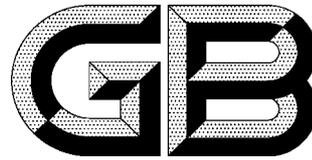


ICS 75.160.20
CCS E 31



中华人民共和国国家标准

GB/T 23799—2021

代替 GB/T 23799—2009

车用甲醇汽油(M85)

Methanol gasoline (M85) for motor vehicles

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

版权声明

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 23799-2021
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100211217097200
防伪号: 2021-1217-1010-2084-0701
时 间: 2021-12-17
定 价: 28元

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
车 用 甲 醇 汽 油 (M85)
GB/T 23799—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.org.cn

服务热线:400-168-0010

2021年10月第一版

*

书号: 155066·1-68338

版权专有 侵权必究

订单号: 0100211217097200 防伪编号: 2021-1217-1010-2084-0701 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 23799—2009《车用甲醇汽油(M85)》，与 GB/T 23799—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了表 1 外观脚注 a 中有关染料的规定(见表 1,2009 年版的表 1)；
- b) 更改了甲醇+多碳醇(C2~C8)(体积分数)项目为甲醇(体积分数)指标 82%~86%，增加测试方法 ASTM D7920(见表 1,2009 年版的表 1)；
- c) 删除 2009 年版的烃化合物+脂肪族醚项目(见 2009 年版的表 1)；
- d) 将 11 月 1 日至 4 月 30 日的蒸气压要求由不大于 78 kPa 更改为 45 kPa~78 kPa,5 月 1 日至 10 月 31 日的蒸气压要求由不大于 68 kPa 修改为 40 kPa~65 kPa(见表 1,2009 年版的表 1)；
- e) 将硫含量要求由不大于 80 mg/kg 更改为不大于 5 mg/kg,增加检测方法 GB/T 34100,并将仲裁方法更改为 GB/T 34100(见表 1,2009 年版的表 1)；
- f) 删除 2009 年版的多碳醇(C2~C8)项目(见 2009 年版的表 1)；
- g) 增加无机氯含量的测试方法 ASTM D7328(见表 1)；
- h) 增加水分测试方法 ASTM D7923(见表 1)；
- i) 将锰含量要求由不大于 2.9 mg/L 修改为不大于 2 mg/L(见表 1,2009 年版的表 1)；
- j) 增加铜片腐蚀项目,指标为不大于 1 级,测试方法为 GB/T 5096(见表 1)；
- k) 删除 2009 年版的附录 B“车用甲醇汽油(M85)中烃类化合物和脂肪族醚含量的测定法”；
- l) 更改附录 B“车用甲醇汽油(M85)中无机氯含量的测定法”(见附录 B,2009 年版的附录 C)；
- m) 删除 2009 年版的附录 D。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本文件起草单位：上海汽车集团股份有限公司技术中心、深圳市超美化工科技有限公司、山西省新能源汽车推广中心、安徽超美化工科技有限公司。

本文件主要起草人：胡云昊、杨友文、李瑞波、石磊、周应斌、沙园。

本文件于 2009 年首次发布,本次为第一次修订。

订单号: 0100211217097200 防伪编号: 2021-1217-1010-2084-0701 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

车用甲醇汽油(M85)

警示——如果不遵守适当的防范措施,本文件所属产品在生产、储运和使用等过程中可能存在危险。本文件无意对与本产品有关的所有安全问题提出建议。用户在使用本文件之前,有责任建立适当的的安全和健康措施,并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本文件规定了由 82%~86%(体积分数)的甲醇、车用汽油以及改善使用性能的添加剂调合而成的车用甲醇汽油(M85)的要求和试验方法、检验规则、标志、包装、运输和储存及安全。

本文件适用于车用甲醇汽油(M85)点燃式发动机汽车使用的燃料。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 511 石油和石油产品及添加剂机械杂质测定法
- GB/T 4756 石油液体手工取样法
- GB/T 5096 石油产品铜片腐蚀试验法
- GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8019 燃料胶质含量的测定 喷射蒸发法
- GB/T 8020 汽油中铅含量的测定 原子吸收光谱法
- GB/T 9725 化学试剂 电位滴定法通则
- GB/T 11140 石油产品硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
- GB 12268 危险货物物品名表
- GB 13690 化学品分类和危险性公示 通则
- GB/T 17476 使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)
- GB/T 17519 化学品安全技术说明书编写指南
- GB 17930 车用汽油
- GB/T 18612 原油有机氯含量的测定
- GB 19592 车用汽油清净剂
- GB 30000.7 化学品分类和标签规范 第 7 部分:易燃液体
- GB/T 34100 轻质烃及发动机燃料和其他油品中总硫含量的测定 紫外荧光法
- NB/SH/T 0164 石油及相关产品包装、储运及交货验收规则
- NB/SH/T 0711 汽油中锰含量的测定 原子吸收光谱法
- SH/T 0253 轻质石油产品中总硫含量测定法(电量法)
- SH/T 0689 轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法(紫外荧光法)

