



# 中华人民共和国国家标准

GB 18350—2013  
代替 GB 18350—2001

---

## 变性燃料乙醇

Denatured fuel ethanol

2013-09-18 发布

2014-05-01 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

## 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 要求 .....	2
5 试验方法 .....	3
6 检验规则 .....	3
7 标志、包装、运输、贮存 .....	5
附录 A (规范性附录) 变性燃料乙醇中乙醇、甲醇含量的测定方法(气相色谱法) .....	6
附录 B (规范性附录) 变性燃料乙醇中水分含量的测定方法(卡尔·费休滴定法) .....	11
附录 C (规范性附录) 变性燃料乙醇中氯离子含量的测定方法 .....	14
附录 D (规范性附录) 变性燃料乙醇酸度的测定方法 .....	19
附录 E (规范性附录) 变性燃料乙醇中铜含量的测定方法(原子吸收石墨炉法) .....	21
附录 F (规范性附录) 变性燃料乙醇 pHe 的测定方法 .....	23

## 前 言

本标准第4章为强制性,其余为推荐性。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB 18350—2001《变性燃料乙醇》。

本标准与 GB 18350—2001 相比,主要变化如下:

——增加了硫含量指标,小于或等于 30 mg/kg;

——修改了变性剂的添加量,燃料乙醇与变性剂的体积混合比例由 100 : 2~100 : 5 改为 100 : 1~100 : 5;

——修改了无机氯含量,由小于或等于 32 mg/L 改为小于或等于 8 mg/L。

本标准由全国变性燃料乙醇和燃料乙醇标准化技术委员会(SAC/TC 349)提出并归口。

本标准起草单位:河南天冠企业集团有限公司、中国食品发酵工业研究院、吉林燃料乙醇有限公司、中粮集团、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人:杜风光、王志强、郭新光、乔庆安、郑伟、岳国君、刘久信、倪蓓。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 18350—2001。

# 变性燃料乙醇

## 1 范围

本标准规定了变性燃料乙醇的术语和定义、要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于以淀粉质、糖质、纤维素等为原料,经发酵、蒸馏、脱水后制得并添加变性剂使其变性的燃料乙醇。

## 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 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- GB/T 611—2006 化学试剂 密度测定通用方法
- GB/T 683 化学试剂 甲醇
- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 6682—2008 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 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 9724 化学试剂 pH值测定通则
- GB/T 9725—2007 化学试剂 电位滴定法通则
- GB 18351 车用乙醇汽油(E10)
- GB/T 22030 车用乙醇汽油调合组分油
- GB 50016 建筑防火设计规范
- GB 50074 石油库设计规范
- 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)

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**燃料乙醇 fuel ethanol**

未加变性剂的、可作为燃料用的乙醇。

### 3.2

**变性剂 denaturant**

添加到燃料乙醇中使其不能食用的车用乙醇汽油调合组分油或车用乙醇汽油。

## GB 18350—2013

## 3.3

**变性燃料乙醇 denatured fuel ethanol**

加入变性剂后用于调配车用乙醇汽油的燃料乙醇,不能食用。它可以按规定的比例与汽油混合作为车用点燃式内燃机的燃料。

## 3.4

**pHe**

变性燃料乙醇中酸强度的度量。

## 4 要求

## 4.1 主要原料要求

## 4.1.1 燃料乙醇

燃料乙醇于 20 °C 时密度应在  $0.7918 \text{ g/cm}^3 \sim 0.7893 \text{ g/cm}^3$  范围内。

## 4.1.2 变性剂

加入燃料乙醇的变性剂,应符合 GB/T 22030 或 GB 18351 的要求,不得人为加入其他含氧化合物。

## 4.2 技术要求

## 4.2.1 变性剂的添加量

燃料乙醇与变性剂的体积混合比例应为 100 : 1 ~ 100 : 5,即变性剂在变性燃料乙醇中的体积分数为 0.99% ~ 4.76%。

## 4.2.2 金属腐蚀抑制剂

应加入有效的金属腐蚀抑制剂,以满足车用乙醇汽油铜片腐蚀的要求。

## 4.2.3 理化指标

变性燃料乙醇理化指标应符合表 1 要求。

表 1 变性燃料乙醇的理化指标

项 目	指 标
外观	清澈透明,无可见悬浮物和沉淀物
乙醇 $\varphi/\%$	$\geq 92.1$
甲醇 $\varphi/\%$	$\leq 0.5$
溶剂洗胶质/(mg/100 mL)	$\leq 5.0$
水分 $\varphi/\%$	$\leq 0.8$
无机氯(以 $\text{Cl}^-$ 计)/(mg/L)	$\leq 8$
酸度(以乙酸计)/(mg/L)	$\leq 56$
铜/(mg/L)	$\leq 0.08$
pHe	6.5 ~ 9.0
硫/(mg/kg)	$\leq 30$

## 5 试验方法

### 5.1 燃料乙醇的密度

燃料乙醇的密度按照 GB/T 611—2006 中密度瓶法或 GB/T 4472 数字密度计法测定其 20 °C 时密度。

### 5.2 变性燃料乙醇

#### 5.2.1 外观

于室内常温环境温度下,取试样 50 mL 于 100 mL 比色管中,在亮光下进行目视观察。

#### 5.2.2 乙醇

按附录 A 方法测定。

#### 5.2.3 甲醇

按附录 A 方法测定。

#### 5.2.4 溶剂洗胶质

按 GB/T 8019 方法测定。

#### 5.2.5 水分

按附录 B 方法测定。

#### 5.2.6 无机氯

按附录 C 方法测定,电位滴定法为仲裁方法。

#### 5.2.7 酸度

按附录 D 方法测定。

#### 5.2.8 铜

按附录 E 方法测定。

#### 5.2.9 pHe

按附录 F 方法测定。

#### 5.2.10 硫

按 SH/T 0689 或 SH/T 0253 测定。SH/T 0689 为仲裁方法。

## 6 检验规则

### 6.1 批量

产品按批验收。用罐、槽车包装的产品,以每一罐次、每一槽车为一批。如果不使用此定义,则批量的定义需经合同双方协商确定。

## GB 18350—2013

## 6.2 采样

## 6.2.1 采样方法

6.2.1.1 使用特制的不锈钢采样器(示意图见图1)。

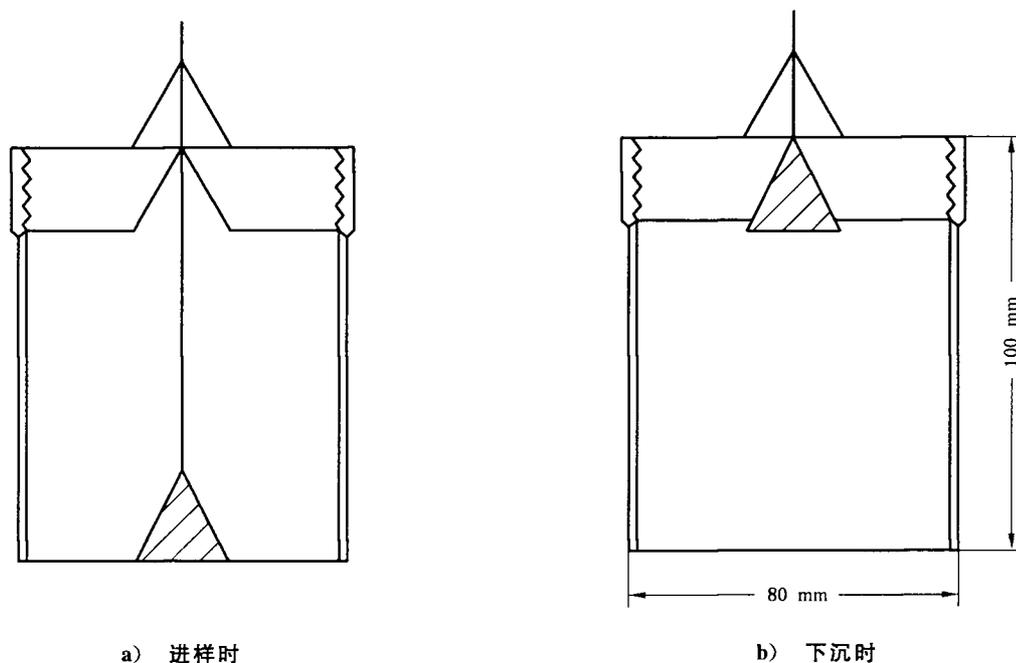


图1 采样器

6.2.1.2 槽车装产品从中间部位一次采样。罐装产品要从容器内液体的上、中、下三个部位采取样品。立式罐按体积的2:3:2比例、卧式罐按体积的1:3:1比例采样,装入玻璃瓶中混匀。

