

口红的荧光和拉曼光谱特性的研究

沈奕君¹, 杨子晨^{2,3}, 王婷钰^{2,3}, 王成伟^{2,3}, 李磊^{2,3}, 陈国庆^{2,3*}

1. 江南大学设计学院, 江苏 无锡 214122
2. 江南大学理学院, 江苏 无锡 214122
3. 江苏省轻工光电工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122

摘要 人们消费方式的变化促使电商崛起, 美妆市场呈爆发式增长, 口红产品的安全成为关注焦点。面对品牌口红真伪问题, 市场检测化妆品方法单一, 对品牌口红的特征无针对性。采用三维荧光技术和共聚焦拉曼技术对某品牌真假口红的光谱性质进行了研究。三维荧光光谱显示五组口红均存在激发光峰值波长为 320 nm 左右, 发射峰波长在 372 nm 附近的荧光(I区)。A1, A2, A3, B1, B2 和 B3 这 6 个样品中, 激发光峰值波长为 230 nm 时会发出中心波长在 400 nm 左右的荧光, 而在 A4, A5, B4 和 B5 这 4 个样品中, 激发光峰值波长红移到 250 nm 左右, 其荧光发射峰也发生了相应的红移, 到 450~470 nm(II区)。此外, A5 还存在激发光峰值波长 550 nm, 发射峰在 590 nm 附近的荧光; B1 还存在 270 nm 激发, 292 nm 左右发射的荧光峰(III区)。采用荧光强度相对法来定量分析, 若都以 I 区的荧光强度为 1, 口红不同色号间、同色号真假口红间的 II 区和 III 区的相对荧光强度显著不同。拉曼光谱显示正品口红中存在 TiO₂ 的振动峰, 也还存在大量的 C—C, C—N, —CH₂ 和 —NH₂ 等有机化官能团的振动特征峰。相比于正品口红, 部分假口红中还存在四个特异性的振动峰, 分别是 228, 447, 609 和 1 090 cm⁻¹, 这与 Fe₂O₃ 的拉曼峰位吻合。实验结果表明口红不同色号间、同色号真假口红之间均存在着明显的光谱差异, 利用口红光谱的指纹特性可实现对真假口红的鉴别。

关键词 口红; 三维荧光光谱; 拉曼光谱; 真假鉴别

中图分类号: O433.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2665-05

引言

英敏特发布的《彩妆—2017 中国》显示: “95% 的中国都市女性消费者在过去半年内使用过口红。在消费者只能选择 3 种必不可少的产品时, 口红(63%), BB 霜(49%)和粉底(41%)位居前列。”^[1]近年来, 化妆品消费呈现爆发式增长, 其中口红尤为明显。“口红既可以通过诱发肤色错觉增加五官和皮肤间的对比度, 也能直接增加嘴唇和面颊间的对比度, 使人看起来更有吸引力。”^[2]口红作为当代女性修饰容颜的必需品之一, 其安全性一直备受关注。从旧石器时代制作口红用的朱砂到如今的蜂蜡、人工色素等, 口红的成份一直在改变。如今市场上的口红主要由蜡类、油脂类、色料和香料构成。人们选择口红时更多受其外观色泽和品牌的影响, 而对口红的辨色通常凭借个人感官知觉, 因此在人文社科领

域对口红的研究侧重于消费行为、消费心理, 如张腾霄等发表的《经验与情境: 口红辨色的性别差异》, 从心理学角度分析得出“在购买情境下性别与经验对口红颜色辨别能力并无影响。在使用情境下, 经验会帮助女性更好地辨别相继呈现的粉色、裸色口红。”^[3]但是, 在网络消费市场, 仅凭相同的包装在购买时常会遇到仿品。在对目前口红检测方法的统计中发现: “目前化妆品的分析方法主要有高效液相色谱法、液相色谱—质谱联用法、固相萃取/液相色谱法和毛细管电泳法等。”^[4]王显的一项发明专利“一种口红颜色检测方法及系统”, 是通过采集口红红色度信息完成。黄娟娟《SEM-EDS 技术与口红的检测》, 侧重种类认定和比对检验。这些方法在检测口红时侧重于金属元素的超标, 无机元素含量检测方面。另外, 质构仪作为口红检测的重要仪器, 其侧重于口红的硬度、熔点、折断力、摩擦力、针入度和展色性上, 存在着对样品的破坏性较大等问题。目前, 对品牌口红真伪产品的

