

顶空 - 气相色谱法测定溶剂型油墨中 21 种溶剂残留含量

GC-200

摘要：本文建立了顶空 - 气相色谱法测定溶剂型油墨中 21 种溶剂残留含量的分析方法。21 种溶剂残留物绝对量 0.8~10 μg 范围内建立标准曲线，各组线性相关系数均大于 0.999，线性关系良好。在分流比 50:1 的进样条件下，21 种目标物的方法检出限在 0.016~0.055 μg 之间。取 6 个标准样品，绝对量 0.8 μg ，连续进样，各组峰面积 RSD 均小于 4%。对印刷基材进行绝对量 0.8 μg 的加标实验，平均加标回收率在 69.3%~97.7% 之间。该方法简单方便，目标物分离好，能够有效测定溶剂型油墨中 21 种溶剂残留的含量。

关键词：顶空 - 气相色谱法 溶剂型油墨 溶剂残留

溶剂型油墨是指以连接料、着色剂、溶剂，辅助料等研磨形成的胶体，其中有机溶剂占到油墨总量的 30~50%。溶剂型油墨的印刷图像质量持久度高且原料成本较低，因此广泛应用于印刷领域。油墨中常使用乙醇、异丙醇、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、甲苯、二甲苯等有机溶剂，其挥发速度对溶剂残留的影响最大，如果溶剂中含有较多的慢干型溶剂就会导致严重的溶剂残留，这些溶剂大多是有毒的，尤其是苯、甲苯、二甲苯等芳香族有机溶剂，其毒性较高，严重可致癌。

2021 年 5 月，工业和信息化部发布轻工行业标准《QB/T 2929-2021 溶剂型油墨溶剂残留量的限量及测

定方法》，涉及到 21 种有机溶剂，该标准要求食品包装油墨中溶剂残留总量不超过 5 mg/m^2 ，非食品包装油墨中溶剂残留总量不超过 10 mg/m^2 ，其中食品包装油墨中苯、甲苯、二甲苯残留总量不超过 0.5 mg/m^2 ，非食品包装油墨中苯、甲苯、二甲苯残留总量不超过 3 mg/m^2 。

本文参照《QB/T 2929-2021 溶剂型油墨溶剂残留量的限量及测定方法》，采用岛津顶空进样器 HS-20 结合气相色谱仪 GC-2010 Pro 建立了溶剂型油墨中 21 种溶剂的含量测定方法，该方法操作简单、灵敏度高、目标物分离好，能够准确分析溶剂型油墨溶剂残留的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空进样器

GC-2010 Pro 气相色谱仪

1.2 分析条件

1.2.1 HS-20 条件

恒温炉温度：80°C

样品流路温度：90°C

传输线温度：100°C

样品瓶恒温时间：30 min

进样量：1 mL

导入时间：1 min

导入平衡时间：0.05 min

进样时间：0.50 min

进样针冲洗时间：3 min

GC 循环时间：30 min

1.2.2 GC 条件

色谱柱：SH-Stabilwax-DA, 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：40°C (2 min)_5°C /min_150°C (3 min)

载气控制模式：恒线速度 (20.4 cm/sec)

进样方式：分流进样

分流比：50:1

FID 检测器温度：250°C

氢气流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

■ 样品前处理

取一定面积的印刷基材，印刷油墨后静置 120 min 晾干，取墨层均匀的印样 100 cm²，油墨面朝外卷曲置于 20 mL 顶空瓶中，立即密封顶空瓶，上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

