

## 综述与进展

化学试剂 2013, 35(5) 417~422

## 荧光增白剂分析方法研究进展

喻坤<sup>1,2</sup>, 韩熠<sup>\*1</sup>, 张承明<sup>1</sup>, 孟霞<sup>3</sup>, 蒋丽红<sup>2</sup>, 缪明明<sup>1</sup>

(1. 云南烟草科学研究院 云南省烟草化学重点实验室, 云南 昆明 650106; 2. 昆明理工大学, 化学工程学院, 云南 昆明 650093; 3. 中国科学院 西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223)

摘要: 综述了近年来国内外荧光增白剂的分析方法, 主要包括白度法、荧光分光光度法和色谱法, 色谱法又主要包括高效液相色谱法和高效液相色谱法-串联质谱法。分析了各种检测方法的特点并进行了比较, 展望了未来荧光增白剂分析方法的研究方向。

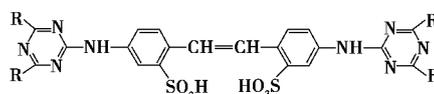
关键词: 荧光增白剂; 白度法; 荧光分光光度法; 色谱法

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2013)05-0417-06

荧光是一种光致发光现象, 当某种光线照射到能够发射荧光的物质时, 这些物质会发射不同颜色、不同强度的光。荧光的频率总是低于入射光, 即荧光波长总是高于入射光, 这称作斯托克斯位移(Stokes shift)<sup>[1]</sup>。一般荧光物质分子具有刚性结构和平面结构的 $\pi$ 电子共轭体系, 随着共轭体系共轭度的增大和分子平面性的增加, 荧光效率也增大, 荧光光谱移向长波方向。荧光增白剂亦称白色染料, 英文名称为 Fluorescent Whitening Agent(FWA)<sup>[2]</sup>, 是一种能吸收紫外光, 并激发出蓝色或蓝紫色荧光的有机化合物, 它能提高物质的白度和光泽。其增白机理是: 能反射可见光, 还能吸收看不见的紫外光(波长300~400 nm), 然后再发射出肉眼可见的蓝色和蓝紫色荧光(波长约400~500 nm), 因此纸张表面总的光反射率增加了, 从而显著提高了纸张的白度和光泽<sup>[3-4]</sup>; 利用黄色与蓝色为互补色的原理, 在光谱性能上吸收近紫外波段的不可见光而发射出可见光波段的高强度蓝紫色荧光, 从而与白色物体上的黄光相互弥补, 给人以更白、更亮、更艳的感觉<sup>[5-7]</sup>。

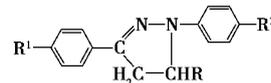
荧光增白剂种类繁多, 按用途常分为: 洗涤剂用荧光增白剂, 纺织品用荧光增白剂, 造纸用荧光增白剂, 塑料和合成材料用荧光增白剂, 其他用途的荧光增白剂。荧光增白剂按母体化学结构可分为六大类。

第1类为三嗪氨基二苯乙烯型荧光增白剂(DSD-FBs), 因其性能优良, 价格低廉, 占据60%以上造纸用荧光增白剂的市场份额<sup>[8]</sup>。结构中常含有2、4、6个磺酸根。结构通式如下所示。



R 基团主要为 $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ 等。

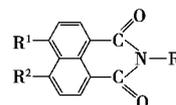
第2类为吡唑啉型荧光增白剂, 具有绿色荧光, 结构通式如下所示。



R 基团主要为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 等,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  可为 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等。

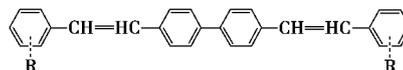
吡唑啉类荧光增白剂一般采用一氯代苯丙酮或 Mannich 碱与芳香胺缩合而成<sup>[9]</sup>。

第3类为萘二甲酰亚胺型荧光增白剂, 具有蓝色荧光。萘酰亚胺型荧光增白剂颗粒较硬, 难以研磨, 国外采用加入分散剂的方法来提高磨效<sup>[10]</sup>。结构通式如下所示。



