

绿色印刷的环保检测方法研究

严 格¹, 张红霞²

(1. 江西新闻出版职业技术学院, 南昌 330224; 2. 江西省出版物质量监督中心, 南昌 330039)

摘要: 对绿色印刷环保检测方法进行了初步研究, 优选了检测方法, 提出了高效、安全、经济、低碳的绿色印刷环保检测整体方案, 为绿色印刷质量监督机构和印刷企业提供借鉴。

关键词: 绿色印刷; 环保检测; 方法

中图分类号: TS802.5; TS807 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)09-0150-04

Assessing and Testing Environmentally Positive Factors in Eco-friendly Printing

YAN Ge¹, ZHANG Hong-xia²

(1. Jiangxi journalism and publication college, Nanchang 330224, China; 2. Quality Monitoring Center of Jiangxi Publishing Bureau, Nanchang 330039, China)

Abstract: In this article, the authors conducted preliminary methodological research on assessing and testing environmentally positive factors in eco-friendly printing. Different methods have been evaluated and rated. On the basis of the results, the authors put forward an integrated solution regarding how to conduct the tests more efficiently, safely, and economically with least possible carbon footprint. The goal of this research is to provide valuable experience and guidance for eco-friendly printing quality monitoring organizations and printing enterprises.

Key words: eco-friendly printing; assessing and testing environmentally positive factors; method

环境保护部于 2011 年 3 月 2 日发布了国家环境保护标准《环境标志产品技术要求 印刷 第一部分 平版印刷》(HJ/2503—2011)(以下简称“绿色印刷环保标准”)。“绿色印刷环保标准”对印前、印刷和印后过程的资源节约、能耗降低、污染物排放、回收利用等方面以及使用的原辅材料提出了环保要求, 特别是针对印刷产品中的重金属和挥发性有机化合物等危害人体健康的有毒有害物质, 提出了环保控制要求。保证“绿色印刷环保标准”的实施, 积极推动绿色印刷认证, 最重要的手段之一就是开展绿色印刷环保检测。在我国, 绿色印刷环保检测尚处于起步阶段, 笔者对检测方法进行优选, 以提出高效、安全、经济、低碳的绿色印刷环保检测整体方案。

1 绿色印刷环保检测内容

“绿色印刷环保标准”对平版印刷原辅材料和印刷过程中的环境控制、印刷产品的有害物的限值作出了规定。

1.1 印刷用原辅料的要求

油墨、上光油、橡皮布、胶黏剂等原辅料, 不得添加邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二丁酯。

油墨应符合 HJ/T 370 的要求, 上光油应为水基或光固化上光油。喷粉应为植物类喷粉, 即涂覆膜胶粘剂应为水性覆膜胶粘剂。重金属元素及其化合物含量应符合“绿色印刷环保标准”。

1.2 印刷产品有害物限量

印刷产品中重金属和苯、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、正丁醇、丙二醇甲醚、乙酸正丙酯、4-甲基-2 戊酮、甲苯、乙酸正丁酯、乙苯、二甲苯、环己酮的含量应符合绿色印刷环保标准。

2 主要印刷原辅助材料的检测

主要印刷原辅助材料的检测属于绿色印刷的印前把关检测。

收稿日期: 2012-03-08

作者简介: 严格(1953—), 男, 浙江温州人, 江西新闻出版职业技术学院副教授、高级工程师, 主要研究方向为印刷与包装工程。

油墨和上光油中挥发性有机化合物检测采用比重瓶法。用万分之一天平称取一定量的产品,置入比重瓶中,使其在一定的温度下保持数小时,测定其损失的质量即为挥发性有机化合物(VOC)。比重瓶法不能用于印刷和迁移后的油墨和上光油检测,因胶印产品中含有水分、润版液、粘合剂等其他挥发性物质,比重瓶法不能将其与油墨和上光油中的挥发性有机化合物分离。

油墨和上光油中铅、镉、汞用原子吸收光谱法检测。试样经混酸消解后,用火焰原子吸收光谱法及无火焰原子吸收光谱法测定试液中金属元素含量。原子吸收光谱仪可测定多种元素,火焰原子吸收光谱法可测到 10^{-9} g/mL 数量级,石墨炉原子吸收法可测到 10^{-13} g/mL 数量级。其氢化物发生器可对 8 种挥发性元素汞、砷、铅、硒、锡、碲、锑、锆等进行微痕量测定。火焰原子吸收光谱仪是使用比较多的仪器,但也存在一些问题,如:仪器需用乙炔、笑气等危险性气体,使用条件很难达到国家安全标准;日常耗材较大,运行费用很高等。目前新面世的微波等离子体原子发射光谱仪只需使用一个氮气瓶,在灵敏度、线性动态范围、检测限和分析速度等性能和运行费用方面,均优于火焰原子吸收光谱仪,解决了火焰原子吸收光谱仪存在的问题,是一种安全、低碳、高效的检测仪器。建议修订绿色印刷环保标准时添加这类新仪器条款。