SH/T 0794 石油产品蒸气压的测定 微量法

ASTM D512 水中氯离子含量的试验方法(Standard test methods for chloride ion in water)

ASTM D1613 色漆、清漆、喷漆和有关产品中挥发性溶剂及化学中间体酸度的试验方法(Standard test method for acidity in volatile solvents and chemical intermediates used in paint, varnish, lacquer, and related products)

ASTM D4626 气相色谱响应因子计算规程(Standard practice for calculation of gas chromatographic response factors)

ASTM D5059 用X射线光谱学测定汽油中铅的试验方法(Standard test methods for lead and manganese in gasoline by x-ray spectroscopy)

ASTM D7328 通过使用含水试样注入的离子色谱分析法测定燃料乙醇中现存潜在无机硫酸盐和总无机氯化物的试验方法(Standard test method for determination of existent and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection)

ASTM D7920 用气相色谱法测定燃料甲醇(M99)和甲醇燃料混合物(M10至M99)的试验方法(Standard test method for determination of fuel methanol(M99) and methanol fuel blends(M10 to M99) by gas chromatography)

ASTM D7923 用卡尔·费歇尔滴定法测定乙醇和烃类混合物中水分的试验方法(Standard test method for water in ethanol and hydrocarbon blends by Karl Fischer titration)

ASTM E203 用卡尔·费休滴定法测定水分的试验方法(Standard test method for water using volumetric Karl Fischer titration)

3 术语和定义、缩略语

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

车用甲醇汽油(M85) methanol gasoline (M85) for motor vehicles

由甲醇、符合GB 17930要求的车用汽油以及改善使用性能的添加剂调合而成的产品。

注：甲醇加入量为82%~86%(体积分数)。

3.1.2

小死体积连接器 low-volume connector

连接两个内径1.6 mm和更细管线的特殊器件。

注：也称为零死体积连接器件。

3.1.3

分流比 split ratio

在毛细管气相色谱仪中，样品进样口载气的总流量与进入毛细管柱的载气流量之比。

3.2 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

TCEP 1,2,3-三-(2-氰基乙氧基)丙烷(1,2,3-tris-2-cyanoethoxypropane)

WCOT 内壁涂层的毛细管柱(wall-coated open tubular)

4 要求和试验方法

4.1 车用甲醇汽油(M85)的技术要求和试验方法应符合表1的要求。

4.2 用于调合车用甲醇汽油(M85)的车用汽油应符合 GB 17930。

4.3 车用甲醇汽油(M85)中所使用的添加剂应无公认的有害作用,并按推荐的适宜用量使用。车用甲醇汽油(M85)中不应含有任何可导致车辆无法正常运行的添加剂和污染物。车用甲醇汽油(M85)中不得人为加入甲缩醛、苯胺类、卤素以及含磷、含铁、含硅等化合物。

表 1 车用甲醇汽油(M85)的技术要求和试验方法

项目	单位	质量指标	试验方法
外观 ^a	—	橘红色透明液体,不分层,不含悬浮和沉降的机械杂质	目测
甲醇 ^b (体积分数)	%	82~86	附录 A
蒸气压 ^c 11月1日至4月30日 5月1日至10月31日	kPa	45~78 40~65 ^d	SH/T 0794
铅含量 ^e	g/L	≤0.002 5	GB/T 8020
硫含量 ^f	mg/kg	≤5	GB/T 34100
酸度(按乙酸计算)	mg/kg	≤50	ASTM D1613
溶剂洗胶质	mg/100 mL	≤5	GB/T 8019
未洗胶质	mg/100 mL	≤20	GB/T 8019
有机氯含量	mg/kg	≤2	GB/T 18612
无机氯含量 ^g (以 Cl ⁻ 计)	mg/kg	≤1	附录 B
钠含量	mg/kg	≤2	GB/T 17476
水分 ^h (质量分数)	%	≤0.5	ASTM E203
锰含量 ⁱ	mg/L	≤2	NB/SH/T 0711
铜片腐蚀(50℃,3h)	级	≤1	GB/T 5096
应加入有效的金属腐蚀抑制剂和有效的符合 GB 19592 的车用汽油清净剂。			
<p>^a 将试样注入 100 mL 玻璃量筒中观察,应当为橘红色透明液体,没有悬浮和沉降的机械杂质,在有异议时,以 GB/T 511 方法测定结果为准;橘红色是由于在车用甲醇汽油(M85)中加入了染料后形成的颜色;染料可选用烛红(别名苏丹四),如选用烛红时,添加量应为 8 mg/kg~10 mg/kg,烛红燃料索引号为 C. I. SolventRed 24 (26105),也可选用其他适宜染料。</p> <p>^b 也可采用 ASTM D7920 进行测定,在有异议时,以附录 A 方法测定结果为准。</p> <p>^c 换季时,加油站允许有 15 天的置换期。</p> <p>^d 广东、广西、海南全年执行此项要求。</p> <p>^e 也可采用 ASTM D5059 进行测定,在有异议时,以 GB/T 8020 方法测定结果为准。采用试验方法 ASTM D5059 时,需用甲醇(分析纯试剂)作为溶剂来制备校准溶液,以防止碳氢比较大的差异而引起误差。车用甲醇汽油(M85)中,不应人为加入含铅的添加剂。</p> <p>^f 也可采用 SH/T 0689、GB/T 11140、SH/T 0253 进行测定,在有异议时,以 GB/T 34100 方法方准。</p> <p>^g 也可采用 ASTM D7328、ASTM D512(方法 C)进行测定,在有异议时,以附录 B 方法测定结果为准。</p> <p>^h 也可采用 GB/T 6283、ASTM D7923 进行测定,在有异议时,以 ASTM E203 方法测定结果为准。</p> <p>ⁱ 车用甲醇汽油(M85)中,不应人为加入含锰的添加剂。</p>			