21 种溶剂残留物标准品色谱图如图 1 所示，各化合物信息见表 1。

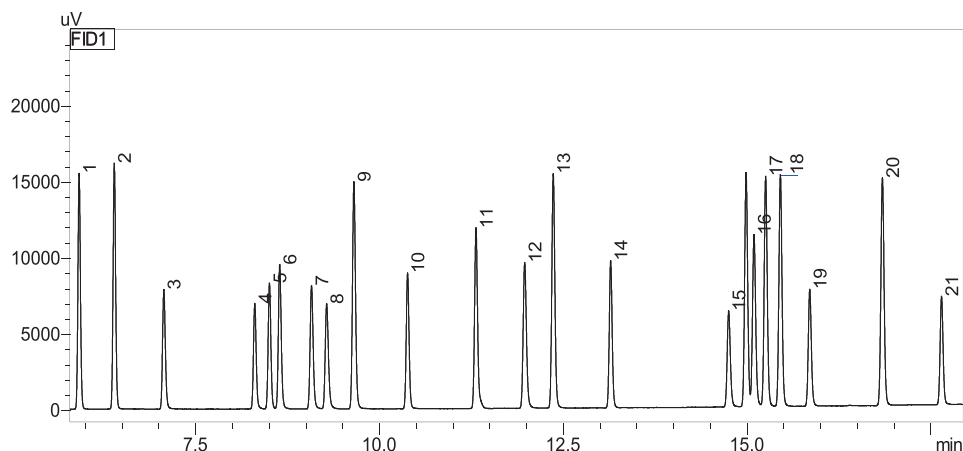


图 1 21 种溶剂残留物标准品色谱图 (绝对量 4 μg)

表 1 溶剂残留物信息表

No.	化合物名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	5.923
2	甲基环己烷	Cyclohexane, methyl-	108-87-2	6.401
3	丙酮	Acetone	67-64-1	7.073
4	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	8.311
5	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	8.511
6	丁酮	2-Butanone	78-93-3	8.650
7	异丙醇	Isopropyl Alcohol	67-63-0	9.083
8	乙醇	Ethanol	64-17-5	9.287
9	苯	Benzene	71-43-2	9.660
10	乙酸丙酯	n-Propyl acetate	109-60-4	10.390
11	甲基异丁酮	Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	11.321
12	丙醇	1-Propanol	71-23-8	11.982
13	甲苯	Toluene	108-88-3	12.371
14	乙酸丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	13.154
15	丙二醇甲醚	2-Propanol, 1-methoxy-	107-98-2	14.758
16	丁醇	1-Butanol	71-36-3	15.102
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	15.261
18	间二甲苯	Benzene, 1,3-dimethyl-	108-38-3	15.462
19	丙二醇乙醚	2-Propanol, 1-ethoxy-	1569-02-4	15.861
20	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	16.850
21	丙二醇甲醚醋酸酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	108-65-6	17.654

3.2 标准曲线和检出限

使用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 配制混合标准系列, 各目标组分浓度分别为 0.4、1.0、2.0、4.0、5.0 mg/mL。分别移取 2 μ L 各浓度标准溶液于顶空瓶, 使得各组分绝对量为 0.8、2.0、4.0、8.0、10 μ g。以绝对量为横坐标, 峰面积为纵坐标做标准曲线, 部分目标物标准曲线如图 2 所示。根据绝对量 0.8 μ g 标样数据, 以 3 倍信噪比计算各组分仪器检出限, 相关系数和检出限见表 2。

