

胶印润版液中溶剂残留的测定方法

裴亭，朱洁，汪剑

(江苏省印刷科学技术研究所，南京 210009)

摘要：目的 建立胶印润版液中4种溶剂残留的测定方法。方法 采用顶空/气相色谱-质谱联用法、应用CD-VOCOL柱($60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.8\text{ }\mu\text{m}$, CNW)测定胶印润版液中甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的残留量。结果4种溶剂残留得到有效分离，相关系数均大于0.998，回收率为87.5%~102.5%。结论 该方法操作简便、结果准确，具有较好的重现性，可满足实际分析的需要。

关键词：顶空/气相色谱-质谱联用法；润版液；溶剂残留；测定

中图分类号：TS802.3; O657.63 文献标识码：A 文章编号：1001-3563(2017)19-0223-04

Determination Method for Residual Solvents in Offset Printing Fountain Solution

PEI Ting, ZHU Jie, WANG Jian
(Jiangsu Printing Technology Research Institute, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: The work aims to establish a method for determination of four residual solvents in offset printing fountain solution. CD-VOCOL column ($60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.8\text{ }\mu\text{m}$, CNW) was used to determine the residues of methanol, ethanol, iso-propyl alcohol and cyclohexanone in offset printing fountain solution by means of HS/GC-MS. After four residual solvents were effectively separated, the correlation coefficient was more than 0.998 and the recovery rate was 87.5%~102.5%. Easy and simple to operate, and having accurate results with good reproducibility, the proposed method can meet the needs of practical analysis.

KEY WORDS: HS/GC-MS; fountain solution; residual solvent; determination

润版液也称润湿液、水槽液、水斗液，是胶印机印刷过程中不可缺少的一种化学助剂，它在印版空白部分形成亲水盐层，以抵制图文上的油墨向空缺部分的浸润，防止脏版^[1]。目前胶版印机中所使用的润版液主要原料为水，再加以甲醇、乙醇、异丙醇等添加剂调配而成。乙醇能改善润版液在印版上的铺展性能，减少或避免了油墨的乳化和纸张吸水膨胀，还可以防止纸张拉毛、改善印刷工艺技术和提高印刷质量，因此在润版液中被广泛使用^[2]。润版液是印刷生产过程中的一种主要材料，如果图书、儿童读物印刷过程中使用了含有大量的有机溶剂的润版液，若这些有机溶剂在产品中残留量过大，将对人体的健康有严重的危害，长期接触会使皮肤干裂，甚至渗入皮肤或血管，危及人的血球及造血机能^[3]。另外酒精会影响油墨的光泽度，也会损害胶辊。更为严重的是，有机溶剂排放物会污染环境，因此，润版液中的溶剂残留，

对环境、人体、印刷设备和产品质量都是不利的，在印刷中减少其使用频率或者完全不用是一种必然的趋势，减少润湿液中醇类的使用是各国环境保护工作的重要攻关课题^[4]。

我国HJ 2503—2011《环境标志产品技术要求 印刷 第一部分：平版印刷》中明确规定润版液中不得含有甲醇^[5]，另外，CY/T 130.1—2015《绿色印刷 通用技术要求与评价方法 第1部分：平版印刷》中同样规定了润湿液供应商应提供不添加甲醇、环己酮的声明文件^[6]。目前润版液研究的相关报道大多以润版液工艺改良^[7—9]和理化检测^[10—11]有关，虽然有对其他产品的甲醇、乙醇、异丙醇、环己酮^[12—14]或溶剂残留^[15—18]检测的方法研究报告，但是润版液中甲醇等4种溶剂残留的检测方法以及有关国家标准尚未见报道。在该研究中，选取了顶空/气相色谱-质谱联用法同时对润版液中甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮4种溶

剂残留进行测定，取得了良好的效果。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器：Agilent 5977B/7890B 气相色谱/质谱联用仪，配 7697A 顶空进样器。20 mL 顶空进样瓶。

