



中华人民共和国国家标准

GB/T 31776—2015

车用甲醇汽油中甲醇含量检测方法

Determination method of methanol content in methanol
gasoline for motor vehicles

2015-07-03 发布

2015-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 仪器	1
6 试剂和材料	2
7 取样	2
8 试验步骤	3
9 结果计算	5
10 允许差	5

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国醇醚燃料标准化技术委员会(SAC/TC 414)提出并归口。

本标准起草单位:国家煤及煤化工产品质量监督检验中心、山西华顿实业有限公司、山西省醇醚清洁燃料行业技术中心、陕西延长中立新能源股份有限公司、北京雄韬伟业能源科技发展有限公司、开滦能源化工股份有限公司、中润油新能源股份有限公司。

本标准主要起草人:李雁如、吴跃曲、许英、常永龙、李京生、王永苗、崔建方、王菊林、张发顶、范守伟。

车用甲醇汽油中甲醇含量检测方法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采用适当的安全和防范措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了车用甲醇汽油中甲醇含量检测方法的术语和定义、原理、仪器、试剂和材料、取样、试验步骤、结果计算和允许差。

本标准适用于不含乙醇的车用甲醇汽油中甲醇含量(体积分数)的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

GB 17930 车用汽油

GB/T 22030 车用乙醇汽油调合组分油

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

组分油 component oil

调配车用甲醇汽油的汽油产品。

4 原理

内标物乙醇与样品混合后用定量的蒸馏水萃取,甲醇及乙醇全部进入水层,静置分离。用微量进样器取水层进样,Porapak T 填充柱分离,氢火焰离子化检测器检测,以内标法定量,测定甲醇的含量(体积分数)。

5 仪器

5.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器(FID),整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 中有关规定。

5.2 色谱工作站:与气相色谱仪匹配。

5.3 色谱柱:Porapak T 填充柱,长 1 m,内径 3 mm。

5.4 微量进样器:1 μ L。

5.5 典型的色谱操作条件

推荐典型的色谱条件见表 1。能达到同等或更高分析效果的其他色谱工作条件也可使用。

表 1 色谱分析条件

项目	分析条件
检测器温度/ $^{\circ}$ C	200
柱箱温度/ $^{\circ}$ C	150
进样口温度/ $^{\circ}$ C	200
氮气流量/(mL/min)	30
氢气流量/(mL/min)	30
空气流量/(mL/min)	300
进样量/ μ L	0.5

6 试剂和材料

6.1 无水甲醇:色谱纯。

6.2 无水乙醇:色谱纯。

6.3 组分油:符合 GB 17930 或 GB/T 22030。

6.4 载气:氮气,纯度不小于 99.99 % (体积分数)。

6.5 燃气:氢气,纯度不小于 99.99 % (体积分数)。

6.6 空气:空气发生器。

6.7 分液漏斗:梨形,250 mL。

6.8 移液管:50 mL、20 mL、10 mL、5 mL、1 mL。

6.9 刻度吸管:10 mL,分刻度值 0.1 mL。

6.10 刻度吸管:1 mL,分刻度值 0.01 mL。

6.11 色谱柱的制备:将 60 目~80 目的 Porapak T 填充物装入长 1 m,内径 3 mm 的色谱柱中,添加过程中轻轻晃动柱子将填料均匀填实,柱子两端要各留下 2 cm,并填入玻璃棉,以保证填料不流出。

使用前,将柱子在柱箱温度 180 $^{\circ}$ C 下进行老化,直至仪器基线平稳。

7 取样

7.1 应按 GB/T 4756 规定的程序进行取样,取 2 L 样品供检验和留样用。

7.2 样品在 0 $^{\circ}$ C~5 $^{\circ}$ C 条件下贮存。

7.3 分析前,应将样品充分摇匀,观察样品是否有明显的相分离。如果有,样品则被废弃,要求重新采

集样品。

8 试验步骤

8.1 样品准备

分析时要求样品、内标物(6.2)、蒸馏水和量取样品所用的容器,均在一定温度下平衡后使用。

8.2 色谱分析

按 5.5 的色谱条件启动色谱仪,待仪器稳定后,进样分析。

8.3 鉴别试验

取洁净、干燥的 250 mL 梨形分液漏斗,加入 100 mL 蒸馏水,再加入样品 60 mL、充分摇匀并振荡 4 min 后静置分层 6 min。用微量进样器取分离后的水相溶液 0.5 μ L 直接进样。对照 8.8 色谱图,鉴别样品中是否含有乙醇。