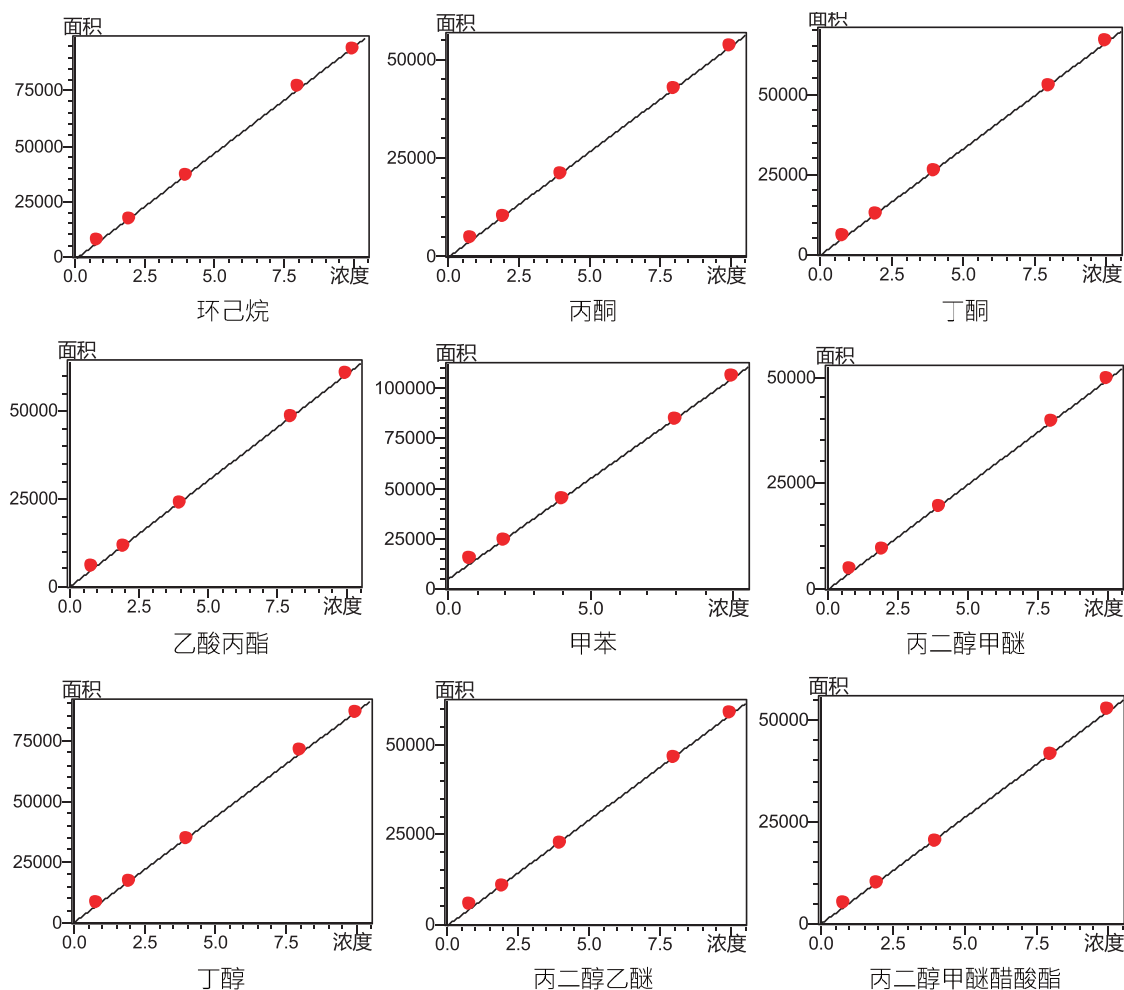


图 2 部分组分标准曲线

表 2 各组分线性相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (μ g)	No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (μ g)
1	环己烷	0.9995	0.025	12	丙醇	0.9997	0.036
2	甲基环己烷	0.9998	0.023	13	甲苯	0.9996	0.016
3	丙酮	0.9998	0.046	14	乙酸丁酯	0.9996	0.035
4	乙酸乙酯	0.9998	0.051	15	丙二醇甲醚	0.9996	0.055
5	乙酸异丙酯	0.9998	0.041	16	丁醇	0.9996	0.030
6	丁酮	0.9998	0.037	17	对二甲苯	0.9993	0.017
7	异丙醇	0.9997	0.042	18	间二甲苯	0.9995	0.016
8	乙醇	0.9998	0.050	19	丙二醇乙醚	0.9994	0.046
9	苯	0.9996	0.017	20	邻二甲苯	0.9994	0.017
10	乙酸丙酯	0.9998	0.038	21	丙二醇甲醚醋酸酯	0.9996	0.047
11	甲基异丁酮	0.9997	0.029				