## 6.2.2 采样量

每批采取样品2 L,混匀,分装于两个1 L细口玻璃试剂瓶中,贴上标签并注明:产品名称、批号(罐、槽车号)、生产厂名、采样日期、地点、采样人。一瓶送化验室检测,另一瓶封存保留一个月备核查。

## 6.3 检验分类

## 6.3.1 出厂检验

6.3.1.1 产品出厂前,应由生产厂的质量检验部门按本标准的规定进行检验,检验合格并签发质量合格检验报告的,方可出厂销售。

6.3.1.2 出厂检验项目:外观、乙醇、甲醇、水分、酸度及pHe。

## 6.3.2 型式检验

6.3.2.1 型式检验项目为表1中的全部理化要求。

6.3.2.2 型式检验每半年进行一次,有下列情况之一者,亦应进行:

- a) 更换设备或主要原材料时;
- b) 长期停产再恢复生产时;
- c) 出厂检验结果与上一次型式检验有较大差异时;
- d) 国家质量监督机构提出型式检验要求时。

## 6.4 判定规则

6.4.1 出厂检验结果,若有一项不符合本标准要求时,应从原采样批中重新抽取两倍量样品进行复验,以复验结果为准。若仍有一项指标不合格时,则判该批产品为不合格。

6.4.2 型式检验的判定规则同出厂检验。

## 7 标志、包装、运输、贮存

### 7.1 标志

7.1.1 装运的槽车或罐车上应标注:产品名称“变性燃料乙醇”、制造者名称,并明确标注“不能食用”的警示标识。

7.1.2 包装储运图示标志应符合 GB 190 和 GB/T 191 要求。

### 7.2 包装

7.2.1 应使用专用的槽车或罐车装运。包装前,应对所用容器进行严格地安全、洁净、无水和密封检查。

7.2.2 灌装后的槽车或罐车应加铅封。使用单位收货后,应先检查铅封是否完好,再进行产品数量与质量的检查。

### 7.3 运输

7.3.1 运输工具(包括槽车或罐车等)应洁净、无水。不得与易燃、易爆、有腐蚀性的物品混装混运。

7.3.2 在运输过程中应防止外界水的吸入。

7.3.3 运输车辆的排气管必须装有阻火器,还应配备灭火器材,具有防静电设施。

7.3.4 装卸时应轻装轻卸,防止剧烈震荡、撞击;还应远离热源和火种。

### 7.4 贮存

7.4.1 库区应符合 GB 50016 建筑防火设计规范要求。同时应按 GB 50074 石油库设计规范建立防火系统。

7.4.2 成品贮罐须安装有带干燥剂的呼吸阀,贮罐须有防雷电和静电的防护措施;露天罐应有喷淋水或其他冷却设施。

7.4.3 产品不得与易燃、易爆、有腐蚀性的物品混合存放;还应与贮存“食用酒精”库区分开。

7.4.4 在贮存区域应有醒目的“严禁火种”警示牌。

GB 18350—2013

## 附录 A (规范性附录)

### 变性燃料乙醇中乙醇、甲醇含量的测定方法(气相色谱法)

#### A.1 适用范围

A.1.1 本方法适用于以气相色谱法测定变性燃料乙醇中的乙醇和甲醇含量。本方法测定范围为乙醇质量分数从 93%~97%；甲醇质量分数从 0.01%~0.6%。超出此范围的乙醇和甲醇质量分数，本方法也可测定，但精密度可能不适合。本方法还同时提供了这两种醇含量由质量分数转换成体积分数的公式。

A.1.2 使用本方法不能测定变性燃料乙醇中的水分含量。水分应按附录 B 测定后，对气相色谱法测得的醇含量结果加以校正。

#### A.2 方法提要

试样进入装有键合甲基硅酮的石英毛细管柱的色谱仪中，随着以氦气为载气的传送，使汽化的试样通过色谱柱，在色谱分配过程中试样中的各组分得以分离，从色谱柱中流出的组分被火焰离子化检测器检测，检测器所获得的信号通过电子数据接收系统进行处理。在完全相同条件下，与分析标样比较其保留时间对乙醇和甲醇进行定性，利用峰面积归一化法定量，测定出各组分的质量分数，然后再转化成体积分数。

#### A.3 仪器和设备

##### A.3.1 气相色谱仪

A.3.1.1 应能在表 A.1 所列的色谱条件下进行操作。

A.3.1.2 应能十分精确的控制载气，使柱流量及分流比具有良好的重现性。

A.3.1.3 应能耐高压，自动调压与稳流，压力控制和计量装置应能达到毛细管柱所使用的线速度。

A.3.1.4 连接有气体控制和电子设备的火焰离子化检测器(FID)，应对开口柱具有最佳的响应值。

A.3.1.5 使用的电子数据接收与处理系统应达到或超过以下最低要求：即至少能容纳分析 100 个峰；能利用校正因子计算归一化峰面积百分比；可根据各组分的保留时间对组分进行定性；能消除噪音；对于很快的峰(<1 s)有足够的采样率；对正负倾斜的基线能加以校正；能对窄峰和宽峰的灵敏度加以补偿；对于难分离的峰可根据需要进行垂直或切线切割。

##### A.3.2 色谱柱

A.3.2.1 采用内涂甲基硅酮的非极性键合(交联)开口毛细管柱，柱长 150 m，内径 0.25 mm，涂膜厚度 1  $\mu\text{m}$ 。

A.3.2.2 或选用分析效果近似的色谱柱。

##### A.3.3 微量注射器

微量注射器 0.5  $\mu\text{L}$  和 1  $\mu\text{L}$ 。

#### A.4 色谱条件

根据不同仪器,通过试验选择最佳的色谱操作条件,以使甲醇和乙醇能与其他组分峰获得完全分离为准。推荐的典型色谱操作条件见表 A.1。

表 A.1 推荐的典型色谱操作条件

柱温控制		
柱长	150 m	150 m
起始温度	35 °C	60 °C
初始柱温保持时间	20 min	15 min
程序升温速率	第一段程序升温 15 °C/min 至 120 °C 第二段程序升温 30 °C/min 至 250 °C	一段程序升温 30 °C/min 至 250 °C
终结温度	250 °C	
终结温度保持时间	25 min	23 min
进样器		
温度	300 °C	
分流比	200 : 1	
进样体积	0.1 μL~0.5 μL	
检测器		
类型	火焰离子化检测器	
温度	300 °C	
燃气(氢气)	30 mL/min	
助燃气(空气)	300 mL/min	
补充气(氮气)	30 mL/min	
载气		
类型	氮气	
平均线速度	20 cm/s~24 cm/s	