R 可为 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  可为 $-\text{OCH}_3$ 等。

第4类为二苯乙烯联苯型荧光增白剂, 具有红色荧光, 结构通式如下所示。



R 基团主要为 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 等。

收稿日期: 2012-10-20

作者简介: 喻坤(1987-) 男, 湖北孝感人, 硕士生, 主要从事烟草化学方面的研究。

通讯作者: 韩熠, E-mail: hanyi762002@yahoo.com.cn。

第 5 类为苯并咪唑型荧光增白剂,具有如下的特点:良好的化学稳定性和多种化工产品的相容性好;有较好的热稳定性,较高的耐升华牢度和耐日晒牢度,较高的熔点,大部分品种的熔点在 200 ℃ 左右,有的品种熔点更高,高达 360 ℃ 以上,是目前所有荧光增白剂品种中熔点最高、耐热性能最好的品种;耐迁移性好;良好的分散性,易均匀分散于被增白的物品中;增白增艳效果优良,具有较高的商业价值<sup>[11]</sup>。

第 6 类为香豆素型荧光增白剂,具有香豆酮基本结构,有较强的蓝色荧光。香豆素类荧光增白剂就是这些众多香豆素衍生物中的一个类别。它是通过固定分子结构使分子呈刚性来增强化合物的荧光性<sup>[12]</sup>。

荧光增白剂一般情况下呈粉末状或液体,水溶性、pH、耐酸性差别较大<sup>[13]</sup>。大多对光特别是紫外光不稳定,在光照下,分子结构能够从低能态的反式结构转变成高能态的顺式结构,而顺式结构不能将所吸收的紫外光转换成可见光区的蓝光,致使荧光性失效<sup>[14]</sup>。

研究表明,接触含荧光增白剂的食品包装纸时,人体皮肤可能吸附荧光增白剂的量为 0.001 ~ 0.03 mg<sup>[15]</sup>。长期使用添加了大量荧光增白剂的作业本会影响学生视力,同时荧光增白剂被人体吸收后,会加重肝脏的负担;如果有伤口,荧光增白剂和伤口处的蛋白质结合,会阻碍伤口的愈合;医学临床实验证明,如与荧光增白剂接触过量,可能会成为潜在的致癌因素<sup>[16]</sup>。欧盟明确规定了纸类、纸板、食品包装材料中不得检出荧光增白剂<sup>[17]</sup>。目前荧光增白剂的检测手段主要有光谱法和色谱法,光谱法包括白度法、荧光分光光度法和紫外分光光度法;色谱法则包括高效液相色谱法和液相色谱-质谱联用法等。以下对近年来荧光增白剂的主要分析方法进行了较为全面的综述。

## 1 白度法

白度是指材料颜色接近白色的程度,通常以试样漫反射的光量对入射光量的百分比来表示。通常使用白度计来定性判断荧光物质是否存在。由于荧光增白剂是通过把光线中的紫外光转化为可见光来提高纸张白度<sup>[18]</sup>,因此可以采用紫外光和无紫外光时纸浆白度  $R(\text{ISO})$  差值来表示纸浆中残余荧光增白剂的含量<sup>[19]</sup>。我国规定的白度

测定步骤如下:把试样裁成 150 mm × 75 mm,试样的总厚度为 3 mm,(多层)放在白度计的测头上;紫外插板推入测定 ISO 白度值,如果试样含有荧光物质,则此值为荧光物质发射产生的荧光增白度和非荧光物质反射白度值两部分之和,测定  $R(100\%)$ ;拉出紫外插板,消除照明的紫外辐射,测定  $R(0\%)$ ;两者之差乘以  $K457$  系数(设备本身给出)即为荧光物质产生的白度值,称之为荧光白度。

显然,差值越大表明纸浆中残余的荧光增白剂含量越高,反之越小。除了采用白度计外,也可利用反射光度计完成测定。这种方法仪器简单且易于操作,但用多少指标作为判定存在荧光物质的标准并未统一,评判标准也会根据设备不同而发生变化,所以当荧光增白剂含量有较小差别时并不能在白度上准确的显示出来<sup>[20]</sup>。