5 检验规则

5.1 检验与检验项目

车用甲醇汽油(M85)产品的检验为出厂检验,出厂检验项目为表 1 规定的所有项目。

5.2 组批规则

在原材料、工艺不变的条件下,产品每生产一罐(或釜)为一批。

5.3 取样

5.3.1 取样按 GB/T 4756 进行,取 2 L 样品作为检验和留样用。

5.3.2 取样应采用棕色玻璃容器。如果采用金属容器,该容器不应该有焊接。因为焊料会腐蚀溶解到甲醇燃料中,导致样品被污染。不应使用塑料容器。

5.4 判定规则

出厂检验结果符合表 1 规定时,则判定该批产品合格。

5.5 复验规则

如出厂检验结果中有不符合表 1 技术要求的规定时,按 GB/T 4756 的规定重新抽取双倍样品进行复验,复验结果如仍有不符合表 1 技术要求的项目时,则判定该批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和储存

6.1 车用甲醇汽油(M85)为易燃液体和有毒品,具有刺激性,其标志、包装、运输和储存及交货验收按 NB/SH/T 0164、GB 12268、GB 13690、GB 30000.7 和 GB 190 进行。

6.2 凡向用户销售的符合本文件的车用甲醇汽油(M85)所使用的加油机泵和容器上应标志“车用甲醇汽油(M85)”,并应根据 GB 12268、GB 13690、GB 30000.7 及 GB 190 标明易燃液体和有毒品标志,上述标志应标识在汽车驾驶员易看见的地方。

6.3 符合本文件的车用甲醇汽油(M85)在运输、储存过程中应使用专用的管道、容器和机泵。这些贮罐、泵、管线、计量器的密封件和材质应适应车用甲醇汽油(M85)的要求。在储存运输过程中,要保证整个系统干净和不含水,同时应严防外界水的吸入,对成品贮罐须安装带有干燥剂的呼吸阀。如果发生相分离,应进行专门处理。

6.4 在车用甲醇汽油(M85)的分配和计量系统中应避免使用未经防护的铝材料和没有衬里的丁腈橡胶分配软管。

注:车用甲醇汽油(M85)的分配和计量设备中使用未经保护的铝器件,会导致不溶性铝化合物进入燃料并造成汽车燃油滤网堵塞。而且,即使采用保护性铝器件,也会由于燃料与丁腈橡胶分配软管接触而增加了燃料的电导率,使这种腐蚀效应加剧。

7 安全

7.1 车用甲醇汽油(M85)的运输、储存、使用和事故处理等环节涉及安全方面的数据和信息,应包括在产品的“化学品安全技术说明书”中。生产商或供应商应提供根据 GB/T 17519 编写的其产品“化学品安全技术说明书”。

7.2 车用甲醇汽油(M85)中的甲醇蒸气对神经系统有刺激作用,吸入人体内,可引起失明和中毒。因此装卸与加油时,尽量减少车用甲醇汽油(M85)蒸气的挥发。口腔、眼睛、皮肤不应接触本品,避免吸入车用甲醇汽油(M85)蒸气。配制、装卸、加油人员应做相应防护措施,避免过量吸入有害蒸气。

7.3 车用甲醇汽油(M85)一旦溅到皮肤和眼睛里,应迅速用大量的清水冲洗,急速医疗。

7.4 不应用嘴吸车用甲醇汽油(M85),不应用车用甲醇汽油(M85)洗手、擦洗衣服、机件、灌注打火机和作喷灯燃料。

7.5 车用甲醇汽油(M85)着火时应用沙子、氟蛋白抗溶泡沫灭火剂、石棉布等灭火材料进行扑救。车用甲醇汽油(M85)溢出时,应进行专门处理。

北京中培质联 专用

附录 A

(规范性)

