

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 370 —2007

环境标志产品技术要求 胶印油墨

Technical requirement for environmental labeling products

Offset printing ink

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2007 - 11 - 02 发布

2008 - 02 - 01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，有效利用和节约资源，减少胶印油墨在生产、使用和处置过程中对环境和人体健康的影响，改善环境质量，促进低毒、低挥发性产品的生产和使用，制定本标准。

本标准对胶印油墨中的苯类溶剂、重金属、挥发性有机化合物、芳香烃化合物、植物油提出了控制要求，同时对产品的安全使用做出了规定。

本标准参考了日本、澳大利亚、韩国、新西兰等国家的环境标志标准，并综合考虑我国胶印油墨生产企业的技术现状和产品环境特性而制定的。

本标准为指导性标准，适用于中国环境标志产品认证。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准主要起草单位：国家环境保护总局环境发展中心、中国日用化工协会油墨分会、北京绿色事业文化发展中心、天津东洋油墨有限公司、杭州杭华油墨化学有限公司、茂名阪田油墨有限公司、天津天女化工集团股份有限公司、迪爱生投资有限公司、北京市通州实大油墨有限公司、上海油墨泗联化工有限公司、上海牡丹油墨有限公司。

本标准国家环境保护总局2007年 11 月 2 日批准。

本标准自2008年2月1日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

环境标志产品技术要求 胶印油墨

1 适用范围

本标准规定了胶印油墨环境标志产品的术语和定义、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于除辐射固化油墨之外的胶印油墨。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 3186	涂料产品的取样
GB/T 6751-1986	色漆和清漆挥发物和不挥发物的测定
GB/T 9758.1-1988	色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第一部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和双硫脲分光光度法
GB/T 9758.4-1988	色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第四部分：镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法和极谱法
GB/T 9758.5-1988	色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第五部分：液体色漆的颜料部分或粉末状色漆中六价铬含量的测定 二苯卡巴肼分光光度法
GB/T 9758.7-1988	色漆和清漆 “可溶性”金属含量的测定 第七部分：色漆的颜料部分和水可稀释漆的液体部分的汞含量的测定 无焰原子吸收光谱法
GB 16483	化学品安全技术说明书编写规定
GB 18581-2001	室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 胶印油墨

适用于各种胶印印刷方式的油墨。

3.1.1 单张胶印油墨

适用于单张胶印机的油墨。

3.1.2 热固轮转胶印油墨

通过加热而固着干燥的卷筒纸油墨。

3.1.3 冷固胶印轮转油墨

在常温下而固着干燥的卷筒纸油墨。

3.1 挥发性有机化合物 (VOC)

在 101.3 kPa 压力下, 任何初沸点低于或等于 250°C 的有机化合物。

3.2 挥发性有机化合物含量

产品中挥发性有机化合物的含量, 表述为质量百分比 (%)。

3.3 苯类溶剂

本标准中的苯类溶剂是苯、甲苯、二甲苯和乙苯。

3.4 芳香烃化合物

本标准中的芳香烃化合物是指多环芳烃化合物。

4 基本要求

4.1 产品质量应符合各自产品的质量标准的的要求。

4.2 企业污染物排放应符合国家或地方规定的污染物排放标准的要求。

5 技术内容

5.1 产品中不得人为添加表 1 中所列的物质。

表 1 产品中禁止人为添加物质

禁用种类	禁用物质
元素及其化合物	铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)、砷(As)、锑(Sb)、六价铬(Cr ⁶⁺)等元素及其化合物

5.2 产品生产过程中禁止使用煤沥青作原材料。

5.3 产品使用的矿物油中芳香烃的百分含量应小于3%。

5.4 产品中有害物限量应满足表2要求。

表 2 油墨中有害物限量要求

控制指标 ^{注1}	单位	限量要求	
		热固轮转	单张、冷固轮转
挥发性有机化合物含量, ≤	%	25	4
苯类溶剂含量, ≤	%	1	
铅、镉、六价铬、汞总量 ^{注1}	mg/kg	100	
铅		90	
镉		75	
六价铬		60	
汞		60	

