , 小三角形底边为  $b$ 。

根据式(6)可推导所有未知样品中的荧光增白剂含量计算通式如式(10)

$$A_m^f - A_{\lambda_2}^f = A_m - A_{\lambda_2} - \frac{b}{a}(A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2}) \quad (10)$$

## 3 结 论

提出了一种对于干扰成分未知的样品, 采用等吸收偏离校正的三波长法, 通过数学计算扣除干扰物光谱的影响, 计算样品中荧光增白剂的含量的方法。该方法的相对标准偏差为 3.7%; 回收率在 99.1%~107% 之间, 可用于快速测定未知干扰纸制品中可迁移性荧光增白剂含量。

## References

- [1] Santos M D L, Nerin C, Domeno C. LCGC Asia Pacific, 2004, 7(3): 34.
- [2] LIU Jun, XU Zhen-hua, YAN Hui(刘峻, 徐振华, 闫辉). China Pulp & Paper(中国造纸), 2011, 30(4): 18.
- [3] LUO Guan-zhong, LIU Xiang, WANG Xiao-dong(罗冠中, 刘祥, 汪晓冬). China Measurement & Test(中国测试), 2009, 35(4): 68.
- [4] GB/T 27741—2018. Paper and Board-Determination of Migratable Fluorescent Whitening Agents(纸和纸板可迁移性荧光增白剂的测定).
- [5] SHE Ji-feng(余集锋). HuBeiZaoZhi(湖北造纸), 2007, (2): 36.

# Tri-Wavelength UV Spectroscopy Method by Figuring out the Isobestic Points Shift for the Determination of Fluorescent Whitening Agents in Paper Products

HE Zhi-heng<sup>1</sup>, XU Rong<sup>2</sup>, LIN Jun-feng<sup>2</sup>, YAN Ning<sup>1</sup>, CHEN Chun-xia<sup>3</sup>, CHEN Run-quan<sup>3</sup>, CHAI Xin-sheng<sup>1,3\*</sup>

1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

2. Shenzhen Customs Industrial Products Testing Technology Center, Shenzhen 518000, China

3. National Paper Product Quality Supervision Inspection Center, Dongguan 523080, China

**Abstract** In the current GB/T 27741—2018 “Paper and board—Determination of migratable fluorescent whitening agents (FWAs)” when extracting paper products, the residual lignin leached from cellulose which would interfere spectral detection of FWAs. In this paper reported a tri-wavelength UV spectroscopy method for the determination of FWAs in paper products. By figuring out the isobestic points shift at the range of 321~374 nm, the spectral interference of other species in the extraction solution on the FWAs measurement can be mathematically corrected. The results showed that the present method has the relative standard deviation of 3.7% and recovery of 99.1 and 107%, with the limit of the quantity of 19 mg · kg<sup>-1</sup>. Compared with the current FWAs detection method, the method has the advantages of simple analysis, easy operation of the instrument, and the like. Therefore, it is suitable for rapid and accurate determination of the content of migratable FWAs in various paper products, especially printing related materials and can guarantee the production quality control and market supervision of paper products.

**Keywords** Isobestic point; Tri-wavelength UV spectroscopy; Migratable fluorescent whitening agent; Paper products

(Received May 30, 2019; accepted Sep. 10, 2019)

\* Corresponding author