收稿日期: 2020-04-20, 修订日期: 2020-07-30

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2018YFC1604204), 国家重点研发计划子任务(2018YFD0400402)资助

作者简介: 沈奕君, 1982 年生, 江南大学设计学院讲师 e-mail: 178865286@qq.com

* 通讯作者 e-mail: cgq2098@163.com

辨别方法存在空白, 本文选取五组真假品牌口红作为研究对象, 利用三维荧光技术和共聚焦拉曼技术分别研究五组口红的光谱特性。“拉曼光谱技术对样品无接触、无损伤, 能够提供快速、简便无损伤的定性定量分析。”^[5]通过实验发现不同色号的口红、同一色号真假口红之间存在显著的光谱差异, 这一差异为光谱法鉴别真假口红提供了理论与实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

样品口红标识品牌均为 3CE, 正品口红购自“3CE 官方旗舰店”, 分别用 A1, A2, A3, A4 和 A5 标识; 赝品口红购自网络电商, 分别用 B1, B2, B3, B4 和 B5 来标识; 1—5 分别对应口号色号 #114, #116, #115, #909 和 #117, 如图 1 所示。荧光光谱仪采用英国爱丁堡仪器的 Edinburgh FLS920P 型稳态和时间分辨荧光光谱仪。拉曼光谱仪采用英国雷尼绍公司的 RENISHAWinVia 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪。

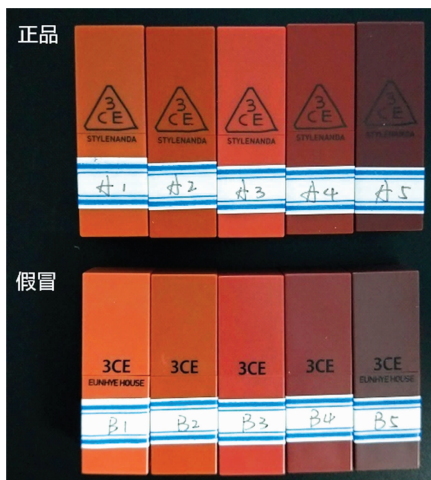


图 1 正品口红和赝品口红

Fig. 1 Authentic and fake lipsticks

1.2 样品制备与实验参数

测试样品均匀涂抹在标准显微镜载玻片上。测量三维荧光光谱时, 激发波长范围为 230~600 nm, 激发波长间隔为 5 nm; 发射谱测量波长范围为 246~750 nm, 测量步长为 2

nm; 激发单色仪狭缝宽为 4 nm, 发射单色仪狭缝宽为 3 nm, 探测器积分时间为 0.1 s。测量拉曼光谱时, 激发光波长为 532 nm, 显微镜镜头选用 50 倍长焦物镜。所有实验均在室温下完成。

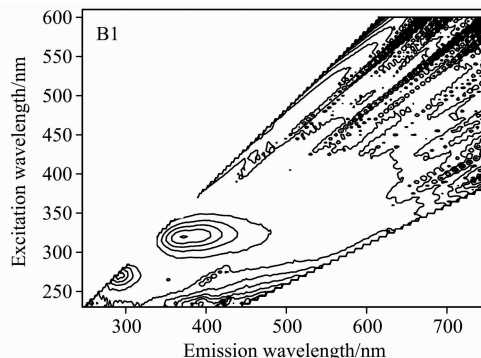
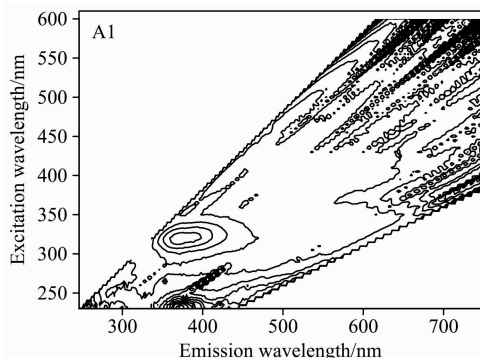
1.3 数据预处理