若样品中不含乙醇,按 8.5 测试;若样品中含有乙醇,建议采用外标法。

8.4 线性关系

准确量取 6 份 100.0 mL 蒸馏水、4.00 mL 内标物(6.2)于洁净、干燥的 250 mL 梨形分液漏斗中,再分别准确加入 0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 无水甲醇(6.1),摇匀。用微量进样器分别注入上述标样 0.5 μ L,测定甲醇峰与内标物峰面积的比值 F 。以 F 为纵坐标,甲醇加入量为横坐标,绘制工作曲线。若线性相关系数为大于 0.999,表明整个色谱系统操作正常,且线性关系良好。

8.5 校准

8.5.1 校准样品的制备

用无水甲醇(6.1)和组分油(6.3)准确配制甲醇含量(体积分数)为 $M(\%)$ 的甲醇汽油作为校准样品(M 取值见表 2)。

8.5.2 校准

取洁净、干燥的分液漏斗(6.7),准确加入 100.0 mL 蒸馏水,再准确加入校准样品 $N(\text{mL})$ (N 的取值见表 2)、内标物(6.2)4.00 mL,充分摇匀并振荡 4 min 后静置分层 8 min。用微量进样器取分离后的水相溶液 0.5 μ L 直接进样,测定甲醇峰与内标物峰面积比值。平行进样 3 次,取甲醇峰与内标物峰面积比值的平均值 $F_{s/\text{内}}$ 。

表 2 不同甲醇含量(体积分数)校准样品的取样量

甲醇含量 $M/\%$ (体积分数)	5.0	15.0	30.0	50.0	85.0
校准样品取样量 N/mL	60.0	20.0	10.0	6.0	3.5

8.6 样品测试

根据车用甲醇汽油中甲醇的含量,按表 3 确定样品的取样量 N ,取洁净、干燥的分液漏斗(6.7),准确加入 100.0 mL 蒸馏水,再准确加入样品 N (mL)(N 取值见表 3)、内标物(6.2)4.00 mL,充分摇匀并振荡 4 min 后静置分层 8 min。用微量进样器取分离后的水相溶液 0.5 μ L 直接进样,测定甲醇峰与内标物峰面积比值 $F_{i/内}$ 。每个样品平行测定两次,取两次测定的平均值作为分析结果报出。

