

ICS 59.140.10

CCS Y45

团 体 标 准

T/CLIAS 009—2023

制革用氨基树脂复鞣剂测试方法

Test method of amino resin retanning agent for leather-making

2023-08-02 发布

2023-09-01 实施

中国皮革协会 发布

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》给出的规则起草。

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。

本文件由中国皮革协会（CLIA）提出。

本文件由中国皮革协会归口。

本文件起草单位：淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司、四川亭江新材料股份有限公司、兴业皮革科技股份有限公司、徐州鸿丰高分子材料有限公司、山东黎宁科技新材料有限公司、成都市彭州铭众化工有限公司、史密特（南京）皮革化学品有限公司、四川眉山艾德尔科技有限公司、广东省佛山市韩一皮革科技有限公司、安徽银河皮革有限公司、四川德赛尔新材料科技有限公司、四川大学、浙江方圆检测集团股份有限公司、广州检验检测认证集团有限公司。

本文件主要起草人：张继国、李庆德、孙辉永、吴美莉、龙忠珍、陈煜坤、周林、范观水、李大勇、阮凯、姜勤勤、杨桂英、周华龙、梁发星、姜培育、沈云、袁玉兵。

本文件为首次发布。

制革用氨基树脂复鞣剂测试方法

1 范围

本文件规定了制革用氨基树脂复鞣剂的术语和定义、测试方法。

本文件适用于符合3.1规定的氨基树脂复鞣剂的成品和半成品的分析测试。

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/T 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法

GB/T 6368 表面活性剂 水溶液pH值的测定 电位法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 7531 有机化工产品灼烧残渣的测定

LY/T 1639 铬皮粉

QB/T 2412 皮革用化学品技术通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氨基树脂复鞣剂 Amino resin retanning agent

由双氰胺、三聚氰胺、尿素为主体原料，以单一的或者混合的形式，与甲醛或其它醛的缩聚物；或者由其他含有氨基/胺基的有机物在无醛参与的条件而合成的氨基/胺基树脂鞣剂。

该氨基树脂复鞣剂在中性条件下电荷是非离子，在酸性条件下电荷是阳离子。

复配其它树脂或者改变了电荷的氨基树脂不属于本文件规定的氨基树脂复鞣剂。

4 测试方法

4.1 一般规定

4.1.1 本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

4.1.2 测定环境的温度为 (24 ± 2) °C。

4.1.3 取样及测试通则应符合 QB/T 2412 的规定。

4.1.4 测试试样干燥、冷却、称重，重复干燥、冷却、称重，两次称量值的质量差不大于 0.0003 g 时，视为恒重。

4.1.5 除外观项目外，每个测试项目平行测定两次。

4.2 外观

自然光条件下用目视的方法进行观察。

——液体产品：无色透明，没有沉淀与悬浮物；

——固体产品：均匀一致的浅米白色细小粉末。

4.3 pH 的测定

按GB/T 6368 进行检验，其中试验条件：(25±1)℃，称样量(10.0±0.1)g，用100 mL的容量瓶定容，配制成质量浓度10%的溶液，然后测定溶液的pH。

4.4 固含量的测定

4.4.1 测试步骤

按GB/T 6284 进行检验，其中称样量：(2.5±0.5)g，烘干温度：(105±2)℃。首次烘干时间4 h，然后将称量瓶置于干燥器内，冷却30 min，称重；重复复烘(1 h)、冷却和称重，直至恒重。

4.4.2 计算

固含量按公式(1)进行计算：

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中：

W — 测试样品的固含量，以百分数(%)表示；

m_0 — 试样的质量，单位为克(g)；

m_1 — 称量瓶的质量，单位为克(g)；

m_2 — 恒重后称量瓶和试样的质量，单位为克(g)。

4.5 灰分的测定

按GB/T 7531 进行检验，其中新坩埚或者未使用过坩埚的预处理条件：(600±25)℃下灼烧4 h，称样量：(2.0±0.5)g。试样在(500±25)℃下预灼烧2 h，再升温至(700±25)℃，继续灼烧4 h。

4.6 水溶物含量与水不溶物含量的测定

按照附录A进行检验。

4.7 鞣质的测定

按照附录B进行检验。

5 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本文件的编号；
- b) 试样名称、编号、牌号、生产厂家、检测项目；
- c) 检测结果；
- d) 检测人员及日期；
- e) 实际操作与本文件的不同之处。

