



中华人民共和国国家标准

GB/T 23799—2009

车用甲醇汽油(M85)

Methanol gasoline (M85) for motor vehicles

2009-05-18 发布

2009-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准修改采用 ASTM D5797:2007《点燃式发动机汽车用甲醇燃料(M70~M85)标准规范》(英文版),本标准与 ASTM D5797:2007 章条对照参见附录 D。

本标准与 ASTM D5797:2007 相比,主要差异如下:

- 本标准在采用 ASTM D5797:2007 引用标准时,已有国家标准、石化行业标准的,采用我国相应的国家标准或石化行业标准;对我国无相应标准的,仍采用 ASTM D5797:2007 的引用标准;
- 指定仲裁试验方法;
- 取消按地理位置分布和环境温度范围规定的甲醇燃料(M70~M85)的级别,只设一种车用甲醇汽油(M85);
- 修改原标准中外观指标,将原标准中的清亮透明液体修改为橘红色透明液体,并对橘红色的形成予以规定;
- 将原标准中甲醇燃料(M85)的蒸气压限值修改为“11月1日至4月30日不大于78 kPa,5月1日至10月31日不大于68 kPa”;
- 将原标准中甲醇燃料(M85)的硫含量指标限值由原来的“不大于160 mg/kg”修改为“不大于80 mg/kg”;取消了原标准中硫含量测试方法 ASTM D1266《石油产品中硫的测定方法(燃灯法)》;
- 取消原标准中磷含量的指标,增加钠含量指标及其测定方法;
- 增加铅含量、水含量的测定方法,将铅含量指标限值由原来的“不大于2.6 mg/L”修改为“不大于2.5 mg/L”;取消了原标准中蒸气压的测定方法;
- 增加锰含量限值为不大于2.9 mg/L;
- 增加表注:“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”和“不得人为加入对车辆可靠性和后处理系统有害的含卤化物的添加剂及含铁、含铅和含磷的添加剂”;
- 增加“检验规则”、“标志、包装、运输和贮存”及“安全”等章节;
- 将原标准中的附录 A1 和附录 A2 修改为本标准的规范性附录 A 和附录 B;增加规范性附录 C 和资料性附录 D;
- 取消关键词一章和附录 A3、附录 X1、附录 X2。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录,附录 D 为资料性附录。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会(SAC/TC 280/SC 1)归口。

本标准负责起草单位:上海内燃机研究所、深圳市超美化工科技有限公司、上海焦化有限公司、上海汽车集团股份有限公司技术中心、中国海洋石油总公司、山西佳新能源化工实业有限公司、北京雄韬伟业能源科技开发有限公司。

本标准参加起草单位:新奥集团股份有限公司、陕西延长中立新能源有限责任公司、山西华顿实业有限公司、上海华普汽车有限公司、江苏南大高科技产业有限责任公司、新疆维吾尔自治区世纪石油化工有限公司。

本标准主要起草人:兰志波、杨友文、齐洪元、李瑞波、谢振华、石磊、唐琛、刘芳华、宋金环、王建忠。

本标准为首次发布。

车用甲醇汽油(M85)

1 范围

本标准规定了由 84%~86% (体积分数) 的甲醇和 16%~14% (体积分数) 的车用汽油 (符合 GB 17930) 及改善使用性能的添加剂调合而成的车用甲醇汽油(M85)的术语和定义、缩略语、要求和试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存及安全。

本标准所属产品适用于作为车用甲醇汽油(M85)点燃式发动机汽车的燃料。

甲醇的分子式为 CH_3OH 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998, eqv ISO 3170:1988)
- 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 6283—2008, ISO 760:1978, NEQ)
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)
- GB/T 8019 燃料胶质含量的测定 喷射蒸发法
- GB/T 8020 汽油铅含量测定法(原子吸收光谱法)
- GB/T 9725—2007 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 常用危险化学品的分类及标志
- GB/T 16483 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序
- 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 17930 车用汽油
- GB/T 18612 原油中有机氯含量的测定 微库仑计法
- GB 19592 车用汽油清净剂
- SH 0164 石油产品包装、贮运及交货验收规则
- SH/T 0253 轻质石油产品中总硫含量测定法(电量法)
- SH/T 0663 汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)
- 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 0711 汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法)
- SH/T 0794 石油产品蒸气压的测定 微量法
- ASTM D512 水中氯离子含量试验方法(方法 C)
- ASTM D872 柏油路硫化物指数试验方法
- ASTM D1613 挥发性溶剂和涂料、漆膜、油漆等其他相关化学介质中的酸度试验方法
- ASTM D4626 气相色谱响应因子的计算方法