表 3 样品的取样量

甲醇含量/ %(体积分数)	5	15	30	50	85
样品取样量 N /mL	60.0	20.0	10.0	6.0	3.5

8.7 比较样品分析结果和校准分析结果,识别甲醇和内标物。在典型的色谱条件下,甲醇和内标物的相对保留时间见表 4。

表 4 甲醇及内标物(乙醇)定性表

组分名称	样品相对保留时间/min	标准物质相对保留时间/min
甲醇	0.91	0.89
内标物(乙醇)	2.07	2.04

8.8 在典型的色谱条件下,不含乙醇和含有乙醇的样品色谱图分别见图 1、图 2。

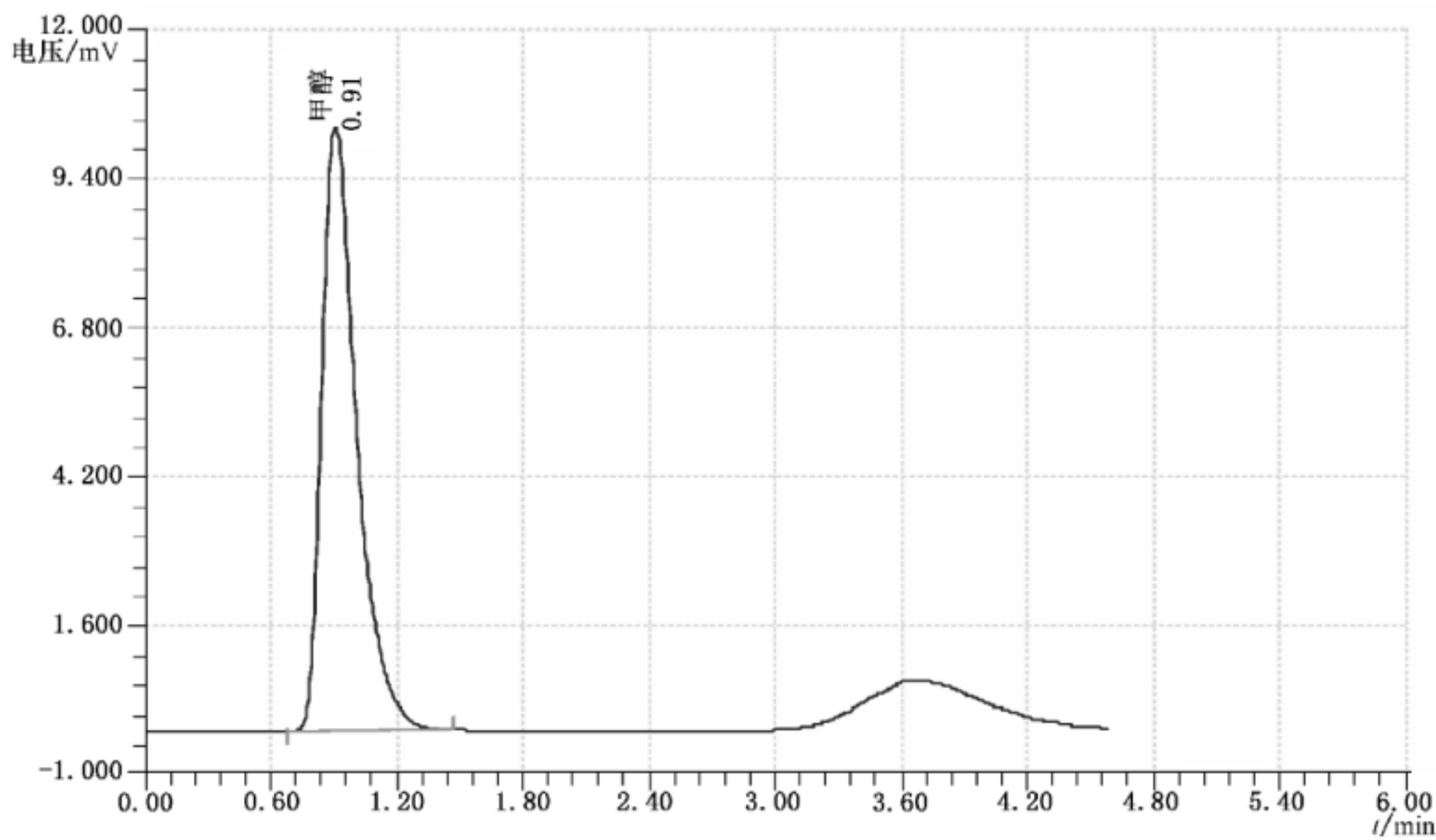


图 1 样品不含乙醇的色谱图

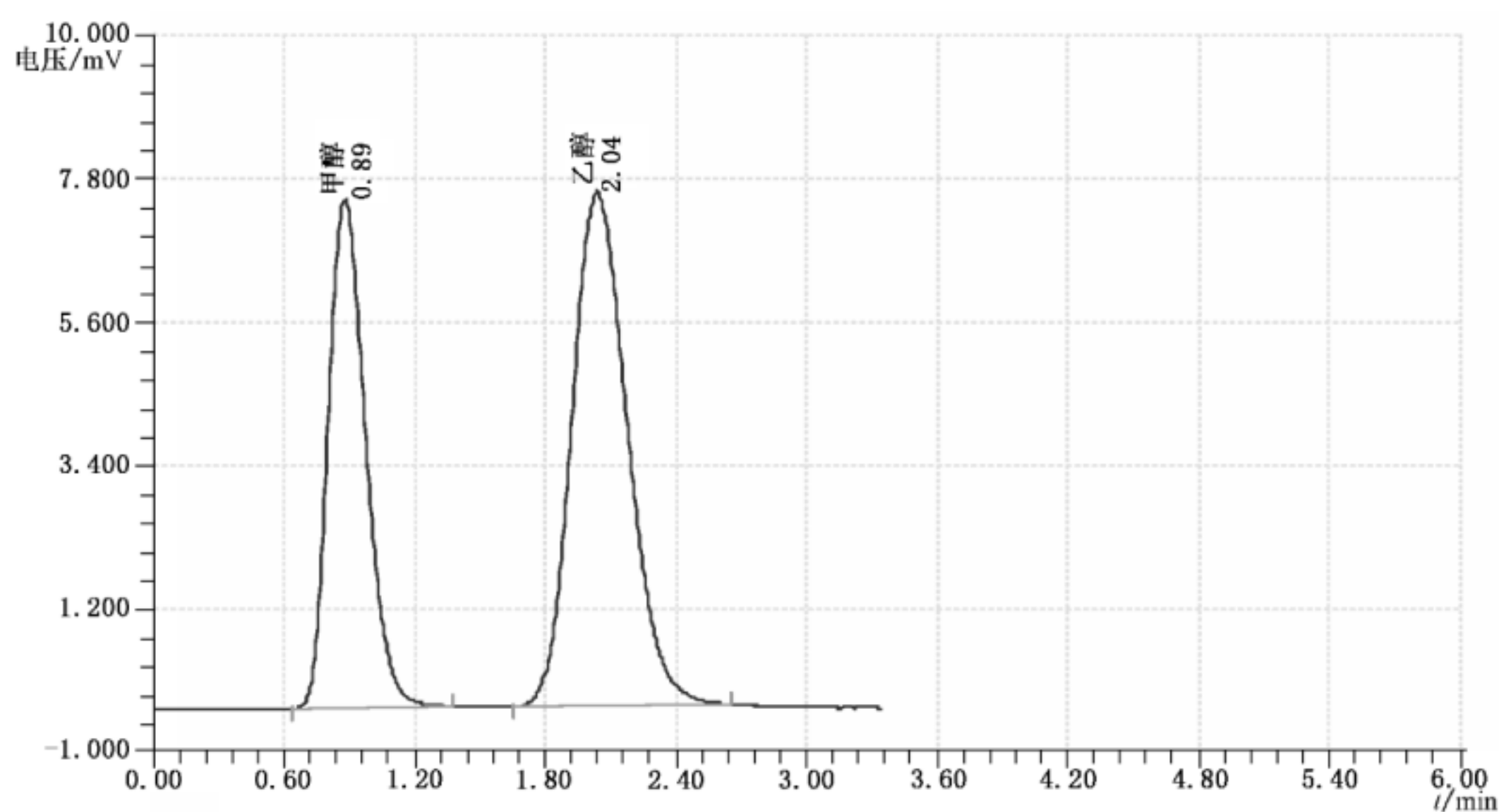


图 2 样品含有乙醇的色谱图

9 结果计算

样品中甲醇含量 X (体积分数), 以 % 表示, 按式(1)计算:

$$X = \frac{F_{i/\text{内}}}{F_{s/\text{内}}} \times M \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——样品中甲醇含量(体积分数), %;

M ——校准样品中与取样量 N 对应的甲醇的含量(体积分数), %;