#### A.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。

A.5.1 用于校正和定性用的标准样品。所有需测定的组分,都应以标准样品的保留时间进行定性,以标准样品进行定量的校正,标准样品的纯度应已知并不含有其他被分析的组分。

A.5.1.1 乙醇:纯度至少为 99.5%。

A.5.1.2 甲醇:纯度至少为 99.5%。

A.5.1.3 正庚烷:纯度至少为 99.5%。

A. 5.2 载气:氮气的纯度不得低于 99.99%。应使用去除氧气系统和气体净化装置。

A. 5.3 检测器气体:氢气、空气和氮气。所用氢气和氮气的纯度应不低于 99.99%,空气应不含碳氢化合物。建议检测器气体也应使用气体净化装置。

A. 6 仪器的准备

A. 6.1 装柱和老化按生产厂或供应商指导的方法进行。柱老化后,将柱的出口和火焰离子化检测器的入口处相连,并检查整个系统的气密性,如发现渗漏,测定前应及时处理。

A. 6.2 在初始温度下运行,调整载气流速,使其平均线速度达到 20 cm/s~24 cm/s。如使用甲烷测定时,平均线速度可按式(A. 1)计算:

$$\bar{\mu} = \frac{L}{t_m} \dots\dots\dots(A. 1)$$

式中:

$\bar{\mu}$  ——平均线速度,单位为厘米每秒(cm/s);

$L$  ——柱长,单位为厘米(cm);

$t_m$  ——甲烷的保留时间,单位为秒(s)。

A. 6.3 调整气相色谱操作条件至表 A. 1 状态,并使整个系统完全达到平衡。

A. 6.4 在测定样品前,应建立起气相色谱系统的线性状态:

- a) 分流比取决于进样器的分流性能及试样的柱容量,对于一个特定柱来说,试样组分的容量与固定液相的量(装载和液膜厚)成正比,与柱温和组分沸点(蒸气压)之比成正比。由于过载峰的保留时间可能偏移,因此柱的过载可能是导致某些组分峰分离度下降,对组分峰进行定量时就可能产生错误。在对柱容量进行估计和确定分流比时,应注意如出现前部偏斜(伸舌)峰型则表明柱容量过载,在实际分析过程中应尽量注意进样组分的体积,避免过载现象的发生。
- b) 分流比决定了正确定量的测定参数和测量范围。本方法使用一个含有已知含量(质量分数)的乙醇、甲醇和适合于本方法沸点范围 10~20 个纯烃混合物,测定这些组分的质量分数,与已知质量浓度的相对误差不得超过±3%。
- c) 注意检查火焰离子化检测器的线性,峰面积与配制的标准乙醇浓度的关系在测定范围内应成线性。如果不成线性,应提高分流比或降低检测器的灵敏度。

A. 7 定性和定量

A. 7.1 定性:以正庚烷为溶剂配制乙醇和甲醇标样,分别进样,测定其保留时间,或者用一个已知按比例混合的标样测定乙醇和甲醇的保留时间。

A. 7.2 校正:典型的乙醇和甲醇相对质量校正因子如表 A. 2。这些校正因子应按 GB/T 9722 方法由测定混合标样得到,这一标样中的乙醇和甲醇比例应与检测的试样基本相同,只是用正庚烷代替变性剂,典型的混合标样的组成约为:96%乙醇、0.1%甲醇和 3.9%正庚烷。

表 A. 2 相关的物理常数

组分	典型的相对质量校正因子*	20 °C 下的密度/(g/cm <sup>3</sup> )
甲醇	3.20	0.791 5
乙醇	2.06	0.789 3

\* 当正庚烷的相对质量校正因子等于 1 时。

## A.8 操作步骤

A.8.1 调整气相色谱仪各项参数至表 A.1 所列状态。

A.8.2 调整仪器灵敏度,使之可以检测组分至 0.002%(质量分数)。

A.8.3 采用手工或自动液体注射器,进样 0.1  $\mu\text{L}$ ~0.5  $\mu\text{L}$  至仪器的进样口中,分析获得色谱图(见图 A.1)和各组分峰的数据。

注:选择合适的微量注射器和进样量。特别需要注意的是:不恰当的分流比,不正确的进样操作以及超过毛细管柱负荷的进样量都会导致分析结果不准确。分析过程中应避免过载现象的发生,特别是乙醇峰的过载。

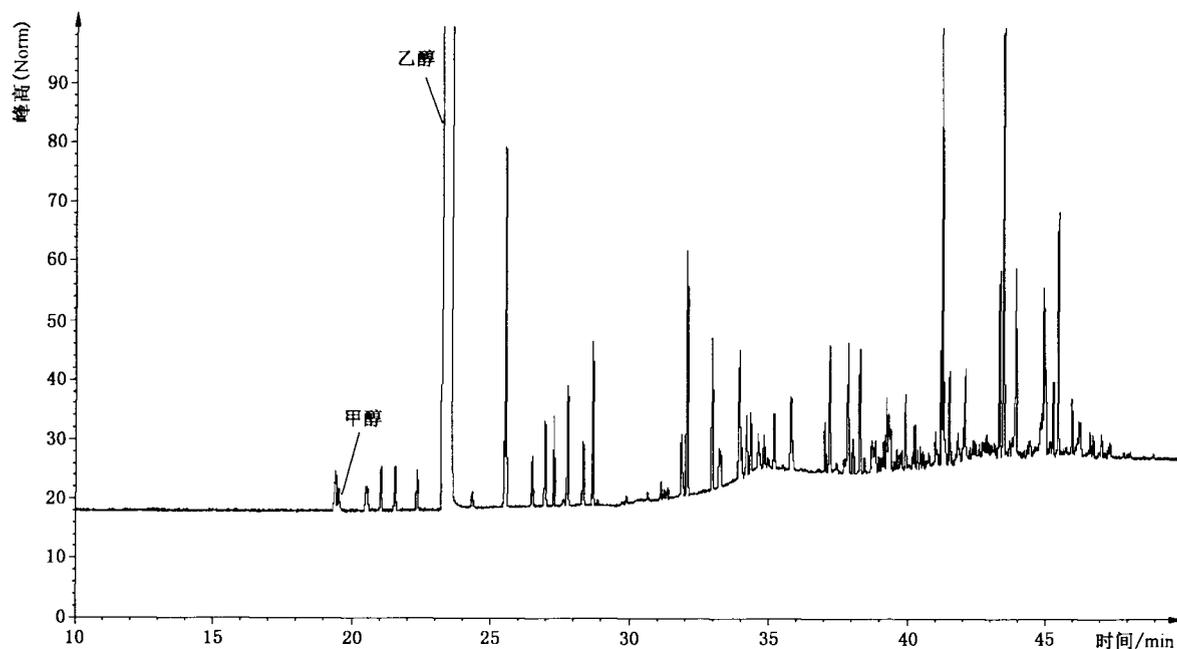


图 A.1 典型样品色谱图

A.8.4 如果甲醇与变性剂中第一个组分峰保留时间太近(或分离的不好)时,则一定要先选择好分离条件,拉大二者的保留时间(或彻底分开后),使仪器易于辨认,再进行定性与定量,否则会误判。若乙醇峰的尾部出现了变性剂组分时,则应采用切线切割进行积分修正。