ASTM D5059 汽油中铅含量的试验方法(X射线光谱法)

ASTM E203 水含量试验法(卡尔·费休法)

3 术语和定义、缩略语

下列术语和定义、缩略语适用于本标准。

3.1

脂肪族醚 aliphatic ether

含有一个氧原子的无灰的有机化合物,该氧原子在两个有机基团的碳原子之间,其分子式为 $C_nH_{2n+2}O$, n 是 5~8。本标准中的脂肪族醚仅指饱和化合物。

3.2

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

由甲醇和车用汽油调合而成的产品。

注:甲醇加入量为 84%~86%(体积分数)。

3.3

多碳醇 higher alcohols

指碳数为 2~8,分子式为 $C_nH_{2n+1}OH$ 的脂肪醇。

3.4

烃化合物 hydrocarbon

仅含有氢和碳的化合物,在车用甲醇汽油(M85)中,来自于调合组分车用汽油。

3.5

小体积连接器 low-volume connector

零死体积连接器件。

连接两个内径 1.6 mm 和更细管线的特殊器件。

3.6

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。

3.7

TCEP

1,2,3-三-(2-氰基乙氧基)丙烷,气相色谱的固定液。

3.8

WCOT

毛细管柱子类型的缩写,指内壁涂层的毛细管柱,该类毛细管柱是在柱内壁涂一层薄的固定液。

4 要求和试验方法

车用甲醇汽油(M85)的技术要求和试验方法见表 1。

表 1 车用甲醇汽油(M85)的技术要求和试验方法

项 目	质量指标	试验方法
外观	橘红色透明液体,不分层,不含悬浮和沉降的机械杂质	目测 ^a
甲醇+多碳醇($C_2 \sim C_8$)(体积分数)/%	84~86	附录 A(测甲醇)、SH/T 0663(测多碳醇)

表 1 (续)

项 目	质量指标	试验方法
烃化合物+脂肪族醚 ^b (体积分数)/%	14~16	附录 B
蒸气压/kPa		
11月1日至4月30日	不大于 78	SH/T 0794
5月1日至10月31日	不大于 68	
铅含量 ^c /(mg/L)	不大于 2.5	GB/T 8020、ASTM D5059
硫含量 ^d /(mg/kg)	不大于 80	GB/T 11140、SH/T 0253、SH/T 0689
多碳醇(C ₂ ~C ₈)(体积分数)/%	不大于 2	SH/T 0663
酸度(按乙酸计算)/(mg/kg)	不大于 50	ASTM D1613
实际胶质/(mg/100 mL)	不大于 5	GB/T 8019
未洗胶质/(mg/100 mL)	不大于 20	GB/T 8019
有机氯含量/(mg/kg)	不大于 2	GB/T 18612
无机氯含量(以 Cl ⁻¹ 计) ^e /(mg/kg)	不大于 1	附录 C、ASTM D512(方法 C)
钠含量/(mg/kg)	不大于 2	GB/T 17476
水分 ^f (质量分数)/%	不大于 0.5	ASTM E203、GB/T 6283
锰含量 ^g /(mg/L)	不大于 2.9	SH/T 0711
注: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。 不得人为加入对车辆可靠性和后处理系统有害的含卤化物的添加剂及含铁、含铅和含磷的添加剂。		
<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)中加入了烛红(别名苏丹四)染料后形成的,烛红的添加量应为 8 mg/kg~10 mg/kg,烛红染料索引号为 C. I. Solvent Red 24(26105),除此不得再人为添加其他类型的染料。</p> <p>b “烃化合物+脂肪族醚”为符合 GB 17930 的车用汽油。也可以根据甲醇、其他醇和水的含量,从 100 中减去其加和值,得到“烃化合物+脂肪族醚”的含量。但在有异议时,以附录 B 方法测定结果为准。</p> <p>c 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。</p> <p>d 在有异议时,以 SH/T 0689 方法测定结果为准。采用试验方法 GB/T 11140 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。</p> <p>e 在有异议时,以附录 C 方法测定结果为准。</p> <p>f 在有异议时,以 ASTM E203 方法测定结果为准。</p> <p>g 锰含量是由于调入了车用汽油后引入的,是指以甲基环戊二烯三碳基锰形式存在的总锰含量,除此不得再人为添加其他类型的含锰添加剂。</p>		