欧盟规定了测定食品包装纸中荧光增白剂牢度的方法<sup>[21]</sup>:将含荧光增白剂的食品包装用纸制成一定尺寸的试样,将试样双面与浸过试剂溶液(稀醋酸、碳酸钠、橄榄油)的两张玻璃纤维纸贴合、轻压后上下盖上玻璃板,用聚脂膜包裹以保持湿润,在室温环境下保持一定时间后取出玻璃纤维纸,将玻璃纤维纸与滴有标准荧光增白剂试液的对照样在紫外灯下对比,获得直观可视的评价结果。

日本则制定了荧光增白剂迁移性的测定标准<sup>[22]</sup>。测定过程为:将含有荧光增白剂的纸巾纸制成一定尺寸的试样,将试样置于用稀氨水溶液调节 pH 至 7.5 ~ 9.0 的蒸馏水中浸泡和搅拌一定时间,取出试样,过滤浸泡液,将滤后的浸泡液用稀 HCl 调至 pH 3 ~ 5,再将无荧光物质的纱布浸入浸泡液中,一定温度下保持一定时间后取出纱布,将纱布洗涤、风干后在紫外灯下检测,观察纱布是否有荧光反应来确定试样中的荧光增白剂有无迁移性。

郭仁宏等<sup>[23]</sup>研究了纸巾纸中荧光增白剂的迁移性能,经过测试发现绝大部分荧光增白剂是随纤维脱落而黏附在皮肤上,这种与纤维一起黏附在皮肤上的荧光增白剂可能更不容易清除。因此荧光增白剂迁移性的检测实际上可以检测纸巾纸使用时脱落的纤维是否有荧光增白剂。在实际使用中,纸巾纸大多用于擦拭黏附了水的皮肤,采用将纸巾纸与湿润的不含荧光增白剂的硬质纸板的粗糙面反复摩擦,然后在荧光检测装置下检

测硬质纸板粗糙面的荧光反应,有荧光反应的表明纸巾纸中的荧光增白剂有迁移性,无荧光反应的表明纸巾纸中的荧光增白剂无迁移性。

## 2 荧光分光光度法

在我国《食品用纸包装、容器等制品生产许可实施细则》和企业标准 QB 2294—2006《纸杯》中都对荧光性物质有明确限制,而检测方法只是简单的目测,即从每个样品中随机取5张100 cm<sup>2</sup>的试样,分别置于波长356和254 nm紫外灯下检查,任何一张试样的最大荧光面积均应 $\leq 5$  cm<sup>2</sup>即为合格<sup>[24]</sup>。这种方法并不能准确定量,而且由于取样不均,可能造成测量结果的误差。

罗冠中等<sup>[25]</sup>建立了以VBL{4,4'-双[(4-羟乙氨基-6-苯氨基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]苯乙烯-2,2'-二磺酸钠}为标准物质检测生活用纸中荧光增白剂的定量方法。选择分子中具有较长共轭体系,且都具有供电子基团(—OH, —NR等)的3种二苯乙烯型样品,因为影响其荧光特性的部分化学结构类似,所以选择激发波长为345 nm,发射波长为430 nm<sup>[26]</sup>。实验发现VBL长时间存在于自来水中会导致含量和溶解性下降,这可能是由于自来水中的离子成分复杂,硬度较高,因此实验应选用纯净水。而水中的pH亦能对检测结果产生影响,在水的pH较高的情况下,荧光增白剂VBL的水溶性增强,溶液均一稳定。其原因可能是荧光增白剂分子结构中磺酸基的存在,在酸性条件下其水溶性较差,发生聚集,使溶液不再符合朗伯-比耳定律。刘峻等<sup>[27]</sup>使用荧光增白剂VBL为标准物质,用荧光分光光度法检测纸张中荧光增白剂的强度和可迁移荧光物质含量。通过与白度法进行比较,认为白度法仅能分析纸张表面的荧光亮度而无法测试荧光物质总量,因此造成在测试荧光物质分布不均的产品时,纸样荧光亮度不大而荧光分光光度法测出可迁移荧光物质含量偏大的现象。潘可亮等<sup>[28]</sup>用荧光分光光度计扫描荧光光谱,绘制标准曲线,讨论了VBL在不同溶剂中的荧光特性和荧光量子产率。

