

基于响应面法优化油墨中颜料的提取工艺

殷文霞, 刘江美, 张 腾, 林彤彤, 钱 乐

杭华油墨股份有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2025年2月13日; 录用日期: 2025年5月6日; 发布日期: 2025年5月14日

摘 要

以提取物的重金属钡离子含量为评价指标, 在单因素实验基础上, 采用Box-Behnken实验设计对提取溶剂的种类、淋洗温度、溶剂体积和提取时间进行四因素三水平的响应面分析。结果表明, 各因素对颜料的提取率影响顺序依次为其中萃取溶剂 > 淋洗体积 > 提取温度 > 淋洗时间, 其最优工艺为: 以正庚烷为萃取溶剂, 淋洗体积为89 mL, 提取时间为78 min, 温度为162℃, 拟合出的重金属钡离子预测含量为480.48 mg/kg。通过验证实验可知, 颜料的平均钡离子含量为479 mg/kg, 与预测值基本相符。该研究表明了响应面法优化油墨中颜料提取分离工艺的可行性, 并为实际生产中油墨的提取分离提供了理论依据。

关键词

颜料提取工艺, 响应面法, Box-Behnken设计, FT-IR光谱分析, 重金属迁移

Optimization of Pigment Extraction Process in Ink Based on Response Surface Methodology

Wenxia Yin, Jiangmei Liu, Teng Zhang, Xingxing Lin, Le Qian

Hangzhou TOKA Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Received: Feb. 13th, 2025; accepted: May 6th, 2025; published: May 14th, 2025

Abstract

Using the heavy metal barium ion content of the extract as the evaluation index, based on single factor experiments, a Box Behnken experimental design was used to conduct a four factor three-level response surface analysis on the type of extraction solvent, rinsing temperature, solvent volume, and extraction time. The results showed that the order of influence of various factors on the extraction rate of pigments was as follows: extraction solvent > rinsing volume > extraction

文章引用: 殷文霞, 刘江美, 张腾, 林彤彤, 钱乐. 基于响应面法优化油墨中颜料的提取工艺[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(3): 124-132. DOI: 10.12677/hjct.2025.153011

temperature > rinsing time. The optimal process was as follows: n-hexane was used as the extraction solvent, rinsing volume was 89 mL, extraction time was 78 min, temperature was 162°C, and the predicted content of heavy metal barium ions was 480.48 mg/kg. According to the verification experiment, the average barium ion content of the pigment is 479 mg/kg, which is basically consistent with the predicted value. This study demonstrates the feasibility of optimizing the pigment extraction and separation process in ink using response surface methodology, and provides a theoretical basis for the extraction and separation of ink in practical production.

Keywords

Pigment Extraction Process, Response Surface Methodology, Box-Behnken Design, FT-IR Spectroscopy Analysis, Heavy Metal Migration

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着印刷行业的飞速发展,油墨的应用领域也日益广泛。油墨的质量优劣直接影响着印刷品的色彩效果,而颜料则是其中最重要的部分之一[1],颜料的安全问题直接影响油墨的环保性能,特别是颜料中重金属的污染问题[2]。油墨的成分较复杂,主要包括树脂连接料、颜料、溶剂和添加剂[3]。树脂连接料交联度较高,是油墨的成膜物质,其与溶剂共同形成了对颜料的包裹、分散及分子间的强作用力,使颜料的提取分离工艺复杂、难度大,已有的文献中多数采用微波消解的方式将油墨消解后直接测重金属的总量[2][4],不能直接得到颜料的重金属含量,而依据 GB6675.4-2014《玩具安全第4部分:特定元素的迁移》[5]检测重金属的迁移时,常规的摇动或超声提取法,有机混合物会在盐酸溶液中团聚,无法得到可靠的迁移数据。因此,研究油墨中颜料的提取分离工艺具有重要的现实意义。

响应面法(Response Surface Methodology, RSM)是一种应用广泛的实验优化方法,它能够有效快速地确定多因子系统的最佳条件,通过建立回归分析模型,缩短实验前期条件摸索时间[6]。本文采用全自动索氏提取法提取油墨中的颜料,通过红外光谱及检测提取颜料中重金属钡离子的迁移量来评价颜料的提取效率,单因素实验考察了溶剂体积、提取温度和提取时间对重金属钡离子迁移含量的影响。采用 Box-Behnken 实验设计对各影响因素进行四因素三水平分析,确定最优提取条件,最后验证最优工艺条件。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

