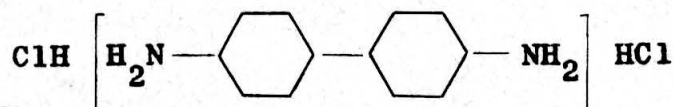


PRODUKTY ORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA		BN-67
	Półprodukty do barwników		6021-14
	Chlorowodorek benzydyny		Zamiast RN-59/MPCh-1413
			Grupa katalogowa X 22

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest chlorowodorek benzydyny, stosowany jako półprodukt w przemyśle barwnikarskim. Chlorowodorek benzydyny jest to chlorowodorek 4,4-dwuaminodwufenyłu i ma:

- a) wzór sumaryczny $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$
b) wzór budowy



c) ciężar cząsteczkowy:

- chlorowodorku benzydyny - 257,164 (1961 r.),
- zasady benzydyny - 184,242 (1961 r.).

1.2. Normy związane

PN/C-04504 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne dla produktów półciekłych, mazistych i ciastowatych

PN/C-04507 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne ogólne

PN/C-60009 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów półciekłych, mazistych i ciastowatych.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń różni się dwa gatunki chlorowodorku benzydyny oznaczone kolejnymi cyframi rzymskimi: I i II.

2.2. Przykład oznaczenia chlorowodorku benzydyny, gatunku I:

CHLOROWODOREK BENZYDINY I BN-67/6021-14

3. WYMAGANIA

3.1. Wygląd zewnętrzny. Chlorowodorek benzydyny powinien mieć postać pasty o zabarwieniu szarym z dopuszczalnym odcieniem beżowym lub zielonym, nie zawierającej zanieczyszczeń mechanicznych.

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg” dnia 21 stycznia 1967 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 października 1967 r.

(Mon. Pol. nr poz.)

3.2. Wymagania szczegółowe

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Chlorowodoru benzydyny w przeliczeniu na benzydynę, %, co najmniej	40	40 ¹⁾
b) Części nierozpuszczalnych po tetrazowaniu, w przeliczeniu na produkt 100-procentowy, %, najwyżej	3,0	4,0
c) Dwufenyliny, w przeliczeniu na produkt 100-procentowy, %, najwyżej	1,2	2,0
d) Hydryazobenzemu wg 5.6	brak	nie normalizuje się

¹⁾ Na zużycie wewnątrz zakładu produkującego - co najmniej 30.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Chlorowodorek benzydyny należy pakować do szczelnych beczek drewnianych z klepki, o pojemności 115 l.

Na każdej beczce należy umieścić trwały napis zawierający co najmniej:

- oznaczenie wg 2.2,
- nazwę lub znak wytwórni,
- wagę brutto i netto,
- numer partii,
- ostrzeżenie: Ostrożnie - środek szkodliwy.

Napis ostrzegawczy powinien być wykonany czerwonymi literami na białym tle i powinien być większy niż inne napisy.

4.2. Przechowywanie i transport. Chlorowodorek benzydyny powinien być przechowywany i transportowany w warunkach zabezpieczających go przed wilgocią i zanieczyszczeniem.

5. BADANIA

5.1. Wielkość partii. Partię stanowi do 800 kg produktu.

5.2. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej należy wykonać zgodnie z PN/C-04507 i PN/C-04504.

Z partii produktu należy wybrać losowo do pobrania próbek następującą liczbę opakowań.

Liczba opakowań jednostkowych w partii	Liczba opakowań, które należy wybrać do pobrania próbek
do 4 5÷15	wszystkie 4

Próbki należy pobrać zgłębnikiem wg PN/C-60009.

Otrzymaną średnią próbkę laboratoryjną o masie około 500 g podzielić na dwie części, z których jedną przeznaczyć na wykonanie badań, a drugą przechowywać w butelce z doszlifowanym korkiem przez trzy miesiące od daty wysłania produktu z wytwórni, na wypadek analizy rozjemczej.

5.3. Oznaczanie zawartości chlorowodoru benzydyny w przeliczeniu na benzydynę

5.3.1. Odczynniki i roztwory

- Azotyn sodowy cz., roztwór 1n.
- Kwas solny cz. (1,19),
- Papierki jodoskrobiowe i Kongo.

