

固相微萃取-气相色谱法测试凹印油墨 VOC 的条件优化研究

李亚玲, 魏建华, 孙雯, 刘畅, 杨雪, 曹海燕

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

摘要: 采用固相微萃取和气相色谱相结合的技术,建立了凹印油墨 VOC 的测试方法。通过对萃取时间、萃取温度和萃取纤维涂层膜厚等影响萃取效率的因素进行研究,获得了优化的测试条件。结果表明,气相色谱柱温箱升温程序为:50 ℃ 开始以 50 ℃/min 升至 200 ℃,然后再以 10 ℃/min 升至 230 ℃,保持 5 min;固相微萃取最佳萃取条件为:萃取时间 20 min,萃取温度 80 ℃,采用 100 μm PDMS 的萃取纤维。

关键词: 气相色谱; 固相微萃取; VOC; 凹印油墨

中图分类号: TB487; TS851+.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)11-0057-03

Condition Optimization for Measuring VOC in Gravure Ink by SPME-GC

LI Ya-ling, WEI Jian-hua, SUN Wen, LIU Chang, YANG Xue, CAO Hai-yan

(Beijing Key Laboratory of Printing and Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: A method for measuring volatile organic compound (VOC) in gravure ink was established by using Gas chromatography (GC) and SPME technology. The influencing factors on extraction efficiency including extraction time, extraction temperature, and film thickness of SPME coating fiber were optimized. The experiment results showed that GC oven temperature program was setting at an initial temperature of 50 ℃, raising to 200 ℃ at 50 ℃/min, then raising to 230 ℃ at 10 ℃/min, and hold for 5 min. An extraction time of 20 min and an extraction temperature of 80 ℃ were the optimized SPME extraction conditions. A 100 μm polydimethyl-siloxane (PDMS) SPME fiber was selected.

Key words: GC; SPME; VOC; gravure ink

油墨中溶剂挥发造成的大气污染等问题,以凹印油墨最严重,因为它使用了较多 VOC 作为溶剂^[1]。不少油墨都是以苯、甲苯、二甲苯之类的芳香族化合物为溶剂,这类溶剂是致癌物质,挥发后还会对空气造成污染。然而目前在油墨 VOC 的检测方面还没有相应的国家标准。

VOC 常用检测方法有气相色谱法和差值减量法^[1]。其中,气相色谱法分析速度快,灵敏度高,应用范围广,但样品前处理技术的要求较高^[2-4],其采集样品的方式主要有顶空和吹扫捕集。固相微萃取 (SPME) 是一种集萃取、浓缩、解吸和进样于一体的样品前处理技术,可与气相色谱仪和气-质联用仪等

结合,用于挥发性或半挥发性化合物的分析^[5-7]。其基本原理是将样品中的分析物直接吸附到一根带有涂层的熔融石英纤维上,然后于色谱进样口解吸分析物。SPME 技术方便快捷,无需使用有机溶剂进行样品前处理,直接萃取样品即可进行测试,但需要对萃取条件进行优化。

文中采用固相微萃取纤维顶空萃取样品,结合气相色谱,建立了凹印油墨 VOC 检测的方法,对气相色谱柱温箱升温程序和 SPME 萃取条件进行了优化,为利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术定性、定量分析凹印油墨 VOC 提供参考。

收稿日期: 2012-02-04

基金项目: 北京市教育委员会资助项目 (KM201010015006); 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目 (PHR(IHLB) 201108347); 北京市大学生科研计划项目

作者简介: 李亚玲 (1975—), 女, 河北河间人, 硕士, 北京印刷学院副教授, 主要研究方向为纳米材料与仪器分析。

1 主要仪器和样品

仪器:气相色谱仪(安捷伦 7890A,FID 检测器,分流/不分流进样口)、毛细管色谱柱 DB-624 (60 m×0.32 mm×1.8 μm,-20~260 ℃)、固相微萃取装置(美国色谱科,100 μm 和 7 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取纤维,磁力加热搅拌器)。

样品:水性凹印 4 色蓝油墨(阿合斯印刷科技有限公司,HKL5008I/A)。

2 气相色谱仪柱温箱升温程序优化

固相微萃取条件为:100 μm PDMS 萃取纤维,萃取时间 5 min,室温。萃取纤维萃取样品前在气相色谱进样口老化 5 min,萃取样品后在气相色谱进样口解吸 2 min。

