

中国氯碱工业协会团体标准
《氯化石蜡中短链氯化石蜡产品检
测方法》编制说明

中国氯碱工业协会

2020年10月

目 录

| | |
|----------------------------------|---|
| 1、任务来源..... | 1 |
| 2、目的与意义..... | 1 |
| 3、工作过程及参与单位..... | 1 |
| 4、编制原则和主要内容..... | 2 |
| 5、标准中涉及的专利情况..... | 8 |
| 6、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况..... | 8 |
| 7、本标准技术水平评价..... | 8 |
| 8、重大分歧意见的处理经过和依据..... | 8 |
| 9、标准性质的建议说明..... | 8 |
| 10、废止现行相关标准的建议..... | 9 |
| 11、其它应予说明的事项..... | 9 |

《氯化石蜡中短链氯化石蜡产品检测方法》编制说明

1、任务来源

本标准由宁波中宇石化有限公司提交《团体标准项目建议书》，中国氯碱工业协会组织中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院生态环境研究中心、国家环境分析测试中心、宁波中宇石化有限公司、浙江镇洋发展股份有限公司、丹阳市助剂化工厂有限公司、安徽星鑫材料科技股份有限公司和中国石化集团金陵石油化工有限责任公司共同编制。

2、目的与意义

2017 年，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方大会第八次会议将短链氯化石蜡增列入《公约》附件 A 中，并给予特定豁免，要求缔约方在豁免期内逐步停止短链氯化石蜡的生产和使用。目前氯化石蜡行业仍采用 1991 年的行业标准，内容未涵盖对短链氯化石蜡检测方面的相关内容。短链氯化石蜡数千个异构体，检测难度大，目前各检测机构检验方法和标准不同，短链氯化石蜡含量检测结果差距较大，尚无统一、权威、被氯化石蜡及下游企业认可的氯化石蜡检测方法和标准，给国内短链氯化石蜡履约后氯化石蜡企业的生产和政府监管造成一定困难。

在目前背景下，编制氯化石蜡中短链氯化石蜡产品检测团体标准，以此限制短链氯化石蜡的含量，将为推动短链氯化石蜡履约及国内短链氯化石蜡消减提供科学依据。对于氯化石蜡行业及氯碱行业，乃至化工行业的安全和可持续发展都有极为重要的意义。

3、工作过程及参与单位

主要工作过程：2020 年 6 月成立工作组，组织国内短链氯化石蜡权威检测机构、氯化石蜡生产企业、上下游企业等相关专家讨论制定实施方案。7 月组织中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院生态环境研究中心、国家环境分析测试中心、中国检验检疫科学研究院综合检测中心、中国计量科学院化学所、宁

波中宇石化有限公司、浙江镇洋发展股份有限公司、丹阳市助剂化工厂有限公司和中国石化集团金陵石油化工有限公司等检测机构、重点氯化石蜡企业、原料液蜡企业召开网络在线研讨会，讨论目前氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的主要检测方法。8月组织氯化石蜡企业提供相关样品，做成盲样后交与各检测机构做短链氯化石蜡含量实验比对。9月编制形成检测方法团体标准文本初稿。10月组织专家对初稿进行交流讨论，征求各专家意见后，进一步补充完善，完成《氯化石蜡中短链氯化石蜡产品检测方法》（征求意见稿），意见稿提交中国氯碱工业协会标准化委员会，征求各委员意见。

主编单位：中国科学院大连化学物理研究所

参编单位：中国科学院生态环境研究中心、国家环境分析测试中心、宁波中宇石化有限公司、浙江镇洋发展股份有限公司、丹阳市助剂化工厂有限公司、安徽星鑫材料科技股份有限公司、中国石化集团金陵石油化工有限公司。

主要起草人：高媛、陈吉平、张海军、高丽荣、董亮、韩冰、黄爱忠、冯侃、周文斌、王西弱。

所做的工作：主要负责收集资料、调研分析、试验方法验证、分析整理检测数据、起草标准各阶段文稿及其编写编制说明等工作。

4、编制原则和主要内容

本标准参考了国外采用碳骨架-气相色谱法分析环境样品和切削液及密封材料中的短链氯化石蜡的分析方法，并在此基础上进行改进，以带支链结构且碳链长度为12的支链氯化石蜡作为内标物质。既考虑了方法整体技术的先进性、科学性和可靠性，又具备在实施上的可操作性。

本标准规定了短链氯化石蜡的碳骨架-气相色谱法，适用于氯化石蜡产品中的短链氯化石蜡的分析检测。本标准方法包括适用范围、范围性引用文件、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、仪器分析、数据处理、质量控制和质量保证、安全注意事项十个部分。