5.3.2. Wykonanie oznaczania. 10 g chlorowodoru benzydny odważyć z dokładnością do 0,01 g i umieścić w zlewce pojemności 500 ml, do której należy dodać 300 ml gorącej wody oraz 35 ml roztworu kwasu solnego. Po rozpuszczeniu się produktu roztwór przelać do grubościennej zlewki pojemności 1500 ml, zawierającej około 1000 ml wody z lodem i miareczkować roztworem azotynu sodowego w temperaturze nie wyższej niż 15°C do trwałego, nie znikającego w ciągu 5 min, niebieskiego zabarwienia papierka jodoskrobiowego.

Roztwór azotynu sodowego dodawać początkowo szybciej, następnie coraz wolniej, sprawdzając obecność kwasu solnego papierkiem Kongo, a obecność wolnego kwasu azotowego papierkiem jodoskrobiowym.

Zawartość chlorowodoru benzydny X obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot 0,09212 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 9,212}{m}$$

w którym:

V - objętość azotynu sodowego zużytego do miareczkowania, ml,

0,09212 - ilość wolnej benzydny odpowiadająca 1 ml ściśle in roztworu azotynu sodowego, g,

m - odważka badanego produktu, g.

5.3.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 1%.

5.4. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych po tetrazowaniu

5.4.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz. (1,19).

b) Papierki Kongo.

5.4.2. Wykonanie oznaczania. Roztwór badany wg 5.3.2 po zakończeniu miareczkowania należy przesączyć przez tygiel z filtrem ze spiekanego szkła G3 uprzednio przemyty wodą, wysuszony do stałej masy i zważony z dokładnością do 0,001 g.

Po przesączeniu roztworu osad w tyglu należy przemyć dwukrotnie ciepłą wodą zakwaszoną kwasem solnym do słabej reakcji kwaśnej na papierek Kongo. Tygiel z osadem wstawić do suszarki i suszyć w temperaturze nie wyższej niż 80°C do stałej masy.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych X_1 obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot X}$$

w którym:

m_1 - masa tygla z osadem, g,

m_2 - masa tygla, g,

m - odważka badanego produktu, g,

X - zawartość chlorowodoru benzydny wg 5.3.2.

5.4.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 0,25%.

5.5. Oznaczanie zawartości dwufenyliny

5.5.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz. (1,19).

b) Azotyn sodowy cz., roztwór 0,1n.

c) Siarczan sodowy cz., roztwór 0,5n

d) Papierki Kongo.

5.5.2. Wykonanie oznaczenia. 20 g chlorowodoru benzydyny odważyć z dokładnością do 0,01 g i umieścić w zlewce pojemności 600 ml, do której należy dodać 400 ml wody oraz 40 ml kwasu solnego. Badany produkt należy rozpuścić na gorąco i przesączyć przez lejek sitowy na sączku średniej twardości do zlewki pojemności 800 ml, sączek przemyć 50 ml ciepłej wody. Do przesączu utrzymującego temperaturę 80°C dodać przy stałym mieszaniu 50 ml roztworu siarczanu sodowego o temperaturze 80°C.

Całość należy oziębć lodem z zewnątrz zlewki do temperatury około 20°C i następnie przesączyć przez lejek sitowy i sączek średniej twardości, a przesącz zebrać do osobnego naczynia (przesącz I).

Osad odcisnąć i bez przemywania przenieść do zlewki pojemności 800 ml, dodać 400 ml wody, następnie podgrzać do wrzenia i oziębć lodem z zewnątrz do temperatury około 20°C. Próbkę ponownie przesączyć przez lejek sitowy z sączkiem średniej twardości, a przesącz zebrać do osobnego naczynia (przesącz II).

Osad odcisnąć i bez przemywania przenieść do zlewki pojemności 800 ml, dodać 400 ml wody i powtórzyć jeszcze raz te same czynności co przy przesączu II. Otrzymany przesącz zebrać do osobnego naczynia (przesącz III).

Otrzymane trzy przesącze, każdy oddzielnie, należy zakwasić kwasem solnym do reakcji kwaśnej na papierek Kongo i miareczkować kolejno roztworem azotynu sodowego jak w 5.3.2.

Zawartość dwufenyliny X_2 obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{[(V_1 + V_2) - 2V_3] \cdot 0,009212 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot X} = \frac{[(V_1 + V_2) - 2V_3] \cdot 92,12}{m \cdot X}$$

w którym:

- V_1 - objętość azotynu sodowego zużytego do miareczkowania przesączu I, ml,
- V_2 - objętość azotynu sodowego zużytego do miareczkowania przesączu II, ml,
- V_3 - objętość azotynu sodowego zużytego do miareczkowania przesączu III, ml,
- 0,009212 - ilość wolnej dwufenyliny odpowiadająca 1 ml ściśle 0,1n roztworu azotynu sodowego, g,
- m - odważka badanego produktu, g,
- X - zawartość chlorowodoru benzydyny wg 5.3.2.

