

烟标环保印刷中溶剂残留的测定分析

李海山¹, 郭蕾蕾², 李莹², 路萍²

(1.昆明瑞丰印刷有限公司, 昆明 650214; 2.昆明理工大学, 昆明 650504)

摘要: **目的** 通过对水性油墨的印刷工艺进行条件优化, 对比、分析不同工艺下的印刷品中溶剂残留的重复性和稳定性。**方法** 在相同的生产工序和生产批号下, 从不同的生产车号中随机抽取平行样, 采用顶空-气相色谱/质谱联用仪进行溶剂残留的测定。**结果** 乙醇和乙酸正丙酯的绝对偏差大于 0.1 mg/m², 但其相对偏差小于 10%, 其他成分的绝对偏差均小于 0.1 mg/m², 重复性较好; 在相同分类、不同车号下, 4 类残留控制物的测定总量均远低于指标值, 稳定性较好。**结论** 水性油墨既能满足环保印刷的要求, 又能避免出现溶剂残留超标问题。

关键词: 水性油墨; 烟标; 印刷工艺; 溶剂残留

中图分类号: TS47 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)21-0092-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.21.017

Determination and Analysis of Solvent Residuals in Environmental Printing for Cigarette Packaging

LI Hai-shan¹, GUO Lei-lei², LI Ying², LU Ping²

(1.Kunming Richfun Printing Co., Ltd., Kunming 650214, China;

2.Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China)

ABSTRACT: The work aims to compare and analyze the repeatability and stability of solvent residuals in printed matters by optimizing the conditions for printing technology of water-based ink. Select parallel samples randomly from different production serial-numbers but same production process and production batch, then determine solvent residuals by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS). While the absolute deviation of other components was less than 0.1 mg/m², the absolute deviation of ethanol and n-propyl acetate was greater than 0.1 mg/m², but their relative deviations was less than 10%, which demonstrated the satisfactory repeatability. Under the same classification and different car numbers, the total amount of the four kinds of solvent residuals was far below the index value, which illustrated the stability was good. Water-based ink can not only meet the requirements of environmental printing, but also avoid the problem of excessive solvent residuals.

KEY WORDS: water-based ink; cigarette packaging; printing technology; volatile organic compounds

溶剂型油墨的有机溶剂和稀释剂都含有一些溶剂残留成分, 在其干燥过程中, 大部分已经挥发的溶剂会污染大气, 而少量仍残留在印刷品中的溶剂则会危害人体。尤其在大面积实地印刷过程中, 溶剂型油墨的残留超标问题在所难免, 存在较大的质量安全隐患问题^[1-4]。随着各大中烟公司对烟标印刷品中的定量控制日益严格, 传统的溶剂型油墨已经越来越难以

满足印刷需求, 因此, 各大烟标印刷企业必须调整印刷工艺以顺应行业的发展, 进而逐步实现从溶剂型油墨到水性油墨的过渡。

水性油墨是目前公认的环保型油墨, 由水作溶解载体, 无论是其生产过程, 还是被用于印刷时, 几乎都不会向大气排放 VOCs (Volatile Organic Compounds), 这是溶剂型油墨所无法比拟的。尽管水性

收稿日期: 2018-06-19

基金项目: 昆明理工大学科技开发项目 (KKK0201701083)

作者简介: 李海山 (1976—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为印刷工艺与技术。

油墨在解决溶剂残留超标问题上优势明显,无须担心印刷过程中残留超标,但会给印刷企业带来新的挑战 and 难题,即必须推翻溶剂型油墨印刷的固有思维,要另辟蹊径,探索研究与水性油墨相匹配的印刷适性。这就要求相关企业在油墨原材料选用、油墨溶剂配比、印刷版材参数、印刷设备参数等方面做出调整^[5-9]。文中在实际生产过程中已优化改进的工艺条件下,对印刷品的溶剂残留作进一步探讨,对比、分析其重复性和稳定性。

1 实验

1.1 方案设计

1.1.1 烟标 A

烟标 A 是一款浅色的凹版印刷品,对色相的要求较高。起初,在底蓝专色油墨中加入白墨,以提高油墨的遮盖率,结果出现深浅不一的条状横纹现象,且印版表面发生磨损。经分析研究后,猜测可能是掺入白墨造成的。因为水性印版网穴较浅(45 μm 左右),而白墨颗粒较粗,极易对印版表面造成磨损,故仪器运行一段时间后,刮墨刀会将印版刮蹭,从而出现横纹现象。为此,改用遮盖率较高的助剂代替白墨,同时选用硬度较低、厚度为 0.15 mm 的普通刮墨刀^[10]。