5 检验规则

5.1 检验分类与检验项目

本标准所属产品的检验为出厂检验,出厂检验项目为第 4 章技术要求规定的所有项目。

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。如果应采用金属容器,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。严禁使用塑料容器。

5.4 判定规则

出厂检验结果符合第 4 章技术要求的规定时,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第 4 章技术要求的规定时,按 GB/T 4756 的规定重新抽取双倍样品进行复检,复检结果如仍有一项不符合第 4 章技术要求的规定时,则判定该批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

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、运输和贮存及交货验收按 SH 0164、GB 12268、GB 13690 和 GB 190 进行。

6.2 凡向用户销售的符合本标准的车用甲醇汽油(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 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 符合本标准的车用甲醇汽油(M85)在运输、贮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。在贮存运输过程中,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 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。因此,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。

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”(Material Safety Data Sheet)中。生产商或供应商应提供根据 GB/T 16483 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。严禁口腔、眼睛、皮肤接触本品,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 严禁用嘴吸车用甲醇汽油(M85),严禁用车用甲醇汽油(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、石棉布等进行扑救。车用甲醇汽油(M85)溢出时,应进行专门处理。

7.6 本标准规定的车用甲醇汽油(M85)只适用于作车用甲醇汽油(M85)点燃式发动机汽车的燃料,不得用于任何其他用途。

附 录 A
(规范性附录)
车用甲醇汽油(M85)中甲醇含量的测定法

A.1 范围

本方法是用气相色谱仪测定车用甲醇汽油(M85)中的甲醇含量。本方法适合于测定车用甲醇汽油(M85)中甲醇含量(体积分数)的范围为70%~95%。

A.2 方法概要

A.2.1 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.2.2 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。在重烃组分流出前,甲醇和内标物按沸点次序流出。

A.2.3 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.3 意义和用途

A.3.1 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.3.2 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.4 仪器**A.4.1 色谱仪**

确切的描述及定义参见 ASTM E355。

A.4.1.1 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)。压力控制装置和压力表应满足表 A.2 要求。

表 A.1 色谱分析法分析条件

项 目		分析条件
温度/℃	柱箱温度	60
	进样器	200
	检测器	
	热导池检测器	200
	火焰离子检测器	250
	阀	60
流速/(mL/min)	进样流速	75
	柱子	5
	辅助气	3
	补充气	18
载气		氮气

表 A.1 (续)

项 目	分析条件
进样量/ μL	1
分流比	15 : 1
反吹时间/min	0.2~0.3
阀复位时间/min	8~10
分析时间/min	18~20

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

A.4.1.2 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.4.1.3 切换与反吹阀

一个十通阀,位于气相色谱柱箱内,可完成 A.8 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.4.1.4 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.4.1.5 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。

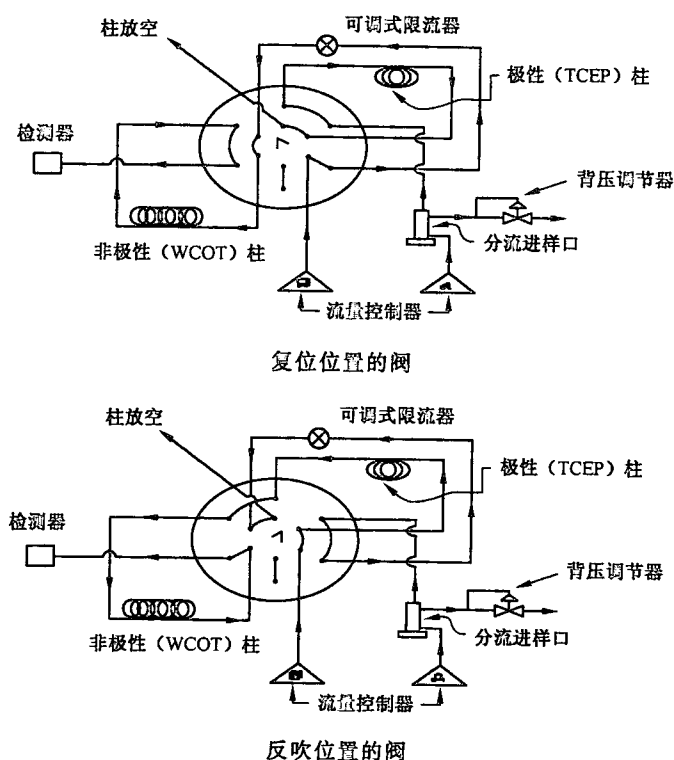


图 A.1 色谱系统示意图

A.4.1.6 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.4.2 数据处理或计算系统

A.4.2.1 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.4.1.2 要求。

A.4.2.2 积分仪或计算机装置

满足 A.4.1.2 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.4.3 色谱柱

A.4.3.1 极性柱

任何符合或好于 A.4.3.1.1 所描述的色谱柱及选择性的任何柱子均可采用。柱子应按照 A.4.3.2 柱子要求的温度操作。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.4.3.2 非极性柱上。