车用甲醇汽油(M85)中甲醇含量的测定法

A.1 方法概要

A.1.1 内标物叔戊基醇被加入样品中,然后导入装有两个柱子和一个柱子切换阀的气相色谱仪里,样品首先通过第一个柱子,即极性 TCEP 柱,轻烃排空,保留重烃组分和含氧化合物。

A.1.2 在甲基环戊烷从极性柱流出后,但甲醇从极性柱流出前,阀切换到反吹,含氧化合物进入非极性的 WCOT 柱上。在重烃组分流前,甲醇和内标物按沸点次序流出。

A.1.3 当内标物从非极性柱子流出后,柱切换阀切换到其初始位置反吹出重质烃类化合物。流出的组分采用火焰离子化或热导池检测器检测,记录与组分的浓度成正比例的检测器响应值,测定峰面积,并参考内标计算每个组分浓度。

A.2 意义和用途

A.2.1 车用甲醇汽油(M85)生产要求获得甲醇含量的信息,以确保合格的商品燃料质量,因为车用甲醇汽油(M85)的甲醇含量对使用该燃料的汽车性能会产生影响。

A.2.2 本方法除用于车用甲醇汽油(M85)生产控制外,还可用于测定燃料中的污染物。

A.3 仪器

A.3.1 色谱仪

A.3.1.1 操作条件

气相色谱仪按照表 A.1 给出的条件操作,切换阀和反吹系统的连接见图 A.1。载气流量控制系统应能获得要求的载气流速比例(见表 A.1)。按照表 A.1 所列的条件进行的 TECP/WCOP 柱的保留特性见表 A.2。压力控制装置和压力表应按照使用压力的需求进行设计。确切的描述及定义参见 ASTM E355。

表 A.1 色谱分析法分析条件

项 目	温度/℃	流速/(mL/min)	
柱箱温度	60	进样流速	75
进样器	200	柱子	5
检测器		辅助气	3
热导池检测器	200	补充气	18
火焰离子检测器	250		
阀	60		
载气-氦气			
进样量/ μ L		1	
分流比		15 : 1	
反吹时间/min		0.2~0.3	
阀复位时间/min		8~10	
整个分析时间/min		18~20	

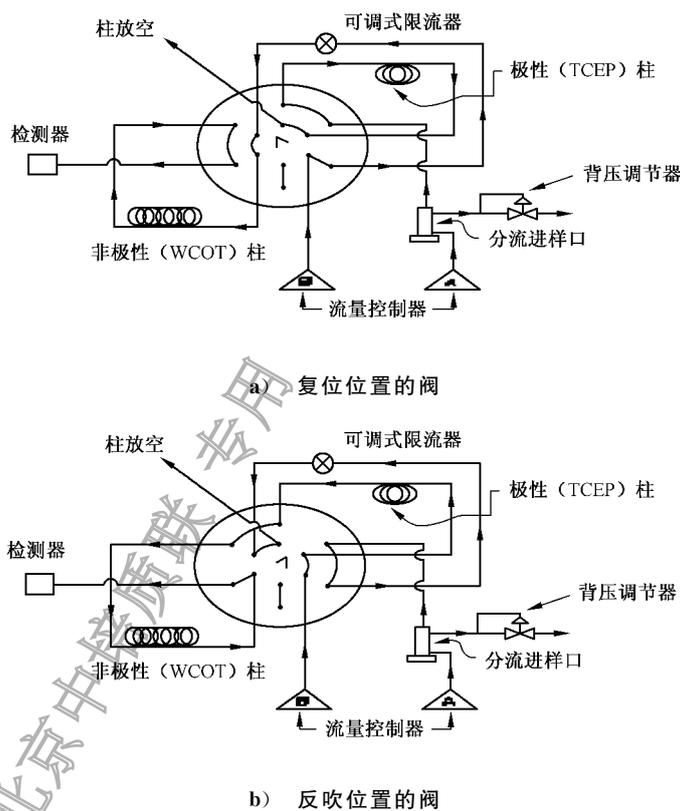


图 A.1 色谱系统示意图

表 A.2 按照表 A.1 所列的条件进行的 TECP/WCOP 柱的保留特性

组分	保留时间/min	相对保留时间
甲醇	3.21	0.44
叔戊基醇	7.30	1.00

注：相对保留时间指该组分的保留时间与内标物保留时间之比。

A.3.1.2 检测器

热导池检测器(TCD)或火焰离子检测器(FID)均可使用。系统应具有足够的灵敏度和稳定性以满足甲醇实际浓度变化 0.01% (体积分数) 时或内标在 50% (体积分数) 时的响应。