3.3 重复性实验

取 2 μL 浓度为 0.4 mg/mL 的标准溶液于顶空瓶中，各组分绝对量为 0.8 μg 。平行移取制备 6 个标样，连续上机测试，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	环己烷	7150	7589	7871	7390	7299	7520	3.4
2	甲基环己烷	8026	8638	8684	8316	8242	8395	2.5
3	丙酮	4560	4916	4915	4777	4753	4865	2.8
4	乙酸乙酯	4151	4446	4463	4310	4210	4216	3.0
5	乙酸异丙酯	4911	5258	5313	5077	5099	5065	2.8
6	丁酮	5838	6325	6385	6221	6094	6091	3.2
7	异丙醇	5462	5793	5860	5712	5662	5588	2.5
8	乙醇	4860	5210	5299	5148	5018	5099	3.0
9	苯	12440	12623	12526	12817	12401	11829	2.7
10	乙酸丙酯	5478	5945	5942	5707	5664	5840	3.2
11	甲基异丁酮	9436	9385	9662	9429	9227	9234	1.7
12	丙醇	7125	7358	7560	7250	7171	7264	2.1
13	甲苯	13447	13849	13716	13916	13503	13022	2.4
14	乙酸丁酯	6314	6613	6596	6462	6388	6439	1.8
15	丙二醇甲醚	4720	4773	4720	4670	4539	4597	1.9
16	丁醇	8278	8524	8534	8448	8361	8473	1.2
17	对二甲苯	13959	14385	14139	14377	13925	13630	2.1
18	间二甲苯	13978	14369	14198	14429	13992	13681	2.0
19	丙二醇乙醚	5402	5546	5537	5424	5364	5293	1.8
20	邻二甲苯	14130	14618	14492	14591	14216	13790	2.3
21	丙二醇甲醚醋酸酯	4804	4887	4974	4874	4825	4794	1.4

3.4 加标回收率

平行取 100 cm^2 的印刷基材 3 份装入顶空瓶，添加目标物标准标液，使各目标物绝对量为 0.8 μg ，密封顶空瓶后进样，考察方法的回收率。样品加标回收结果见表 4。

表 4 样品加标回收结果

No.	化合物名称	空白基材测定值 (mg/m^2)	加标测定值 (mg/m^2)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	环己烷	N.D.	0.073	0.067	0.066	85.7
2	甲基环己烷	N.D.	0.076	0.070	0.070	90.1
3	丙酮	N.D.	0.081	0.071	0.073	93.8
4	乙酸乙酯	0.019	0.102	0.096	0.093	97.7
5	乙酸异丙酯	0.006	0.084	0.079	0.080	93.5
6	丁酮	N.D.	0.080	0.074	0.074	95.0
7	异丙醇	0.002	0.081	0.078	0.077	96.0

No.	化合物名称	空白基材测定值 (mg/m ²)	加标测定值 (mg/m ²)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
8	乙醇	N.D.	0.074	0.068	0.067	87.1
9	苯	N.D.	0.064	0.065	0.060	78.7
10	乙酸丙酯	0.002	0.081	0.076	0.077	95.0
11	甲基异丁酮	N.D.	0.064	0.062	0.062	78.0
12	丙醇	N.D.	0.072	0.071	0.068	88.0
13	甲苯	N.D.	0.061	0.062	0.055	74.3
14	乙酸丁酯	N.D.	0.073	0.071	0.069	88.7
15	丙二醇甲醚	N.D.	0.068	0.069	0.064	83.6
16	丁醇	N.D.	0.069	0.068	0.065	84.4
17	对二甲苯	N.D.	0.058	0.059	0.053	70.6
18	间二甲苯	N.D.	0.059	0.060	0.054	72.0
19	丙二醇乙醚	N.D.	0.066	0.067	0.062	81.2
20	邻二甲苯	N.D.	0.056	0.058	0.052	69.3
21	丙二醇甲醚醋酸酯	N.D.	0.068	0.070	0.065	84.9