1.1.2 烟标 B

烟标 B 是满版的浅灰色。起初,在全胶印工艺条件下,印刷过程中会连续出现水墨失衡、色差(如阴阳色)等质量问题^[11]。在技术人员的商讨提议下,改用凹印和胶印相结合的印刷工艺,即首先在凹印机上印刷底灰专色,然后在胶印机上印刷其他挂网墨色,从而有效地避免印刷色差问题。

此外,底灰专色以白墨为基墨,凹印机首先在纸张表面印刷白墨,然后再叠印底灰专色,这样既能保证印刷品的粉白性效果,也能避免油墨混合后磨损印版的问题。

1.2 材料与仪器

实验材料有烟标 A 和烟标 B 的印刷品,昆明瑞丰印刷有限公司;得力牌裁纸刀;Agilent 顶空瓶,规格:20 mL,安捷伦科技有限公司;三乙酸甘油酯,质量分数:99%,北京百灵威科技有限公司。实验设备有 Transferpette 活塞式移液枪,规格:100—1000 μL ,普兰德(上海)贸易有限公司;Agilent 7694E-7890A/5977A 顶空-气相色谱/质谱联用仪,安捷伦科技有限公司。

1.3 方法

1) 以生产机台上实地印刷的烟标 A 和烟标 B 的印刷品为待测样品,在同一生产工序、同一生产批号

下,分别从不同的生产车号中随机抽取 2 个样品,作为平行样,即 A₁, A₂ 和 B₁, B₂。随后准确选取主体印刷面,将其裁切成 22 cm×5.5 cm 的试样。

2) 将所裁试样印刷面朝里卷成筒状,放入顶空瓶中,加入 1000 μL 三乙酸甘油酯,立即密封,随后放入静态顶空进样仪中,在一定温度条件下平衡一定时间,然后进行 GC/MS 测定^[12-15]。随后,通过保留时间和选择离子(SIM)定性,并采用外标法定量。制样效果见图 1。



图 1 制样效果

Fig.1 Result of sample preparation

静态顶空条件:样品平衡温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,样品环温度为 160 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,样品平衡时间为 45.0 min,样品瓶加压压力为 138 kPa,加压时间为 0.2 min,充气时间为 0.2 min,样品环平衡时间为 0.05 min,进样时间为 1.0 min。

气相色谱条件:VOC 专用毛细管柱为 60 m(长度)×0.32 mm(内径)×1.8 μm (膜厚);载气为氦气(He),恒流模式,流量为 2.0 mL/min;进样口温度为 180 $^{\circ}\text{C}$;分流比为 20:1;程序升温温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持时间为 2 min,以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,并保持 10 min。

质谱条件:辅助接口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$;电离方式为电子轰击源(EI);离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$;电离能量为 70 eV;全扫描监测模式,扫描范围为 29~350 amu;采用离子监测模式。

2 结果与分析

2.1 溶剂残留的重复性分析

以烟标 A 和烟标 B 分别为平行样的溶剂残留测定数据见表 1。结果表明,2 款烟标中的乙醇和乙酸正丙酯的平均绝对偏差均大于 0.1 mg/m^2 ,但其平均相对偏差均小于 10%,而其他成分的平均绝对偏差均小于 0.1 mg/m^2 ,故平行样 A₁, A₂ 和 B₁, B₂ 的重复性均较好。

2.2 溶剂残留的稳定性分析

在同一生产工序、同一生产批次下,不同生产车号的烟标 A 和烟标 B 的溶剂残留测定总量分别见图 2 和图 3。结果表明,烟标 A 和烟标 B 中的 4 类残留控

表 1 烟标 A 和烟标 B 的溶剂残留测定数据
Tab.1 Solvent residuals determination data of cigarette packaging A and B

项目	测定值/(mg·m ⁻²)						计算值			
	烟标 A			烟标 B			平均绝对偏差/(mg·m ⁻²)		AARD/%	
	A ₁	A ₂	平均值	B ₁	B ₂	平均值	A	B	A	B
甲醇	0.9779	0.9584	0.9682	0.1892	0.1936	0.1914	0.0098	0.0022	—	—
乙醇	24.93	24.43	24.68	28.49	30.10	29.30	0.2506	0.8047	1.0	2.7
异丙醇	0.0121	0.0107	0.0114	0.1436	0.1310	0.1373	0.0007	0.0063	—	—
丙酮	0.1570	0.1522	0.1546	0.0773	0.0750	0.0762	0.0024	0.0012	—	—
正丙醇	0.0291	0.0261	0.0276	0.0504	0.0472	0.0488	0.0015	0.0016	—	—
乙酸乙酯	0.6715	0.5518	0.6116	0.1559	0.1414	0.1486	0.0598	0.0072	—	—
正丁醇	0.0552	0.0550	0.0551	0.0132	0.0108	0.0120	0.0001	0.0012	—	—
苯	0.0006	0.0007	0.0006	0.0023	0.0021	0.0022	0	0.0001	—	—
丙二醇甲醚	0	0	0	0.0192	0.0179	0.0186	0	0.0006	—	—
乙酸正丙酯	26.65	26.05	26.35	6.356	5.892	6.124	0.3010	0.2323	1.1	3.8
甲苯	0.0034	0.0042	0.0038	0.0111	0.0100	0.0106	0.0004	0.0006	—	—
乙苯	0.0046	0.0047	0.0046	0.0122	0.0130	0.0126	0	0.0004	—	—
间-对二甲苯	0.0084	0.0080	0.0082	0.0032	0.0031	0.0032	0.0002	0	—	—
邻二甲苯	0.0028	0.0027	0.0028	0.0011	0.0012	0.0012	0	0	—	—
苯乙烯	0.0234	0.0233	0.0234	0.0209	0.0204	0.0206	0	0.0002	—	—

