



使用 Agilent 7820 气相色谱系统和 Agilent 7697A 顶空进样器监测包装材料中印刷残留溶剂的简单解决方案

应用简报

作者

Suli Zhao
安捷伦科技公司
中国上海
邮编 200131

摘要

印刷油墨一直被广泛用于改善各种消费品包装材料的视觉效果，但由于油墨具有毒性，因此其生产工艺也受到了严格的监管。本应用简报介绍了使用自动化顶空/气相色谱 (HS/GC) 系统来满足此类残留溶剂检测需求的方法。这些科学仪器只需极少的样品前处理和很短的分析周期便可完成高质量分析，并且价格十分合理，是包装材料供应商的理想选择。



Agilent Technologies

前言

在生产软包装材料的各个阶段中，无论是层压、印刷还是涂布，溶剂都起了十分重要的作用。在溶剂型油墨中，溶剂含量高达油墨的 95%。包装材料中残留印刷溶剂的鉴定和定量对于包装材料供应商、用户和印刷厂商来说都具有重要的意义。连接处的成分可能会渗入被包装的产品中并对人体健康构成威胁，或者会使已包装好的产品发生改变，还可能引起所包装的产品感官特性的变质。因此印刷油墨的生产过程在全世界都受到严格的监管，而溶剂分析就是各项法规所针对的其中一项。

本应用简报介绍了使用 Agilent 7820GC-7697HS 系统检测此类溶剂的方法。利用 ASTM F 1884-04 作为参考标准方法 [1]，此解决方案可用于：

- 通过 7697A 顶空进样器使残留印刷溶剂脱附
- 使用带火焰离子化检测器 (FID) 的 Agilent 7820 气相色谱系统根据保留时间对残留印刷溶剂进行定性
- 根据 7820 气相色谱系统和 ChemStation 软件生成的峰面积定量残留印刷溶剂

本应用的要点

- 使用优化的方法实现快速分析
- 7820 GC/FID 性能可靠
- 7697A 顶空进样器可容纳 12 位样品瓶，缩短了分析周期，表现出优异的分析性能

实验

试剂和标样

本应用中所使用的全部标样和试剂均购自百灵威科技有限公司。依据现行行业规范，确定了 13 种溶剂的清单（表 1）。

表 1. 13 种使用溶剂

名称	Cas.	保留时间 (min)
丙酮	67-64-1	0.869
乙酸甲酯	79-20-9	0.901
乙酸乙酯	141-78-6	1.098
甲基乙基酮 (MEK)	78-93-3	1.151
异丙醇	67-63-0	1.314
乙醇	64-17-5	1.342
乙酸正丙酯	109-60-4	1.517
甲苯	108-88-3	1.862
正丙醇	71-23-8	1.896
异丁醇	78-83-1	2.188
甲氧基丙醇	107-98-2	2.386
正丁醇	71-36-3	2.484
乙氧基丙醇	1569-02-4	2.589

仪器

该方法采用了配备 7697A 顶空进样器的 Agilent 7820 气相色谱系统进行开发。载气流速由 7820 EPC 模块控制。该系统配有分流/不分流进样口和火焰离子化检测器。并使用 Agilent OpenLAB CDS ChemStation 软件进行数据采集和分析。7697A 的传输管线在安装时穿过了进样口隔垫。

组件	部件号
Agilent 7697A 顶空进样器	部件号 G4556A
Agilent 7820 气相色谱系统	部件号 G4350A
OpenLAB CDS ChemStation	部件号 M8301AA
用于安捷伦气相色谱系统的 OpenLAB CDS 仪器驱动程序	部件号 M8400AA
气相色谱 ChemStation 的 7697A 顶空控制软件	部件号 G7318AA
气相色谱直型衬管, 2 mm 内径	部件号 5181-8818
20 mL 样品瓶	部件号 5190-2288
20 mm 封盖器	部件号 5040-4669
顶空铝制钳口盖 (PTFE/硅橡胶隔垫, 20 mm)	部件号 5183-4477

表 2 列出了仪器的使用条件。

标样前处理

在 2 mL 样品瓶中, 加入每种溶剂各 10 μ L, 并混合均匀。取 100 μ L 此溶液加入到 10 mL DMSO 中, 制备 0.8 g/mL 的溶液。使用 DMSO 稀释此溶液, 制成 5.0、2.5、1.0、0.5、0.05 和 0.005 mg/mL 的溶液标样。分别取 1 mL 溶液标样加入顶空样品瓶中, 可得到 5.0、2.5、1.0、0.5、0.05 和 0.005 mg 的校准浓度。以外标法绘制本应用中的校准曲线。