白度法和分光光度法主要是通过光谱检测仪器测量可迁移的荧光增白剂,快速,操作简单,但无法准确测量且不能定性。在日常检测精度不高的情况下,可以作为较好的检测手段。

## 3 色谱法

从1935年Judd首次检测了荧光增白剂至今,色谱分析检测手段不断发展。20世纪七八十年代,薄层色谱法应用广泛<sup>[29,30]</sup>,随着高效液相色谱仪的发展和普及,采用高效液相色谱法分析荧光增白剂逐渐成为趋势。而从20世纪90年代以来国内外发表的文献看,高效液相色谱法和毛细管电泳法已成为分析荧光增白剂最重要的方法<sup>[31]</sup>。

由于荧光增白剂在水溶液中主要以离子形态存在,离子对色谱法成为液相色谱分析荧光增白剂的常用模式。早在1984年,Micali等<sup>[32]</sup>就用反相高效液相色谱结合荧光检测器分析了洗涤剂中的荧光增白剂,他们用甲醇直接萃取荧光增白剂,并在流动相中加入了离子对试剂(盐酸三乙胺)。1993年,Poiger等<sup>[33]</sup>在分析污泥中的荧光增白剂时,分别用液相萃取和超临界流体萃取经冷冻干燥的污泥样品,均在萃取剂中加入了四丁基铵离子对试剂,测得浓度为85~170 mg/kg。1996年,Giger等<sup>[34]</sup>采用C<sub>18</sub>键合硅胶萃取盘进行固相萃取(SPE),用含有四丁基铵离子对试剂的甲醇洗脱测定污水和河水中的荧光增白剂,定量限低于30 ng/L;1997年,相同的研究小组<sup>[35]</sup>又测定了湖底沉积物和表层水中的3种荧光增白剂,其中对沉积物采用含离子对试剂四丁基硫酸氢铵(TBA)的甲醇超声萃取,定量限为1~11 μg/kg(干物质)和0.2~3 ng/L(固体或水样)。2005年,Shu等<sup>[36]</sup>采用液相色谱法分析洗涤剂和表层水中的荧光增白剂时,洗涤剂中的荧光增白剂直接测定,水样中的荧光增白剂采用SPE萃取。值得注意的是,萃取剂和流动相中均加入了离子对试剂TBA。随后,相同的研究小组<sup>[37]</sup>采用离子对液相色谱串联质谱法测定了纸品和婴儿服装中的荧光增白剂,热水萃取后的萃取液经Oasis Wax SPE小柱(阴离子交换和反相混合模式)浓缩后采用电喷雾电离的负离子模式检测,实验所用离子对试剂为乙酸二正己基铵(DHAA)。他们还用相同的方法测定了环境水样中的荧光增白剂<sup>[38]</sup>。练习中等<sup>[39]</sup>同样选择TBA为离子对试剂,用离子对色谱-荧光检测法检测了食品(主要是食用菌、淀粉)中残留的三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂。