A.4.3.1.1 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.13 的精密度和偏差数据。

A.4.3.2 非极性柱(分析柱)

任何相当或优于 A.4.3.2.1 和图 A.2 所描述的色谱柱效及选择性的任何柱子均可采用。

A.4.3.2.1 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.13 的精密度和偏差数据。

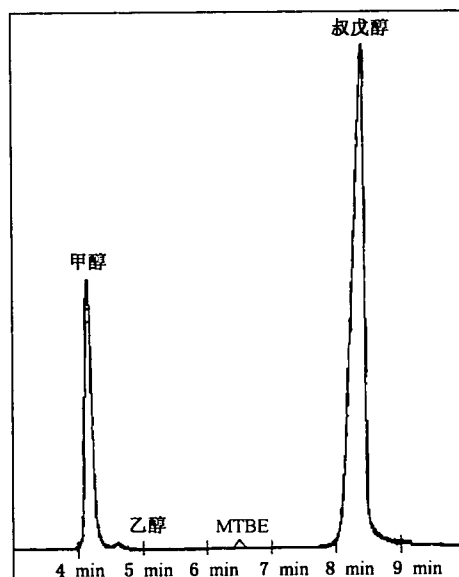


图 A.2 色谱结果示例

A.5 试剂和材料

A.5.1 载气：载气符合检测器类型的要求。纯度(体积分数)不小于 99.995%。

注：可以使用氮气。

A.5.2 甲醇：纯度(质量分数)99.9%，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。

警告:易燃,有害健康。

A. 5.3 二氯甲烷:试剂等级,无挥发性残余物。

A. 5.4 氮气:纯度(体积分数)99.998%,用于制备 TCEP 微填充柱。

警告:压力气体。

A. 5.5 叔戊基醇(2-甲基-2-丁醇):纯度(质量分数)99%以上,用作内标物。

警告:易燃,有害健康。

A.6 柱子的填充制备

A.6.1 TCEP 填充柱制备

A.6.1.1 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.6.1.2 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。连续地、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.6.2 微填充柱 TCEP 的装填

A.6.2.1 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.6.2.2 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.6.2.3 柱老化

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.8.1)。按照 A.8.3 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 $^{\circ}\text{C}$,并且保持 5 min~10 min。在关闭载气前将柱子冷却到 60 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.7 取样

A.7.1 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.7.2 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.7.3 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.8 仪器准备和条件确定

A.8.1 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.8.2 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.8.3 分流比调节

参见图 A.1。

A.8.3.1 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. 8. 3. 2 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. 8. 3. 1 再重新检查出口流量。

A. 8. 3. 3 将阀切换至反吹位置,调节阻力阀,使柱子出口流量与 A. 8. 3. 1 相同。这对阀切换时将流量变化降至最小是非常必要的。

A. 8. 3. 4 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. 8. 4 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. 8. 5 阀切换时间

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,应按照以下方法做实验室测定。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. 8. 5. 1 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. 8. 5. 2 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 μ L 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. 8. 5. 3 通过分析 A. 8. 5. 1 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。当阀切换得太早时, C_5 和轻质烃类化合物就会被反吹,与含氧化合物一同出峰。如果阀切换得太晚,部分甲醇可能被放空,导致不正确的甲醇测定结果。

A. 9 校正计算

A. 9. 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. 9. 2 按照 A. 10 分析每一种校准混合物。

A. 9. 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. 10 试验步骤

A. 10. 1 样品准备

从冰箱中取出样品,并且按照 A. 7. 3 描述取样分析。所用样品、内标物和量取样品的任何容器,均在一定温度下平衡后使用。精确地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:内标物一般为 40%~60%(体积分数)。

A. 10. 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. 8. 5 规定的阀切换时间进行测定。

注:分流比 15:1,样品量 1 μ L。

A. 10. 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. 11 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:

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

式中:

$V(M)$ = 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;

