

DB14

山 西 省 地 方 标 准

DB 14/T 177—2015

代替 DB14/T 177—2010

车用甲醇汽油变性醇

山西汽车

2015 - 12 - 30 发布

2016 - 01 - 30 实施

山西省质量技术监督局

发 布

山西汽车

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 要求 1

5 试验方法 2

6 检验规则 2

7 标志、包装、运输、贮存 3

8 安全 3

附录 A（规范性附录） 车用甲醇汽油变性醇中甲醇含量的测定方法（气相色谱法） 4

附录 B（规范性附录） 车用甲醇汽油变性醇中无机氧含量的测定方法 7

山西汽车

前 言

本标准 of 山西省燃料甲醇和甲醇汽车系列地方标准之一。

本标准依据 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 DB14/T 177—2010 《车用甲醇汽油变性醇》。本标准与 DB14/T 177—2010 《车用甲醇汽油变性醇》相比，主要技术变化如下：

——修改了“范围”中的内容（见 1，2010 年版 1）；

——增加了原料甲醇的要求（见 4.2）；

——将“技术要求”修改为“理化指标”（见 4.3，2010 年版 4.2）；

——修改了蒸发残渣的指标，蒸发残渣由不大于 0.015%，修改为不大于 0.003%（见 4.3，2010 年版 4.2）；

——修改了无机氯含量指标，无机氯含量（以 Cl^- ）由不大于 2.0mg/L，修改为不大于 1.0 mg/L（见 4.3，2010 年版 4.2）；

——修改了酸度指标，酸度（以 HCOOH 计）由不大于 0.005%，修改为不大于 0.003%（见 4.3，2010 年版 4.2）；

——删除了“国家质量监督机构提出型式检验要求时应进行型式检验”的条款（见 2010 年版 6.3.1）。

本标准由山西省新能源汽车领导小组办公室提出并归口。

本标准起草单位：山西华顿实业有限公司、山西省汽车行业协会、山西省醇醚清洁燃料行业技术中心、山西艾得成科技有限公司、山西永喜新能源开发有限公司、山西华顿开元新型能源有限公司、山西金荣石化醇醚燃料调配有限公司、山西佳新能源化工实业有限公司、山西新源煤化燃料有限公司、山西和田集团醇醚燃料有限公司、山西省焦炭集团长治焦炭新能有限责任公司。

本标准主要起草人：吴乐曲、常永东、石磊、徐宁、李喜乐、冯天英、盖立敏。

车用甲醇汽油变性醇

1 范围

本标准规定了调配车用甲醇汽油的车用甲醇汽油变性醇的术语和定义、要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存、安全。

本标准适用于山西省辖区内生产车用甲醇汽油的变性醇。

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，仅所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 338 工业用甲醇

GB/T 4472 化工产品 密度、相对密度测定通则

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 6324.2 有机化工产品试验方法 第2部分：挥发性有机液体在水浴上蒸发后干残渣测定

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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）

SH/T 0164 石油产品包装、贮运及交货验收规则

3 术语和定义

3.1

车用甲醇汽油变性醇 denatured methanol for methanol gasoline

车用燃料甲醇中加入添加剂后，用于调配车用甲醇汽油的产品，简称为变性醇。

4 要求

4.1 外观

车用甲醇汽油变性醇为无色或淡黄色透明液体，无肉眼可见悬浮物和沉淀物。

4.2 原料

原料甲醇应符合GB 338的一等品以上要求。

4.3 理化指标

车用甲醇汽油变性醇的理化指标见表1。

表1 车用甲醇汽油变性醇理化指标

项 目		质 量 指 标	试 验 方 法
甲醇含量/%（体积分数）	不小于	90	附录 A
密度（20℃）/（kg/m ³ ）		791～815	GB/T 4472
水分/%（质量分数）	不大于	0.15	GB/T 6283
蒸发残渣/%（质量分数）	不大于	0.003	GB/T 6324.2
无机氯含量（以 Cl ⁻ 计）/（mg/L）	不大于	1	附录 B
酸度（以 HCOOH 计）/%（质量分数）	不大于	0.003	GB 338
钠含量/（mg/kg）	不大于	2	GB/T 17476
低温抗相分离性能，（-30℃，4h） 从 11 月 1 日至 3 月 31 日		清亮透明、无相分离	见 5.2
遇水抗相分离性能，（加水 0.15%，4h）		清亮透明、无相分离	见 5.3
注：车用甲醇汽油添加剂配方中不允许加入芳烃类化合物；不允许加入含卤化物、硝基化合物及含铁、铅和磷的添加剂。			