除了离子对色谱模式外,普通的反相液相色谱法也有大量的应用。Tsuji等<sup>[40]</sup>用Sep-pak C<sub>18</sub>

小柱吸附河水中的二苯乙烯类荧光增白剂并用甲醇洗脱,反相高效液相色谱分离后用紫外和荧光检测器检测。许峰等<sup>[41]</sup>用高效液相色谱结合紫外检测器测定了荧光增白剂 1,4-双(邻氰基苯乙基)苯。随后,他们还分别用高效液相色谱法和因子分析-紫外光度法测定了 1,4-(2,4'-氰基苯乙基)苯及其异构体,实验发现后者对吸收光谱严重重叠的两种组分的分析效果较好<sup>[42]</sup>。1998 年,Ohno 等<sup>[43]</sup>分别用高效液相色谱-荧光检测、荧光分光光度法和薄层色谱法分析了纱布中的荧光增白剂。Jao 等<sup>[44]</sup>则分析了纸质容器(餐盘、纸杯、一次性餐盒)中的荧光增白剂。Horsch 等<sup>[45]</sup>选用醋酸铵调节流动相的 pH 至 6.5,采用梯度洗脱方式分离,测定了废水中的对二苯乙烯类荧光增白剂。王艳等<sup>[46]</sup>用高效液相色谱法检测卷烟接装纸、成型纸中同属于双三嗪氨基二苯乙烯类的 ABP {4,4'-双[[4-[双(2-羟基乙基)氨基]-6-(4-磺酸钠苯胺)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]苯乙基-2,2'-二磺酸钠} 和 VBL。Rao 等<sup>[47]</sup>则采用液相色谱-二极管阵列和液相色谱-电喷雾电离质谱分离和测定由二苯乙烯类荧光增白剂引起的过程相关物质并监测工业废水中荧光增白剂光解产物,其中质谱电离采用了负离子模式。2004 年,Batile 等<sup>[48]</sup>采用反相液相色谱与飞行时间质谱仪(TOF-MS)联用来分离常见荧光增白剂,实验比较了不同色谱柱的分离性能,利用 TOF-MS 对未知荧光增白剂进行定性,监测质子化分子或去质子化分子得到半定量结果。随后,又采用超临界水萃取(SWE)和动态超声辅助溶剂萃取(DSASE)萃取食品接触纸质材料中的荧光增白剂和偶氮染料,为了改善中等极性分析物的萃取,在 DSASE 的萃取剂(水)中加入有机改性剂以改变水的极性,结果表明,SWE 只能萃取部分分析物且回收率较低,而改进的 DSASE 则能萃取所有分析物且回收率令人满意<sup>[49]</sup>。

毛细管电泳法则是分析荧光增白剂的另一选择。Damant 等<sup>[50]</sup>早在 1990 年代就用热水萃取纸品和纸板包装材料中的荧光增白剂并用毛细管电泳法检测,检出限为 2~12 mg/kg,回收率为 84%~92%。2001 年,Wang 等<sup>[51]</sup>采用毛细管电泳和离子对液相色谱法分析 6 种荧光增白剂,前者以 Tris、N-三甲基-1-十四烷溴化物(TTAB)和乙腈共同组成缓冲液,后者则以 TBA 为离子对试剂,结果表明液相色谱法灵敏度更高。2005 年,

Kuo 等<sup>[52]</sup>采用扫集胶束电动色谱法(Sweeping-MEKC)在线富集分离,低温荧光光谱检测识别荧光增白剂 4,4'-二苯乙烯联苯衍生物(DSBP)。

#### 4 结论

目前测定荧光增白剂的主流方法是荧光光谱法和高效液相色谱法,而许多行业标准中所用到的白度法,受仪器规定的限制,难以完全统一,并且在与不同分析方法所测量的数据进行比较时,难以换算。光谱法操作简单、迅速,适合大批量样品的快速检验,但是分析误差大、重现性不好、有机试剂用量大且检测精度低,更适合总量定量。色谱法定量准确,检测限低、精度高、线性好,近年来多采用离子对色谱法,但是使用离子对试剂柱内的化学平衡非常复杂,导致分析时很容易受到温度、泵压力、溶剂挥发、气泡等因素变化的影响;一般需要更长的柱平衡时间,容易造成柱流失<sup>[53]</sup>。尽管如此,高效液相色谱法和高效液相色谱-串联质谱法仍是目前最主要的分析方法。根据荧光增白剂易溶于水,在水中呈离子形态,应选择更有针对性的萃取试剂(材料)、色谱柱或分析模式将有助于改善分析性能;但是荧光增白剂种类众多、结构各异、分类方式不统一,因此增加提高分析检测通量和定性准确性难度,采用飞行时间质谱(TOF-MS)等仪器<sup>[48]</sup>对样品中的荧光增白剂进行快速筛查可能将是今后研究的方向。