油墨和上光油中苯类溶剂用气相色谱分析法检测。试样在顶空进样器中平衡后将样品瓶中气体导入气相色谱仪中,经毛细管柱使被测组分分离,用氢火焰离子化检测器检测,标准加入法定量,按公式计算出被测物的浓度。

油墨和上光油中六价铬用分光光度法检测。试样经 0.07 mol/L 盐酸浸取后,用二苯卡巴肼显色,在波长约为 540 nm 处,用分光光度法测定颜色,按公式计算胶印油墨中六价铬含量。

3 印刷品中重金属及可迁移元素的检测

印刷品中的重金属及可迁移元素检测,参照 GB 6675。

GB 6675 指出,对油漆测试的比对试验证实了仪器操作技能的差异造成了测试程序的统计不确定性。实验室需要定期对仪器进行检查和校准以确保精度。目前,实验室使用比较多的是感应耦合等离子法,对

大多数元素,特别是砷、锑和硒,采用这种方法后各实验室的结果比较一致。GB 6675 对元素分析测试所需的试剂、材料和仪器并无具体规定,仅指出使用常规的实验室仪器。

国际上对重金属及可迁移元素检测通常采用原子光谱法,原子光谱法研究原子光谱线的波长及其强度,光谱线的波长是定性分析的基础;光谱的强度是定量分析的基础。这类分析方法分为原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS),主要用于微量多元素的定量分析。绿色印刷环保检测可采用的检测方法有:

1) 火焰原子吸收光谱法。其原理是基于从光源辐射出待测元素的特征光波,通过样品的蒸汽时被蒸汽中待测元素的基态原子所吸收,由辐射光波强度减弱的程度,可以测出样品中待测元素的含量。火焰原子吸收光谱法的特点:灵敏度高、抗干扰能力强、精密度高、选择性好、稳定、重现性好、背景发射噪声低、应用较广、基体效应及记忆效应小、仪器简单、操作方便。缺点:原子化效率低(一般低于 30%)、灵敏度低。

2) 石墨炉原子吸收光谱法。其原理是利用石墨材料制成管等形状的原子化器,通过电加热使被测试样品原子化,产生基态自由原子,从而吸收由空心阴极灯发射出的被测元素的特征谱线,完成测量过程。由于样品全部参加原子化,并且避免了原子在火焰气体中的稀释,分析灵敏度得到了显著提高。该法用于测定痕量金属元素,在性能上比其他许多方法好,因而其应用领域十分广泛。石墨炉原子吸收光谱法的特点:对多种金属元素的灵敏度和检出限,石墨炉原子吸收光谱法比火焰原子吸收光谱法好;要求的试样量少;液态样品不一定要求真溶液;有些固态样品不需处理即可直接分析;可以较好地控制原子蒸汽的化学气氛和热环境;灵敏度高;选择性;分析速度快;化学干扰少;原子化效率高;仪器结构简单和仪器费用较低^[1]。缺点:试样组成不均匀性较大,有强的背景吸收。

3) 原子荧光光谱法。其原理是基态原子吸收合适的特定频率的辐射而被激发至高能态,而后激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。测量待测元素的原子蒸气在一定波长的辐射能激发下发射的荧光强度进行定量分析的方法。原子荧光的波长在紫外、可见光区。气态自由原子吸收特征波长的辐射后,原子的外层电子从基态或低能态跃迁到高能态,约经 10^{-8} s,又跃迁至基态或低能态,同时发射出

荧光。若原子荧光的波长与吸收线波长相同,称为共振荧光;若不同,则称为非共振荧光。共振荧光强度大,分析中应用最多。在一定条件下,共振荧光强度与样品中某元素浓度成正比。原子荧光光谱法的特点:有较低的检出限,有 20 多种元素低于原子吸收光谱法的检出限。灵敏度高,干扰较少,谱线比较简单,分析校准曲线线性范围宽。