注1: 产品应按照所标注的粘度最低值进行配比

5.5 企业应向使用方提供符合GB 16483要求的产品安全技术说明书（MSDS）。

5.6 产品中所使用的植物油含量应满足表3要求。

表 3 植物油的含量要求

控制指标		单位	限值
单张胶印	≥	%	20
热固轮转胶印	≥	%	7
冷固轮转胶印	≥	%	30

6. 检验方法

6.1 产品中挥发性有机化合物含量的检测按照附录A的方法进行。

6.2 产品中苯类溶剂含量的测试按照附录B进行。

6.3 产品中汞、铅、镉含量的测试按照附录C的方法进行。

6.4 产品中六价铬含量的测试按照附录D的方法进行。

6.5 技术内容的其他要求通过现场检查进行验证。

附录 A
(规范性附录)
产品中挥发性有机化合物含量的测定

A.1 原理

称取一定量的产品使其在一规定的温度下保持数小时，其损失的质量为挥发性有机化合物。

A.2 测试方法

A.2.1 取样：产品按 GB 3186 的规定进行取样。

A.2.2 挥发性有机化合物（VOC）的测定

称取均匀的样品 1g 左右，准确至 0.0001g。放置 5cm×5cm×0.5cm（长×宽×高）铝箔盒中。按 GB/T 6751 测定产品中挥发物质量分数，试验条件：110℃±2℃，保持 2h。

A.2.3 挥发性有机化合物含量（VOC）按下式计算：

$$VOC = V \tag{1}$$

式中：VOC ——油墨中挥发性有机化合物含量，%；

V ——油墨中挥发物质量分数，%。

两次测试结果的相对偏差不得大于 5%。

A.3 精确性

A.3.1 重复性限 *r*

一个数值 *r*，在重复性条件下，两次测试结果之间的绝对值不超过此数的概率为 95%。重复性条件是指在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试程序，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

以重复性变异系数表示的、使用此测试方法得出的五个重复测定值的重复性变异系数在 1%和 8%之间。

A.3.2 再现性限 *R*

一个数值 *R*，在再现性条件下，两次测试结果之间的绝对值不超过此数的概率为 95%。再现性条件是指，在进行测试的实验室、操作者、测试设备、测试程序（方法）、测试时间有所本质变化的情况下，对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

以再现性变异系数表示的，使用此测试方法而得的再现性变异系数在 2%和 11%之间。

表 A.1 两个实验室的试验结果

参数	单张胶印油墨	热固轮转胶印油墨
实验室数量	2	7
重复测定数量	4	5
平均值，以质量百分比表示 (%)	4	20
再现性标准差	0.01	0.12
再现性变异系数	10.4	2.0
重复性标准差	0.01	0.17
重复性变异系数	2.6	1.5

附录 B
(规范性附录)
胶印油墨中芳香烃化合物的测定 — 气相色谱分析法

B.1 适用范围

本方法适用于胶印油墨中苯、甲苯、乙苯、二甲苯的测定。

检出限量：苯 10 mg/kg、甲苯 20 mg/kg、乙苯 50 mg/kg、二甲苯 50 mg/kg。

B.2 方法原理

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。

B.3 仪器设备

B.3.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且不会产生化学变化。

B.3.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口，分流比应可以调整且能够受到监控。

B.3.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40℃ 至 300℃ 进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

B.3.4 检测器

火焰离子化检测器（FID），使用温度可达 300℃。为了防止冷凝，检测器温度应至少高于色谱柱的使用温度 10℃。检测器的气体流量、进样量、分流比和增益设置应进行最优化处理，从而使得用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

B.3.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

B.3.6 进样器

能满足分析条件的任何型号的顶空进样装置。

B.3.7 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜）密封。

B.3.8 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

B.3.9 气体

B.3.9.1 载气：干燥、无氧氮气、氦气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

B.3.9.2 检测器内气体（燃气和助燃气）：纯度至少为体积分数 99.999% 的氢气以及空气（制

备), 不含有机化合物。

B.3.9.3 辅助气体 (隔垫吹扫和尾吹气): 与载气具有相同性质的氮或氦。

B.4 试剂

B.4.1 校准化合物

B.4.1.1 苯, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

B.4.1.2 甲苯, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

B.4.1.3 乙苯, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

B.4.1.4 二甲苯, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

B.4.2 稀释溶剂

使用适于配制标准溶液的稀释溶剂, 其纯度至少为质量分数 99%, 但不能含有任何干扰苯系物测定的物质, 如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇。