#### 参考文献:

- [1]王家丰. 荧光增白剂国外情况简介(上)[J]. 印染助剂, 1990, 7(4): 13-14.
- [2]杨薇, 杨新炜. 国内外荧光增白剂的进展[J]. 上海染料, 2003, 31(6): 7-13.
- [3]SILVERSTEIN R M. 有机化合物光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 193-194.
- [4]沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理[M]. 北京: 轻工业出版社, 1999: 341-344.
- [5]陈克复. 制浆造纸工艺及设备(下册)[M]. 北京: 轻工业出版社, 1985, 11: 35.
- [6]王景国, 荣建明. 国内外荧光增白剂的状况与展望[J]. 染料工业, 2002, 39(1): 9-13.
- [7]刘卉, 沈一丁. 造纸用荧光增白剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2002, 7: 3-5.
- [8]齐晶晶, 张光华, 解攀. 三嗪氨基二苯乙烯型荧光增白剂改性及研究进展[J]. 化工科技市场, 2009, 32(5): 26-29.

- [9]张秀青,邱化玉. 荧光增白剂及其在造纸中的应用[J]. 造纸化学品 2007 3: 52-54.
- [10]杨薇,杨新玮. 国内外荧光增白剂的进展(二)[J]. 上海染料 2004 32(1): 5-13.
- [11]肖锦平,竹百均,石赵泉,等. 苯并噁唑类荧光增白剂[J]. 精细化工原料及中间体 2008 (7): 31-33.
- [12]肖锦平,竹百均,金可刚,等. 3-苯基-7-氨基香豆素和香豆素类型荧光增白剂[J]. 染料与染色 2007 44(4): 19-22.
- [13]傅瑞芳. 荧光增白剂在造纸中的应用[J]. 上海染料, 2007 38(7): 51-55.
- [14]JHANNE B K, SLVIO C. Degradation of fluorescent whitening agents in sunlit natural waters [J]. *Environ. Sci. Technol.* ,1996 30(7): 2 227-2 234.
- [15]沈永嘉,李红斌,路炜. 荧光增白剂[M]. 北京: 化学工业出版社 2004: 110-112.
- [16]郭惠萍,张美云,刘亚恒. 荧光增白剂的毒性分析[J]. 湖南造纸 2007 (4): 43-46.
- [17]ALISTAIR I ,IAN C. Review of the industry guideline for the compliance of paper & board materials and articles for food contact[R]. CEPI: the Confederation of European Paper Industries 2009: 174.
- [18]造纸工业测试方法汇编[S]. 轻工业标准编辑出版委员会,1990.
- [19]隆言泉. 制浆造纸工艺学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1980: 250-252.
- [20]孙保国,徐立新. 荧光增白剂的荧光特性[J]. 黑龙江造纸 2003 (4): 32-34.
- [21]EN648 2006: Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-determination of the fastness of fluorescent whitened paper and board [S]. EU648 Standard 2006.
- [22]JIS P4501: 面巾纸[S]. 日本工业规格,1993.
- [23]郭仁宏,周颖红. 纸巾纸中荧光增白剂迁移性快速检测方法的研究[J]. 中国造纸 2007 2(10): 33-35.
- [24]QB 2294—2006. 纸杯[S]. 中国制浆造纸研究院, 2007.
- [25]罗冠中,刘祥,汪晓冬,等. 荧光分光光度法测定生活用纸制品中的荧光增白剂[J]. 中国测试 2009 35(4): 68-71.
- [26]EDUARDO T I ,TERESA D Z A. Sorption of a fluorescent whitening agent ( tinopal cbs) onto modified cellulose fibers in the presence of surfactants and salt [J]. *Langmuir* 2007 23(26): 12 886-12 892.
- [27]刘峻,徐振华,闫辉,等. 纸张中荧光物质检测方法的对比[J]. 中国造纸 2011 30(4): 18-21.
- [28]潘可亮,杨利,刘勇,等. 荧光增白剂 VBL 的荧光光谱及测定方法研究[J]. 化学研究与应用 2010 22(9): 1 210-1 213.
- [29]AKEM A ,HIROSHI Y. Qualitative analysis of fluorescent whitening agents in river water [J]. *Water Res.* , 1979 13(11): 1 111-1 112.
- [30]LEPRI L ,DESIDERI P G ,COAS W. High-performance thin-layer chromatography of fluorescent whitening agents and their identification in detergents [J]. *J. Chromatogr. A* ,1985 322: 363-370.
- [31]SANTONS M D L ,NERIN C C ,DOMENO C ,et al. The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and mass spectrometry [J]. *Lgc Asia Pacific* 2004 (7): 35-44.
- [32]GIUSEPPE M ,PAOLA C ,GIUSEPPE C. High-performance liquid chromatographic separation and determination of fluorescent whitening agents in detergent [J]. *Analyst* ,1984 109(2): 155-158.
- [33]POIGE T ,FIELD J A ,FIELD T M ,et al. Determination of detergent-derived fluorescent whitening agents in sewage sludges by liquid chromatography [J]. *Anal. Methods Instrum* ,1993 1(2): 104-113.
- [34]THOMAS P ,JENNIFER A F ,THOMAS M F ,et al. Occurrence of fluorescent whitening agents in sewage and river water determined by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography [J]. *Environ. Sci. Technol.* ,1996 30(7): 2 220-2 226.
- [35]JEAN M ,STOLL A ,WALTER G. Determination of detergent-derived fluorescent whitening agent isomers in lake sediments and surface waters by liquid chromatography [J]. *Anal. Chem* ,1997 69(13): 2 594-2 599.
- [36]SHU W C ,DING W H. Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography [J]. *J. Chromatogr. A* , 2005 1 088(2): 218-223.
- [37]CHEN H C ,DING W H. Hot-water and solid-phase extraction of fluorescent whitening agents in paper materials and infant clothes followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A* ,2006 1 108(2): 202-207.
- [38]CHEN H C ,WANG Shu-ping ,DING W H. Determination of fluorescent whitening agents in environmental waters by solid-phase extraction and ion pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A* 2006 1 102(1/2): 135-142.
- [39]练习中,陈梅斯,郑丽斯,等. 高效液相色谱法测定食品中荧光增白剂[J]. 现代食品科技 2011 27(10): 1 281-1 284.