PerkinElmer 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES); 福斯 ST8000 全自动索氏提取仪; 赛默飞 iS10 傅里叶红外光谱仪 FT-IR; 梅特勒托利多电子天平; 正庚烷,正己烷,甲醇:分析纯,购于阿拉丁试剂官网; 盐酸溶液 0.14 mol/L; 钡标准溶液 1000 mg/L: 购于安谱实验官网。

2.2. 实验方法

2.2.1. 样品的制备

称取 0.5 g 油墨,平铺在直径约为 60 mm 的定性滤纸上,放入索氏提取仪中,加入一定体积溶剂,设定好温度,沸腾淋洗,提取结束后取出滤纸,在自然通风条件下完成溶剂挥发,得到干燥的提取物。

2.2.2. 颜料中重金属钡离子迁移量的测定

用相当于测试试样质量 25 倍、温度为 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的水浸渍移取的测试试样, 得到均匀混合物, 混合物定量转移到合适大小的容器中, 在混合物中加入相当于测试试样质量 25 倍、温度为 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $c(\text{HCl})$ 为 0.14 mol/L 的盐酸溶液, 摇动 1 min 检查混合液的酸度, 如果 pH 大于 1.5, 则一边摇动混合物, 一边逐滴加入约 2 mol/L 的盐酸溶液直至 pH 达到 1.0~1.5。

将混合物避光, 在温度为 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时不断振荡 1 h, 然后在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下放置 1 h。接着立即将混合物中的固体物有效分离: 先使用膜过滤器过滤, 然后根据需要在 5000 g 条件下离心分离。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。

2.2.3. 单因素实验

以颜料中重金属钡离子的迁移量为评价指标, 考察了不同的因素对重金属钡离子迁移量的影响。单因素试验中, 根据油墨组成的物化性能特点, 参考相关文献[7]-[9], 溶剂种类选择了非极性溶剂正己烷和正庚烷, 极性溶剂甲醇和甲苯; 溶剂体积分别为 40 ml、60 ml、80 ml、100 ml; 提取温度分别为 120°C 、 140°C 、 160°C 、 180°C , 提取时间分别为 20 min、40 min、60 min、80 min, 根据测定的重金属钡离子的迁移量, 取最大值附近的三个值, 得到了最佳单因素三水平。

2.2.4. 响应面优化实验

在单因素实验的基础上, 利用 Design-Expert13 软件中的 Box-Behnken 设计四因素三水平实验, 通过响应曲面分析进行条件的优化, 确定最优提取条件, 并验证优化条件。

2.2.5. 重金属钡离子迁移量定量分析方法

将钡离子标准溶液用去离子水稀释至 0.02 mg/L 、 0.10 mg/L 、 0.50 mg/L 、 1.00 mg/L 、 5.00 mg/L 、 10.00 mg/L , 校正曲线的线性相关系数 > 0.95 。

可根据需要稀释迁移溶液, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)逐个分析迁移溶液, 以测定元素钡的含量。

2.2.6. FT-IR 红外谱图分析

分别取干燥的提取物和颜料各 2 mg, 与 200 mg KBr 混合, 研磨成无颗粒感、不反光的粉末后, 手动压片, 用傅里叶变换红外光谱仪扫描, 得到相应的红外谱图。

3. 结果与讨论

3.1. 红外谱图解析

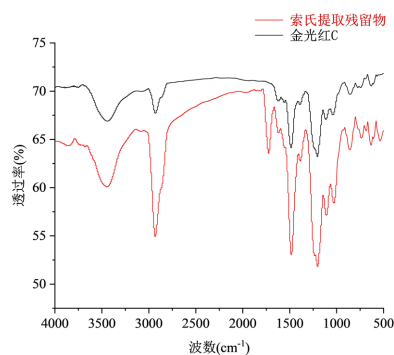


Figure 1. Infrared spectra of pigments and extracts
图 1. 颜料与提取物红外谱图

将油墨中所用的颜料与提取物进行红外谱图解析，结果如图 1。图 1 显示在对油墨提取过程中会有部分树脂中的酯类进入提取物中[10]，使红外光谱在 1720 cm^{-1} 附近出现了碳氧双键的特征吸收峰，除此之外，提取物红外特征结构与颜料基本一致，从而证实索氏提取法对油墨中颜料具有明显的提取效果。