4) 电感耦合等离子体原子发射光谱法^[2](ICP-AES)。其原理是以电感耦合等离子炬为激发光源的一种光谱分析方法,它是一种由原子发射光谱法衍生出来的新型分析技术。等离子体发射光谱法可以同时测定样品中的多元素的含量。当氩气通过等离子体火炬时,经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原子碰撞。这种链锁反应使更多的氩原子电离,形成原子、离子、电子的粒子混合气体,即等离子体。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,所以等离子体发射光谱可用来定性和定量测定样品中存在的元素。电感耦合等离子体原子发射光谱法的优点:分析速度快,时间分布稳定,线性范围宽,能够一次同时读出多种被测元素的特征光谱,同时对多种元素进行定量和定性分析;分析灵敏度高。电感耦合等离子体原子发射光谱法是各种分析方法中干扰较小的一种,一般情况下其相对标准偏差 10%,当分析物浓度超过 100 倍检出限时,相对标准偏差 1%;测定范围广。可以测定几乎所有紫外和可见光区的谱线,被测元素的范围大,一次可以测定几十个元素。电感耦合等离子体原子发射光谱法的缺点在于设备和操作费用较高,样品一般需预先转化为溶液,对有些元素优势并不明显。

5) 电感耦合等离子体质谱法^[3]。工作原理是雾化器将溶液样品送入等离子体光源,在高温下汽化,解离成离子化气体,通过取样锥收集的离子,在低真空约 133.322 Pa 压力下形成分子束,再通过 1~2 mm 直径的截取板进入四极质谱分析器,经滤质器质量分离后,到达离子探测器,根据探测器的计数与浓度的比例关系,可测出元素的含量。具有很低的检出限,基体效应小,谱线简单,能同时测定许多元素,动态线性范围宽及能快速测定同位素比值。该法具有准确、方便、快速、用样量少及灵敏度高等特点。

6) 微波等离子体原子发射光谱法(MP-AES)。其原理是通过微波导波技术,将微波能量通过特殊的技术耦合到等离子体激发腔中,从而形成稳定的微波

等离子体光源。激发频率 2 450 MHz,工作功率 1 000 W。扫描式光学结构,宽响应、低噪音 CCD 固态检测器,同步背景扣除。多模式进样系统,适用于多种不同的分析应用。特点:去噪音效果好,光谱范围宽 176~1 100 nm,动态范围宽,具有大于 90%的量子化效率,可进行多元素顺序检测;无需使用易燃、昂贵的气体,大大降低了运行成本;灵敏度高、检测限低;运行稳定、适应性强。

需要注意的是:火焰原子吸收光谱法受火焰温度限制,较难达到更低的检测限,检测速度较慢,耗材费用较高,对检测结果准确度的影响因素较多;电感耦合等离子体光谱法和电感耦合等离子体质谱法具有较高的工作效率,但仪器价格较高,而且氩气的消耗量很大,使用成本很高。

对刚起步的绿色印刷环保检测,启动资金和运行费用对绿色印刷质量监督检测机构和印刷企业都是一种重压,应尽可能使用性价比高的检测方法。可采用最先进的微波等离子体原子发射光谱法或电感耦合等离子光谱法。

4 印刷品中挥发性有机化合物(VOC)的检测

“绿色印刷环保标准”要求按照 YC/T207—2006 规定的方法对印刷品中苯、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、正丁醇、丙二醇甲醚、乙酸正丙酯、4-甲基-2 戊酮、甲苯、乙酸正丁酯、乙苯、二甲苯、环己酮进行检测。YC/T 207—2006 是烟草行业标准。其原理是在密闭容器中和一定温度下,试样中的挥发性组分在气相(顶空)和基质(液相或固相)之间存在分配平衡。达到平衡时,将气相部分导入气相色谱仪进行分离,经基质校正后,可测定出各挥发性组分在试样中的含量^[4]。顶空-气相色谱法对取样方法和人员的操作技术要求较高,手工进样的检测结果因人而异,会有一定的偏差。因此,建议采用带有自动进样设备的气相色谱仪。

5 结语

在绿色印刷认证开始实施的行业大环境下,有条件的印刷企业应建立绿色印刷环保检测实验室。实验室只要配备微波等离子体原子发射光谱仪或原子吸收光谱仪、气相色谱仪、分光光度计、分析天平、烘

箱等仪器设备,就可以完成绿色印刷环保标准所要求的基本检测项目。没有条件的印刷企业应积极利用全国各出版物质量监督中心实验室的功能,使企业尽快通过绿色印刷认证,从而获得更大的业务空间。

由于绿色印刷产品种类繁多,特别是很多产品的印刷,同时使用了除平版印刷外的其他印刷方式和除上光外的其他表面处理方式,产品的版面形式也远比烟包复杂的多,所以在采用烟包环保检测标准和玩具环保检测标准检测时,应进一步加强对印刷产品取样方法和检测方法的研究,尽可能统一规范,以保证检测数据的准确性、可重复性和权威性。