A.3.1.3 切换与反吹阀

一个十通阀, 位于气相色谱柱箱内, 可完成 A.7 的功能及图 A.1 的相关说明。阀应是小死体积设计且不会导致严重的色谱峰变形。

A.3.1.4 自动阀切换装置

尽量使用自动阀切换装置, 以确保切换时间的重复。此装置与进样和数据采集时间同步。如果没有该装置, 用秒表在进样时开始记录阀转换时间。

A.3.1.5 进样系统

该系统是一个分流进样装置。分流进样应保障进入柱内的实际样品量在标定量和检测仪最佳响应及线性范围之内。

A.3.1.6 样品导入系统

为能够将样品重复地导入分流进样装置的任何系统。微量进样器、自动进样器和液体样品进样阀都可以使用。

A.3.2 数据处理或计算系统

A.3.2.1 记录仪

记录仪满量程的响应范围 1 mV 或更小；满量程响应时间小于或等于 1 s，具有足够的灵敏度和稳定性，能够满足 A.3.1.2 要求。

A.3.2.2 积分仪或计算机装置

满足 A.3.1.2 要求，完成谱图的记录及数据处理，峰高和峰面积可由计算机、电子积分仪或手工方法测量。

A.3.3 色谱柱

A.3.3.1 极性柱

任何符合或优于以下所描述的色谱柱效及选择性的柱子均可采用：

TCEP 微填充柱：柱长 560 mm，外径 1.6 mm，内径 0.38 mm，不锈钢管，填充 0.14 g~0.15 g 的 20% TCEP 固定相，载体为 150 μm ~180 μm (100/80 目) 的红色硅藻土 P(AW)。该柱子被用于研究 A.12 的精密度和偏差数据。

柱子的操作环境控制温度应与柱箱温度(见表 A.1)相同。在相同的沸点范围内，柱子能完成挥发性烃类化合物与含氧化合物的分离。保留的含氧化合物和重烃类化合物可反吹到 A.3.3.2 非极性柱上。

A.3.3.2 非极性柱(分析柱)

任何相当或优于以下和图 A.2 所描述的色谱柱效及选择性的柱子均可采用。

WCOT 甲基硅烷柱：长 30 m，内径 0.53 mm，涂有 2.65 μm 厚度交联甲基硅烷的石英毛细管 WCOT 柱。该柱子用来研究 A.12 的精密度和偏差数据。

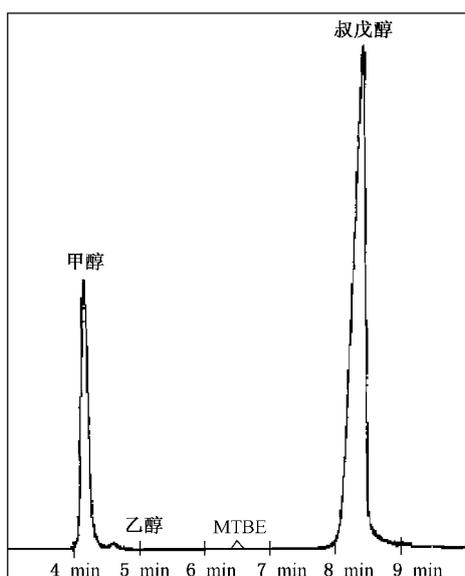


图 A.2 色谱结果示例

A.4 试剂和材料

A.4.1 载气:载气符合检测器类型的要求。纯度不小于 99.995%(体积分数)。

注:可以使用氦气。

A.4.2 甲醇:纯度 99.9%(质量分数),用于保留时间的确定及定量校正,已知含量且不存在其他被分析的组分。

警示——易燃,有害健康。

A.4.3 二氯甲烷:试剂等级,无挥发性残余物。

A.4.4 氮气:纯度 99.998%(体积分数),用于制备 TCEP 微填充柱。

警示——压力气体。

A.4.5 叔戊基醇(2-甲基-2-丁醇):纯度 99%(质量分数)以上,用作内标物。

警示——易燃,有害健康。

A.5 柱子的填充制备

A.5.1 TCEP 填充柱制备

A.5.1.1 只要能将车用甲醇汽油(M85)中的甲醇和叔戊基醇(内标物)从相同沸点范围的烃组成中保留的色谱柱,则均可使用。

A.5.1.2 10 g TCEP 溶解于 100 mL 二氯甲烷中,再将 40 g 150 μm ~180 μm (100/80 目)的红色硅藻土载体 P(AW)加入上述溶液中,快速将这些混合物转移到一个蒸发皿中并放入通风柜,不需擦掉容器上沉积的残留填充物。连续的、轻轻搅拌填充物直到所有的溶剂蒸发掉。该柱子填充物可直接用于制备 TCEP 柱子。

A.5.2 微填充柱 TCEP 的装填

A.5.2.1 用甲醇清洗一个长 560 mm、外径 1.6 mm(内径 0.3 mm)的不锈钢柱管,然后用压缩氮气干燥。

A.5.2.2 在柱管的一端塞入一股 6~12 根镀银的丝线或不锈钢网制成的堵头。慢慢地往柱子另一端加入 0.14 g~0.15 g 填充料,填加过程中轻轻晃动柱子以将填料填实。并于装料端加上堵头。在用丝线或不锈钢网堵头堵柱子时,柱子两端分别留下 6.4 mm,以保证填料不流出。