标准品：甲醇、乙醇、异丙醇、环己酮（德国 Dr.Ehrenstorfer 公司）；超纯水：无 4 种溶剂残留杂峰出现。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 混合标准储备液

准确称取 1.00 g 甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮标准品，溶于超纯水中，定容至 100 mL。

1.2.2 混合标准工作溶液

用超纯水将混合标准储备液逐级稀释成 5 级混合标准工作液，根据样品实际含量配制合适浓度，低温密封保存，备用。

1.3 仪器工作分析

1.3.1 顶空条件

3 mL 样品环，样品平衡温度 80 °C，样品环温度 160 °C，传输线温度 180 °C，样品平衡时间 25 min，样品瓶加压压力 138 kPa，加压时间为 0.20 min，充气时间为 0.20 min，样品环平衡时间 0.05 min，进样时间 1.0 min。

1.3.2 GC/MS 分析条件

色谱柱：CD-VOCOL 柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm, CNW)；进样口温度为 180 °C；程序升温为 40 °C，保持 5 min，以 5 °C/min 的速率升温至 150 °C，保持 2 min，然后以 25 °C/min 的速率升温至 200 °C，保持 1 min；质谱接口温度为 220 °C；进样方式为分流进样；分流比为 20:1；载气为氮气(≥99.999%)，流速为 1.0 mL/min；离化方式为 EI；离化电压为 70 eV；离子源温度为 230 °C；四极杆温度为 150 °C。

表 1 4 种溶剂残留的名称和 CAS 检索号、特征离子
Tab.1 Name, CAS number and characteristic ion of 4 residual solvents

序号	溶剂	CAS 号	定量离子 (<i>m/z</i>)	辅助定性离子(<i>m/z</i>)
1	甲醇	67-56-1	31	29,32
2	乙醇	64-17-5	31	45,46
3	异丙醇	67-63-0	45	43,47
4	环己酮	108-94-1	55	42,98

1.4 样品前处理

取 1 mL 样品置于 20 mL 顶空瓶中，密封后待测。

1.5 分析步骤

1.5.1 定性分析

分别取 1 mL 混合标准工作溶液（1.2.2 节）和测试试样（1.4 节）注入顶空-气相色谱/质谱仪，按上述仪器条件测试并分析。通过比较试样与标样的保留时间及组分的质谱图进行定性分析。

1.5.2 定量分析

1) 标准工作曲线绘制。以高纯水为样品空白，取 5 级混合标准工作溶液，按上述仪器条件（1.3 节）进行顶空-气相色谱/质谱分析，得到溶剂残留标样的总离子流图和定量离子峰。4 种标准物总离子流图见图 1。根据溶剂残留标样的定量离子峰面积及其浓度(μg/mL)，建立标准工作曲线。

2) 样品测试。将待测样品按上述工作条件进行色谱分析，根据待测组分的峰面积计算出含量。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

笔者在平版印刷产品中挥发性有机化合物含量检测的方法基础上，对分析条件进行了优化，仍采用顶空/气相色谱-质谱联用法对润版液中 4 种溶剂残留进行检测，4 种溶剂残留得到有效分离，4 种标准物的 GC/MS 典型总离子流色谱(TIC)见图 1。

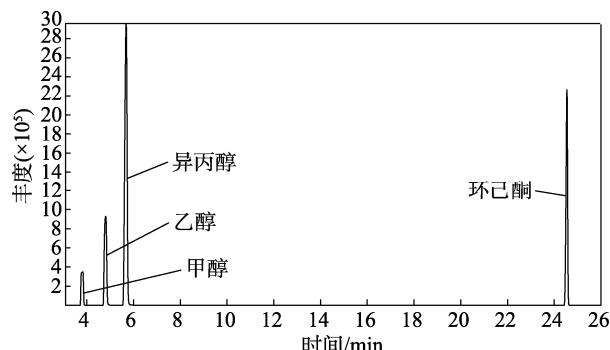


图 1 混合标准溶液总离子流
Fig.1 TIC of mixed standard solution

2.2 顶空条件的选择

试验分别将第 1 级混合标准溶液在 60, 70, 80, 90, 100 °C 下平衡 25 min，第 2 级混合标准溶液在 80 °C 下分别平衡 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 min，考察了甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的峰面积响应值随平衡温度、平衡时间的变化关系。结果表明：随平衡温度的升高，甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的峰面积随之增大，当温度升至 90 °C 时，峰面积有所减小，这是因为随温度的升高，顶空瓶中的水蒸气含量变高，过多的水蒸气进入仪器降低了低质量数化合物的响应值，另外，仪器中过多的水蒸气对色谱柱和检测