注：在烟标 A 和烟标 B 的溶剂残留测定中，丁酮、乙酸异丙酯、丙二醇乙醚、丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、4-甲基-2-戊酮、乙酸正丁酯、环己酮、2-乙氧基乙基乙酸酯、2-乙氧基乙醇的测定结果均为 0

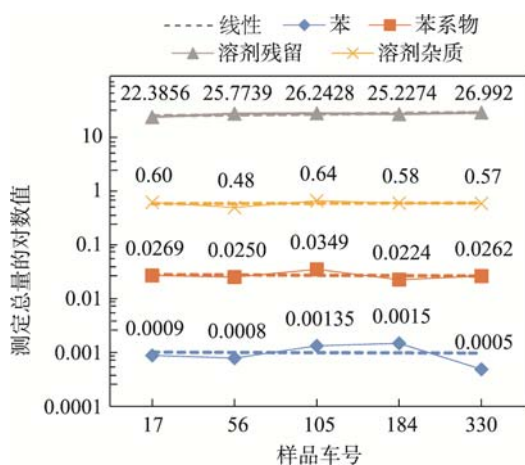


图 2 不同车号的烟标 A 的溶剂残留测定总量

Fig.2 Total determination of solvent residuals in cigarette packaging A from different serial-numbers

制物的测定总量均远远低于指标值(苯: 0.01 mg/m²、苯系物: 0.75 mg/m²、溶剂残留: 80.0 mg/m²、溶剂杂质: 8.0 mg/m²); 以测定总量的对数值作纵坐标, 折线图的效果更直观, 同一分类、不同车号的对应数值在线性趋势线附近上下波动, 质量相对稳定。

3 结语

以烟标 A 和烟标 B 为代表的水性油墨印刷品, 其溶剂残留的测定结果均呈现出较好的重复性和稳定性, 即验证重复性问题的绝对偏差和相对偏差均在

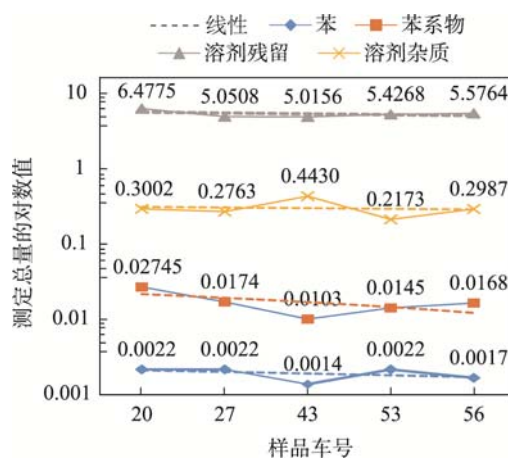


图 3 不同车号的烟标 B 的溶剂残留测定总量

Fig.3 Total determination of solvent residuals in cigarette packaging B from different serial-numbers

误差允许范围之内, 表征稳定性好坏的波动趋势相对平缓。在优化改进的工艺条件下, 水性油墨具备良好的印刷适性, 尤其在安全卫生指标控制方面, 基本可以有效避免溶剂残留超标问题, 因此势必会成为未来烟标环保印刷的主流。

参考文献:

- [1] 张兴洋, 伏阳, 王露露, 等. 印刷包装企业如何控制 VOCs 排放——末端处理和源头控制[J]. 印刷杂志, 2017(7): 16—19.