A.8.5 按附录 B 方法测定水分含量[(质量分数)%],然后对乙醇和甲醇含量加以校正。

A.8.6 按 GB/T 611—2006 或 GB/T 4472 测得变性燃料乙醇试样的密度,以便扣除水分后,换算成试样中乙醇和甲醇实际的体积分数。

## A.9 计算

A.9.1 将定性的乙醇和甲醇峰面积乘以相应的相对质量校正因子,所用的这些校正因子都是用相应的标准样品实际测得的,对于未知组分的相对质量校正因子可以取 1.00。

各组分未进行水分校正前的质量分数,按式(A.2)计算:

$$w_i = \frac{A_i \times 100\%}{A_i} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

$w_i$  ——某一醇组分的相对质量分数(未进行水分校正前的), %;

$A_i$  ——以相应的质量校正因子校正后的某一醇组分的峰面积；  
 $A_t$  ——所有检出峰以它们相应的质量校正因子校正后的总面积。

A.9.2 经水分校正后,某一醇组分的质量分数,按式(A.3)计算:

$$w_j = \frac{w_i \times (100 - w)}{100} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

$w_j$  ——水分校正后某一醇组分的质量分数,%;  
 $w_i$  ——由式(A.2)计算所得的该醇组分的质量分数,%;  
 $w$  ——水分含量,%。

A.9.3 某一醇组分质量分数转化成体积分数,按式(A.4)计算:

$$\varphi_i = \frac{w_j \times \rho_s}{\rho_i} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

$\varphi_i$  ——某一醇组分的体积分数,%;  
 $w_j$  ——由式(A.3)计算得到的该醇组分的质量分数,%;  
 $\rho_s$  ——测得的变性燃料乙醇试样的密度,单位为克每立方厘米( $g/cm^3$ );  
 $\rho_i$  ——该醇组分在 20 °C 时的密度,单位为克每立方厘米( $g/cm^3$ )。

A.9.4 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 0.01%(体积分数)。

A.10 精密度(95%置信水平)

重复性:在同一实验室,同一分析者使用同一台仪器,在相同操作参数下,以标准和准确的操作,重复测定同一试样所得的两个结果之差,不应超过表 A.3 中数值。

表 A.3 重复性

组分	质量分数范围/%	重复性
乙醇	93~97	0.21
甲醇	0.01~0.6	$0.01859 \times \sqrt{\bar{w}}$
注: $\bar{w}$ 为重复测定所得两个结果的平均值。		

再现性:在不同实验室,由不同分析者进行同样的测定时,所得的两个独立测定结果之差,不应超过表 A.4 中数值。

表 A.4 再现性

组分	质量分数范围/%	再现性
乙醇	93~97	0.53
甲醇	0.01~0.6	$0.1172 \times \sqrt{\bar{w}}$
注: $\bar{w}$ 为不同实验室所得两个独立结果的平均值。		

## 附 录 B

## (规范性附录)

## 变性燃料乙醇中水分含量的测定方法(卡尔·费休滴定法)

## B.1 适用范围

B.1.1 本方法适用于测定变性燃料乙醇中广范围的水分含量。通过选择合适的进样量、卡尔·费休试剂浓度和自动滴定仪,最小可检出试样中水分含量至百万分之几。

B.1.2 本方法采用无吡啶卡尔·费休试剂和自动滴定仪,通过电压(或电流)确定其滴定终点。

## B.2 方法提要

无吡啶卡尔·费休试剂[由碘、二氧化硫、甲醇和有机碱(如:咪唑)组成]能与存在于试样中任何形式的水(游离水或结晶水)进行定量反应。反应式如下:



式中:

R'OH ——醇类(如:甲醇、乙二醇);

RN ——有机碱(如:咪唑)。

利用无吡啶卡尔·费休试剂标定已知含量的水,求得 1 mL 卡尔·费休试剂相当于水的毫克数(水当量),再用无吡啶卡尔·费休试剂滴定试样。本标准选用自动卡尔·费休滴定仪,滴定终点通过正负铂电极之间电压的突然减少(或电流的突然增加)予以确定。

注:卡尔·费休试剂含几种有毒物质,如:碘、二氧化硫、有机碱和甲醇等,所以试剂须在通风橱内量取,小心谨慎,防止吸入体内或与皮肤接触。

## B.3 仪器

## B.3.1 自动卡尔·费休滴定仪

B.3.1.1 卡尔·费休滴定仪应选用样品进入滴定容器的瞬间就“启动滴定”,并能自动确定滴定终点。使用无吡啶卡尔·费休试剂,采用电压(或电流)终点法测定时,灵敏度应小于 0.01 mg 水。

B.3.1.2 滴定装置应密封并具有防湿的干燥设施,能自动监测环境中的水分并加以校正。

B.3.1.3 滴定仪能自动供给试剂和排出废液,并具有自动搅拌装置。

B.3.1.4 滴定容器中铂电极应保持清洁灵敏。

B.3.1.5 以质量法进样时应配备与仪器相匹配的万分之一电子天平。

B.3.1.6 微量注射器:25  $\mu\text{L}$  和 50  $\mu\text{L}$ 。

B.3.2 微量移液器或移液管:1 mL、2 mL 和 5 mL。

## B.4 试剂和溶液

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.4.1 甲醇:符合 GB/T 683 要求,水分含量应小于 0.05%(质量分数)。如试剂中水分含量大于 0.05%(质量分数)时,应在甲醇 500 mL 中加入 5A 分子筛约 50 g,塞上瓶塞,放置过夜,吸取上层清液

使用。

B.4.2 无吡啶卡尔·费休试剂:水当量 3 mg/mL~5 mg/mL。

B.4.3 水标准液:使用符合 GB/T 6682 中二级及以上规格水。也可以用普通蒸馏水经石英亚沸蒸馏水器再蒸馏制得。

B.4.4 水-甲醇标准液(1 mL 溶液含 10 mg 水):用移液管准确吸取水标准液 1.00 mL,注入到预先盛有约 50 mL 甲醇溶剂的、充分干燥的 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容,混匀备用。

B.5 操作步骤

B.5.1 调试仪器

按自动卡尔·费休滴定仪操作说明书安装与调试仪器。

B.5.2 标定卡尔·费休试剂

B.5.2.1 卡尔·费休试剂需要每日标定。

B.5.2.2 可使用水标准液或水-甲醇标准液中的一种进行标定。

B.5.2.3 吸取 25 mL~50 mL 甲醇或合适的其他溶剂加入到无水、洁净的滴定容器中,按照滴定仪操作说明书进行溶剂的预滴定,直至滴定终点。

B.5.2.4 按质量法称取水标准液或按体积法吸取水-甲醇标准液。

a) 按质量法称取水标准液:用微量注射器吸取约 20 μL 水标准液,用滤纸揩去针头外部附着的水,放入与仪器配套的分析天平中称量,然后迅速打开进样口的塞子,将其注入到滴定容器中(注意:最后一滴水应吸回针管中,不要残留在针头外),将微量注射器重新放回分析天平中称量,用减量法称得实际加入水标准液的质量,精确至 0.000 1 g,输入到仪器中,设定和启动用水标定时参数和程序进行自动滴定直至终点。卡尔·费休试剂的消耗量及水当量结果会自动显示或打印出来。

b) 按体积法吸取水-甲醇标准液:用移液管准确吸取水-甲醇标准液 2.00 mL,迅速打开进样口的塞,将其注入到滴定容器中,设定和启动用水-甲醇标准液进行标定时参数和程序进行自动滴定直至终点。卡尔·费休试剂的消耗量及水当量结果会自动显示或打印出来。