采用荧光光谱仪测量的三维荧光光谱中包含激发光的瑞利散射和二级衍射信号, 数据处理时通过置零的方式将其去除。拉曼光谱仪测得的拉曼光谱中所包含的荧光基底则通过仪器自带的软件进行扣除。

2 结果与讨论

如图 2 所示, 口红的三维荧光光谱中均有多个荧光区域, 不过正品口红和仿品口红的荧光激发和发射波长表现出一定的差异。10 个样品在 320 nm 波长的光照下都能激发出中心波长约为 372 nm 的荧光。为了方便描述, 此荧光区域标记为 I 区, 波长坐标写成 (320, 372)。A1, A2, A3, B1, B2 和 B3 这 6 个样品中, 最佳激发光波长为 230 nm 时会发出中心波长在 400 nm 左右的荧光, 而在 A4, A5, B4 和 B5 这 4 个样品中, 激发光峰值波长红移到 250 nm 左右, 其荧光发射峰也发生了相应的红移, 到 450~470 nm, 此区域标识为 II 区。此外, B1 的荧光光谱中除了 I 区和 II 区外, 还多出 270 nm 激发, 292 nm 左右发射的荧光峰; A5 样品中多出一个激发光峰值波长 550 nm, 发射峰在 590 nm 附近的荧光。上述两个荧光区域统一标识为 III 区。

除了波长差异, 正品口红的荧光强度也表现出较大的差异。考虑到口红涂抹在载玻片上的厚度不同, 我们采用相对法来定量不同发光区域的荧光强度。若将 I 区的荧光强度设为 1, II 区和 III 区荧光强度均为相对于 I 区的值, 具体值如表 1 所示。10 个样品 II 区的相对荧光强度表现出明显的差异, A2/B2, A3/B3, A4/B4 之间的荧光强度相差超过了 1.6 倍, 其中 A4/B4 达到了 15 倍以上。这明显的荧光强度差异足以用来区分 A2/B2, A3/B3 和 A4/B4 三组口红。A1/B1 的 II 区相对荧光强度差异最小, 约为 1.06 倍; A5 的 II 区相对强度比 B5 小, 约为后者的 77%。考虑到存在测量误差, 这两组口红若单纯用荧光强度进行区分可能较为困难。不过, B1 比 A1 多了 III 区的荧光 (270, 292), A5 比 B5 多了 III 区的荧光 (550, 590), 这使得 A1 和 B1, A5 和 B5 的差异更为明显。因此, 采用荧光波长和相对强度的差异可以用来区