- [40] TSUJI K ,NAITO S ,NAKAZAWA H. Determination of fluorescent whitening agents in river waters with high-performance liquid chromatography [J]. *Eisei Kagaku* , 1988 **34**( 6) : 501-507.
- [41] 许峰 ,应玲 ,陈邦林 等. 高效液相色谱法测定荧光增白剂 1 4-双( 邻氨基苯乙烯基) 苯反应产物的研究 [J]. *色谱* ,1993 **11**( 6) : 375-376.
- [42] 许峰 ,马磊 ,高忠林 等. 高效液相色谱和因子分析-紫外光度法测定荧光增白剂中两种成分 [J]. *分析试验室* ,1997 ( 5) : 10-13.
- [43] OHNO T ,GOTOH T ,MIKAMI E ,et al. Analysis of fluorescent whitening agents in the Japanese Pharmacopoeia absorbent gauze using reversed-phase tlc fluorimetry and hplc with fluorescence detection [J]. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health* ,1998 **44**( 5) : 364-370.
- [44] HORSCH P ,ANDREAS S ,FRITZ H F. Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents [J]. *Water Res.* 2003 **37**( 11) : 2 748-2 756.
- [45] RAO Mai-ling ,LIAO Mei-ying ,HUANG Chun-zi ,et al. Studies on analytical method for determination of fluorescent whitening agents in paper containers for food [J]. *J. Food Drug Anal.* ,1999 **7**( 1) : 53-63.
- [46] 王艳 ,姚孝元 ,韩云辉 等. 卷烟接装纸、成型纸中荧光增白剂 ABP、VBL 的 HPLC 测定 [J]. *烟草科技* , 2007 **244**( 11) : 40-43.
- [47] RAO R N ,VENKATESWARLU N ,KHALID S ,et al. IC-PDA and LC-ESI-MS separation and determination of process-related substances arising from stilbene-type fluorescent whitening agents. application to monitoring of their photodegradation products in industrial effluents and aqueous environmental systems [J]. *J. Sep. Sci.* , 2005 **28**( 5) : 443-452.
- [48] SANTOS M D L ,NERIN C ,DOMERIO C ,et al. The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and mass spectrometry [J]. *LC GC North America* 2004 **22**( 6) : 550-560.
- [49] SANTOS M D L ,RAMON B ,JESUS S. Cristina neirín. subcritical water and dynamic sonication-assisted solvent extraction of fluorescent whitening agents and azo dyes in paper samples [J]. *J. Chromatogr. A* ,2005 **1 064**( 2) : 135-141.
- [50] DAMANT A P ,CASTLE L. Determination of fluorescent whitening agents in paper and board packaging materials by capillary electrophoresis [J]. *Microcolumn Separations* ,1999 **11**( 4) : 259-262.
- [51] WANG Shu-ping ,HUANG Shih-ping. Separation of stilbenes by capillary electrophoresis and high-performance liquid chromatography [J]. *Electrophoresis* ,2001 **22**( 11) : 2 222-2 230.
- [52] Kuo Ting-yang ,Wang Shu-ping ,Lin Cheng-huang. On-line identification of the fluorescent whitening agent 4 4'-bis( 2-sulfostyryl) biphenyl using a sweeping technique combined with capillary electrophoresis/77 K fluorescence spectroscopy [J]. *Electrophoresis* ,2005 **26**( 12) : 4 355-4 359.
- [53] 刘虎威. 实用色谱技术问答 [M]. 北京: 化学工业出版社 2009: 150.