B.5.3 测定

根据试样中水分含量的大小,准确取样[一般水分含量在 0.5%(质量分数)左右时,可取样 2.00 mL;如水分含量在 0.2%(质量分数)左右时,可取样 5.00 mL]。同标定时一样,先量取 25 mL~50 mL 甲醇或所选试剂注入滴定瓶中,按仪器操作说明书要求,启动样品测定程序,用卡尔·费休试剂滴定直至终点。消耗卡尔·费休试剂的体积和试样的含水量会以%(质量分数)自动显示与打印出来。

B.6 计算

B.6.1 卡尔·费休试剂的水当量 ρ(T)可按式(B.1)和式(B.2)计算:

ρ(T) = m1 / V1 .....( B.1 )

ρ(T) = (V2 × ρ) / V1 .....( B.2 )

式中:

ρ(T)——卡尔·费休试剂的水当量,单位为毫克每毫升(mg/mL);

- $m_1$  ——注入滴定瓶中的水质量,单位为毫克(mg);  
 $\rho$  ——每毫升水-甲醇标准液中所含水的质量,单位为毫克每毫升(mg/mL);  
 $V_2$  ——注入滴定瓶中水-甲醇标准液的体积,单位为毫升(mL);  
 $V_1$  ——标定时,消耗卡尔·费休试剂的体积,单位为毫升(mL)。

B.6.2 试样中的水含量可按式(B.3)计算:

$$w = \frac{(V_1 - V_0) \times \rho(T) \times 0.001 \times 100}{V \times \rho_1} = \frac{(V_1 - V_0) \times \rho(T) \times 0.001 \times 100}{m} \dots\dots (B.3)$$

式中:

- $w$  ——试样中的水分含量(质量分数),%;  
 $V_1$  ——滴定试样时,消耗卡尔·费休试剂的体积,单位为毫升(mL);  
 $V_0$  ——滴定试剂空白时,消耗卡尔·费休试剂的体积,单位为毫升(mL);  
 $\rho(T)$  ——卡尔·费休试剂的水当量,单位为毫克每毫升(mg/mL);  
 $V$  ——取样量,单位为毫升(mL);  
 $\rho_1$  ——试样的密度,单位为克每立方厘米(g/cm<sup>3</sup>);  
 $m$  ——取样量,单位为克(g)。

B.6.3 质量分数转换成体积分数时,按式(B.4)计算:

$$\varphi = \frac{w \times \rho_2}{\rho_1} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

- $\varphi$  ——试样中的水分的体积分数,%;  
 $w$  ——试样中的水分质量分数,%;  
 $\rho_1$  ——在 20 °C 时水的密度,单位为克每立方厘米(g/cm<sup>3</sup>);  
 $\rho_2$  ——在 20 °C 时试样的密度,单位为克每立方厘米(g/cm<sup>3</sup>)。

取两次重复测定结果的算术平均值,作为试样中水分含量,精确至 0.01%(体积分数)。

## B.7 精密度(95%置信水平)

**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 0.008%(体积分数)。

**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次结果之差不应超过 0.061%(体积分数)。

## 附录 C

### (规范性附录)

#### 变性燃料乙醇中氯离子含量的测定方法

#### C.1 电位滴定法

##### C.1.1 适用范围

C.1.1.1 本方法适用于测定变性燃料乙醇中的氯离子含量。

C.1.1.2 测量氯离子含量范围为 1 mg/L~100 mg/L。

##### C.1.2 方法提要

以玻璃电极为参比电极,银电极为指示电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定变性燃料乙醇试样中的氯离子,按照电位的“突跃”点(用二级微商法)判定其滴定终点。根据硝酸银标准滴定溶液的消耗量,计算出试样中氯离子的含量。

##### C.1.3 仪器和设备

C.1.3.1 自动电位滴定仪(或酸度计):精度为 2 mV(或 0.02 pH)。

C.1.3.2 电极:

银电极:为指示电极;

玻璃电极:为参比电极。

C.1.3.3 磁力搅拌器:备有磁力搅拌棒。

C.1.3.4 微量滴定管:5 mL 和 10 mL。

##### C.1.4 试剂和溶液

本试验方法中所用试剂,在未注明其他规格时,均为分析纯;所用水在未注明其他要求时,均符合 GB/T 6682—2008 二级及以上规格。

C.1.4.1 硝酸溶液(1+3):量取 1 体积浓硝酸与 3 体积水混匀。

C.1.4.2 5%硝酸溶液:量取 65%浓硝酸 7.7 mL,用水定容至 100 mL。

C.1.4.3 丙酮。

C.1.4.4 氯化钠基准溶液 $[c(\text{NaCl})=0.01 \text{ mol/L}]$ :称取基准试剂氯化钠(或经 500 °C~600 °C 灼烧至恒量的分析纯氯化钠)0.584 4 g,精确至 0.000 1 g,先用少量水溶解,再全部转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀备用。

C.1.4.5 硝酸银标准滴定溶液 $[c(\text{AgNO}_3)=0.02 \text{ mol/L}]$ 。

C.1.4.5.1 配制:称取硝酸银 3.40 g,精确至 0.01 g,先用少量水溶解,再全部转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水定容摇匀,置于暗处(或贮存于棕色试剂瓶中)备用。

C.1.4.5.2 标定

C.1.4.5.2.1 吸取 0.01 mol/L 氯化钠基准溶液 10.0 mL 于 50 mL 烧杯中,加入硝酸溶液(1+3)0.2 mL 及丙酮 25 mL。将玻璃电极及银电极浸入溶液中,放入磁力搅拌棒,开启搅拌器搅拌。先从滴定管滴入所需量约 90%的硝酸银标准滴定溶液(V),测量该溶液电位(E)。以后每滴加 1 mL 测量一次电位。接近终点及终点以后,每滴加 0.1 mL 测量一次电位。继续滴定至电位改变不明显为止。每滴加一次硝

酸银标准滴定溶液都要记录其体积和电位。

注：每测量一个试样后，均需用水冲洗玻璃电极和银电极，并用浸有 5% 硝酸溶液的棉球擦洗银电极。

C.1.4.5.2.2 用按照 GB/T 9725—2007 二级微商法确定终点：

a) 根据滴定时所作的记录，按硝酸银标准滴定溶液的体积(V)和电位(E)，用列表法(见表 C.1)算出下列数值。

b) 当一级微商最大、二级微商等于零时，即为滴定终点。

滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积(V<sub>1</sub>)，按式(C.1)计算：

$$V_1 = V_a + \frac{a}{a-b} \times \Delta V_{b-a} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

V<sub>1</sub> —— 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)；

a —— 二级微商为零前的二级微商值；

b —— 二级微商为零后的二级微商值；

V<sub>a</sub> —— 在 a 时，消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

ΔV<sub>b-a</sub> —— a 与 b 之间所加硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

表 C.1 标定时的典型示例

V/mL	E/mV	ΔE/mV	ΔV <sub>b-a</sub> /mL	一级微商(ΔE/ΔV)	二级微商
0.00	224				
		63	4.00	16	
4.00	287				22
		19	0.50	38	
4.50	306				2
		4	0.10	40	
4.60	310				40
		8	0.10	80	
4.70	318				20
		10	0.10	100	
4.80	328				100
		20	0.10	200	
4.90	348				1 030
		123	0.10	1 230	
5.00	471				—
		49	0.10	490	
5.10	520				—
		12	0.10	120	
5.20	532				

注 1：一级微商——单位体积硝酸银标准滴定溶液引起的电位变化值，在数值上相当于 ΔE(相对应的电位变化值)与 ΔV<sub>b-a</sub>(连续滴入硝酸银标准滴定溶液的体积增加值)的比值。  
注 2：二级微商——在数值上相当于相邻的一级微商之差。