3.2. 提取效率

将索式提取的提取物风干后，采用失重法计算提取物在油墨中的占比，并与油墨配方中的真实值进行比较，平行测试 $n = 3$ 的结果如表 1，计算结果与真实值相近。

Table 1. Content of Soxhlet extract
表 1. 索式提取物的含量

平行样	真实值	提取物占比
1	30%	28.6%
2		31.0%
3		29.7%

3.3. 单因素实验结果

不同的溶剂种类、溶剂体积、提取温度和提取时间对重金属钡离子迁移含量的影响见图 2。

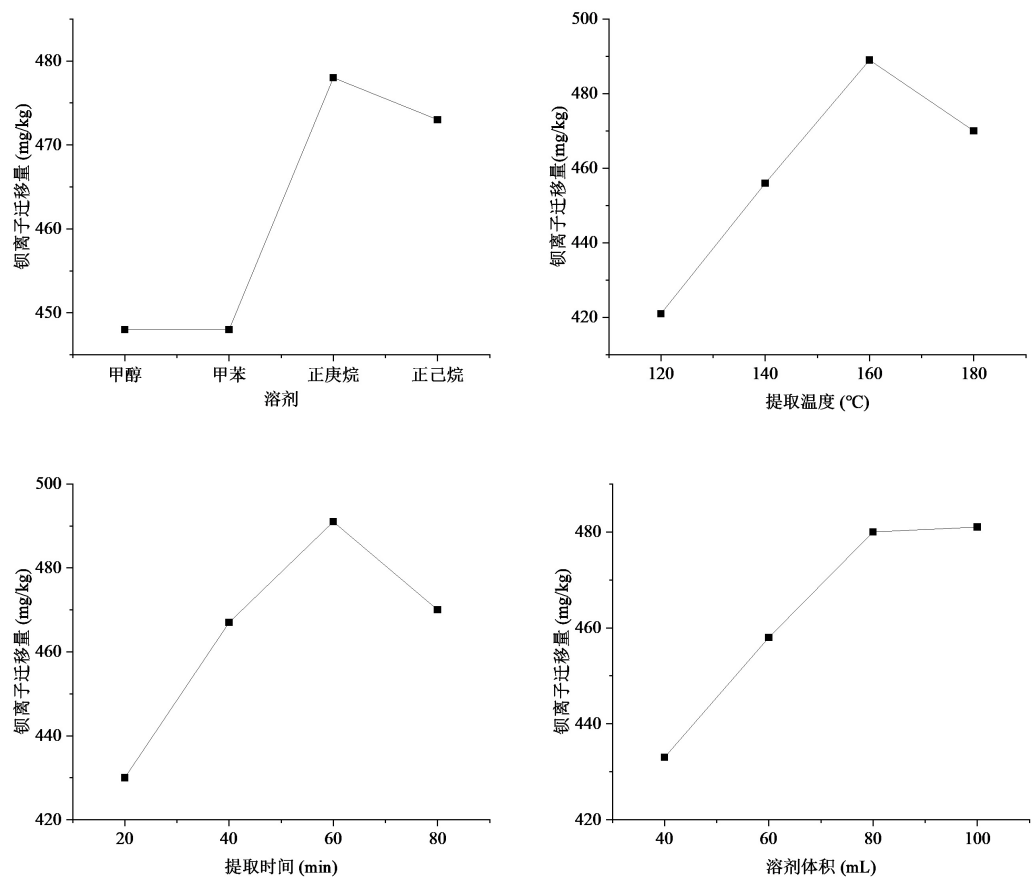


Figure 2. Single factor experimental results
图 2. 单因素实验结果

4. 响应面实验设计方案及结果

采用 Box-Behnken 进行实验设计, 使用 Design-Expert13 软件对实验数据进行分析, 得到四因素三水平的响应面方程, 再以四因素三水平为条件进行实验, 并对实验数据进行处理分析。