样品前处理

将干净的 10 \times 10 cm 软包装纸插入样品瓶中, 再加入校准溶液, 用以确认方法的可靠性。

表 2. Agilent 7697A 顶空进样器和气质联用运行条件

Agilent 7697A HS 气质联用系统

温度	柱温箱	85 °C
	定量环	95 °C
	传输管线	105 °C
时间	样品瓶平衡时间	5 min
	进样时间	0.5 min
	气相色谱分析周期	7 min
样品瓶	20 mL	
	充液模式	默认
	充液压力	He, 15 psi
	萃取模式	单次萃取

气相色谱运行条件

进样口	180 °C; 分流比: 100:1
载气	He, 流量模式: 0.8 mL (3 min), 100 mL/min, 1.5 mL (运行结束)
进样量	1 mL, 来自 1 mL 顶空定量环
色谱柱	DB-WAX, 10 m \times 0.18 mm, 0.18 μ m (部件号 121-7012)
柱温箱温度梯度	40 °C 保持 1.0 min, 然后以 30 °C/min 从 40 °C 升温至 110 °C, 不保持; 以 40 °C/min 从 110 °C 升温至 140 °C, 不保持
FID	250 °C; H ₂ : 35 mL/min; 尾吹 + 恒流模式: He, 24.5 mL/min; 空气: 350 mL/min
FID 信号	50 Hz/0.004 min

结果与讨论

快速方法优化

根据检测加工后的包装材料从而得出的化合物，建立了表 1 中的目标挥发性化合物列表，以开发用于监测包装材料中挥发性物质的快速方法 [2]。我们选用了一根较短的窄径 DB-WAX 柱，以期实现快速分析并获得可接受的分离结果。图 1 显示了 10 µg 校准色谱图，其中化合物的保留时间如表 1 所示。

在 0.8 mL/min 的恒定流速下，目标化合物的洗脱时间在 3 min 以内。改变程序的流量模式可以促使高沸点的未知化合物快速流出。当所有目标化合物都从色谱柱中洗脱后，使用较高的载气

流速来缩短循环时间。如果无需分析高沸点的化合物，则可以忽略程序流速，仅使用恒流模式。

由于油墨中的溶剂浓度很高，因此使用 5 min 的顶空平衡时间即可。此外，对于高浓度溶剂和窄径柱，我们在进样口处采用了高分流比。在这些条件下，该方法的检测限低于 0.005 µg。分流比可根据应用需要进行调整。

结合这些条件，12 位 7697A 顶空进样器可以缩短分析周期并提供适合的快速解决方案。由此开发出了一个适用的快速解决方案。在本方法中，需要注意的是，甲醇可能会与甲基乙基酮共流出。

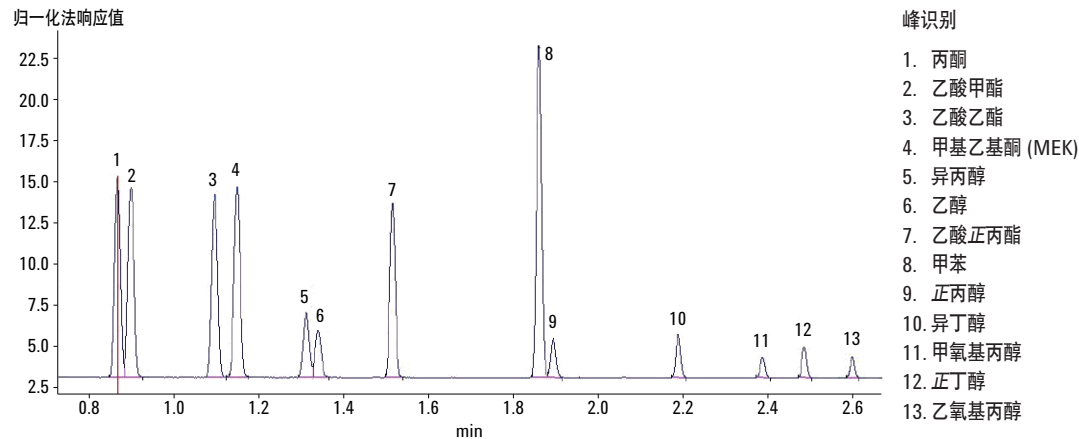


图 1. 10.0 µg 溶剂色谱图

定量和定性分析的准确性

使用上述制备的校准样品，建立了 13 种溶剂（包含添加至软包装材料中的混合标样）的校准曲线。在 0.005 mg 到 5 mg 的范围内，全部 13 种化合物的相关系数 (R^2) ≥ 0.9990 (表 3)，其中两种化合物的校准曲线如图 2 和 3 所示。校准结果表明，7820GC-7697 HS 系统可生成可靠的定量结果。

我们将 10 μg 溶剂直接置于 10 \times 10 cm 的软包装纸上，并分别插入七个顶空样品瓶中。然后，对这 7 个样品分别进行进样分析，并计算保留时间和峰面积的 RSD%。表 3 显示出，7820GC-7697A 顶空系统具有出色的保留时间稳定性。这一点非常重要，因为保留时间是衡量气相色谱定性能力的唯一指标，尤其是在未知化合物应用中。

表 3.