检测方法的设计和检测人员的素质技能决定检测的正确与否和检测精度高低。绿色印刷质量监督检测机构和印刷企业应加大绿色印刷环保检测人员的引进和培养,保障绿色印刷认证和绿色印刷的稳定实施。

参考文献:

- [1] 邱静,韩芳,郑平,等. ICP-MS 法同时测定金属包装材料中 8 种可溶性有害元素[J]. 包装工程,2011,32(13):1.
QIU Jing, HAN Fang, ZHENG Ping, et al. Simultaneous Determination of 8 Kinds Soluble and Harmful Elements in Metal Packaging Materials by ICP-MS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(13):1.
- [2] 何晓梅,谢华林,张萍,等. 原子荧光光谱法测定 PET 树脂中痕量锑的研究[J]. 包装工程,2003,24(3):54-55.
HE Xiao-mei, XIE Hua-lin, ZHANG Ping, et al. HG-AFS Determination of Trace Antimony in PET Resin by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Packaging Engineering 2003, 24(3):54-55.
- [3] 张遛,赵坚,王昌钊,等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定印钞油墨中砷[J]. 理化检验-化学分册,2010(3).
ZHANG Lin, ZHAO Jian, WANG Chang-zhao, et al. GF-AAS Determination of Arsenic in Banknote Printing Ink with Microwave Assisted Sample Digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis), 2010(3).
- [4] 郝莹. 电感耦合等离子体原子发射光谱法在环境分析中的应用[J]. 理化检验-化学分册,2011(6).
HAO Ying. Application of ICP-AES to Environmental Analysis [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2011(6).
- [5] 李宁涛,卢立新,王利兵,等. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定木制食品接触材料中有害重金属[J]. 包装工程,2008,29(9):50-53.
LI Ning-tao, LU Li-xin, WANG Li-bing, et al. Determination of Harmful Metal Elements in Wood Material Contacting with Food by Microwave Digestion-ICP-MS [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9):50-53.

· 简讯 ·

2012 运输包装技术组织年会特色及优势

由 ISTA 中国服务机构和中国包装联合会运输包装委员会(TCCPF)联合主办,中国包装科研测试中心、中包包装行业生产力促进中心承办的 2012 运输包装技术组织年会,暨 2012 ISTA China Packaging Symposium,将于 9 月 18—20 日在苏州召开。年会主要特色及优势可概括如下。

1) 高端平台:ISTA 是由全世界的产品制造商、运输公司、零售商、包装供应商、测试实验室、高等院校和专业研究机构等从事包装的单位、部门及个人组成的联盟,每年在美国组织全球范围的运输包装大会。同时每年秋季,ISTA 与中国包装科研测试中心联合在中国举办“运输包装技术组织年会”。

2) 学术性强:年会以国际运输包装技术的新科学、新发展以及前瞻性的战略技术开发为主题,将分别围绕包装减量化、运输包装测试合理化;环保新型包装材料与运输包装的关系,及其在循环经济中如何得到应用;运输环境、包装物流一体化;食品、医药及其包装材料将如何应对运输包装等四大版块展开讨论。

3) 大师云集:年会演讲历时 2 天,届时数名专家将与参会者分享当今运输包装领域最新、最热门的精彩话题与内容。目前已邀请到的演讲专家有:国际安全运输协会主席爱德华·邱奇, Pira International(英国)、中国物流总公司南京分公司及美国蓝氏企业的代表,还有中国包装科研测试中心常务副主任韩雪山。

4) 影响深远:凭借亚洲最尖端设备实验室和高素质的技术人员、设计人员以及丰富的国际合作经验,这些年来已经与多家企业、院校、科研机构 and 部队等成为合作伙伴,共涉及合作人数达 3 000 人。本次年会参会嘉宾将理论与应用实践与大家分享,将成为中国年度运输包装行业的风向标,在运输包装领域产生深远的影响。

5) 报导频繁:本次年会也会得到行业媒体的密切关注,这为赞助单位及参展商提供了极好的推广平台。目前成功合作的媒体包括:《包装工程》、《印刷技术》、《纸包装工业》、《包装与食品机械》、《中国包装报》、《中国包装工业杂志》等。

6) 宣传力度大。年会筹备期间,会务组通过多家媒体合作单位、1 万多份宣传资料、特色的电子通讯,为大家提供一个高品质的传播通道,满足大家的需求。

此外,在本届年会举办同期还会举办许多精彩的相关活动,现场将云集政府政要、优秀企业、学者专家及其他业界知名人士,并云集众多的媒体记者,将上演一次运输包装行业盛会。可以说,年会及相关活动现场将为参与人员提供一个行业交流平台,同时也为参会机构提供了一个极好的宣传平台,期待您的参与。