气相色谱条件:进样口温度 250 ℃,检测器温度 250 ℃,进样模式为不分流进样,载气为氮气,流速 20 mL/min,柱流速 1 mL/min。

先设置升温程序(1),再根据气相色谱测试结果对升温程序(1)进行优化,先后设置升温程序(1)–(4):

(1) 50 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 150 ℃ $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 230 ℃(5 min);(2) 110 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 150 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 230 ℃(5 min);(3) 50 ℃ $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 200 ℃ $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 230 ℃(5 min);(4) 50 ℃ $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 200 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 230 ℃(5 min)。

优化目标为尽量缩短分析时间,但要保证峰的分离度。根据气相色谱图中色谱峰的峰型、分离度和峰强度,确定升温程序(4)为最佳柱温箱升温程序,气相色谱图见图 1。

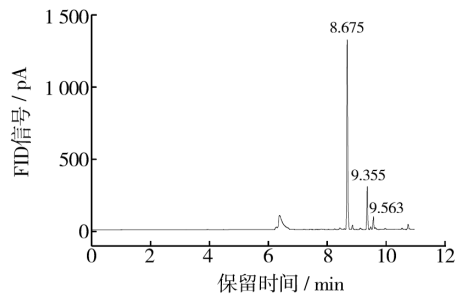


图 1 采用升温程序(4)的气相色谱图

Fig.1 Gas chromatography with oven temperature program (4)

3 SPME 萃取条件优化

把水性凹印油墨样品放入 10 mL 样品瓶中密封,不用溶剂对样品进行稀释,采用固相微萃取纤维顶空萃取样品,在气相色谱升温程序(4)的基础上,对萃取时间、萃取温度和萃取纤维的涂层膜厚等影响萃取效率的因素进行优化实验。

3.1 萃取时间选择

萃取时间是从萃取纤维涂层与试样接触到吸附平衡所需要的时间。影响萃取时间的因素很多,例如分配系数、试样的扩散速度、试样量、试样本身基质、温度等。SPME 萃取纤维涂层与分析样品吸附达到平衡时,萃取时间的微小变动不会影响萃取量,但在未达到平衡时,对分析物质的萃取量影响较大^[8]。选定固相微萃取条件:100 μm PDMS 萃取纤维,室温萃取,萃取时间分别为 5,10,15,20,25 min。气相色谱图标定峰积分结果见表 1。

表 1 不同萃取时间下气相色谱图积分结果

Tab.1 Integral results of gas chromatography with different extraction time

萃取时间 /min	Peak 1			Peak 2		
	保留时间/min	峰面积/(pA·s)	峰高/pA	保留时间/min	峰面积/(pA·s)	峰高/pA
5	8.676	111.7	58.5	9.360	25.7	12.9
10	8.679	122.5	62.8	9.362	30.0	15.0
15	8.679	157.6	76.2	9.362	40.4	19.8
20	8.680	181.9	87.6	9.362	46.7	22.8
25	8.679	142.8	71.2	9.363	35.8	17.7

在萃取初始阶段,分析组分很快富集到纤维涂层固定相中,随着时间的延长,萃取的速度越来越慢,接近平衡状态。如表 1 所示,样品气相色谱图上的峰面积和峰高均随萃取时间的延长而增大,当萃取时间为 20 min 时,样品色谱图上的峰面积和峰高达到最大值。因此,最佳萃取时间为 20 min。

3.2 萃取温度的选择

提取和富集样品中的挥发性组分是一个动态平衡过程,萃取效率与待测物质在各相之间的分配系数有关。分配系数是热力学常数,温度是直接影响分配系数的重要参数。固定其他固相微萃取条件,萃取时间为 20 min,萃取温度分别为 50,60,70,80,90 ℃进行测试,气相色谱图标定峰积分结果见表 2。

表 2 不同萃取温度下气相色谱图积分结果

Tab.2 Integral results of gas chromatography with different extraction temperature

萃取 温度 /℃	Peak 1			Peak 2		
	保留时 间/min	峰面积 /(pA·s)	峰高 /pA	保留时 间/min	峰面积 /(pA·s)	峰高 /pA
50	8.683	747.3	370.7	9.367	185.7	91.1
60	8.678	1 726.9	856.9	9.361	403.3	196.9
70	8.672	2 557.7	1 248.2	9.355	611.1	298.5
80	8.666	3 265.3	1 588.3	9.350	776.0	382.6
90	8.678	2 166.1	1 041.5	9.362	493.1	237.9