从表中找出一级微商最大值为 1 230，则二级微商等于零时，滴定终点在 1 030 与 -740 之间，所以，a=1 030，b=-740，V<sub>a</sub>=4.90 mL，ΔV<sub>b-a</sub>=0.10 mL。按式(C.1)计算：

$$V_1 = V_a + \frac{a}{a-b} \times \Delta V_{b-a} = 4.90 + \frac{1\ 030}{1\ 030 + 740} \times 0.10 = 4.96(\text{mL})$$

即滴定终点时，消耗硝酸银标准滴定溶液的量 4.96 mL。

C.1.4.5.2.3 硝酸银标准滴定溶液的实际浓度，按式(C.2)计算：

$$c_2 = \frac{10 \times c_1}{V_1} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

- $c_2$  ——硝酸银标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 10 ——标定时,吸取氯化钠基准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $c_1$  ——氯化钠基准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_1$  ——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)。

C.1.5 操作步骤

准确移取试样 50.0 mL 于 100 mL 烧杯中,加入硝酸溶液(1+3)0.2 mL,以下按标定时同样操作,求得滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积。测定过程中,可根据试样中氯离子含量的多少适当调整硝酸银标准滴定溶液的浓度。

C.1.6 计算

试样中氯离子的含量按式(C.3)计算:

$$\rho = 0.035\ 45 \times c_2 \times \frac{V_2}{V_3} \times 10^6 \dots\dots\dots(C.3)$$

式中:

- $\rho$  ——试样中氯离子含量,单位为毫克每升(mg/L);
- 0.035 45 ——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液[ $c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$ ]相当的以克表示的氯离子的质量;
- $c_2$  ——硝酸银标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_2$  ——测定试样时,消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_3$  ——取试样的体积,单位为毫升(mL)。

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/L。

C.1.7 精密度(95%置信水平)

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以下值(见表 C.2)。

表 C.2 重复性

氯离子含量/(mg/L)	允许差/(mg/L)
1.0~10.0	0.2
10.1~50.0	0.3
50.1~100	0.4

C.2 硝酸汞滴定法

C.2.1 适用范围

C.2.1.1 本方法适用于测定变性燃料乙醇中的氯离子含量。

C.2.1.2 氯离子含量的测量范围为 1 mg/L~100 mg/L。

C.2.2 方法提要

将试样在水浴上蒸干,用水浸泡溶出,调水溶液 pH 值为 2.3~2.8,其中氯离子和汞离子反应,生

成氯化汞。过量的汞离子与二苯卡巴脲(二苯偶氮碳酰肼)形成紫色络合物指示终点,可用汞盐滴定试样,测定其中的氯离子含量。指示剂中加溴酚蓝、二甲苯蓝-FF 混合液作背景色可提高指示剂的灵敏度。

### C.2.3 仪器

C.2.3.1 微量滴定管:5 mL 和 10 mL。

C.2.3.2 瓷蒸发皿:150 mL。

C.2.3.3 水浴。

### C.2.4 试剂和溶液

本试验方法中所用试剂,在未注明其他规格时,均为分析纯;所用水,在未注明其他要求时,均符合 GB/T 6682—2008 中二级及以上规格。

C.2.4.1 氯化钠标准溶液(1 mL 含 1 mgCl<sup>-</sup>):称取基准试剂氯化钠(或经 500 °C~600 °C 灼烧至恒量的分析纯氯化钠)1.649 0 g,精确至 0.000 1 g。先用少量水溶解,再全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀备用。

C.2.4.2 混合指示剂:称取二苯卡巴脲(C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O)0.5 g、溴酚蓝(C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S)0.05 g 和二甲苯蓝-FF(C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>7</sub>S<sub>2</sub>)0.12 g,用 95%乙醇 100 mL 溶解,贮存于棕色瓶中备用。

C.2.4.3 硝酸溶液(1+65):取 1 体积浓硝酸加 65 体积水。

C.2.4.4 硝酸汞标准滴定溶液 I (1 mL 相当于 0.5 mgCl<sup>-</sup>)。

C.2.4.4.1 配制:称取硝酸汞[Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]2.4 g 或硝酸汞[Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O]2.35 g,用含有浓硝酸 0.5 mL 的水溶液 10 mL 溶解,并用水定容至 1 000 mL。放置过夜后标定。

C.2.4.4.2 标定:吸取氯化钠标准溶液(1 mL 含 1 mgCl<sup>-</sup>)5.00 mL,用水溶解并定容至 100 mL,按 C.2.5.2 同样操作进行标定。

硝酸汞标准滴定溶液 I 对氯化物的滴定度  $\rho(T_1)$ ,按式(C.4)计算:

$$\rho(T_1) = \frac{1.00 \times 5.00}{V - V_0} \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

$\rho(T_1)$ ——硝酸汞标准滴定溶液 I 对氯化物的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

1.00 ——氯化钠标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

5.00 ——吸取氯化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——标定时,消耗硝酸汞标准滴定溶液 I 的体积,单位为毫升(mL);

V<sub>0</sub> ——滴定空白时,消耗硝酸汞标准滴定溶液 I 的体积,单位为毫升(mL)。

C.2.4.5 硝酸汞标准滴定溶液 II (1 mL 相当于 0.25 mgCl<sup>-</sup>)。

吸取硝酸汞标准滴定溶液 I (1 mL 相当于 0.5 mgCl<sup>-</sup>),用水准确稀释制备( $T_2 = \frac{1}{2} T_1$ )。

### C.2.5 操作步骤

#### C.2.5.1 试样的处理

C.2.5.1.1 吸取试样 100.0 mL 于洁净的瓷蒸发皿中,置于沸水浴上蒸干。

C.2.5.1.2 蒸干后的蒸发皿,先用水约 100 mL 浸泡 20 min 左右,把浸泡液小心地移入 250 mL 容量瓶中,然后反复用水洗涤几次,以保证蒸发皿中的氯离子全部溶解并转移到该容量瓶中,用水定容,摇匀备用,即为试样溶液。

C.2.5.2 测定

C.2.5.2.1 吸取试样溶液 100.0 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加混合指示剂 5 滴,逐滴加入硝酸溶液 (1+65)调节试样溶液的酸度,直至溶液从蓝色经绿色变为黄绿色,再过量加 1 mL。

C.2.5.2.2 在不断摇动下,用硝酸汞标准滴定溶液滴定,接近终点时(溶液颜色由黄绿变暗绿)应放慢滴定速度,当溶液颜色变为紫色时即为终点,记录消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积( $V_4$ )。

C.2.5.2.3 当试样溶液中氯化物含量大于 10 mg/L 时,直接使用硝酸汞标准滴定溶液 I (滴定度为 1 mL 相当于 0.5 mg/L)和 10 mL 滴定管滴定;当试样溶液中氯化物含量小于或等于 10 mg/L 时,应使用硝酸汞标准溶液 II (滴定度为 1 mL 相当于 0.25 mg/L)和 5 mL 微量滴定管滴定。

C.2.5.3 空白试验

另取 100.0 mL 水,按上述操作做空白试验,记录消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积( $V_3$ )。

C.2.6 计算

试样中氯离子含量按式(C.5)计算:

$$\rho = \frac{(V_4 - V_3) \times \rho(T)}{V_2} \times \frac{250}{V_1} \times 1000 \dots\dots\dots(C.5)$$

式中:

- $\rho$  —— 试样中氯离子的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- $V_4$  —— 测定时,试样溶液消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_3$  —— 滴定空白试验时,消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $\rho(T)$  —— 硝酸汞标准滴定溶液对氯化物的滴定度 [ $\rho(T_1)$  或  $\rho(T_2)$ ],单位为毫克每升(mg/L);
- $V_2$  —— 吸取试样溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 250 —— 试样蒸干后定容的体积,单位为毫升(mL);
- $V_1$  —— 吸取试样的体积,单位为毫升(mL)。