4.1 方法原理

氯化石蜡的生产方法是基于烷烃（主要是正构烷烃）的加氯反应，本方法分析氯化石蜡产品中的短链氯化石蜡，通过催化剂将氯化石蜡在线催化脱氯加氢，

还原成相应的烷烃，然后用气相色谱-氢火焰离子化检测器测定烷烃。采用内标法对还原产生的烷烃进行定量分析，并根据氯含量信息计算出样品中短链氯化石蜡的含量水平。

4.2 试剂和材料

溶剂：正己烷为农残级

试剂和材料：正癸烷、正十一烷、正十二烷、正十三烷；乙酸、无水碳酸钙、氨水为分析纯；环戊烷为色谱纯；硅烷化玻璃微珠担体；去离子水；石英棉。

内标物质：将 2-甲基-十一烷通过加氯反应人工合成带支链结构且碳链长度为 12 的支链氯化石蜡作为内标物质，控制其总氯含量大于 50%，如图 1 所示。用正己烷配成 120 mg/L 的内标溶液，低温冷藏保存。

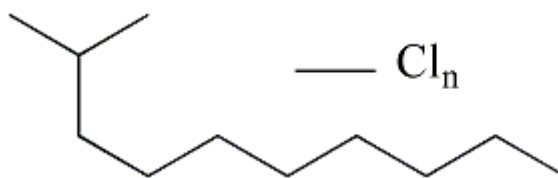


图 1 氯代 2-甲基-十一烷结构示意图

Pd 催化剂：8 mg PdCl₂，溶于 1 mL 热的 5% 乙酸中，转移到表面皿后，加入 1.9 g 50-70 目硅烷化玻璃微珠，并置于红外灯下烤干。加入适量去离子水，并用氨水溶液（25% 质量浓度）调节 pH 到 9。在红外灯下烤干后用 5mL 环戊烷进行洗涤，在通风橱内风干，得到钯含量为 0.42% 的 Pd 催化剂。

Pt/Sn 催化剂：采用真空络合浸渍方法制备，称取一定量 H₂PtCl₆·6H₂O 和 SnCl₂·2H₂O，用去离子水配制成水溶液，将 γ-Al₂O₃ 浸渍在水溶液中，静置 30 min，加热到 60-70 °C 挥发干水分，之后样品经 120 °C 干燥过夜，520 °C 煅烧 4 h，即制得 Pt-Sn/Al₂O₃ 催化剂，其中 Pt 和 Sn 的负载量（质量分数）分别为 0.5% 和 1.5%。

短链氯化石蜡标准溶液：采用正己烷为溶剂配制短链氯化石蜡标准物质与内标物质的混合溶液。标准溶液中短链氯化石蜡的浓度和氯含量精确已知，包括 3 种不同氯含量梯度，氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63%，和 2 种不同短链氯化石蜡浓度，浓度分别为 10 mg/L 和 50 mg/L。低温避光保存。

载气/燃烧气：氢气，纯度≥99.99%。

助燃气：空气。

尾吹气：氮气，纯度≥99.99%。

4.3 仪器和设备

气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器。

色谱柱：石英毛细管色谱柱，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，柱长 30 m，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷。或其他等效毛细管柱。

微量注射器：10 μL 。

红外灯。

分析天平，精度为 0.001 g。

4.4 样品制备

用天平称取 0.0050–0.0500g（精确至 0.001 g）样品，放入 10 mL 容量瓶中，加入 10 mL 浓度为 120 mg/L 的内标正己烷溶液充分溶解定容，摇匀之后密封保存，待测。

4.5 仪器分析

4.5.1 还原催化剂的装填

分别称取 3.0 g 催化剂装填到气相色谱仪进样口衬管中，装填后在 300 $^{\circ}\text{C}$ 通氢气至少一小时活化催化剂并去除可能的干扰物质。

4.5.2 色谱分析参考条件

色谱柱：石英毛细管色谱柱，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，柱长 30 m，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷。或其他等效毛细管柱。

炉温升温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min，然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 14 min。

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；不分流进样；恒压模式，以氢气作载气。

检测器：氢火焰离子化检测器，检测器温度为 270 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.5.3 校准

烷烃的工作母液的配制：

用天平分别称取正癸烷、正十一烷、正十二烷和正十三烷各 0.2000g 至 10 mL 容量瓶中，加入正己烷充分溶解并定容，摇匀，得到浓度分别为 20g/L 的四种烷烃的混合工作母液。

标准曲线的绘制溶液的测定：

用移液枪分别移取 0, 25, 50, 100 和 150 μL 混合工作母液至 5 个 10 mL 容量瓶中，用浓度为 120 mg/L 的内标正己烷溶液稀释至标线，混匀。标准曲线中四种烷烃的浓度分别为 0, 50, 100, 200 和 300 mg/L。然后按照参考色谱条件