5 试验方法

5.1 外观

在室内常温环境下，取试样 50 mL 置于 50 mL 比色管中，在非直射光下目测。

5.2 低温抗相分离性能

分别取变性醇试样 60 mL，甲醇汽油组分油 140 mL 置于 250 mL 具塞量筒中，经充分混合后，将量筒垂直放置于已恒温至 -30℃（允许温差 ±2℃）的冰箱中，4h 后取出观察。

5.3 遇水抗相分离性能

分别取变性醇试样 60 mL，甲醇汽油组分油 140 mL 置于 250 mL 具塞量筒中，经充分混合后，向具塞量筒内加入 0.3 mL 蒸馏水振荡 2 min，室温下放置 4h 后观察。

5.4 其他项目试验

其他项目试验按表 1 中所列方法进行。

6 检验规则

6.1 组批和取样

6.1.1 以同一原料、配方及工艺条件投料配制的产品为一批。

6.1.2 取样按 GB/T 6680 进行，取 4 L 作为检验和留样用。

6.2 出厂检验

6.2.1 产品应由生产企业质检部门按本标准的规定进行出厂检验，检验合格并签发质量检验合格报告后，方可出厂销售。

6.2.2 检验项目为外观、甲醇含量、密度、水分、酸度、遇水抗相分离性能（每年11月1日至3月31日间增加低温抗相分离性能）。

6.3 型式检验

6.3.1 有下述情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品定型鉴定时；
- b) 原料、配方或工艺作变动时；
- c) 正常生产时（每年一次）；
- d) 产品停产后又恢复生产时。

6.3.2 检验项目为本标准第4章中规定的全部项目，抽样应在出厂检验合格的产品中进行。检验结果出现一项不合格时，则判定该批产品不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 本产品的标志、包装、运输、贮存及交货验收按 SH/T 0164—1999 相关要求进行。

7.2 本产品贮存、运输过程中的管道、容器、机泵、密封件和材料应适应于车用甲醇汽油变性醇。

7.3 本产品贮存、运输、使用过程中的整个系统应清洁、无水，并防止外界水的进入。如果发生相分离，分出的水相必须专门处理。

8 安全

8.1 危险警告

车用甲醇汽油变性醇是易燃液体，遇热、明火易引起激烈燃烧或爆炸。车用甲醇汽油变性醇中含有甲醇，甲醇蒸气对神经系统有刺激作用，过量吸入人体，可引起失明和中毒。

8.2 安全措施

车用甲醇汽油变性醇溢出时应立刻用水冲洗。着火时，用沙子、干粉或抗溶性泡沫灭火器、石棉布等进行扑救。应避免车用甲醇汽油变性醇与皮肤接触，如果溅到皮肤上或眼睛里时，应迅速用清水冲洗，如需要请就医。

附录 A
(规范性附录)

车用甲醇汽油变性醇中甲醇含量的测定方法（气相色谱法）

A.1 范围

- A.1.1 本方法适用于以气相色谱法测定车用甲醇汽油变性醇中甲醇含量。
- A.1.2 本方法可对甲醇进行定性和定量测定，但不能对车用甲醇汽油变性醇中所有组分进行定性和定量分析。
- A.1.3 使用本方法不能测定变性燃料甲醇中的水分含量。

A.2 方法提要

本方法用阿匹松L填充柱、氢火焰离子化检测器，样品中加乙醇为内标物，适当稀释后进样，分析甲醇的含量，按内标法计算车用甲醇汽油变性醇中甲醇含量。

A.3 仪器和设备

- A.3.1 气相色谱仪
- A.3.2 检测器：氢火焰离子化检测器（FID）
- A.3.3 色谱工作站
- A.3.4 色谱柱：填充柱，长2m，内径 ϕ 3mm
- A.3.5 微量进样器：10 μ L或5 μ L
- A.3.6 氮气：高压气瓶装
- A.3.7 氢气：高压气瓶装或氢气发生器
- A.3.8 空气：空压机

A.4 试剂和材料

- A.4.1 固定液 阿匹松L
- A.4.2 载体 洛姆沙伯W-HP（60～80目）
- A.4.3 苯 （AR）
- A.4.4 乙醇 （AR）（内标）
- A.4.5 无水甲醇 纯度为99.5 %以上