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/L。

C.2.7 精密度

重复性:同一实验室,同一分析者在相同操作条件下,分析同一样品,重复测定两个结果之差不应超过以下值(见表 C.3)。

表 C.3 重复性

氯离子含量/(mg/L)	允许差/(mg/L)
1.0~10.0	0.4
10.1~50.0	0.6
50.1~100	0.8

**附 录 D**  
(规范性附录)  
变性燃料乙醇酸度的测定方法

**D.1 适用范围**

本方法适用于变性燃料乙醇酸度的测定。

**D.2 方法提要**

根据酸碱中和反应原理,以酚酞作指示试剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样至呈微红色,并保持 30 s 不消褪,即为终点。

**D.3 仪器**

D.3.1 具塞锥形瓶:250 mL。

D.3.2 移液管:0.5 mL 和 50 mL。

D.3.3 碱式滴定管:5 mL。

**D.4 试剂和溶液**

本试验方法中所用试剂在未注明其他规格时,均为分析纯;所用水在未注明其他要求时,均符合 GB/T 6682—2008 三级规格。

D.4.1 酚酞指示液(10 g/L):按 GB/T 603 制备。

D.4.2 无二氧化碳水:按 GB/T 603 制备。

D.4.3 氢氧化钠标准贮备溶液[ $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ ]:按 GB/T 601 配备与标定。

D.4.4 氢氧化钠标准滴定溶液[ $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$ ]:使用时,将 0.1 mol/L 氢氧化钠标准贮备溶液用无二氧化碳水准确稀释 2 倍。

**D.5 操作步骤**

用移液管准确吸取试样 50.0 mL 于 250 mL 具塞锥形瓶中,加酚酞指示液 0.5 mL,用 0.05 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色并保持 30 s 内不褪色,记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积( $V$ )。

**D.6 计算**

试样的酸度按式(D.1)计算:

$$\rho = \frac{V \times c \times 0.060}{50} \times 10^6 = V \times c \times 0.0012 \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(\text{D.1})$$

式中:

$\rho$  ——试样的酸度(以乙酸计),单位为毫克每升(mg/L);

$V$  —— 滴定试样时消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

$c$  —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.060 —— 与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液 [ $c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$ ] 相当的以克表示的乙酸的质量;

50 —— 取样量,单位为毫升(mL)。

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/L。

#### D.7 精密度(95%置信水平)

重复性:在同一实验室,同一分析者在相同操作条件下,分析同一样品,重复测定所得两个结果之差不应超过 2.4 mg/L。

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次结果之差不应超过 8.0 mg/L。

## 附 录 E

## (规范性附录)

## 变性燃料乙醇中铜含量的测定方法(原子吸收石墨炉法)

## E.1 适用范围

E.1.1 本方法适用于原子吸收光谱石墨炉法直接进样测定变性燃料乙醇中铜的含量。

E.1.2 采用原子吸收石墨炉法,测定铜含量的范围为 0.005 mg/L~0.1 mg/L。

## E.2 方法提要

利用具有石墨炉装置的原子吸收光谱仪,直接将试样注入到石墨管中的平台上蒸发至干、灰化并原子化,记录原子化时铜原子在波长 324.7 nm 处的吸光值,并与标准工作曲线相比较,即可测得铜含量。

## E.3 仪器和设备

E.3.1 原子吸收光谱仪:在 324.7 nm 波长使用,并具有背景校正功能。

E.3.2 铜空心阴极灯:单元素灯较适合,但多元素灯也可以使用。

E.3.3 石墨炉:能达到足够的温度,以使测定元素能原子化,并具有快速升温 and 快速冷却功能。

E.3.4 石墨管:与石墨炉配套一致。为了避免吸收峰拖尾,推荐使用热解涂层石墨管。

E.3.5 微量移液器:带有可更换吸头的微量吸液器,规格范围 1  $\mu$ L~100  $\mu$ L,根据需要选用。推荐使用自动进样器。

E.3.6 与原子吸收光谱仪相配套的计算机和微处理器控制装置:能自动校正背景,处理数据,绘制工作曲线等。

E.3.7 实验室常用玻璃仪器。

## E.4 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;所用水应符合 GB/T 6682—2008 二级及以上规格。

E.4.1 无水乙醇。

E.4.2 铜标准贮备溶液(1.0 mL=1.000 mg Cu):购买铜标准样品或按 GB/T 602 配制。

注:铜标准贮备溶液不能用乙醇代替水作溶剂和稀释液,因为酸和醇会发生强烈反应。

E.4.3 铜标准中间溶液(1.0 mL=0.100 mg Cu):吸取铜标准贮备溶液 2.50 mL 于容量瓶中,用无水乙醇稀释定容至 25 mL。

E.4.4 铜标准使用溶液(1.0 mL=0.001 mg Cu):吸取铜标准中间溶液 1.00 mL,用无水乙醇定容至 100 mL。该标准使用溶液需现用现配,用于测定时绘制标准工作曲线。

E.4.5 硝酸溶液(1+1):取 1 体积浓硝酸加到 1 体积水中。

E.4.6 氩气:99.99%以上。

### E.5 操作步骤

E.5.1 清洗玻璃仪器:将在绘制标准工作曲线、配制试样以及试验过程中用到的所有玻璃仪器,都要用硝酸溶液(1+1)浸泡过夜。然后,用本试验要求的水冲洗干净,备用。

E.5.2 按仪器操作说明书和试样的性能调整、设置仪器的各项工作参数,调整仪器至最佳工作状态。

E.5.3 绘制标准工作曲线。

E.5.3.1 分别吸取铜标准使用溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用无水乙醇将其定容,铜含量分别为 0.00 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L 和 0.040 mg/L。

E.5.3.2 按照通常的操作程序,设定合适的进样量和工作参数,将标准使用溶液注入石墨炉装置,仪器会自动记录吸光值、绘制标准工作曲线(或建立线性回归方程),显示和打印测试结果。

E.5.4 测定:在绘制标准工作曲线的同样条件下,以同样的进样量,将试样注入石墨炉装置,仪器会自动记录吸光值、绘制标准工作曲线(或建立线性回归方程),显示和打印测试结果。对于铜含量较高的试样,可用无水乙醇适当稀释后再测定。

注 1: 注意设定干燥温度不要太高,以免试样沸腾飞溅,使准确度降低。

注 2: 配制标样或稀释试样时,尽量选用铜含量较低的无水乙醇作溶剂。

### E.6 计算

E.6.1 查标准工作曲线(或通过线性回归方程计算)获得每个试样的铜含量(mg/L)。

E.6.2 对于铜含量较高的试样,按式(E.1)计算:

$$\rho(\text{Cu}) = \rho(\text{A}) \times n \quad \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中:

$\rho(\text{Cu})$ ——试样中的铜含量,单位为毫克每升(mg/L);

$\rho(\text{A})$  ——直接读取或查标准工作曲线(或通过线性回归方程计算)得到经稀释试样的铜含量,单位为毫克每升(mg/L);

$n$  ——试样的稀释倍数。

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 0.001 mg/L。

### E.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和相同的操作条件,分析同一样品,重复测定所得两个结果之差,铜含量在 0.005 mg/L~0.010 mg/L 范围,不得超过平均值的 10%;铜含量在 0.011 mg/L~0.100 mg/L 范围,不应超过平均值的 5%。

## 附录 F

(规范性附录)