依次从低浓度到高浓度进行分析。以相对于内标物质的峰面积（或峰高）为纵坐标，质量浓度（mg/L）为横坐标，绘制标准曲线，标准曲线相关系数 $r \geq 0.99$ 。

标准色谱图：

四种正构烷烃即正癸烷、正十一烷、正十二烷、正十三烷，和内标物质加氢催化后的生成产物即 2-甲基-十一烷的参考色谱图，如图 2 所示。

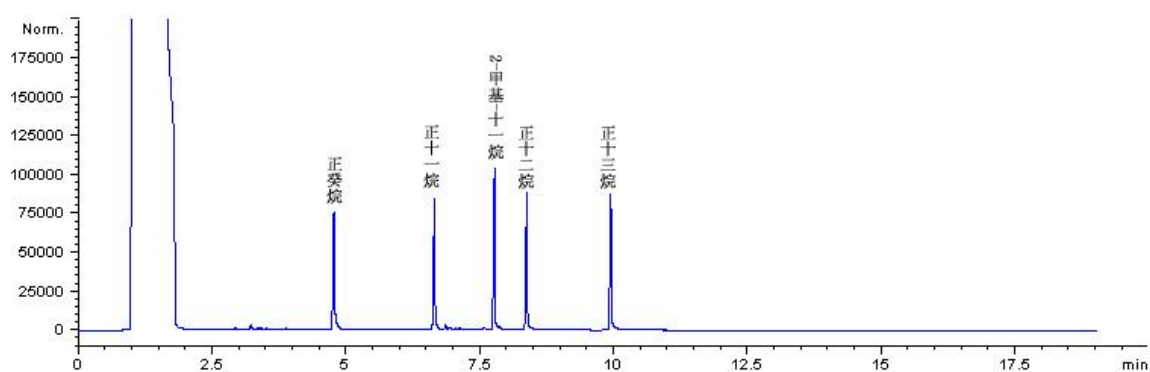


图 2 烷烃的标准色谱图

4.5.4 样品的测定

用微量注射器取 1.0-2.0 μ L 样品注入气相色谱仪，按照参考色谱条件进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰面积（或峰高）。

定性分析：

根据标准色谱图中正癸烷、正十一烷、正十二烷、正十三烷和内标物质加氢催化后的生成产物即 2-甲基-十一烷的保留时间定性。

定量分析：

采用内标法定量计算样品中四种烷烃的浓度，再根据数据处理中的方法计算出样品中短链氯化石蜡的含量。

4.6 数据处理

4.6.1 短链氯化石蜡浓度的计算

采用内标法对短链氯化石蜡进行定量。根据样品中生成烷烃在色谱图上的相对峰面积通过标准曲线计算出相应的质量浓度。然后根据计算出来的烷烃的质量浓度和氯化石蜡样品的氯含量信息计算出样品中短链氯化石蜡的质量浓度。具体方法如下：

$$C_{SCCPs, \text{样品}} = \frac{\sum_{i=10-13} C_{\text{烷烃}i, \text{样品}}}{1 - 34.5/35.5 \times E_{Cl, \text{样品}}} \quad (1)$$

其中, $C_{SCCPs, \text{样品}}$ (mg/L) 是样品中短链氯化石蜡的质量浓度, $C_{\text{烷烃}i, \text{样品}}$ (mg/L) 是样品中短链氯化石蜡转化生成的烷烃的质量浓度, 通过标准曲线计算获得, i 分别代表正癸烷、正十一烷、正十二烷和正十三烷。 $E_{Cl, \text{样品}}$ 是样品中氯化石蜡的氯含量。

氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的质量浓度 κ (mg/kg) 为:

$$\kappa = \frac{C_{SCCPs, \text{样品}}}{C_{\text{样品}}} \times 100 \quad (2)$$

其中, $C_{\text{样品}}$ (g/L) 是样品中氯化石蜡的质量浓度。

4.6.2 短链氯化石蜡转化率的计算

在样品分析中, 转化率 R 可以通过公式 (3) 计算得到,

$$R = \frac{ex_{2\text{-甲基-十一烷}}}{th_{2\text{-甲基-十一烷}}} = \frac{ex_{2\text{-甲基-十一烷}}}{C_{\text{内标}} \times (1 - 34.5/35.5 \times E_{Cl, \text{内标}})} \quad (3)$$