#### Progress in analytical methods for fluorescent whitening agents

YU Kun<sup>1,2</sup> ,HAN Yi<sup>\*1</sup> ,ZHANG Cheng-ming<sup>1</sup> ,MENG Xia<sup>3</sup> ,JIANG Li-hong<sup>2</sup> ,MIAO Ming-ming<sup>1</sup> ( 1. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry ,Yunnan Academy of Tobacco Science ,Kunming 650106 ,China; 2. College of Faculty of Chemical Engineering ,Kunming University of Science and Technology ,Kunming 650093 ,China; 3. Xishuangbanna Tropical Botanical Garden ,Chinese Academy of Sciences ,Kunming 650223 ,China) ,*Huaxue Shiji* 2013 **35**( 5) : 417 ~ 422

**Abstract:** Recent advances in analytical methods for fluorescent whitening agents are reviewed. Whiteness method ,fluorescence spectrophotometry and chromatographic methods were applied extensively in the analysis of fluorescent whitening agents. The chromatographic methods mainly includes: HPLC and LC/MS. The features of different analytical methods are summarized and compared ,the future development with personal perspectives are discussed.

**Key words:** flourescent whitening agents; whiteness method; fluorescence spectrophotometry; chromatographic methods

( 上接第 412 页)

aromatic formaldehydes to give arylcarboxylic acid hydrazone and cyclodehydration of arylcarboxylic acid hydrazones with trifluoroacetic anhydride to afford 3-trifluoroacetyl-2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazolines. The structures of target compounds were confirmed by elementary analyses ,IR ,<sup>1</sup>HNMR ,<sup>13</sup>CNMR , and MS spectra. The in vitro anticancer activity against the three

cancer celllines of *HepG-2* ,*A549-I* and *231-2* was evaluated. The bioactive assay indicated that 3-N-trifluoroacetyl-2-( 4-bromophenyl) -5-( 4-fluorophenyl) -1,3,4-oxadiazoline and 3-N-trifluoroacetyl-2-( 4-chlorophenyl) -5-( 4-fluorophenyl) -1,3,4-oxadiazoline exhibited a significant anticancer activity.

**Key words:** trifluoroacetyl oxadiazolines; synthesis; antibacterial activity