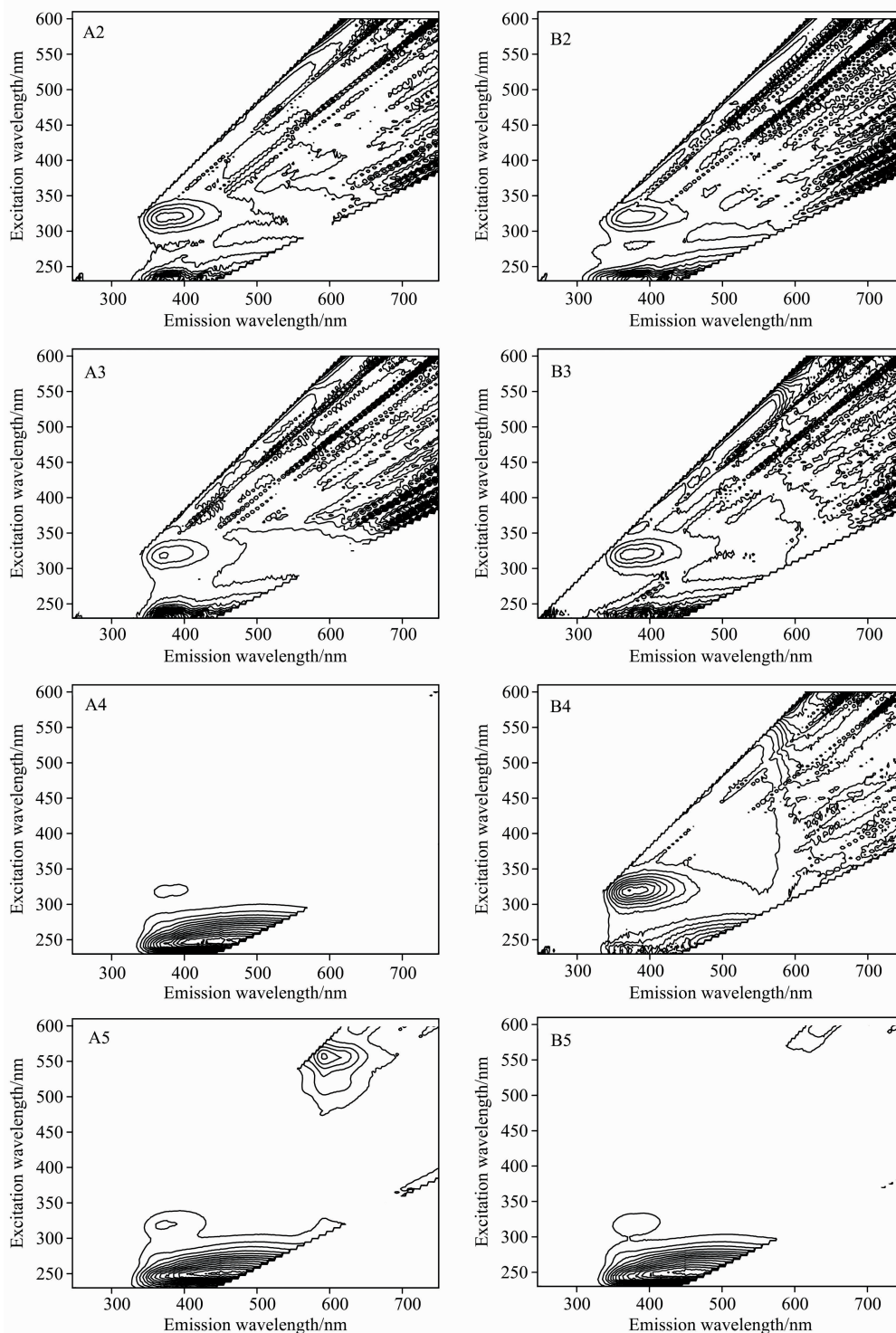


图 2 口红的三维荧光光谱

Fig. 2 3d fluorescence spectrum of lipstick

分正品口红和仿品口红。

除了三维荧光光谱,不同口红的拉曼光谱也表现出巨大的差异,如图 3 所示。以 532 nm 的激光为光源, A1, A2, B1, B2 的拉曼信号清晰,而 A3, A4, A5, B3, B4, B5 存在明显的荧光背景,具体拉曼峰值与可能对应的官能团如表 2

所示。A1, A2 样品有波数为 142, 398, 515 和 637 cm^{-1} 的特征峰,这与二氧化钛的 145, 400, 517 和 635 cm^{-1} 相符合^[6]。B1, B2 中也有 142 cm^{-1} 特征峰,这也可能来源于添加的二氧化钛。不过,相比于 B1, B2, 样品 A1, A2 中的 142 cm^{-1} 特征峰相对较强。B1 样品独有 228, 447, 609 和 1 090 cm^{-1}

表 1 口红荧光的波长坐标和相对荧光强度

Table 1 Wavelength coordinates and relative fluorescence intensity of lipstick fluorescence

型号	波长坐标 I	荧光相对强度 I	波长坐标 II	荧光相对强度 II	波长坐标 III	荧光相对强度 III
A1	(320, 372)	1	(230, 374)	2.17		
A2	(320, 372)	1	(230, 380)	2.03		
A3	(320, 372)	1	(230, 390)	3.34		
A4	(320, 372)	1	(250, 450)	12.29		
A5	(320, 372)	1	(250, 450)	6.74	(550, 590)	2.38
B1	(320, 372)	1	(230, 394)	1.23	(270, 292)	0.97
B2	(320, 372)	1	(230, 400)	1.91		
B3	(320, 372)	1	(230, 400)	2.05		
B4	(320, 372)	1	(250, 470)	0.79		
B5	(320, 372)	1	(250, 450)	8.76		