5.5.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 0,25%.

5.6. Oznaczanie obecności hydrazobenzenu

5.6.1. Odczynniki i roztwory

- a) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 10-procentowy.
- b) Benzen cz.
- c) Cykloheksan cz.
- d) Odczynniki Ehrlicha (0,5 g *p*-aminodwumetylobenzaldehydu, 30 ml etanolu, 3 ml stężonego kwasu solnego i 180 ml *n*-butanolu).
- e) Bibuła Whatman nr 4 (impregnowana 10-procentowym roztworem formamidu w alkoholu etylowym, wysuszona na powietrzu w ciągu 15 ÷ 30 min).
- f) Chlorowodorek benzydyny, 2-procentowy roztwór przygotowany wg 5.6.2.1.
- g) Hydrazobenzén, 0,4-procentowy roztwór przygotowany wg 5.6.2.2.

5.6.2. Przygotowanie roztworów

5.6.2.1. Chlorowodorek benzydyny, roztwór 2-procentowy: 0,4 g pasty badanego produktu odważyć z dokładnością do 0,01 g (w przeliczeniu na produkt 100-procentowy) w naczynku wagowym, skąd ilościowo przenieść do kolby stożkowej pojemności 200 ml. Naczynko przepłukać 15 ml wody destylowanej, wprost do kolby stożkowej z badanym produktem, po czym benzydynę dokładnie rozmieszać. Następnie wstrząsając dodawać wodorotlenku sodowego, sprawdzając alkaliczność mieszaniny na papierek uniwersalny; pH powinno utrzymywać się w granicach $8 \div 9$. Do badanej próbki dodać 20 ml benzenu i wstrząsać kolbą stożkową około 1 min.

Następnie kolbę stożkową odstawić do rozdzielenia się dwóch warstw: wodnej i benzenowej. W przypadku nierozdzielenia się warstw kolbę należy wstawić na kilka minut do ciepłej wody.

Górną warstwę benzenową zlać do małej zlewki, z której przygotowany roztwór należy nanieść na chromatogram.

5.6.2.2. Hydrazobenzen, roztwór 0,4-procentowy. 0,4 g hydrazobenzenu (spełniającego wymagania: hydrazobenzenu - co najmniej 65%, zanieczyszczeń mechanicznych nierozpuszczalnych w benzenie w przeliczeniu na produkt 100-procentowy - najwyżej 7%) odważyć z dokładnością do 0,01 g (w przeliczeniu na produkt 100-procentowy), umieścić w zlewce pojemności 100 ml, dodać 50 ml benzenu, wymieszać do rozpuszczenia, otrzymany roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić benzenem do kreski.

Z tak przygotowanego roztworu pobrać pipetą 0,5 ml, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić ponownie benzenem do kreski.

5.6.3. Wykonanie oznaczania należy przeprowadzić w szczelnej komorze szklanej zaopatrzonej w stojak służący do utrzymywania rynienki wypełnionej cykloheksanem jako rozpuszczalnikiem. Na bibułę uprzednio przygotowaną wg 5.6.1 e) nanieść za pomocą skalibrowanej kapilary 0,01 ml roztworu przygotowanego wg 5.6.2.1 oraz wzorcowego roztworu hydrazobenzenu przygotowanego wg 5.6.2.2. Krople należy nanieść na jednej linii poziomej, przy czym odległość między nimi powinna wynosić 3 cm. Brzeg bibuły z naniesionymi kroplami umieścić w rynience tak, aby plamy znajdowały się w odległości 1 cm od poziomu rozpuszczalnika (chromatogram należy rozwijać metodą zstępującą). Czas chromatografowania wynosi około 2 godz przy zachowaniu temperatury $20 \div 23^{\circ}\text{C}$. Otrzymany chromatogram po wyjęciu z komory należy wysuszyć w temperaturze pokojowej, a następnie spryskać odczynnikiem Ehrlicha.

Oceny dokonać wizualnie nieuzbrojonym okiem.

Badany produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli chromatogram badanej próby nie wykaże obecności oranżowej plamy hydrazobenzenu.

K O N I E C