$RRv(M)$ = 甲醇(与内标物有关)相对校正因子。

A.12 报告

报告甲醇含量(体积分数), 精确至 0.1%。

A.13 精密度和偏差

A.13.1 精密度

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.13.2 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。

附录 B

(规范性附录)

车用甲醇汽油(M85)中烃化合物和脂肪族醚含量的测定法

B.1 范围

本方法适应于测定车用甲醇汽油(M85)中的烃类化合物和脂肪族醚的含量。

B.2 方法概要

将车用甲醇汽油(M85)加入氯化钠溶液中,再加入蒸馏水,使烃类化合物和脂肪族醚与甲醇形成相分离,在巴布科克(Bobcock)乳油瓶中用肉眼观测。

B.3 意义和用途

保持车用甲醇汽油(M85)中烃类化合物和脂肪族醚与甲醇间的特定比例,对于车用甲醇汽油(M85)汽车的启动、运行和排放性能非常重要,同时对于含车用甲醇汽油(M85)燃烧过程中可视火焰的产生也非常重要。

B.4 仪器

B.4.1 巴布科克(Bobcock)乳油瓶,硼硅玻璃制,165 mm,18 g,见 ASTM D872。

B.4.2 一次性注射器或干净的移液管,10 mL \pm 0.1 mL。

B.4.3 离心机:能够固定巴布科克(Bobcock)乳油瓶并在 1 500 r/min 下旋转。

B.5 试剂和材料

本试验方法中所用试剂,在未注明其他规格时,均为分析纯。

B.5.1 蒸馏水:符合 GB/T 6682 三级水。

B.5.2 氯化钠溶液:10%(质量分数)。

B.6 试验步骤

在 8%规格的巴布科克(Bobcock)乳油瓶中加入 20 mL 浓度(质量分数)为 10%的氯化钠溶液,再用注射器或移液管移取 10 mL 车用甲醇汽油(M85)加入到巴布科克(Bobcock)乳油瓶中,盖紧瓶口摇动 1 min。再加入足够的蒸馏水至刻度读数 7.5~8.0 之间,盖紧瓶口放入离心机,在 1 500 r/min 的转速下旋转 5 min。直接读出并记录瓶颈上的读数,然后减去液液分界面上弯液面的读数,再乘以 2 获得试验车用甲醇汽油(M85)中烃类化合物和脂肪族醚的体积百分数。

B.7 精密度和偏差

B.7.1 本试验方法的精密度是通过多个实验室的测试结果统计而得。

B.7.1.1 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,重复测定所得两个结果之差不应超过 1.4%(体积分数)。

GB/T 23799—2009

B.7.1.2 再现性

在不同实验室,不同分析者对同一样品分析测得的两个结果之差不应超过 3.6%(体积分数)。

B.7.2 偏差

用本方法在测定调和的车用甲醇汽油(M85)中甲醇实际含量和测定值之间没有明显的偏差,其结果与真实值是一致的,在规定的精度范围内。

附录 C (规范性附录)

车用甲醇汽油(M85)中无机氯含量的测定法

C.1 范围

本方法适用于测定车用甲醇汽油(M85)中无机氯离子的含量。本方法测定车用甲醇汽油(M85)中氯离子含量的范围为:(0~100.0)mg/kg,其中当车用甲醇汽油(M85)中氯离子含量大于或等于4.0 mg/kg时采用直接滴定法测定其中的氯离子含量;当车用甲醇汽油(M85)中氯离子含量小于4.0 mg/kg时,采用标准加入法测定其中的氯离子含量。

C.2 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。

C.3 仪器和设备

C.3.1 自动电位滴定仪:型号为 809 Titrando Metrohm;分辨率 0.1 mV;精度 0.2%。

C.3.2 电极:银离子复合电极:Ag/AgCl,6.0726.100 Metrohm。

C.3.3 磁力搅拌器:备有磁力搅拌子。

C.3.4 微量滴定管:10 mL。

C.3.5 容量瓶:10 mL、1 000 mL。

C.3.6 移液管:50 mL。

C.4 试剂和溶液

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。

C.4.1 硝酸溶液(1+3):量取 1 体积浓硝酸与 3 体积水混匀。

C.4.2 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。

C.4.3 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 16.99 \text{ g/L}$]

C.4.3.1 配制

称取 17.5 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。

C.4.3.2 标定

按 GB/T 9725—2007 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,用配制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—2007 中 6.2.2 条规定计算滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积 V 。