器也很不利。当平衡时间继续增加, 甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的响应值也都相应增加, 平衡时间至30 min时, 峰面积响应值下降明显, 然后到50 min时峰面积又达到高值, 后峰面积又会出现下降的情况。综合平衡时间和平衡温度的因素, 试验设定平衡温度和平衡时间为80 °C和25 min。平衡温度与峰面积关系见图2, 平衡时间与峰面积关系见图3。

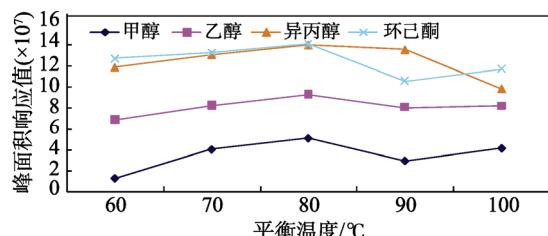


图2 平衡25 min时4种溶剂残留的平衡温度与峰面积响应值关系

Fig.2 The relationship between equilibrium temperature and peak area response value of four residual solvents at 25 min

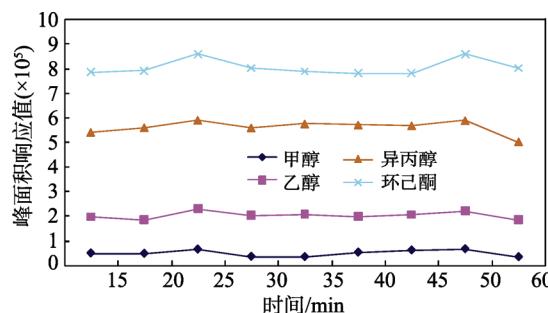


图3 80 °C时4种溶剂残留的平衡时间与峰面积响应值关系

Fig.3 The relationship between equilibrium time and peak area response value of four residual solvents at 80 °C

2.3 方法的线性关系与检出限

将混合标准储备液(1.2.1节)用高纯水配制成浓度分别为0, 3.2, 16, 80, 400, 2000 μg/mL的系列工作溶液, 各取1 mL于顶空瓶中, 加盖密封, 按上述仪器条件(1.3节)进行顶空-气相色谱/质谱分析, 采用外标法和选择离子定量, 以浓度(μg/mL)为横坐标, 溶剂残留样品的定量离子峰面积为纵坐标, 建立标准工作曲线, 其线性回归方程及相关系数见表2。结果表明, 4种溶剂残留的相关系数均大于0.998, 线性关系良好, 可用于目标化合物的定量测定。

另外, 以信噪比S/N=3计算甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的检出限, 结果见表2。从表2中可以看出, 该方法中4种溶剂残留的检出限在0.1~0.8 μg/mL之间, 可满足润版液中甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮含量的实际检测要求。

2.4 方法的精密度

由于不同品牌的润版液中所含甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的量各不相同, 为了同时测定这4种目标物的精密度和回收率, 该试验在超纯水中加混标的方法模拟测试样品来测定方法的精密度和回收率。取5份平行样, 1份样品本底空白, 向7份平行样中加入浓度为80 μg/mL的混合标准溶液, 考察方法的精密度, 结果见表3, 结果表明该测定方法具有良好的精密度。