附录 A
(规范性附录)
水溶物含量与水不溶物含量的测定

A.1 术语和定义

A.1.1

水溶物 water-soluble matter

在本方法规定的条件下，氨基树脂复鞣剂溶解于水中的物质。

A.1.2

水不溶物 water-insoluble matter

在本方法规定的条件下，氨基树脂复鞣剂中不能溶解于水的物质。

A.2 仪器设备

A.2.1 电热恒温鼓风干燥箱，0℃~200℃。

A.2.2 分析天平，精度为0.0001 g。

A.2.3 恒温水浴振荡器，(40±1)℃，振荡频率为100次/min。

A.2.4 电热恒温多孔水浴锅，温度范围：室温~100℃。

A.2.5 玻璃漏斗，直径11.5 cm。

A.2.6 中速定量滤纸，直径18 cm。

A.2.7 干燥器，内置多孔瓷板，内装有效硅胶干燥剂。

A.3 测试步骤

A.3.1 将滤纸(A.2.6)、蒸发皿放进干燥箱(A.2.1)内，在(105±2)℃下烘2 h，取出放进干燥器内，冷却30 min，称重；重复复烘(1 h)、冷却和称重，直至恒重。

A.3.2 称取(2.5±0.5)g试样，精确至0.0001 g，置于具塞锥形瓶中，加入50 mL蒸馏水，放入振荡器(A.2.3)中振荡2 h。

将已恒重过的滤纸(A.2.6)置于玻璃漏斗(A.2.5)内，用200 mL烧杯接收滤液，对振荡后的试样溶液进行过滤；残渣分别用滤液和50 mL蒸馏水清洗3次，然后合并滤液。待过滤结束，将烧杯中的滤液转移至250 mL容量瓶中。用蒸馏水多次洗涤玻璃漏斗、烧杯，将所有的清洗液均倒入250 mL容量瓶，定容至刻度线，摇匀备用。

用移液管移取50 mL上述滤液至已恒重的蒸发皿中，先放在水浴锅(A.2.4)上蒸发至干，再和滤纸一起移入干燥箱(A.2.1)内，在(105±2)℃下烘4 h，取出放入干燥器(A.2.7)内，冷却30 min，称重；重复复烘(1 h)、冷却和称重，直至恒重。

A.4 计算

A.4.1 水溶物含量的计算

水溶物含量按公式(A.1)进行计算。

$$W_1 = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 5 \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

W_1 — 试样中的水溶物含量，以百分数（%）表示；

m_0 — 蒸发皿的质量，单位为克（g）；

m_1 — 试样的质量，单位为克（g）；

m_2 — 蒸发皿和50 mL过滤液测定的水溶物干燥后的质量，单位为克（g）；

5 — 换算因子，为滤液总体积与实际测试体积的比值（250 mL/50 mL）。

A. 4. 2 水不溶物含量的计算

水不溶物含量按公式（A. 2）进行计算。

$$W_2 = \frac{m_4 - m_3}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

W_2 — 试样中的水不溶物含量，以百分数（%）表示；

m_1 — 试样的质量，单位为克（g）；

m_3 — 滤纸的质量，单位为克（g）；

m_4 — 滤纸和过滤出的水不溶物干燥后的质量，单位为克（g）。

A. 5 结果的表示

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对差值不大于0.5%。

附 录 B
(规范性附录)
鞣质的测定

B.1 试剂与材料

- B.1.1 盐酸溶液, 0.1 mol/L。
- B.1.2 碳酸钠溶液, 0.1 mol/L。
- B.1.3 铬皮粉, 三氧化二铬含量为0.3%~0.5%, 符合LY/T 1639的规定。

B.2 仪器设备

- B.2.1 分析天平, 精度为0.0001 g。
- B.2.2 电热恒温鼓风干燥箱, 室温~200 °C。
- B.2.3 电热恒温多孔水浴锅, 温度范围: 室温~100 °C。
- B.2.4 恒温水浴振荡器, (40±1) °C, 振荡频率为 100次/min。
- B.2.5 酸度计, 精度为0.01。
- B.2.6 中速定性滤纸, 直径18 cm。
- B.2.7 干燥器, 内置多孔瓷板, 内装有效硅胶干燥剂。
- B.2.8 滤布, 夏麻布、真丝绸布或尼龙绸布, 23 cm×23 cm。
- B.2.9 移液管, 50 mL、100 mL。
- B.2.10 锥形瓶, 250 mL。