根据图 2 中的单因素实验, 在中心水平选择中, 甲醇和甲苯的提取结果相近, 考虑到甲苯的毒性及气味重的因素, 三水平选择甲醇、正庚烷和正己烷, 溶剂体积为 60 mL、80 mL、100 mL, 提取温度为 140℃、160℃和 180℃, 提取时间为 40 min、60 min、80 min, 同时加上溶剂的因素分别为正庚烷、正己烷和甲醇, 四因素三水平的响应面优化实验设计方案见表 2。

Table 2. Response surface experimental factors and levels
表 2. 响应面实验因素和水平

水平	因素			
	溶剂	溶剂体积/ml	提取温度/℃	提取时间/min
-1	正庚烷	60	140	40
0	正己烷	80	160	60
1	甲醇	100	180	80

根据 BBD 方法原理, 在 Design-Expert13 软件中设计四因素三水平的实验, 每次实验平行测定 3 次, 实验方案及结果如表 3。

Table 3. Response surface experiments and results
表 3. 响应面实验及结果

实验号	溶剂	溶剂体积/ml	提取时间/min	提取温度/℃	重金属钡离子迁移量/mg/kg
1	正己烷	80	60	160	471
2	正己烷	80	40	140	458
3	正庚烷	100	60	160	475
4	正己烷	80	80	180	475
5	正庚烷	80	60	140	467
6	正己烷	80	60	160	471
7	甲醇	60	60	160	440
8	正己烷	100	80	160	471
9	正己烷	100	60	180	464
10	甲醇	100	60	160	442
11	正己烷	80	60	160	470
12	甲醇	80	60	180	449
13	正己烷	60	80	160	464
14	正己烷	60	60	140	451
15	甲醇	80	80	160	448
16	甲醇	80	60	140	438

续表

17	正庚烷	80	60	180	470
18	正己烷	60	40	160	454
19	正己烷	100	40	160	460
20	正己烷	100	60	140	451
21	正己烷	80	40	180	463
22	正庚烷	80	40	160	470
23	正己烷	80	80	140	456
24	甲醇	80	40	160	448
25	正己烷	60	60	180	459
26	正庚烷	80	80	160	478
27	正庚烷	60	60	160	459

根据实验结果计算出的回归模型的方差分析结果如表 4，单因素 p 值代表该因素对响应值的影响程度， $p < 0.05$ ，代表影响显著。两因素的交互项代表两种因素的关联程度，如果 p 值 > 0.05 ，表示关联程度不强，且值越大，关联性越弱，表 3 中显示提取溶剂的体积和提取时间关联性比较弱，溶剂种类和溶剂体积关联性强。F 值代表单因素对响应值的影响，F 值越大，对响应值的影响越大，表 4 中 F 值数据显示，各因素对响应值影响顺序为溶剂种类 $>$ 提取温度 $>$ 提取时间 $>$ 溶剂体积。模型的 p 值 < 0.05 ，说明该模型是显著的，失拟项是指模型在拟合数据时未能考虑到的因素或交互作用，p 值需要 > 0.05 ，不显著才有意义。虽然回归模型中部分数据并未达到统计学上的有意义，但模型显著，失拟项不显著，校正系数 $\text{Adj } R^2 = 0.9599$ ， $R^2 = 0.9815$ ，可表明模型可以很好地反映实验结果，模型拟合度良好[11]，具有一定的参考价值。

Table 4. Analysis of variance results of regression model

表 4. 回归模型的方差分析结果

方差来源	平方和	均方	F 值	p 值	显著性
模型	3301.60	235.83	45.46	< 0.0001	
A-溶剂	1976.33	1976.33	380.98	< 0.0001	
B-溶剂体积	108.00	108.00	20.82	0.0007	
C-提取时间	126.75	126.75	24.43	0.0003	
D-提取温度	290.08	290.08	55.92	< 0.0001	
AB	49.00	49.00	9.45	0.0097	significant
AC	16.00	16.00	3.08	0.1045	
AD	16.00	16.00	3.08	0.1045	
BC	0.2500	0.2500	0.0482	0.8299	
BD	6.25	6.25	1.20	0.2939	
CD	49.00	49.00	9.45	0.0097	
A2	392.93	392.93	75.74	< 0.0001	