A.5.2.3 使用前,TCEP 和 WCOT 柱都应简单地加以老化。在色谱柱箱里把柱子连接到阀上(参见 A.7.1)。按照 A.7.3 调节载气流量,将阀放在复位位置上。几分钟后,提高柱箱温度到 120 °C,并且保持 5 min~10 min。在关闭载气前将柱子冷却到 60 °C。

A.6 取样

A.6.1 为获得有代表性的样品进行试验,使用 GB/T 4756 规定的程序进行取样。

A.6.2 车用甲醇汽油(M85)样品分析前应当储存在冰箱里直到试验时取样分析。如果不能立刻分析,则该样品应放在冰箱里。

A.6.3 在取样品分析前应充分振动样品容器。容许样品容器底部有颗粒沉淀,观察样品是否有明显的相分离。如果有,该样品将被废弃,要求重新采集样品。

A.7 仪器准备和条件确定

A.7.1 装配

采用小死体积连接器和细孔径管将 WCOT 柱子连接到阀系统。重要的是尽量减小色谱系统连接的死体积,否则色谱峰值将会变宽。

A.7.2 操作条件

按照表 A.1 调整操作条件(如果使用 TCD,不要打开检测器的电路),在操作前应对系统进行检测。

A.7.3 分流比调节

A.7.3.1 分流比调节参见图 A.1。

A.7.3.2 将阀设置在复位位置,在柱子放空口安装一个皂泡流量计,调节进样口压力至流速 5.0 mL/min。

A.7.3.3 安装流量计在分流口放空处,使用 A 气路流量控制器调节该流量为 70 mL/min。如果需要,按照 A.7.3.2 再重新检查出口流量。

A.7.3.4 将阀切换至反吹位置,调节阻力阀,使柱子出口流量与 A.7.3.2 相同。这对阀切换时将流量变化降至最小是非常必要的。

A.7.3.5 将阀切换到进样复位位置,调节 B 流量控制器,使得在检测器出口处的流量为 3.0 mL/min~3.2 mL/min。根据具体仪器需要,加辅助气或 TCD 流量,以便使检测器出口处总流量为 21 mL/min。

A.7.4 检测器

使用热导检测器时,打开热导桥流电路系统,使检测器达到平衡。当使用火焰离子化检测器时,设置氢气和空气流量,点燃火焰,然后打开静电计。

A.7.5 阀切换时间

A.7.5.1 阀从反吹位置转换回到复位位置的时间对每个柱子系统都有微小变化,应按照 A.7.5.2~A.7.5.4 的方法做实验室测定。积分仪和阀计时器的启动时间应当与进样及反吹时间等保持同步,以便准确地重复反吹时间。

A.7.5.2 准备一个比例为 40%(体积分数)甲醇、10%(体积分数)汽油(不含甲醇)和 50%(体积分数)叔

戊醇(内标)的混合液。

A.7.5.3 最初设定阀反吹时间为 0.23 min。当阀位于复位位置时,注入 1 μL 混合液。在进样 0.23 min 后,切换阀于反吹位置直到用认可的内标物完全流出为止,记录此时间作为复位时间,即阀回到复位位置的时间。当所有保留的烃类化合物被反吹出时,信号将回到稳定的基线并且系统准备做下次分析。色谱仪显示与图 A.2 相同的谱图。

A.7.5.4 通过分析 A.7.5.2 制备的混合液,使阀的切换时间优化是非常重要的。通过 0.2 min~0.3 min 控制阀切换时间来测定正确的反吹时间。当阀切换太早时,C₅ 和轻质烃类化合物就会被反吹,与含氧化合物一同出峰。如果阀切换的太晚,部分甲醇可能被放空,导致不正确的甲醇测定结果。

A.8 校正计算

A.8.1 准备至少三个不同的汽油与甲醇调和样品,汽油中不含甲醇和叔戊基醇。调和样品的制备参考 ASTM D4307 程序。每个组分的体积百分含量在恒定的温度下计算,这些已知浓度的调和物包含了一定已知浓度的甲醇。

A.8.2 按照 A.9 分析每一种校准混合物。

A.8.3 用手动方法或积分仪测定甲醇和内标物峰面积。按照方法 ASTM D4626 计算甲醇相对于内标的相对响应因子。

A.9 试验步骤

A.9.1 样品准备

从冰箱中取出样品,并且按照 A.6.3 描述取样分析。所用样品、内标和任何体积计算的容器,均在一定温度下平衡后使用。精确的加入已知体积的叔戊基醇内标样品到已知体积的样品中,正确测定样品体积。

注:内标体积一般为 40%~60%(体积分数)。

A.9.2 色谱分析

将含内标物的有代表性的样品导入色谱仪,按 A.7.5 规定的阀切换时间进行测定。

注:分流比 15:1,样品量 1 μL。

A.9.3 色谱图描述

比较样品分析结果和校准分析结果,识别甲醇和内标物。

A.10 计算

确定甲醇的峰后,测量甲醇和内标峰的面积。按式(A.1)计算甲醇的含量:

$$\varphi(M) = \frac{RR_v(M) \times V(S) \times A(M)}{A(S) \times V(F)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