其中, $ex_{2\text{-甲基-十一烷}}$ (mg/L) 是实验中内标物质转化生成的2-甲基-十一烷的质量浓度。由于相同碳链的烷烃在FID检测器上的响应因子相差不多, 因此考虑到具体实施上的可操作性, 采用正十二烷的标准工作曲线进行计算。根据样品中2-甲基-十一烷在色谱图上的峰面积计算出相应的质量浓度。 $C_{\text{内标}}$ 是内标物质的质量浓度 (mg/L)。 $E_{Cl, \text{内标}}$ 是内标物质的氯含量。当转化率低于80%, 需要考虑更换催化剂。

4.7 质量控制和质量保证

4.7.1 检出限

本次编制标准的检出限包括碳链长度为10-13的正构烷烃的检出限和短链氯化石蜡的方法检出限。

(1) 烷烃检出限

烷烃的检出限取参照通用的气相色谱分析检出限计算方法, 使用与实际操作相同的试剂和方法, 分析接近于检出限附近的最低浓度的正癸烷、正十一烷、正十二烷和正十三烷标准溶液, 连续进行7次重复测定, 计算测定值的标准偏差, 按照公式 (4) 计算烷烃的检出限。

$$MDL_{\text{烷烃}} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (4)$$

其中， $MDL_{\text{烷烃}}$ 是烷烃的检出限， n 是样品重复测定的次数， t 是自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布（单侧）， S 是 n 次重复测定的标准偏差。

当测得的烷烃检出限高于限值时，应查找原因，重新测定使其满足标准限值的要求。应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

(2) 短链氯化石蜡的方法检出限

短链氯化石蜡的方法检出限采用实验室内人工合成的氯化石蜡产品氯蜡-52作为分析对象，该产品主要以碳链长度为20–26的石蜡作为原料进行合成，其中短链氯化石蜡的浓度较低。按照与氯化石蜡产品相同的样品制备、仪器分析和定量计算方法进行操作。连续进行7次重复测定，计算样品中短链氯化石蜡的质量浓度 κ ，并计算测定值的标准偏差，按照公式（4）计算样品中短链氯化石蜡质量浓度的方法检出限。得到短链氯化石蜡的方法检出限小于200mg/kg。

4.7.2 方法的精密度

本标准中方法的精密度包括日内精密度和日间精密度。以氯化石蜡某产品氯蜡-52作为分析对象，采用称重法配成质量浓度为5 g/L的正己烷溶液。日内精密度是指该样品在一天之内重复3次进样、分析，所得样品中短链氯化石蜡质量浓度 κ 的相对标准偏差。日间精密度是指相同样品一周内重复分析三次，所得样品中短链氯化石蜡质量浓度 κ 的相对标准偏差。

4.7.3 准确度

准确度是采用购买的浓度为100 mg/L，氯含量为63%的短链氯化石蜡标准溶液加入内标物质后进行分析测定。将测量结果根据4.7.1中数据处理方法进行计算，并与标准溶液中短链氯化石蜡的浓度进行比较，平行测定6次。

4.7.4 空白试验

每批（20个）样品至少做一个空白试验。空白样品以正己烷代替，不添加任何氯化石蜡样品，空白样品与实际样品试用相同方法分析测定，其目标化合物浓度应低于检出限。

当样品间可能存在交叉污染时（如高浓度样品）或样品分析过程中有重大变化时（如更换催化剂）应重新进行空白试验。

4.7.5 平行样品

每分析一批（20个）样品至少做10%的平行样品测定，平行样品相对偏差在30%以内。

4.7.6 中间浓度检验

样品分析时应定期进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与标准曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的标准曲线。

4.7.7 标准曲线

四种烷烃（即正癸烷、正十一烷、正十二烷和正十三烷）的标准曲线相关系数 r 应 ≥ 0.99 ，否则应重新绘制标准曲线。

5、标准中涉及的专利情况

本标准部分内容涉及专利《一种氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的检测方法》申请号：201210484955.X，专利申请单位为中国科学院大连化学物理研究所，为本标准主编单位，发明人为本标准主要编写人员。

6、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

碳骨架-气相色谱法不需要复杂的前处理步骤，操作简单，高灵敏度、高稳定性、分析成本相对较低，可以避免其他检测方法的误差，适用于常规实验室，适合氯化石蜡企业检测氯化石蜡物质中短链氯化石蜡含量分析。

7、本标准技术水平评价

通过与其他检测方法对比可得出，本标准检测方法准确，达到国内先进水平。

8、重大分歧意见的处理经过和依据

无

9、标准性质的建议说明

本标准适用国内氯化石蜡行业检测氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的要求，分

析方法准确、适用，总体水平达到国内先进水平。根据我国对标准属性的划分原则，本标准团体标准。

10、废止现行相关标准的建议

无

11、其它应予说明的事项

无