A.5 色谱条件

- A.5.1 柱温：50℃
- A.5.2 检测温度：200℃
- A.5.3 进样量：1 μ L
- A.5.4 检测器：FID

A.5.5 氮气: 30mL/min (载气)

A.5.6 氢气: 30 mL/min

A.5.7 空气: 300 mL/min

A.6 仪器的准备

A.6.1 色谱柱的制备

用托盘天平称取 1.0g 阿匹松 L, 置于蒸发皿中, 用 50mL 苯溶解, 加入 10g 载体摇匀, 在红外灯照射下使试剂挥发至干, 装填到干净的色谱柱中。

A.6.2 色谱柱的老化

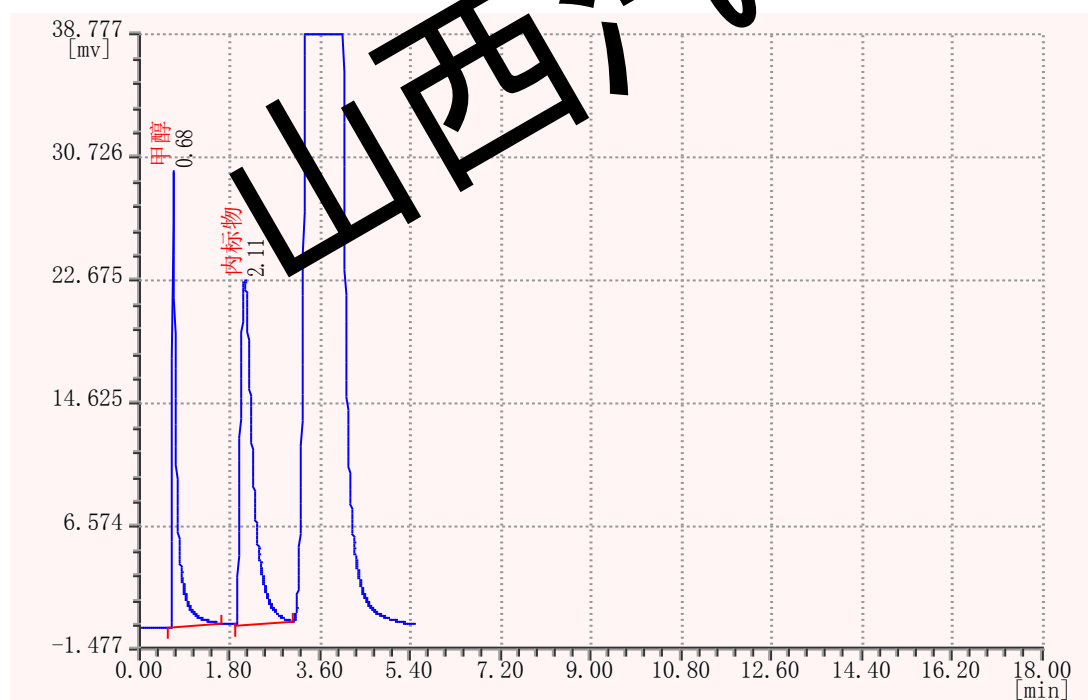
将新制备的色谱柱接入色谱仪, 在 200℃通载气老化, 直至基线平稳。

A.7 试验步骤

A.7.1 样品的准备——将样品与内标物按1:1配好后, 以苯为溶剂做适量稀释。所用样品、内标、溶剂和任何体积计算的仪器, 均应在相同温度下使用。

A.7.2 色谱分析——按调节好的试验条件启动色谱仪, 待仪器稳定后, 将管内标物的样品直接用微量进样器进样分析。

A.7.3 典型样品色谱图见图A.1



图A.1 典型样品色谱图

A.7.4 根据不同仪器, 通过试验选择最佳的色谱操作条件, 以使甲醇和其余组分峰获得完全分离为准。

A.8 计算

试样中甲醇含量按下式计算：

$$V=A_i/A_s\times F_{ui/s}\times 100$$

式中：

V ——试样中甲醇含量（体积分数）， %；

A_i ——待测组分峰面积；

A_s ——内标物峰面积；

$F_{ui/s}$ ——待测组分对于内标物相对体积校正因子（用纯度至少为99.5 %的无水甲醇实际测得）。

A.9 结果

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 %（体积分数）。

山西汽车

附 录 B
(规范性附录)
车用甲醇汽油变性醇中无机氯含量的测定方法

B.1 范围

B.1.1 本方法适用于测定车用甲醇汽油变性醇中的无机氯含量。

B.1.2 无机氯离子含量的测量范围为0.1 mg/L~100 mg/L。

B.2 方法提要

将试样在水浴上蒸干，用水浸泡溶出，在微酸性的水溶液中，用强电离的硝酸汞标准滴定溶液将氯离子转化为弱电离的氯化汞，用二苯偶氮碳酰肼指示液与过量的 Hg^{2+} 生成紫红色的络合物来判断终点。