的特征峰,与赤铁矿 Fe_2O_3 的特征峰 228, 410, 609 和 1 084 cm^{-1} 相符^[7]。上述结果说明正品口红含有较多的二氧化钛,而仿品口红则采用了较多的赤铁矿 Fe_2O_3 。此外,四个样品中都能观察到特征峰 1 441 和 2 850~2 900 cm^{-1} 左右的振动带,这些都归属于共有的二硬脂醇苹果酸酯、羟基硬脂酸乙基己酯等脂类中 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动和不对称拉伸^[8]。不过,在 B1, B2 中这些峰值强度相对较强,这说明仿品口红中此类物质的含量较高。因此,采用拉曼光谱能够较好地区分 A1, A2 和 B1, B2 这两组口红的真伪。

A3, A4, A5 荧光信号强,但是都能观察到波数为 1 365, 1 497 和 1 605 cm^{-1} 的特征峰,其中特征峰 1 365 cm^{-1} 归属于 C—N 的拉伸振动^[9],特征峰 1 497 cm^{-1} 归属于甘油三酯的 C—C 对称伸缩振动^[10],特征峰 1 605 cm^{-1} 也归属于氨基 ($-\text{NH}_2$)^[11]。B3, B4, B5 去除荧光背景信号,能观察到特征峰 1 365 cm^{-1} ,其归属于 C—N 的拉伸振动,特征峰 1 605 cm^{-1} 则归属于氨基 ($-\text{NH}_2$)。不过,由于较强的背

景荧光,使得这三组口红的拉曼光谱区分度较低。

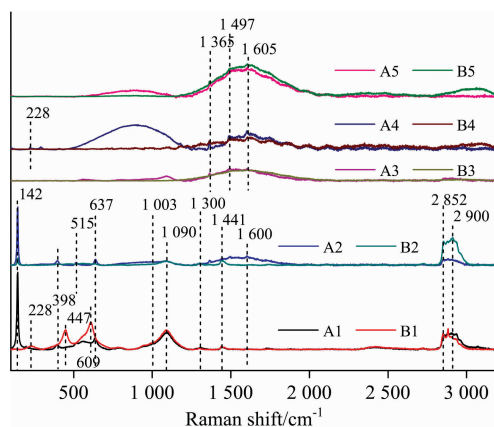


图 3 口红的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of lipstick

表 2 拉曼峰位归属

Table 2 Attribution of Raman peak

A 组口红		B 组口红	
Wavenumber / cm^{-1}	Assignment	Wavenumber / cm^{-1}	Assignment
142	TiO_2	142	TiO_2
398	TiO_2	228	Fe_2O_3
515	TiO_2	447	Fe_2O_3
637	TiO_2	609	Fe_2O_3
1 003	C—C Ring-breathing	1 090	Fe_2O_3
1 365	C—N stretching	1 300	$-\text{CH}_2$ (Fatty lipids)
1 497	C—C symmetric stretching (Triglycerides)	1 365	C—N stretching
1 600	$-\text{NH}_2$	1 441	CH_2 scissoring stretching, CH_3 bending in lipids
1 605	$-\text{NH}_2$, Ring C—C Stretching	1 605	$-\text{NH}_2$, Ring C—C Stretching
2 854	CH_2 symmetric stretching of lipids (Diisostearic Malate)	2 852	CH_2 symmetric stretching of lipids

3 结 论

采用三维荧光光谱和拉曼光谱研究了真假五组口红,发现正品口红不同色号间、同色号真假口红之间均存在着明显的光谱差异。三维荧光光谱的差异主要体现在 II 区和 III 区的