B.5 取样

取出确有代表性的试样进行测试。

B.6 程序步骤

B.6.1 气相色谱分析条件

B.6.1.1 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的产品, 而且每次都应该使用已知校准混合物对其进行最优化处理。

B.6.1.2 进样量和分流比应匹配, 以便不超过色谱柱的容量, 并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

B.6.1.2 被测物保留时间的测定: 在顶空样品瓶中加入被测组分的标准物, 置于顶空进样器中, 按色谱条件, 待仪器稳定后, 由顶空进样器向色谱仪自动进样, 记录各组分的保留时间。各组分的保留时间顺序如下:

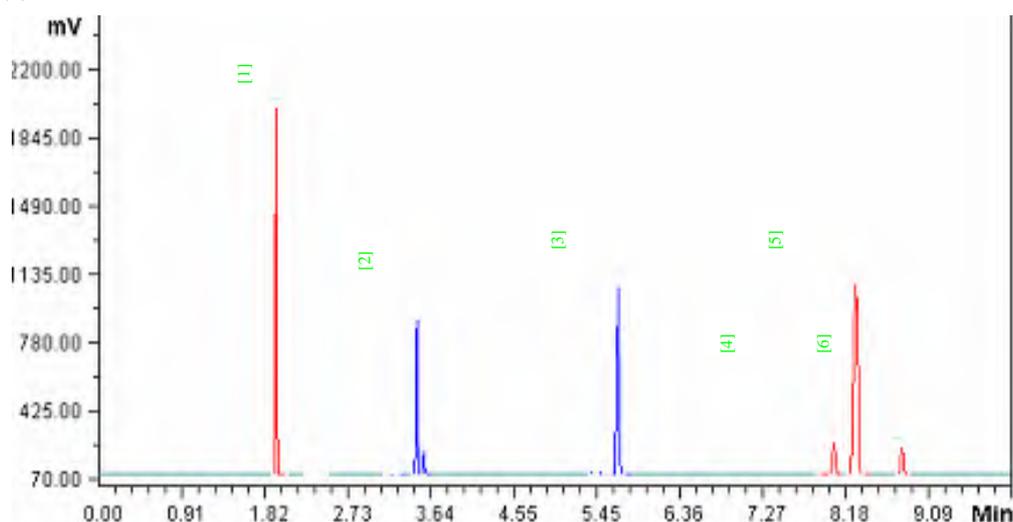


图 1 峰 1—甲醇, 峰 2—苯, 峰 3—甲苯, 峰 4—乙苯, 峰 5—间,对二甲苯, 峰 6—邻二甲苯

B.6.1.3 定性检验样品中的组分：在样品瓶中加入 0.1 g 左右样品，按上述条件进行检测，从色谱图中确定是否存在被测物。如果检测出被测物，记录下被测物的峰面积。

B.6.1.4 混合标准溶液的配制：按定性检测出的被测物以甲醇为溶剂配制混合标准溶液。混合标准溶液中各组分的量，按下述要求配制：**a.**确定加入到试样中混合标准溶液的量，按所取试样量的 10% 左右。**b.**混合标准溶液中每个标准组分在色谱图上的峰面积应小于试样各被测组分在色谱图上的峰面积。

B.6.1.5 样品测定：称取 0.1g 左右的试样，精确至 0.0001g，分别注入两个样品瓶中，准确吸取混合标准溶液，注入其中一个样品瓶中，吸取混合标准溶液的体积按上述方法确定，并尽快封闭样品瓶。把已称好试样的样品瓶置于顶空进样器中，加热平衡。待平衡后开始测试，并计算测试结果。

B.7 计算

按式 1 计算各被测物的浓度 C_x (质量百分比，%)：

$$C_x = \frac{A_{S_1} \times V_{Std} \times C_{Std}}{A_{S_2} \times W_{S_1} - A_{S_1} \times W_{S_2}} \times 10^{-4} \quad (1)$$