B.3 分析液的制备

称取(5.0±0.5) g试样, 精确至0.0001 g, 用蒸馏水溶解, 转移至1000 mL容量瓶中, 定容至刻度, 使鞣质含量≤4 g, 摇匀, 并检测其pH, 调节pH至7.0±0.1。

- 分析液pH<7.0, 用0.1 mol/L碳酸钠溶液(B.1.2), 调节pH至7.0±0.1;
- 分析液pH>7.0, 用0.1 mol/L盐酸溶液(B.1.1), 调节pH至7.0±0.1。

B.4 测试步骤

先用移液管(B.2.9)吸取100 mL分析液(B.3)于 200 mL烧杯里。称取相当绝干质量6.25 g的气干铬皮粉(B.1.3)于250 mL锥形瓶(B.2.10)中。再将调节好的分析液移入装有铬皮粉的锥形瓶中, 塞紧瓶塞, 摇匀, 立即将锥形瓶放在振荡器(B.2.4)上振荡30 min。

将皮粉和试液自锥形瓶中直接倒在洁净干燥的滤布(B.2.8)上, 过滤, 拧压, 使铬皮粉中吸附的液体拧入同一烧杯内。在漏斗中放入已折成32折的中速定性滤纸(B.2.6), 将烧杯中的滤液缓缓倒入, 反复过滤, 直至滤液清亮为止。

用50 mL移液管(B.2.9)吸取50 mL滤液于已恒重的蒸发皿中, 先放在水浴锅(B.2.3)上蒸发至干, 再移入干燥箱(B.2.2)内, 在(105±2) °C下烘4 h, 取出放入干燥器(B.2.7)内, 冷却30 min, 称重; 重复复烘(1 h)、冷却和称重, 直至恒重。

B.5 计算**B.5.1 气干铬皮粉称重质量的计算**

气干铬皮粉的称重质量按公式(B.1)进行计算。

$$X_0 = \frac{6.25}{1-a} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

X_0 — 气干铬皮粉的称重质量, 单位为克 (g);

a — 气干铬皮粉的含水量。

B.5.2 非鞣质含量的计算

B.5.2.1 用盐酸调节样品 pH 的非鞣质含量的计算

用盐酸调节样品 pH 的非鞣质含量按公式 (B.2) 进行计算。

$$X_1 = \frac{(M_1 \times \frac{100+V_1}{50} - C_1 \times V_1 \times 3.645 \times 10^{-2}) \times 10}{M_2} \times 100 \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

X_1 — 非鞣质含量, 以百分数 (%) 表示;

M_1 — 50 mL 过滤液测定的水溶物的干基质量, 单位为克 (g);

M_2 — 试样的质量, 单位为克 (g);

50 — 皮粉吸附后过滤液第二次取样体积数, 单位为毫升 (mL);

V_1 — 消耗盐酸溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

C_1 — 盐酸溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

3.645×10^{-2} — 盐酸的毫摩尔质量, 单位为克每毫摩尔 (g/mmol);

10 — 为配样液总体积与第一次取样体积的比 (1000 mL/100 mL)。

两次测试非鞣质含量的平行误差不大于 0.50%。

B.5.2.2 用碳酸钠调节样品 pH 的非鞣质含量的计算

用碳酸钠调节样品 pH 的非鞣质含量按公式 (B.3) 进行计算。

$$X_1 = \frac{(M_1 \times \frac{100+V_2}{50} - C_2 \times V_2 \times 10.599 \times 10^{-2}) \times 10}{M_2} \times 100 \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

X_1 — 非鞣质含量, 以百分数 (%) 表示;

M_1 — 50 mL 过滤液测定的水溶物的干基质量, 单位为克 (g);

M_2 — 试样的质量, 单位为克 (g);

50 — 皮粉吸附后过滤液第二次取样体积数, 单位为毫升 (mL);

V_2 — 消耗碳酸钠溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

C_2 — 碳酸钠溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

10.599×10^{-2} — 碳酸钠的毫摩尔质量, 单位为克每毫摩尔 (g/mmol);

10 — 配样液总体积与第一次取样体积的比 (1000 mL/100 mL)。

B.5.3 鞣质含量的计算

鞣质含量按公式 (B.4) 进行计算。

$$X_2 = W_1 - X_1 \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

X_2 — 鞣质含量, 以百分数 (%) 表示; ;

w_1 — 水溶物含量，以百分数（%）表示；

x_1 — 非鞣质含量，以百分数（%）表示。

B.6 结果的表示

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对差值不大于0.5%。