续表

B2	327.26	327.26	63.09	< 0.0001
C2	4.90	4.90	0.9442	0.3504
D2	222.45	222.45	42.88	< 0.0001
Residual	62.25	5.19		
Lack of Fit	61.58	6.16	18.47	0.0524
Pure Error	0.6667	0.3333		
Cor Total	3363.85			not significant
R ²	0.9815			
Adjusted R ²	0.9599			

拟合分析后，得到的各因素交互作用对重金属钡离子检测结果的影响的响应面图结果如图 3 所示。

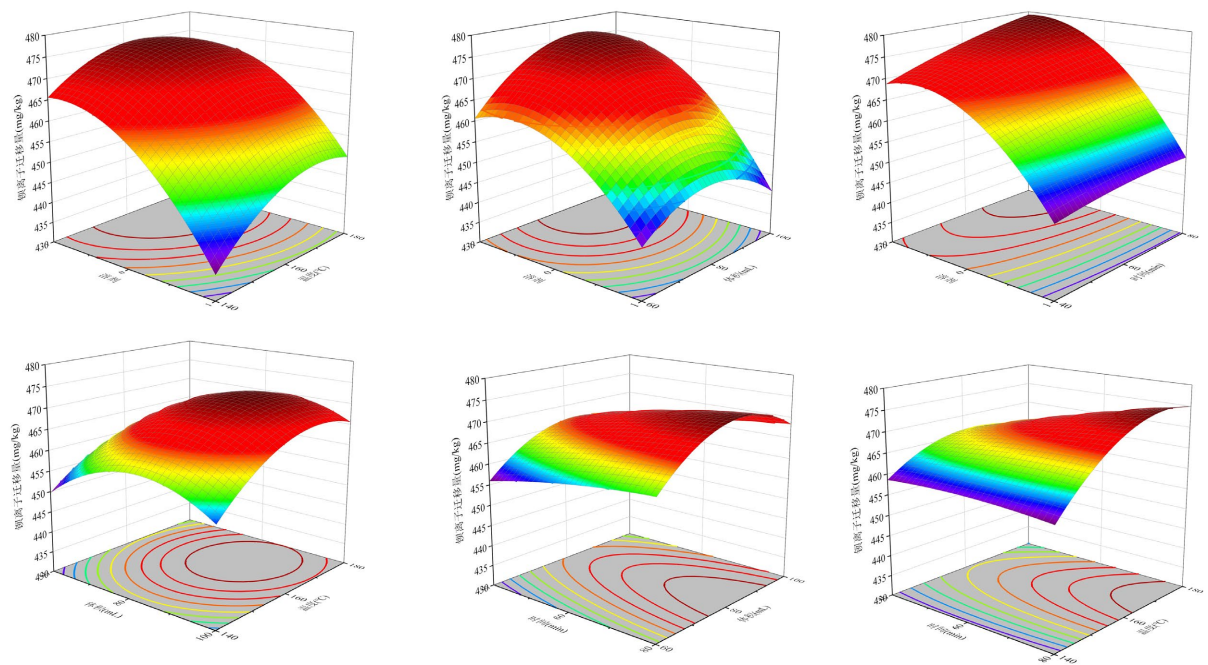


Figure 3. Response surface plot of the influence of the interaction of various factors on the detection results of heavy metal barium ions

图 3. 各因素交互作用对重金属钡离子检测结果的影响的响应面图

响应面图中，曲面坡度越大，代表该因素对响应值影响越大[12]。对比各个因素影响，其中溶剂种类 > 提取温度 > 提取时间 > 溶剂体积，与表 4 拟合的结果对应一致。各因素均取最大值进行模型拟合后，预测最优提取工艺的萃取溶剂为正庚烷，淋洗体积为 89 mL，提取时间为 78 min，温度为 162℃，拟合出的重金属钡离子的含量为 480.48 mg/kg。

5. 验证实验

以优化后的最优工艺条件对油墨索氏提取后进行验证。油墨用正庚烷、89 mL 溶剂体积、78 min 提

取时间、162℃提取，测定提取物中的重金属钡离子含量，重复实验 $n=3$ ，结果见表 5。结果表明，提取物中重金属钡离子含量平均值为 479 mg/kg，与预测值 480.48 mg/kg 基本相符；RSD 为 $0.42\% < 5\%$ ，意味着此方法数据稳定性较高，也反映了较高的数据重复性和精密度。