C.4.3.3 硝酸银标准滴定溶液的实际浓度按式(C.1)计算:

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

式中:

$c(\text{AgNO}_3)$ ——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)。

C.5 操作步骤

C.5.1 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。

C.5.2 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、... V_i ... 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 C.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 C.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。

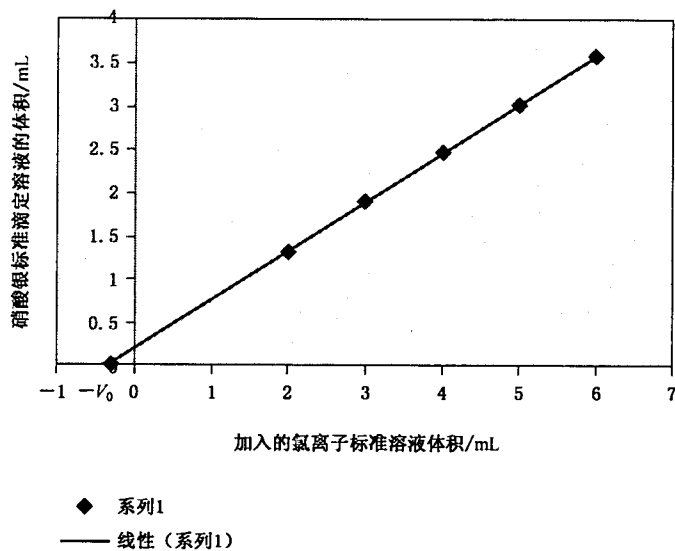


图 C.1 测定试样中氯离子的标准加入法曲线

C.5.3 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。

C.6 计算

C.6.1 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(C.2)计算:

$$c(\text{Cl}^-) = 35.5 \times [V(\text{AgNO}_3) \times c(\text{AgNO}_3) / (1\ 000 \times 169.869)] \times 10^6 / (V_{\text{试样}} \times \rho_{\text{试样}}) \dots\dots (C.2)$$

式中：

$c(\text{Cl}^-)$ ——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)；

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准滴定液的质量浓度,单位为克每升(g/L)；

$V_{\text{试样}}$ ——滴定时所取试样的体积,单位为毫升(mL)；

$\rho_{\text{试样}}$ ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

C.6.2 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(C.3)计算：

$$c(\text{Cl}^-) = V_0 \times c_0 / (V_{\text{试样}} \times \rho_{\text{试样}}) \quad \dots\dots\dots (\text{C.3})$$

式中：

$c(\text{Cl}^-)$ ——被测试样中氯离子的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

c_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)；

$V_{\text{试样}}$ ——滴定时所取样品的体积,单位为毫升(mL)；

$\rho_{\text{试样}}$ ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

C.6.3 试样的密度按式(C.4)计算：

$$\rho_{\text{试样}} = m/V \quad \dots\dots\dots (\text{C.4})$$

式中：

$\rho_{\text{试样}}$ ——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)。

C.7 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以下数值:

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

C.8 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。

附录 D
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D5797:2007 章条编号结构性差异对照

表 D.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D5797:2007 章条编号结构性差异对照一览表。

表 D.1 本标准章条编号与 ASTM D5797:2007 章条编号结构性差异对照

本标准章条编号	对应的国外标准章条编号
1	1.1
—	1.2~1.3
2	2. 参考标准
3.1	3.1
3.2~3.5	3.2.1~3.2.4
4	4.1 的表 1,6.1.1~6.1.7,6.1.9~6.1.11
—	4.1.1~4.1.2
5.1~5.2,5.4~5.5	—
5.3.1	5.2,5.4
5.3.2	5.3
—	5.1
6.1~6.3	—
6.4	4.1.3
—	6.1.8
7	—
—	7
附录 A	附录 A1
附录 B	附录 A2
附录 C	附录 A3
附录 D	—
—	附录 X1
—	附录 X2

参 考 文 献

ASTM D4307 用作分析标准的液体调合物的制备方法

ASTM E355 气相色谱术语及相关内容

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
车 用 甲 醇 汽 油 (M85)
GB/T 23799—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

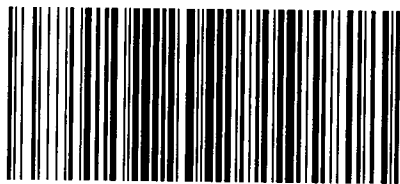
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 33 千字
2009年8月第一版 2009年8月第一次印刷

*

书号: 155066·1-38383 定价 24.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 23799—2009