B.3 仪器

B.3.1 微量滴定管：5mL、10mL，分度值为0.01 mL或0.02 mL。

B.3.2 瓷蒸发皿：150mL。

B.3.3 水浴。

B.4 试剂和溶液

B.4.1 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 6682三级及以上规格。

B.4.2 硝酸溶液：1 mol/L，量取63 mL浓硝酸用水稀释至1000 mL。

B.4.3 氢氧化钠溶液：1 mol/L，称取10 g氢氧化钠置于预先装有少量水的300 mL的烧杯中，加水溶解稀释至250 mL。

B.4.4 溴酚兰指示液：1 g/L乙醇溶液。

B.4.5 二苯偶氮碳酰肼指示液：5 g/L乙醇溶液。当变色不灵敏时重新配制。

B.4.6 氯化钠标准溶液： $C(\text{NaCl})=0.0500 \text{ mol/L}$ 。准确称取2.922 g于500 °C~600 °C灼烧至恒重的基准氯化物，精确至0.0002 g，置于烧杯中，加入少量水溶液，将溶液全部移入1000 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

B.4.7 硝酸汞标准滴定溶液： $C(1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$ 约为0.05 mol/L。具体如下：

- a) 称取 8.56 g 硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]，置于 250 mL 烧杯中，加入 4 mL 硝酸溶液 (1+1)，加入少量水溶液，必要时过滤，移入 1000 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。
- b) 标定：用移液管移取 25 mL 氯化钠标准溶液，置于锥形瓶中，加 100 mL 水和 2~3 滴溴酚兰指示液，滴加硝酸 (1 mol/L) 至溶液由蓝变黄，再过量 2~6 滴，加 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液，用 0.05 mol/L 的硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液颜色有黄色变为紫红色。同时做空白试验。
- c) 硝酸汞标准滴定溶液的物质的量浓度按下式计算：

$$C = C_1 V_1 / (V - V_0)$$

式中：

C ——硝酸汞标准滴定溶液的物质的量浓度，mol/L；

C_1 ——氯化钠标准溶液的实际浓度，mol/L；

V_1 ——移取氯化钠标准溶液的体积，mL；

V ——滴定所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

注：将滴定后的汞废液保留起来，按规定进行处理。

B.5 操作步骤

B.5.1 试样的处理

B.5.1.1 吸取试样100mL于洁净的瓷蒸发皿中，置于沸水浴上蒸干。

B.5.1.2 蒸干后的蒸发皿，先用水约100mL浸泡20min左右，把浸泡液小心地移入250mL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，为试液 I。

B.5.2 测定

B.5.2.1 吸取100 mL试液 I，于250 mL锥形瓶中，加溴酚蓝指示液2~8滴，按下述步骤之一将溶液PH值调至2.5~3.5。若溶液为黄色，滴加氢氧化钠溶液（1 mol/L）至蓝色，再滴加硝酸溶液（1 mol/L）至恰呈黄色，再过量2~6滴；若溶液为蓝色，滴加硝酸溶液（1 mol/L）至恰呈黄色，再过量2~6滴。

B.5.2.2 向上述试液中加入1 mL二苯偶氮羧酸钠指示液，用0.005 mol/L硝酸汞标准滴定溶液（用B.4.7溶液稀释）滴定至试液颜色由黄色变为紫红色。同时做空白试验。

B.6 计算

试样中无机氯（以 Cl^- 计）含量按下式计算：

$$X = C(V - V_0) \times 35.45 / [(V_1/1000) \times (V_2/250)]$$

式中：

X ——试样中无机氯（以 Cl^- 计）含量，mg/L；

C ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V ——滴定试液所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试液所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

V_1 ——吸取试样的体积，mL；

V_2 ——吸取试样溶液 I 的体积，mL；

35.45——与1.00 mL硝酸汞标准滴定溶液 $C[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 1.000 \text{ mol/L}$ 相当的以毫克表示的氯的质量。