较低的萃取温度不利于高沸点物质从基质中释放,而过高的萃取温度会使待测成分在纤维涂层与基质中的分配系数比降低,减小涂层对待测成分的吸附量^[9]。如表 2 所示,随萃取温度的升高,样品气相色谱图的峰面积和峰高均先增大后减小,萃取温度为 80 ℃时,峰面积和峰高最大。综合考虑,选定萃取温度为 80 ℃。

3.3 SPME 萃取纤维涂层膜厚的选择

萃取纤维是 SPME 装置的核心,其涂层的性质已经成为 SPME 方法成功与否的关键。根据待测组分的极性及其挥发性,可以选择合适的萃取纤维种类和涂层膜厚。固相微萃取条件设定为:萃取时间为 20 min,萃取温度为 80 ℃。分别选用 100 μm 和 7 μm PDMS 萃取纤维进行对比实验,气相色谱图标定峰积分结果见表 3。

表 3 采用不同 PDMS 萃取纤维的气相色谱图积分结果

Tab.3 Integral results of gas chromatography with different PDMS extraction head

SPME 萃取纤维	Peak	保留时间 /min	峰面积 /(pA·s)	峰高 /pA
100 μm	1	8.662	4 638.7	2 209.7
	2	9.346	1 048.0	513.0
7 μm	1	8.679	101.2	40.9
	2	9.363	17.1	8.6

一般而言,挥发性越好的样品,需要的膜层厚度越大,而薄的固定膜层较适宜半挥发性及不挥发性物质^[10-11]。从表 3 看出,100 μm PDMS 萃取纤维的萃取能力远大于 7 μm PDMS 萃取纤维。因此,选用 100 μm 的 PDMS 萃取纤维比较合适。

4 结论

1) 柱温箱升温程序为:50 ℃开始以 50 ℃/min 升至 200 ℃,再以 10 ℃/min 升至 230 ℃,保持 5 min。

2) 固相微萃取最佳萃取条件为:萃取纤维老化时间 5 min,解吸时间 2 min,萃取温度 80 ℃,萃取时间 20 min,采用 100 μm PDMS 萃取纤维。

参考文献:

[1] 孟庆玲. 几种胶印油墨 VOC 含量检测方法的比较[J]. 印刷质量与标准化,2011(9):44-45.
MENG Qing-ling. Several Offset Ink VOC Content Detection Method Comparison [J]. Printing Quality & Standardization,2011(9):44-45.

[2] 叶宪曾,张新祥. 仪器分析教程[M]. 第 2 版. 北京:北京大学出版社,2007.
YE Xian-zeng, ZHANG Xin-xiang. Course of Instrumental Analysis[M]. 2th edition. Beijing: Beijing University Press,2007.

[3] 招云芳,陆舍铭,刘春波,等. 顶空气相色谱质谱法分析面包包装纸中的苯系物[J]. 包装工程,2009,30(9):16-18.
ZHAO Yun-fang, LU She-ming, LIU Chun-bo, et al. Analysis of Benzene Series Compounds in Bread Packaging Paper Using Headspace GC-MS[J]. Packaging Engineering,2009,30(9):16-18.

[4] 于江,马庭瑞. HS-GC/MS 法检测食品塑料包装中的挥发性有机物[J]. 包装工程,2009,30(6):30-31.
YU Jiang, MA Ting-rui. Determination of VOCs in the Plastic Food Package by HS-GC/ MS[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(6): 30-31.

[5] RISTICEVIC Sanja, NIRI Vadoud H, VUCKOVIC Dajana, et al. Recent Developments in Solid-phase Microextraction[J]. Anal Bioanal Chem,2009,393:781-795.

[6] 郭江峰,孙锦荷. 固相微萃取技术的原理及应用[J]. 农药科学与管理,1997(4):14-17.
GUO Jiang-feng, SUN Jin-he. Principle and Application of Solid Phase Micro-extraction Technique[J]. Pesticide Science and Administration,1997(4):14-17.

[7] ALEXANDRE B N, LUISIER Jean-luc, FORNAGE Antoine. Applicability of a SPME Method for the Rapid Determination of VOCs[J]. Chimia,2002,56:289-291.