波长坐标以及相对荧光强度上,这说明不同口红中包含的荧光物质种类和浓度不同。A1, A2, B1, B2 的拉曼光谱的差异显著,反应出口红的组成成分存在差异,其他三组口红由于存在较强的荧光背景,差异不显著。利用口红所特有的三维荧光光谱和拉曼光谱可实现对真假口红的鉴别。

References

- [1] YING Min-te(英敏特). *China Cosmetics Review(中国化妆品)*, 2017, (11): 24.
- [2] Jones A L, Russell R, Ward R. *Evolutionary Psychology*, 2015, 13(1): 210.
- [3] ZHANG Teng-xiao, HUANG Zhi-hong, SANG Zhi-qin(张腾霄, 黄志鸿, 桑志芹). *Journal of Soochow University • Philosophy & Social Science Edition(苏州大学学报 • 哲学社会科学版)*, 2019, (6): 32.
- [4] ZHU Li, LIU Yang, ZENG San-ping, et al(朱俐, 刘洋, 曾三平, 等). *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)*, 2016, 35(2): 185.
- [5] ZHU Wen-mei(朱文梅). *Qingfang Gongye Yu Jishu(轻纺工业与技术)*, 2014, (4): 78.
- [6] Choi H C, Jung Y M, Kim S B. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, 37(1): 33.
- [7] Chen L, Seo H K, Mao Z, et al. *Analytical Methods*, 2011, 3(7): 1622.
- [8] Onogi C, Motoyama M, Hamaguchi H O. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39(5): 555.
- [9] Wang S, Fang W, Li T, et al. *Optics Express*, 2016, 24(9): 10132.
- [10] Oleszko Adam, Hartwich Jadwiga, Wójtowicz Anna, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 183: 239.
- [11] Gu H. *Proc. SPIE*, 2009, 7519: 75191D-75191D-7.

Study on Fluorescence and Raman Spectral Characteristics of Lipstick

SHEN Yi-jun¹, YANG Zi-chen^{2,3}, WANG Ting-yu^{2,3}, WANG Cheng-wei^{2,3}, LI Lei^{2,3}, CHEN Guo-qing^{2,3*}

1. School of Design, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

3. Jiangsu Provincial Research Center of Light Industrial Optoelectronic Engineering and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

Abstract With the rise of e-commerce and the explosive growth of the beauty makeup market, lipstick products' safety become the focus of attention. In the face of the authenticity of brand lipsticks, the market detection method of cosmetics is single, and the characteristics of brand lipsticks are not targeted. In this paper, the spectral properties of a brand of true and false lipstick were studied using three-dimensional fluorescence technique and confocal Raman technique. According to the 3d fluorescence spectrum, the optimal excitation wavelength of all the five groups of lipsticks is about 320 nm, and the emission peak wavelength is about 372 nm (region I). Among the six samples, A1, A2, A3, B1, B2 and B3, fluorescence with a central wavelength of about 400 nm will be emitted when the optimal excitation light wavelength is 230 nm. In A4, A5, B4 and B5 samples, the optimal excitation wavelength was redshifted to about 250 nm, and the fluorescence emission peak was redshifted to 450~470 nm (region II). In addition, the optimal excitation wavelength of A5 is 550 nm, and the emission peak is near 590 nm. B1 also has a fluorescence peak excited at 270 nm and emitted around 292 nm (region III). The relative fluorescence intensity method was used for quantitative analysis. If the fluorescence intensity of zone I was 1, the relative fluorescence intensity of zone II and zone III in different colors and between true and false lipsticks with the same color number were significantly different. Raman spectrum shows that there are vibration peaks of TiO₂ in authentic lipstick and a large number of vibration characteristic peaks of organic functional groups such as C—C, C—N, —CH₂ and —NH₂. Compared with the real lipsticks, there are four specific vibration peaks in some fake lipsticks, namely 228, 447, 609 and 1 090 cm⁻¹, which is consistent with the Raman peak of Fe₂O₃. The experimental results show obvious spectral differences between different lipstick colors and between true and false lipsticks of the same color.

Keywords Lipstick; Three-dimensional fluorescence spectrum; Raman spectrum; True and false identification

* Corresponding author

(Received Apr. 20, 2020; accepted Jul. 30, 2020)