- ZHANG Xing-yang, FU Yang, WANG Lu-lu, et al. How Do Printing and Packaging Enterprises Control the Emission of VOCs—End Processing and Source Control[J]. *Printing Field*, 2017(7): 16—19.
- [2] 陈凤宝, 张正健. 溶剂型凹印油墨有机残留的检测与分析[J]. *包装工程*, 2016, 37(7): 157—160.
- CHEN Feng-bao, ZHANG Zheng-jian. Detection and Analysis of Organic Residue of Solvent-based Gravure Ink[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(7): 157—160.
- [3] 曹红云, 蒋次清, 杨帅, 等. 顶空气相色谱法测定烟用商标溶剂型油墨中溶剂残留[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(18): 214—219.
- CAO Hong-yun, JIANMG Ci-qing, YANG Shuai, et al. Determination of Residual Solvents in Solvent Based Printing Ink for Cigarette Trade Mark by Head Space-gas Chromatography[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(18): 214—219.
- [4] 嵇俊. 水性油墨比溶剂型油墨更具优势 散发 VOC 几乎为零[J]. *中国包装*, 2013, 33(4): 71.
- JI Jun. Water-based Ink Has More Advantages than Solvent-based Ink, which Releases little VOC[J]. *China Packaging*, 2013, 33(4): 71.
- [5] 牛倩倩, 刘昕. 绿色凹印水性油墨的现状及其发展[J]. *今日印刷*, 2017(2): 57—59.
- NIU Qian-qian, LIU Xin. Current Situation and Development of Green Water-based Ink for Gravure Printing[J]. *Print Today*, 2017(2): 57—59.
- [6] 李斌. 烟包凹印水性油墨应用探讨[J]. *印刷技术*, 2017(4): 17—19.
- LI Bin. Application for Water-based Ink in Gravure Printing for Cigarette Packaging[J]. *Printing Technology*, 2017(4): 17—19.
- [7] 邢洁芳, 张绪勇, 郝琪, 等. 凹印水性油墨在烟包印制中的应用研究[J]. *北京印刷学院学报*, 2016, 24(2): 1—4.
- XING Jie-fang, ZHANG Xu-yong, HAO Qi, et al. Research on the Applying of Water-based Ink in Gravure Printing of Cigarette[J]. *Journal of Beijing Institute of Graphic Communication*, 2016, 24(2): 1—4.
- [8] 刘丰杰. 烟包凹印水性油墨的研发改进与推广应用[J]. *印刷技术*, 2016(8): 18—21.
- LIU Feng-jie. Research Improvement and Application Popularization of Water-based Ink in Gravure Printing for Cigarette Packaging[J]. *Printing Technology*, 2016(8): 18—21.
- [9] 张立德. 凹印水性油墨推广应用的可行性[J]. *印刷质量与标准化*, 2015(1): 13—15.
- ZHANG Li-de. Feasibility of Application Popularization of Water-based Ink in Gravure Printing[J]. *Printing Quality & Standardization*, 2015(1): 13—15.
- [10] 王程. 浅谈凹印刮墨刀、凹版、油墨使用的几个问题[J]. *印刷世界*, 2009(1): 40—41.
- WANG Cheng. Several Problems of Doctor Blade, Gravure, Ink Usage in Gravure Printing[J]. *Print World*, 2009(1): 40—41.
- [11] 王军. 金银卡纸烟标印刷的色相控制[J]. *印刷世界*, 2005(3): 37.
- WANG Jun. Color Quality Control of Metallic Card Printing[J]. *Print World*, 2005(3): 37.
- [12] YC/T 207—2014, 烟用纸张中溶剂残留的测定 顶空气相色谱/质谱联用法[S].
- YC/T 207—2014, Determination of Solvent Residuals on Papers for Cigarette Headspace-gas Chromatography/Mass Spectrometry[S].
- [13] 刘珊珊, 刘岩顺, 李中皓, 等. HS-GC/MS 法测定烟用水基胶中挥发性有机物[J]. *烟草科技*, 2017, 50(6): 40—46.
- LIU Shan-shan, LIU Yan-shun, LI Zhong-hao, et al. Determination of Volatile Compounds in Water-based Cigarette Adhesives by Headspace-Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2017, 50(6): 40—46.
- [14] 黄惠贞, 梁晖, 刘秀彩, 等. 顶空—气相色谱/质谱联用法测定接装纸中挥发性有机化合物[J]. *中国烟草学报*, 2014, 20(1): 15—20.
- HUANG Hui-zhen, LIANG Hui, LIU Xiu-cai, et al. Determination of VOCs in Cigarette Tipping Paper by HS-GC/MS[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2014, 20(1): 15—20.
- [15] LUCCA L G, MATOS S P D, BORILLE B T, et al. Determination of β -caryophyllene Skin Permeation/Retention from Crude Copaiba Oil (*Copaifera Multijuga* Hayne) and Respective Oil-based Nanoemulsion Using a Novel HS-GC/MS Method[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2015, 104(1): 144—148.