式中： A_{S_1} ——试样 1 在色谱图中的峰面积；

A_{S_2} ——加入标准溶液的试样 2 在色谱图中的峰面积；

C_x ——被测物含量，%；

C_{Std} ——混合标准溶液中被测物的标准组分的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

W_{S_1} ——试样 1 的质量，g；

W_{S_2} ——试样 2 的质量，g；

V_{Std} ——加入到试样 2 中混合标准溶液的体积，ml。

计算结果应保留两位有效数字。

B.8 精密度

B.8.1 重复性：在重复性条件下，两次测试结果的相对偏差不应超过 5 %。

B.8.2 再现性：在再现性条件下，不同实验室间测试结果的相对偏差不应超过 10 %。

附录C

(规范性附录)

胶印油墨中重金属汞、铅、镉含量的测定方法

C.1 方法原理

试样经混酸（硫酸+高氯酸+硝酸）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。

C.2 仪器和设备

C.2.1 仪器

5ml大肚移液管；
100ml高型玻璃烧杯；
10.0ml刻度移液管；
电热板；
50ml、100ml容量瓶；
火焰原子吸收光谱仪；
铅、镉、汞空心阴极灯。

C.2.2 试剂

硝酸 (GB 626-78)、高氯酸 (GB 623-77)、硫酸 (GB 625-77)。

C.2.3 混酸：(硝酸+高氯酸+硫酸=3+1+1)。

C.2.4 1% (V/V) 硝酸溶液。

C.3 测定步骤

C.3.1 试验溶液的制备

称取0.5g左右样品于100ml高型玻璃烧杯中，精确至0.0001g，加入混酸(硝酸+高氯酸+硫酸=3+1+1)10ml并放置在电热板上缓慢加热，待试样完成氧化后，逐渐升高电热板温度直至烧杯中的残余溶液少于2ml。冷却到室温后加入适量的水并将其转移至50ml容量瓶中待测，如果烧杯中有不溶物应过滤。同时作空白。

C.3.2 胶印油墨中铅含量的测定按GB/T 9758.1-1988中第3章进行。

结果计算按式1进行（所得结果表示至个位）

$$Pb(mg/kg) = \frac{C - C_0}{S} \times V \times F \quad (1)$$

式中 C_0 ——空白试验溶液铅的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

C ——从标准曲线上查得的试验溶液铅的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

F ——稀释因子；

S ——试样质量，g；

V ——试样溶液的体积，ml；

C.3.3 胶印油墨中镉含量的测定按GB/T 9758.4-1988中第3章进行。

结果计算按式2进行（所得结果表示至个位）

$$Cd(mg/kg) = \frac{C - C_0}{S} \times V \times F \quad (2)$$

- 式中 C_0 ——空白试验溶液镉的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 C ——从标准曲线上查得的试验溶液镉的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 F ——稀释因子；
 S ——试样质量， g ；
 V ——试样溶液的体积， ml 。

C.3.4 胶印油墨中汞含量的测定按GB/T 9758.7-1988进行。

结果计算按式3进行（所得结果表示至个位）

$$Hg(mg/kg) = \frac{C - C_0}{S} \times V \times F \quad (3)$$

- 式中 C_0 ——空白试验溶液汞的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 C ——从标准曲线上查得汞的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 F ——稀释因子；
 S ——试样质量， g ；
 V ——试样溶液的体积， ml 。

附录D

(规范性附录)

胶印油墨中重金属六价铬含量的测定方法

D.1 方法原理

试样经0.07mol/L盐酸浸取后，用二苯卡巴肼显色后，在波长约为540nm处，用分光光度谱法测定此颜色。

D.2 试验步骤

按GB 18581-2001中B.4.1、B.4.2进行。

D.3 测定步骤

按GB/T 9758.5-1988进行。

D.4 计算

按式1计算胶印油墨中六价铬含量（所得结果表示至个位）

$$Cr^{6+}(mg/kg) = \frac{C - C_0}{S} \times V \times F \quad (1)$$

式中 C_0 ——空白试验溶液铬的浓度， $\mu g/ml$ ；

C ——从标准曲线上查得的试验溶液铬的浓度， $\mu g/ml$ ；

F ——稀释因子；

S ——试样质量， g ；

V ——试样溶液的体积， ml 。