名称	R^2	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
丙酮	0.9998	0	1.21
乙酸甲酯	0.9996	0	1.03
乙酸乙酯	0.9996	0	1.02
甲基乙基酮 (MEK)	0.9998	0	1.01
异丙醇	0.9996	0	1.25
乙醇	0.9997	0	1.18
乙酸正丙酯	0.9997	0	1.26
甲苯	0.9998	0	1.12
正丙醇	0.9990	0	1.13
异丁醇	0.9996	0	1.07
甲氧基丙醇	0.9998	0	1.35
正丁醇	0.9998	0.015	1.31
乙氧基丙醇	0.9997	0	1.16

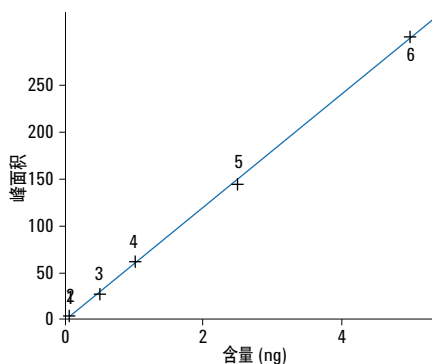


图 2. 乙醇校准曲线 ($R^2 = 0.9997$)

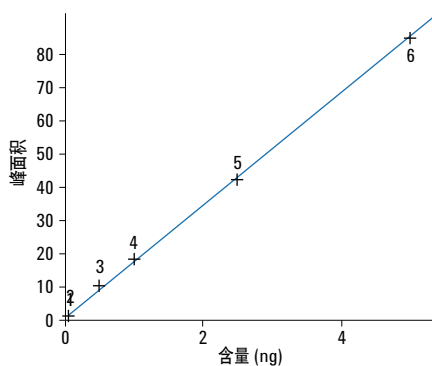


图 3. 甲氧基丙醇的校准曲线 ($R^2 = 0.9998$)

真实油墨样品模拟分析

将 5 μg 的溶剂加入 1.0 g 空白油墨碳粉基质中，以模拟真实的油墨样品。图 4 显示了 13 种溶剂的色谱图。所有化合物的回收率介于 98.0% 至 101.5% 之间。

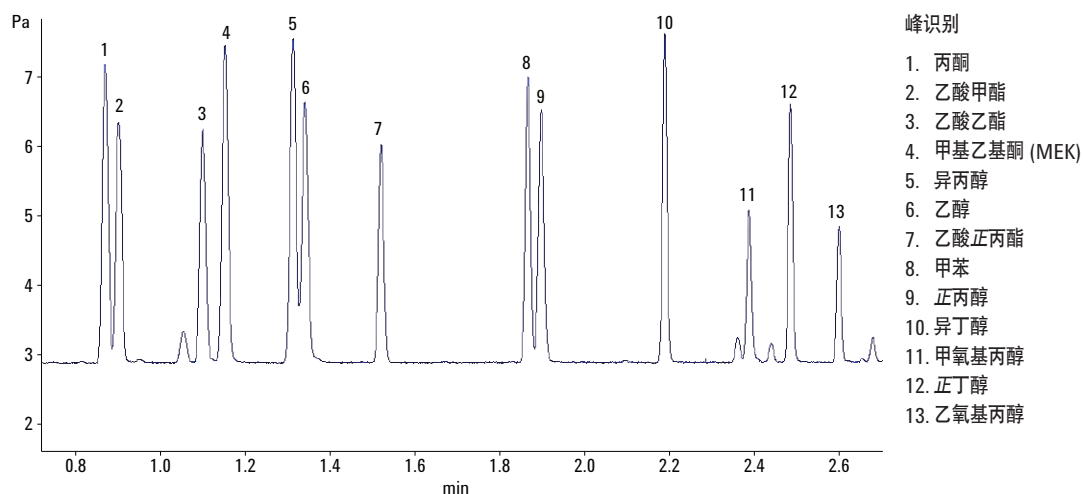


图 4. 在油墨碳粉基质中加入 5.0 μg 溶剂后的色谱图

参考文献

1. Standard Test Methods for Determining Residual Solvents in Packaging Materials ASTM F 1884-04
2. Didier Louvier and Eric Martine, "Residual printing solvents in packaging materials", *Chimia* 56 (2002), 295~297

如需了解更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

结论

配置 Agilent 7697A 顶空进样器的 Agilent 7820 气相色谱系统可满足标准测试方法关于分析包装材料中印刷油墨的要求。本应用的主要要求是快速、简便地进行溶剂定量检测。使用此应用简报中介绍的方法，可成功地进行包装材料的残留溶剂（挥发性有机化合物）分析，并获得极高的精确度和准确性。本解决方案有助于用户在很短的总分析时间内快速完成分析，以满足包装材料工艺的需求。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
2013 年 3 月 21 日，中国印刷
5991-2044CHCN