Table 5. Verify experimental results
表 5. 验证实验结果

实验次数	重金属钡离子的含量(mg/kg)
1	477
2	481
3	479
平均	479
RSD (%)	0.42

6. 讨论

该研究以提高油墨中颜料的提取效率为目标，在单因素实验基础上，采用 Box-Behnken 实验设计，以溶剂种类、溶剂体积、提取温度、提取时间为自变量，颜料的重金属钡的迁移量为响应值进行四因素三水平的响应面分析，结果表明溶剂种类对颜料提取物中重金属钡的迁移量影响较大，其次是提取温度和提取时间，影响最小的是溶剂体积。通过对各因素进行交互作用分析，最终确定了各因素的最优提取工艺的萃取溶剂为正庚烷，淋洗体积为 89 mL,提取时间为 78 min，温度为 162℃，拟合出的重金属钡离子的含量为 480.48 mg/kg。通过验证实验可知该结果与理论计算结果基本相符，表明所采用的响应面分析法可用于实际油墨中颜料的提取分离。

用于食品包装的油墨，其重金属必须符合相关法律法规的要求[13]，因为食品与油墨直接或间接接触过程中，重金属和有害物质可能发生迁移[14]。对于油墨生产及使用企业，为符合法规要求，需要对每个原材料进行质量把控，油墨的各成分的分离是必不可少的环节。与传统的微波消解法测定油墨中重金属总量相比，迁移性测定更合理，本方法关注油墨中颜料成分的重金属的迁移及其对油墨的影响，方法操作简单，准确可靠，研究结果为油墨中颜料的有效提取分离提供了一定理论指导，但在实际应用中，鉴于油墨中各物质配比不同，导致提取溶剂种类、溶剂体积、提取温度、提取时间可能会有所不同，不同重金属的迁移也不同，因此需要人员反复摸索、优化实验条件，从而得到最佳工艺条件。

参考文献

[1] 戴宏民, 戴佩燕. 食品包装油墨迁移污染及安全性对策[J]. 中国包装, 2011, 31(12): 37-42.

[2] 陈芳云, 黄银波, 王爱霞. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定有机颜料中重金属元素[J]. 理化检验(化学分册), 2014(7): 912-913.

[3] 戴红旗, 王怀阳. 油墨组成特性及废纸脱墨[J]. 黑龙江造纸, 2003, 31(1): 5-8.

[4] 乔雪亮, 黄碧鲜. 微波消解/湿法消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定胶印油墨中 4 种金属元素的含量[J]. 轻工标准与质量, 2024(4): 62-66, 70.

[5] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB6675.4-2014 玩具安全 第 4 部分: 特定元素的迁移[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[6] 葛安璐, 谭世媛, 鞠美琪, 等. 响应曲面法优化梅花鹿茸多糖提取工艺[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2024, 47(3): 84-92.

[7] 孟哲, 廖询, 孙丹丹, 等. 食品包装材料上油墨中残留烷基苯成分分析及其迁移性的 GC-MS 研究[J]. 高等学校

- 化学学报, 2007, 28(6): 1039-1042.
- [8] 姜红, 李树研. 法庭科学中印刷油墨的检验方法[J]. 科学中国人, 2005(9): 58-59.
- [9] 王丽霞, 张敬轩, 李挥, 等. 自动索氏提取-高效液相色谱法同时测定油炸面制品中的 16 种多环芳烃[J]. 河北省科学院学报, 2009, 26(1): 43-46.
- [10] 毕明珠, 黄甦. 裂解-气相色谱法/红外光谱法在油墨成分分析中的应用[J]. 计量与测试技术, 2012, 39(10): 3-4.
- [11] 江春阳, 邓乔晟, 王丹, 等. 响应面-Box-Behnken 设计优化地参中总黄酮含量检测方法以及不确定度评定[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(14): 280-287.
- [12] 殷倩倩, 邓秀平, 钟雨虹, 等. 基于 Box-Behnken 响应面设计优选中药复方便乃通的提取工艺[J]. 天津中医药, 2024, 41(6): 789-794.
- [13] 国家卫生健康委员会, 市场监管总局. GB4806.14-2023 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用油墨[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [14] 丁豪, 王蓉佳. 不同类型印刷油墨塑料膜材中砷、铅、镉、汞的迁移量测定[J]. 上海医药, 2019, 40(23): 111-114.