$F_{s/\text{内}}$ ——校准样品中甲醇峰面积与内标物峰面积的比值;

$F_{i/\text{内}}$ ——待测样品中甲醇峰面积与内标物峰面积的比值。

取两次重复测定结果的算术平均值, 作为样品的测定结果。测定结果保留至小数点后一位。

10 允许差

平行计算结果的绝对差值应符合表 5 要求。

表 5 重复性试验结果允许差

甲醇含量 M (体积分数) / %	$M \leq 30$	$30 < M < 85$	$M \geq 85$
同一实验室 平行测定结果允许差 / %	0.30	0.40	0.50
不同实验室 平行测定结果允许差 / %	0.40	0.50	0.60

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
车用甲醇汽油中甲醇含量检测方法
GB/T 31776—2015

*

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.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

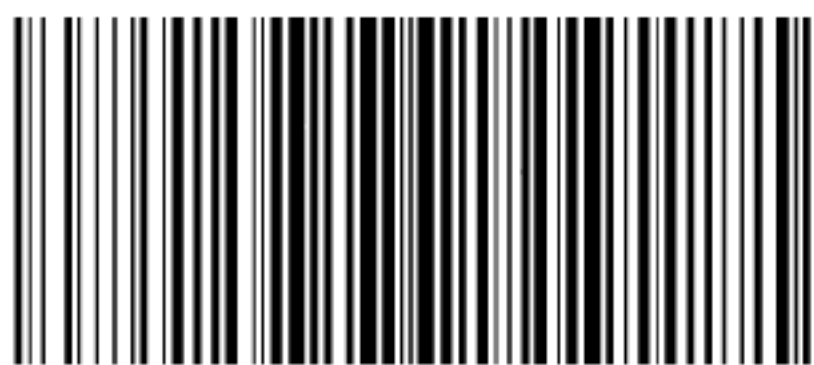
010-68522006

2015年12月第一版

*

书号: 155066 • 1-52159

版权专有 侵权必究



GB/T 31776—2015