(下转第 90 页)

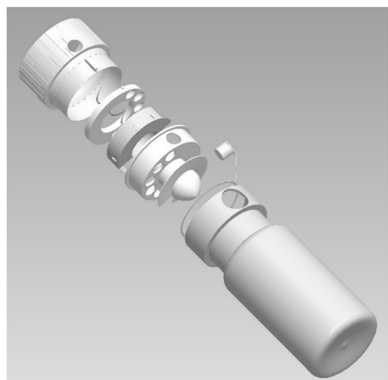


图2 药瓶整体分解

Fig. 2 Overall exploded view of pill bottle

4 结论

此设计是集显窃启、使用便捷、儿童安全及计量控制于一体的结构,取用药品时需要按照一定的操作顺序进行。首先将密封卡条去掉,然后将瓶塞拔出,并通过按压同时旋转瓶盖带动旋转曲环旋转,使用者通过观察瓶塞口的数字确认取药数量,最后翻转药瓶,从而达到一次准确的取药过程,多余的药丸可通过旋转曲环的回旋反推到药瓶中。该结构尤其适用于大口径数量较多的丸剂药品瓶的包装封缄,但是这种设计方案将增大瓶盖及瓶口的直径。以可透过环圈为基础设计的具备计量控制的丸剂药品封缄结构在与其他几种功能结合时必须要在结构之间进行优化设计,以避免结构太复杂或使用不便等问题^[8]。

总体来讲以计量控制为设计核心并且将多种功能融于一体的丸剂药品封缄结构设计目前是比较新颖的,而且此结构的使用对象并不是仅仅适用于丸剂药品,对于大多数的规则圆球形都可采用此结构,只要在尺寸参数上作出相应的修改便可,所以此结构具有很强的推广适用性。

参考文献:

- [1] 恩布勒姆·安妮,恩布勒姆·亨利. 密封包装设计[M]. 上海:上海人民美术出版社,2004.
EMBRACO Anne, EMBRACO Henry. Sealed Packaging Design[M]. Shanghai: Shanghai People's Fine Arts Publishing House, 2004.
- [2] 岳淑丽. 药品包装设计模板的研究与开发[D]. 西安:西安理工大学,2005.
YUE Shu-li. The Template for Medicine Packaging Design[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2005.
- [3] 张婷婷. 现代包装设计趣味性研究[J]. 美术大观, 2009, 254(2): 102-103.
ZHANG Ting-ting. Interesting Study of Modern Packing Design[J]. Art Grand View, 2009, 254(2): 102-103.
- [4] 潘松年. 儿童安全包装系统的研究[J]. 中国包装, 1991, 11(2): 64-69.
PAN Song-nian. Child-resistant Packaging System[J]. China Packaging, 1991, 11(2): 64-69.
- [5] 熊兴福, 孟永刚. OTC 药品包装安全性设计心理分析[J]. 包装工程, 2005, 26(3): 159-161.
XIONG Xing-fu, MENG Yong-gang. Security of OTC Drug Packaging Design Psychological Analysis[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(3): 159-161.
- [6] 郭彦峰. 商品防伪技术的最新进展[J]. 中国包装工业, 2001.
GUO Yan-feng. The Latest Progress of Goods Anti-Counterfeiting Technology[J]. China's Packaging Industry, 2001.
- [7] 杨世明, 卢英林. 一种新型包装箱[J]. 包装工程, 2001, 22(1): 25-27.
YANG Shi-ming, LU Ying-lin. A New Packaging Box[J]. Packaging Engineering, 2001, 22(1): 25-27.
- [8] 黄德财. 改进药品包装倡议[J]. 中国药品, 2003, 12(6): 16.
HUANG De-cai. Remark on Improving Drug Packaging[J]. Chinese Medicines, 2003, 12(6): 16.

(上接第 59 页)

- [8] PAWLISZYN J. Applications of Solid Phase Microextraction[M]. UK: Royal Society of Chemistry, 1999.
- [9] 郭莹莹, 赵鸿雁, 乙小娟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定食用植物油中挥发性有机物[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(5): 550-554.
GUO Ying-ying, ZHAO Hong-yan, YI Xiao-juan, et al. GC-MS Determination of Volatile Organic Compounds in Edible Vegetable Oil with HS-SPME[J]. PCTA(Part B: Chem Anal), 2011, 47(5): 550-554.
- [10] 蒋鹏忠. 一种新型的样品前处理技术探讨-固相微萃取技

术[J]. 现代商贸工业, 2008(9): 375-377.

- JIANG Peng-zhong. A Novel Sample Preparation Technique-solid Phase Micro-extraction[J]. Modern Business Trade Industry, 2008(9): 375-377.
- [11] 黄悯嘉, 游静, 梁冰, 等. 固相微萃取的涂层进展[J]. 色谱, 2001, 19(4): 314-318.
HUANG Min-jia, YOU Jing, LIANG Bing, et al. Advances in the Fiber Coating of Solid Phase Micro-extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(4): 314-318.