## 变性燃料乙醇 pHe 的测定方法

## F.1 适用范围

F.1.1 本方法适用于高浓度乙醇含量[70%(体积分数)以上]的变性燃料乙醇(或燃料乙醇)酸强度的测定。

F.1.2 醇溶液的 pHe 与水溶液的 pH 不能直接相比。

F.1.3 pHe 的测定取决于变性燃料乙醇的混合程度、搅拌速度及电极在溶液中的作用时间。

## F.2 方法提要

F.2.1 将复合电极浸入被测溶液中,构成一原电池,其电动势与 pHe 有关,通过酸度计的电动势,即可测定变性燃料乙醇的 pHe。

F.2.2 活化复合电极,是保证测定准确性的一个必要步骤,因此应在每测定一个试样后,都要将电极浸入 pH=7 的标准缓冲溶液中,准备测定下一个试样。

F.2.3 在整个分析过程中,由于溶剂会影响电极的读数,所以要求在 30 s 记录 pHe 的读数。

## F.3 仪器和设备

F.3.1 酸度计:选用一个适于测定变性燃料乙醇 pHe 的特种离子电极系统、具有较高电阻、并能进行温度补偿的酸度计(或 pH 计),精度为 0.01 pH 单位。

F.3.2 复合电极:因为电极对测定结果有较大的影响,需选择精密度高、重现性好的(同一型号)电极。

F.3.3 温度补偿器:温度补偿器能自动校正电极随温度反应引起的斜率变化,但不改变试样 pHe 随温度的变化。因此应保证试样在  $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度测定。

F.3.4 磁力搅拌器:任何磁力搅拌器均可使用,但磁力搅拌棒应带聚四氟乙烯塑料套(长度约为 19 mm~25 mm)。

F.3.5 玻璃烧杯或塑料杯:100 mL。

F.3.6 秒表。

## F.4 试剂和溶液

本试验方法中所用试剂在未注明其他规格时,均为分析纯;所用水在未注明其他要求时,均符合 GB/T 6682—2008 三级规格。

F.4.1 无二氧化碳水:按 GB/T 603 方法制备。

F.4.2 标准缓冲溶液(pH=4.00):直接购置标准缓冲剂,按使用说明书方法配制与标定。或按 GB/T 9724 方法配制。

F.4.3 标准缓冲溶液(pH=6.86):直接购置标准缓冲剂,按使用说明书方法配制与标定。或按 GB/T 9724 方法配制。

F.4.4 盐酸溶液[ $c(\text{HCl})=1\text{ mol/L}$ ]:按 GB/T 601 配制。

F.4.5 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}]$ :按 GB/T 601 配制。

F.4.6 硫酸溶液 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}]$ :按 GB/T 601 配制。

## F.5 操作步骤

### F.5.1 电极的准备

使用一个新电极前和每测定 10 个试样后,或发现电极被油渍污染时,均须对电极进行清洗活化。清洗活化复合电极时,应依次用 1 mol/L 氢氧化钠溶液和 1 mol/L 硫酸溶液(或 1 mol/L 盐酸溶液)浸泡几次,每次 30 s。浸泡后取出电极,在其他容器中用水冲洗,用滤纸吸干电极外附着的水。然后把电极浸泡在 pH=7 的标准缓冲溶液中。

### F.5.2 校正

F.5.2.1 打开酸度计,按照制造商提供的使用说明书连接电极和温度补偿器,并按要求进行预热和温度补偿一定时间,使标准缓冲溶液和电极均衡受热。当使用手动进行温度补偿时,应调整仪器的温度补偿器,使其与测定试样的温度相一致。

F.5.2.2 取 pH=6.86 的标准缓冲溶液 50 mL 于 100 mL 烧杯中,插入电极,连接自动温度补偿器,放入一颗磁力搅拌棒,同时开启搅拌,调整酸度计,使其 pH 值定位于在该温度下的标准 pH 值(查制造商提供的温度校正表或 GB/T 9724),取出电极,在其他容器中用水冲洗,用滤纸吸干电极外附着的水。

F.5.2.3 取 pH=4.00 的标准缓冲溶液 50 mL 于 100 mL 烧杯中,插入活化的复合电极,连接温度补偿器,同时开启搅拌,调整酸度计,使其 pH 值定位于该温度下的标准 pH 值(同 F.5.2.2)。取出电极,在其他容器中用水冲洗干净,用滤纸吸干电极外附着的水。

F.5.2.4 校正后,酸度计的斜率应在 95%~100% 范围内,否则电极就需重新清洗活化或更换。取出电极,在其他容器中用水冲洗干净,用滤纸吸干电极外附着的水。把电极再放回 pH 值为 7 的标准缓冲溶液中浸泡。

### F.5.3 测定

F.5.3.1 吸取试样 50 mL 于 100 mL 烧杯中,放入磁力搅拌棒,把烧杯置于磁力搅拌器上,开启搅拌,调整搅拌速度使之产生 6 mm~8 mm 深的小漩涡。插入温度补偿器,确保试样温度在  $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  测定。

F.5.3.2 从 pH=7.00 标准缓冲溶液中取出电极,在其他容器中用水冲洗干净。再用滤纸吸干电极外附着的水。

F.5.3.3 将电极插入试样中,同时开始计时,在  $30 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$  时迅速读取 pHe。从酸度计上读取的 pH 值就是试样的 pHe。

注:测定时应在  $30 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$  读数。因为 30 s 后,由于玻璃电极脱水作用,会使读数慢慢变化。如果在较低 pHe 的试样( $\text{pHe} < 5$ )中浸泡 30 s,读数未升高或在一些缓冲能力低溶液中重复性不好,该电极就需清洗活化。

F.5.3.4 从试样中取出电极,在其他容器中用水冲洗干净,用滤纸吸干电极外附着的水。将其放回 pH 值为 7.00 的标准缓冲溶液中再活化,待其读数落到 pH 值为 7.05 以下(但浸入其中的时间至少 20 s)。待 5 min 后,如果 pH 值仍为 7.05 以上,应重新校正。

F.5.3.5 测定 10 个试样后,按 F.5.1 所述,重新清洗活化电极一次。

F.5.3.6 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 0.01 pHe。

**F.6 精密度(95%置信水平)**

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 0.29 pHe。

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次结果之差不应超过 0.52 pHe。

---

中华人民共和国  
国家标准  
变性燃料乙醇  
GB 18350—2013

\*

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(100013)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

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 2 字数 52 千字  
2013年12月第一版 2013年12月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-47784 定价 30.00 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)68510107



GB 18350—2013

2016 年第 22 号

## 关于批准发布 GB 18350-2013《变性燃料乙醇》 国家标准第 1 号修改单的公告

国家标准化管理委员会批准 GB 18350-2013《变性燃料乙醇》  
国家标准第 1 号修改单，自 2016 年 12 月 16 日起实施，现予以发  
布（见附件）。

国家标准委

2016 年 12 月 16 日

附件

## GB 18350-2013 《变性燃料乙醇》 国家标准第 1 号修改单

一、将“4.2.3 理化指标 表 1 变性燃料乙醇的理化指标”中项目“硫”的指标由“30mg/kg”修改为“30<sup>a</sup>/10<sup>b</sup>mg/kg”。

二、在表 1 中增加以下附注：

“注：a 供应国 IV 标准车用乙醇汽油阶段执行此项要求；

b 供应国 V 标准车用乙醇汽油阶段执行此项要求。”

---

印送：各省、自治区、直辖市质量技术监督局，总局各直属检验检疫局，  
国务院各有关部门、行业协会、集团公司，总局各司（局）、直属  
挂靠单位，全国各直属标准化技术委员会。

---

国家标准化管理委员会办公室

2016 年 12 月 16 日印发

---