$\varphi(M)$ ——甲醇的含量(体积分数),%;

$V(S)$ ——内标物(叔戊基醇)的体积,单位为毫升(mL);

$V(F)$ ——车用甲醇汽油(M85)样品的采样体积,单位为毫升(mL);

$A(M)$ ——甲醇峰面积或峰高;

$A(S)$ ——内标物(叔戊基醇)的峰面积或峰高;

$RR_v(M)$ ——甲醇(与内标物有关)相对校正因子。

A.11 报告

报告甲醇含量百分数,精确至 0.1%(体积分数)。

A.12 精密度和偏差

A.12.1 精度

用本方法测定的车用甲醇汽油(M85)中甲醇的精密度尚未确定。

A.12.2 偏差

由于没有合适的参考材料用于测定车用甲醇汽油(M85)中的甲醇含量的偏差,因此本方法的偏差无法确定。

北京中培质联

附录 B

(规范性)

车用甲醇汽油(M85)中无机氯含量的测定法

B.1 方法概要

以银离子复合电极为工作电极,采用自动电位滴定法,用硝酸银标准滴定溶液滴定车用甲醇汽油(M85)中的氯离子,电位随滴定剂所用体积变化率 dU/dV 最大点为其滴定终点,根据硝酸银标准滴定液的消耗量计算出车用甲醇汽油(M85)中的氯离子含量。

B.2 仪器和设备

B.2.1 自动电位滴定仪:型号为 809 Titrandro Metrohm;分辨率 0.1 mV;精度 0.2%。

B.2.2 电极:银离子复合电极:Ag/AgCl,6.0726.100 Metrohm。

B.2.3 磁力搅拌器:备有磁力搅拌子。

B.2.4 微量滴定管:10 mL。

B.2.5 容量瓶:10 mL、1 000 mL。

B.2.6 移液管:50 mL。

B.3 试剂和溶液

B.3.1 试剂规格

本试验方法中所使用的试剂,在未注明其他规格时,均为分析纯,所用水符合 GB/T 6682 二级水及以上规格。

B.3.2 硝酸溶液(1+3)

量取 1 体积浓硝酸与 3 体积水混匀。

B.3.3 氯化钠标准溶液(100 mg/L,以氯离子计)

称取 0.164 8 g 在 500 °C ~ 600 °C 灼烧恒重的基准试剂氯化钠,先用少量水溶解,再全部转移到 1 000 mL 的容量瓶中,用水定容,摇匀,备用。

B.3.4 硝酸银标准滴定溶液 [$\rho(\text{AgNO}_3) = 1.699 \text{ g/L}$]

B.3.4.1 配制

称取 1.75 g 硝酸银,先用少量水溶解,再全部转移到 1 000 mL 的容量瓶中,用水定容,摇匀,溶液储存于棕色试剂瓶中。

B.3.4.2 标定

按 GB/T 9725 的规定进行标定,称取 0.22 g 在 500 °C ~ 600 °C 灼烧恒重的基准试剂氯化钠于 200 mL 烧杯中,并加入 70 mL 水使之完全溶解,再加 10 mL 淀粉溶液(10 g/L),以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用配置好的硝酸银标准滴定溶液滴定,电位随滴定剂所用体积变化率 dU/dV 最大点为其滴定终点。并按 GB/T 9725 中二级微商法计算滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积 V 。

B.3.4.3 计算

硝酸银标准滴定溶液的实际浓度按式(B.1)计算:

$$\rho(\text{AgNO}_3) = m \times 1\,000 / (58.442 \times V) \times 169.869 \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

- $\rho(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准滴定溶液的质量浓度,单位为克每升(g/L);
- m ——氯化钠质量的准确数值,单位为克(g);
- V ——滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 58.442——氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 169.869——硝酸银的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

B.4 操作步骤

B.4.1 当试样中氯离子的含量大于或等于 4.0 mg/kg 时,采用直接滴定法进行测定,操作如下:

用 50 mL 移液管量取 50 mL 被测试样于 100 mL 烧杯中,加入硝酸溶液(1+3)0.2 mL,混合均匀后用硝酸银标准滴定溶液开始滴定,电位随滴定剂所用体积变化率 dU/dV 最大点为其滴定终点,记录滴定终点时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积,在测定过程中可以根据试样中氯离子的含量多少适当调整硝酸银标准滴定溶液的浓度。

B.4.2 当试样中氯离子的含量小于 4.0 mg/kg 时,采取标准加入法进行测定,操作如下:

用 50 mL 移液管分别量取几份等量的 50 mL 被测试样于 100 mL 烧杯中,再向其中各份试样中分别加入 2 mL、3 mL、4 mL、 $\dots V_i \dots V_n$ 浓度为 100 mg/L 的氯化钠标准溶液,然后分别加入硝酸溶液(1+3)0.2 mL,混合均匀后对每份样品分别用硝酸银标准滴定溶液进行滴定,电位随滴定剂所用体积变化率 dU/dV 最大点为其滴定终点,记录每份样品滴定终点时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积,绘制消耗的硝酸银标准滴定液的体积对氯化钠标准溶液加入量 V_i 的曲线,见图 B.1。如被测试样中不含氯离子,曲线应通过原点,如果曲线不经过原点,说明含有氯离子,外延曲线与横坐标相交,交点至原点的距离(见图 B.1)为试样中氯离子相当于氯离子标准溶液的体积 V_0 ,根据 V_0 计算试样中氯离子的含量。

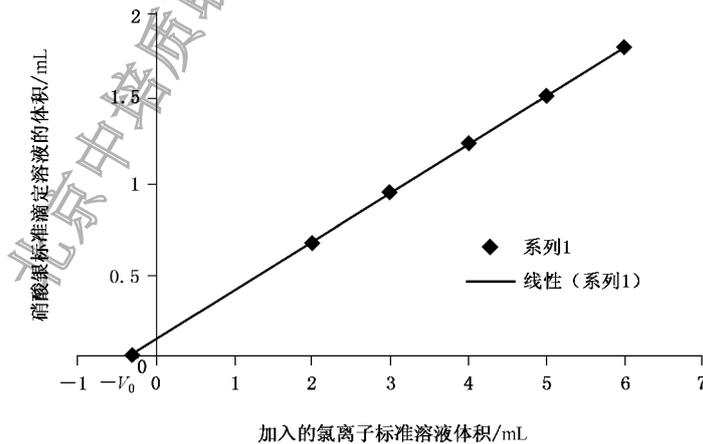


图 B.1 测定试样中氯离子的标准加入法曲线

B.4.3 用已知质量的 10 mL 容量瓶量取 10 mL 被测试样并称量,精确到 0.000 1 g,记录被测试样的质量 m ,计算被测试样的密度。

B.5 计算

B.5.1 当试样中被测元素的含量不低于 4.0 mg/kg 时,其中的氯离子含量按式(B.2)计算:

$$X(\text{Cl}^-) = 35.5 \times [V(\text{AgNO}_3) \times \rho(\text{AgNO}_3) / (1\,000 \times 169.869)] \times 10^6 / (V_t \times \rho_t) \quad \dots\dots\dots (\text{B.2})$$

式中:

- $X(\text{Cl}^-)$ ——被测试样中氯离子的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- 35.5 ——氯的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 169.869 ——硝酸银的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- $V(\text{AgNO}_3)$ ——到滴定终点时所消耗的硝酸银标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);
- $\rho(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准滴定液的质量浓度,单位为克每升(g/L);
- V_t ——滴定时所取试样的体积,单位为毫升(mL);
- ρ_t ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

B.5.2 当试样中被测元素含量低于 4.0 mg/kg 时,其中的氯离子含量按式(B.3)计算:

$$X(\text{Cl}^-) = V_0 \times \rho_0 / (V_t \times \rho_t) \quad \dots\dots\dots (\text{B.3})$$

式中:

- $X(\text{Cl}^-)$ ——被测试样中氯离子的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ_0 ——加入的标准氯离子的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_0 ——其数值为标准加入法曲线与 x 轴的交点与原点的距离,单位为毫升(mL);
- V_t ——滴定时所取试样的体积,单位为毫升(mL);
- ρ_t ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

B.5.3 试样的密度按式(B.4)计算:

$$\rho_t = m / V \quad \dots\dots\dots (\text{B.4})$$

式中:

- ρ_t ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- V ——试样的体积,单位为毫升(mL)。

B.6 精密度

重复性:在同一实验室,同一分析者使用同一台仪器分析同一样品,重复测定数值不应超过表 B.1 的数值。

表 B.1 无机氯含量测定法的重复性要求

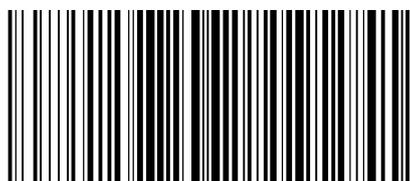
氯离子含量/(mg/kg)	允许差/(mg/kg)
0~10.0	0.2
10.1~50.0	0.4
50.1~100.0	0.5

B.7 报告

取两次重复测定结果的算术平均值作为试样的测定结果,精确至 0.1 mg/kg。

参 考 文 献

- [1] ASTM D4307 用作分析标准的液体掺混物的制备规程(Standard practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards)
- [2] ASTM E355 气相色谱术语及其关系的规程(Standard practice for gas chromatography terms and relationships)
-



GB/T 23799-2021



码上扫一扫 正版服务到

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-68338