

团 体 标 准
T/ CCASC 3001-2020

氯化石蜡中短链氯化石蜡产品检测方法

Detection method of SCCPs in chlorinated paraffin industry

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国氯碱工业协会 发布

目 次

前言.....	2
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品制备.....	3
7 仪器分析.....	3
8 数据处理.....	4
9 质量控制和质量保证.....	5
10 安全及注意事项.....	7
附录 A（资料性附录） 气相色谱进样口衬管中催化剂装填方法示意图.....	8
附录 B（资料性附录） 烷烃的检出限和检出下限.....	9
附录 C（资料性附录） 方法精密度.....	10
附录 D（资料性附录） 方法准确度.....	11

前 言

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。中国是氯化石蜡生产大国,且目前没有测定氯化石蜡产品中短链氯化石蜡含量的相关标准和方法。为加强对国内氯化石蜡产品中短链氯化石蜡含量的检测和控制,规范氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的测定方法,制定本标准。

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公司共同编制。

本标准在编制过程中,充分考虑了国内现有氯化石蜡中短链氯化石蜡检测方法的优缺点,规定了氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的碳骨架-气相色谱法。

本标准由中国氯碱工业协会负责管理和具体技术内容解释。执行过程中如有意见和建议,请寄送中国氯碱工业协会(地址:天津市南开区白堤路 186 号天津电子科技中心 1105 室,邮政编码:300192),以供今后修订时参考。

本标准主编单位、参编单位、主要起草人:

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。

氯化石蜡中短链氯化石蜡产品检测方法

1 范围

本标准规定了短链氯化石蜡的碳骨架-气相色谱法。本标准适用于氯化石蜡产品中的短链氯化石蜡的分析检测。

本标准中烷烃的方法检出限和测定下限取决于分析过程中所使用仪器的灵敏度，如表1所示。短链氯化石蜡的方法检出限与样品中氯化石蜡的浓度及氯含量有关，短链氯化石蜡的最低检测浓度小于200 mg/kg。

表1

化合物	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
正癸烷	0.016	0.064
正十一烷	0.016	0.065
正十二烷	0.019	0.077
正十三烷	0.015	0.059

2 规范性引用文件

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601-2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603-2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

3 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 试剂和材料

4.1 溶剂

正己烷为农残级。

4.2 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。

4.3 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。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

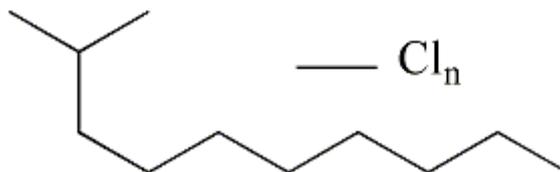


图1 氯代 2-甲基-十一烷结构示意图

4.4 催化剂

4.4.1 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 5 mL 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。

4.4.2 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%。

4.5 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。

4.6 载气/燃烧气

氢气，纯度≥99.99%。

4.7 助燃气

空气。

4.8 尾吹气

氮气，纯度≥99.99%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪

具有氢火焰离子化检测器。

5.2 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。

5.3 微量注射器，10 μL 。

5.4 红外灯。

5.5 分析天平，精度为 0.001 g。

6 样品制备

用天平称取 0.0050-0.0500 g（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。

7 仪器分析

7.1 还原催化剂的填装

分别称取 3.0 g 催化剂装填到气相色谱仪进样口衬管中，装填方式如附录 A 所示。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。

7.2 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。

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

7.3 校准

7.3.1 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 0.2000 g 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 20 g/L 的四种烷烃的混合工作母液。

7.3.2 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 $r \geq 0.99$ 。

7.3.3 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。

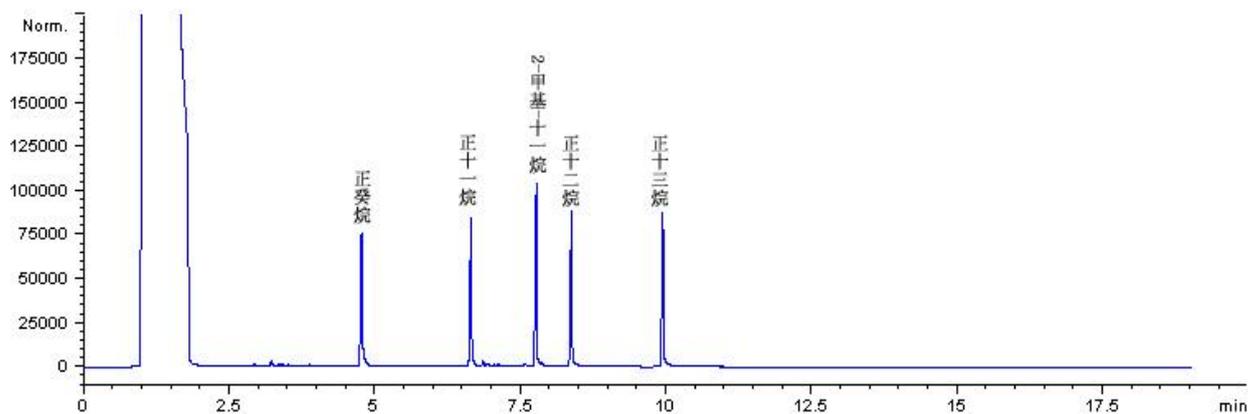


图2 烷烃的标准色谱图

7.4 样品的测定

用微量注射器取 1.0-2.0 μL 样品注入气相色谱仪，按照参考色谱条件（7.2）进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰面积（或峰高）。