2.5 回收率试验

对某润版液样品进行加标回收实验, 结果见表4。由表4可知, 样品的加标回收率在87.5%~102.5%之间, 说明方法具有较好的准确度。

表2 线性回归方程、相关系数及检出限

Tab.2 Linear regression equations, correlation coefficients and detection limits

序号	溶剂名称	线性方程	相关系数R ²	线性范围/(μg·mL) ⁻¹	检出限/(μg·mL) ⁻¹
1	甲醇	$y=2093.7x-7214.5$	0.9999	0~2000	0.8
2	乙醇	$y=5515x+86351$	0.9986	0~2000	0.5
3	异丙醇	$y=16961x+358861$	0.9983	0~2000	0.1
4	环己酮	$y=11396x+88820$	0.9997	0~2000	0.2

表3 精密度试验结果
Tab.3 Results of test for precision

溶剂名称	峰面积			精密度/%		
甲醇	3 075 043	2 990 368	3 009 658	3 105 111	3 160 235	2.20
乙醇	8 100 466	7 840 055	8 005 650	8 115 606	8 170 763	1.61
异丙醇	25 516 994	24 855 470	24 302 411	25 033 611	24 992 908	1.75
环己酮	13 410 695	13 123 191	12 887 624	13 107 464	13 097 748	1.42

2.6 实际样品的测定

对某润版液样品按1.4节的方法制备样品, 按1.3节仪器工作条件下进行测定, 再按1.5节分析步骤进

行定性定量分析, 计算甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮的残留量。经测定其残留量分别为: 甲醇7.3 μg/mL、乙醇49.7 μg/mL、异丙醇13.6 μg/mL、环己酮11.4 μg/mL。

表4 回收试验结果
Tab.4 Results of test for recovery

溶剂名称	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/%
甲醇	80	70	87.5
乙醇	80	78	97.5
异丙醇	80	82	102.5
环己酮	80	76	95.0

3 结语

通过对样品前处理和色谱质谱条件的选择,建立了用顶空/气相色谱—质谱对胶印润版液中甲醇、乙醇、异丙醇和环己酮共4种溶剂残留的检测方法,并对所建立的方法进行了论证。实验表明,该方法中4种溶剂残留检测的相对标准偏差小于1.42%,检出限在0.1~0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间,相关系数均大于0.998,加标回收率为87.5%~102.5%。综上所述,该方法操作简便、结果准确,具有较好的重现性,可满足实际分析的需要。

参考文献:

- [1] 向华, 钟燕华. 绿色印刷之无醇润版液[J]. 印刷杂志, 2011(3): 24—26.
XIANG Hua, ZHONG Yan-hua. Green Printing Free Alcohol Dampening Solution[J]. Printing Field, 2011(3): 24—26.
- [2] 蔡宗平, 蔡慧华. 印刷行业 VOCs 排放特征研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(8): 166—172.
CAI Zong-ping, CAI Hui-hua. Study on Characteristics of VOCs Emission from Printing Industry[J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(8): 166—172.
- [3] 谢文缄, 刘春生, 谢永萍, 等. 顶空/气相色谱-质谱法同时测定报纸中14种溶剂残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(2): 183—188.
XIE Wen-jian, LIU Chun-sheng, XIE Yong-ping, et al. Determination of 14 Organic Solvent Residues in Newspaper by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. J Instrument Anal, 2015, 34(2): 183—188.
- [4] 冷彩凤, 付家平, 赵晓, 等. 绿色印刷之低酒精润版液探究[J]. 包装工程, 2014, 35(23): 149—152.
LENG Cai-feng, FU Jia-ping, ZHAO Xiao, et al. Green Printing with Low-alcohol Fountain Solution[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(23): 149—152.
- [5] HJ 2503—2011, 环境标志产品技术要求 印刷 第一部分: 平版印刷[S].
HJ 2503—2011, Technical Requirement for Environmental Labeling Products-Printing Part 1: Planographic Printing[S].
- [6] CY/T 130.1—2015, 绿色印刷 通用技术要求与评价方法 第1部分: 平版印刷[S].
CY/T 130.1—2015, Green Printing-General Technical Requirement and Assessment Methods-Part 1: Planographic Printing[S].
- [7] 孙书静. 润版液对印刷工艺的两大影响[J]. 印刷技术, 2016(11): 54.
SUN Shu-jing. Two Influence of Dampening Solution on Printing Technology[J]. Printing Technology, 2016(11): 54.
- [8] 王兴, 冷彩凤, 柳咪, 等. 低酒精润版液改良配方研究[J]. 包装工程, 2015, 36(21): 147—149.
WANG Xing, LENG Cai-feng, LIU Mi, et al. Improved Formula of Low Alcohol Fountain Solution[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(21): 147—149.
- [9] 亓辉, 王玉龙. 润版液各参数之间的关系分析[J]. 包装工程, 2012, 33(11): 101—103.
QI Hui, WANG Yu-long. Analysis of Relation among Fountain Solution Parameter[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 101—103.
- [10] 陈绍武. 平版印刷中润版液的检测与分析[J]. 包装工程, 2008, 29(4): 180—182.
CHEN Shao-wu. Measurement and Analysis of Dampening Solution in Offset Printing[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(4): 180—182.
- [11] 王军红. 印刷常用化学品的检测[J]. 印刷技术, 2009(5): 61—62.
WANG Jun-hong. Detection of Printing Chemicals[J]. Printing Technology, 2009(5): 61—62.
- [12] 李磊, 赵汝松, 刁春鹏, 等. 顶空气相色谱法同时测定水中甲醇及苯[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 455—458.
LI Lei, ZHAO Ru-song, DIAO Chun-peng, et al. Determination of Methanol and Benzene in Water by Headspace Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(3): 455—458.
- [13] 殷林春. 顶空气相色谱法快速测定化工废水中甲醇[J]. 辽宁城乡环境科技, 2007, 27(1): 34—36.
YIN Lin-chun. Rapid Determination of Methanol in Chemical Wastewater by Headspace Gas Chromatography[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2007, 27(1): 34—36.
- [14] 王志刚, 王晓晶, 王斐, 等. 毛细管柱顶空进样测定大气中的丙酮、甲醇、乙醇和异丙醇[J]. 污染防治技术, 2008, 21(4): 106—107.
WANG Zhi-gang, WANG Xiao-jing, WANG Fei, et al. Determination of Acetone, M ethanol, Ethanol and Isopropanol in Ambient Air by Headspace Sampler with Capillary Column[J]. Pollution Control Echnology, 2008, 21(4): 106—107.
- [15] 陈静, 林玲. 顶空毛细管气相色谱法测定阿加曲班中的残留溶剂[J]. 今日药学, 2017, 27(2): 94—94.
CHEN Jing, LIN Ling. Determination of Residual Solvents in Argatroban by Headspace GC[J]. Pharmacy Today, 2017, 27(2): 94—94.
- [16] 章为, 李文波, 李晓燕, 等. 顶空气相色谱法同时测定甲苯磺酸妥舒沙星原料药中6种有机溶剂的残留量[J]. 中国药房, 2017, 28(6): 847—850.
ZHANG Wei, LI Wen-bo, LI Xiao-yan, et al. Simultaneous Determination of 6 Organic Solvents in Tosufloxacin Tosylate by Headspace GC[J]. China Pharmacy, 2017, 28(6): 847—850.
- [17] 谢利, 于江, 张伟, 等. 印刷工艺参数对食品纸包装中溶剂残留量的影响[J]. 西安理工大学学报, 2016, 32(3): 349—353.
XIE LI, YU Jiang, ZHANG Wei, et al. Influence of Printing Process Parameters on Solvent Residues in Food Paper Packaging[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2016, 32(3): 349—353.
- [18] 吕庆, 张庆, 康苏媛, 等. 气相色谱-质谱法测定玩具中的9种有机物残留量[J]. 分析测试学报, 2011, 30(7): 776—779.
LYU Qing, ZHANG Qing, KANG Su-yuan, et al. Determination of 9 Organic Compound Residues in Toys by Gas Chromatography—Mass Spectrometry[J]. J In strum Anal, 2011, 30(7): 776—779.