3.5 样品测定

分别取两个 100 cm² 印样样品，按照上述前处理步骤处理，样品测定结果如下，其中印样 2 的色谱图见图 3。

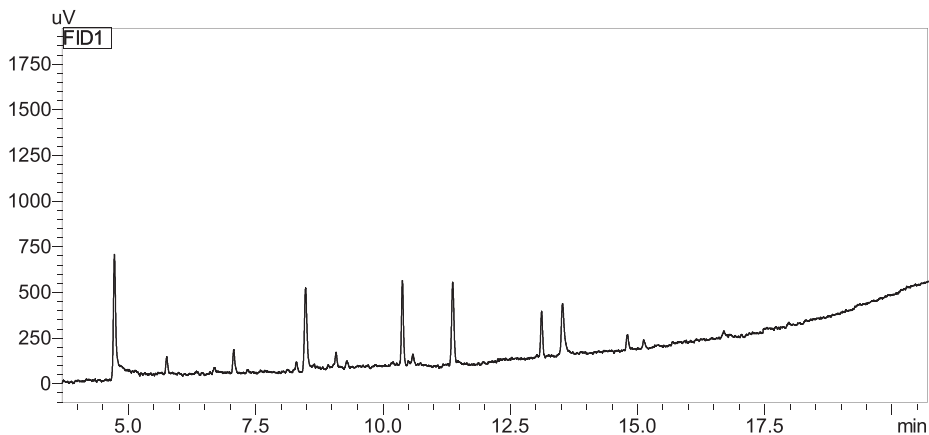


图 3 印样 2 色谱图

表 5 样品测定结果

No.	化合物名称	印样 1 (mg/m ²)	印样 2 (mg/m ²)	No.	化合物名称	印样 1 (mg/m ²)	印样 2 (mg/m ²)
1	环己烷	N.D.	N.D.	12	丙醇	N.D.	N.D.
2	甲基环己烷	N.D.	N.D.	13	甲苯	N.D.	N.D.
3	丙酮	N.D.	N.D.	14	乙酸丁酯	N.D.	0.015
4	乙酸乙酯	N.D.	N.D.	15	丙二醇甲醚	N.D.	N.D.
5	乙酸异丙酯	N.D.	0.029	16	丁醇	N.D.	N.D.
6	丁酮	N.D.	N.D.	17	对二甲苯	N.D.	N.D.
7	异丙醇	N.D.	N.D.	18	间二甲苯	N.D.	N.D.

No.	化合物名称	印样 1 (mg/m ²)	印样 2 (mg/m ²)	No.	化合物名称	印样 1 (mg/m ²)	印样 2 (mg/m ²)
8	乙醇	N.D.	N.D.	19	丙二醇乙醚	N.D.	N.D.
9	苯	N.D.	N.D.	20	邻二甲苯	N.D.	N.D.
10	乙酸丙酯	N.D.	0.021	21	丙二醇甲醚醋酸酯	N.D.	N.D.
11	甲基异丁酮	N.D.	N.D.				

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 HS-20 顶空进样器结合 GC-2010 Pro 气相色谱仪，建立了溶剂型油墨中 21 种溶剂残留含量的测定方法。在绝对量 0.8~10 μg 范围内，各目标组分线性良好，相关系数均大于 0.999。取绝对量为 0.8 μg 的 6 个标准样品，连续分析，各组分峰面积 RSD 均小于 4%，仪器重复性好。对印刷基材进行绝对量 0.8 μg 的加标实验，平均加标回收率在 69.3%~97.7% 之间。该方法操作简单方便，灵敏度高，能够准确分析溶剂型油墨中 21 种溶剂残留的含量。

岛津应用云