7.4.1 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。

7.4.2 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。

8 数据处理

8.1 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:

$$\kappa = \frac{C_{SCCPs, \text{样品}}}{C_{\text{样品}}} \times 1000 \quad (2)$$

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

8.2 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。

9 质量控制和质量保证

9.1 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。

9.1.1 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, 详见附录 B。

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。

9.1.2 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。

9.2 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，详见附录C。

9.3 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8.1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，详见附录D。

9.4 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。

9.5 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。

9.6 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。

9.7 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 ，

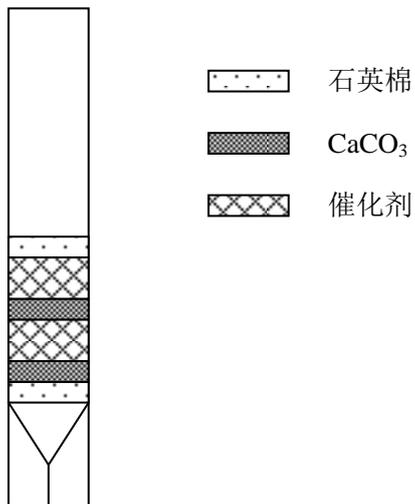
否则应重新绘制标准曲线。

10 安全及注意事项

- 10.1 高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰,当分析高浓度样品后应分析一个空白以防止交叉污染。
- 10.2 标准溶液应在密封的玻璃容器中避光低温保存,以避免由于溶剂挥发引起的浓度变化,建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。
- 10.3 定期对仪器的检出限进行检验和确认,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。定期更换进样垫等易受污染的部件。
- 10.4 定期对短链氯化石蜡的转化率进行测定分析,本方法要求短链氯化石蜡的转化率必须足够高,当转化率低于 80%, 需要考虑更换催化剂。
- 10.5 实验操作过程应有原始记录,包括详细的样品配制记录、仪器使用记录和质控记录,对具体的实验操作进行详细的描述。
- 10.6 实验过程中产生的废弃溶剂等,需放入专门的容器内保管和处理,避免废物排放污染周边环境。
- 10.7 分析实验室必须制定切实可行的规章制度,以保证仪器的正常运行、实验的规范操作、样品的正确处理、有机溶剂妥善处置、实验记录和文件及时存档。

附录 A
(资料性附录)

气相色谱进样口衬管中催化剂装填方法示意图



附录 B
(资料性附录)

烷烃的检出限 (MDL, mg/L) 和检出下限 (RQL, mg/L)

目标分析物	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	测定值 5	测定值 6	测定值 7	标准偏差	MDL	RQL
正癸烷	0.0478	0.0543	0.0587	0.0509	0.0523	0.0481	0.0428	0.0051	0.016	0.064
正十一烷	0.0573	0.0531	0.0472	0.0413	0.0500	0.0538	0.0521	0.0052	0.016	0.065
正十二烷	0.0520	0.0571	0.0449	0.0417	0.0409	0.0518	0.0519	0.0061	0.019	0.077
正十三烷	0.0533	0.0469	0.0503	0.0564	0.0499	0.0528	0.0423	0.0046	0.015	0.058

附 录 C
(资料性附录)
方法精密度

	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	测定值 5	测定值 6	测定值 7	测定值 8	测定值 9	相对标准偏差
样品中短链氯化石蜡转化成相应烷烃总浓度 (mg/L)	591.5	578.8	654.5	599.6	618.9	587.6	621.4	603.1	623.7	3.8%
样品中短链氯化石蜡的质量浓度 κ ($\times 10^3$ mg/kg)	239	234	265	242	250	238	251	244	252	3.8%

附 录 D
(资料性附录)
方法准确度

编号	烷烃总浓度 (mg/L)	氯含量 (%)	转化率 (%)	测定短链氯化石蜡浓度 (mg/L)	标准物质浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
1	37.1	63	98	95.7	100	-4.3
2	42.1	63	95	108.6	100	8.6
3	38.1	63	101	98.2	100	-1.8
4	37.2	63	107	96.0	100	-4.0
5	37.6	63	98	97.0	100	-3.0
6	39.1	63	97	100.8	100	0.8