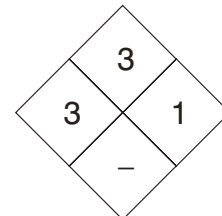


požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlík

210

1,1-DIMETILHIDRAZIN (1,1-Dimethylhydrazine)



CAS br. 57-14-7

UN/NA br. 1163

KEMLER br. 663

KLASIFIKACIJA OPASNOSTI U POŽARU

Stupanj škodljivosti 3:

Taj stupanj škodljivosti pripisuje se tvarima koje pri kratkotrajnom djelovanju mogu izazvati privremenu ili trajnu oštećenost organizma čak i ako se pruži brza medicinska pomoć. U ugroženo područje smije se ući samo s odgovarajućom zaštitnom odjećom i obućom i izolacijskim aparatom za disanje. Površina kože ne smije se izložiti djelovanju tvari tog stupnja škodljivosti.

Stupanj zapaljivosti 3:

Taj stupanj zapaljivosti pripisuje se tekućinama i čvrstim tvarima koje se mogu zapaliti pri normalnoj temperaturi. Te tvari stvaraju opasne smjese sa zrakom na gotovo svim normalnim temperatura ili se zapale pod gotovo svim uvjetima.

Stupanj reaktivnosti 1:

Taj stupanj reaktivnosti pripisuje se tvarima koje su stabilne pri normalnim uvjetima, ali su nestabilne pri povišenoj temperaturi i tlaku.

FIZIČKO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: $C_2H_8N_2$; strukturna $(CH_3)_2NNH_2$

Relativna molna masa: 60,10

Fizički oblik: bezbojna tekućina koja se na zraku puši.

Miris: karakterističan amonijakalni miris alifatskih hidrazina; u zraku se može osjetiti koncentracija 6 ppm.

Vrelište: 63 °C

Talište: -58 °C

Relativna gustoća (voda = 1): 0,80 (20 °C)

Relativna gustoća para (zrak = 1): 2,07

Tlak para (25 °C): 209 mbar (157 mm Hg)

Topljivost u vodi: miješa se s vodom

Topljivost u drugim otapalima: miješa se s alkoholom, eterom, ugljikovodicima, dimetilformamidom...

Ostale značajke: vrlo otrovna i lako zapaljiva tekućina; na zraku se oboji žuto. Normalno stabilan spoj koji pri povišenim temperatura i tlaku postaje nestabilan. Može reagirati s vodom uz oslobađanje energije.

Inkompatibilne tvari: halogeni, jaki oksidansi, metalna živa, dimeća dušična kiselina.

MAKSIMALNO DOPUSTIVA KONCENTRACIJA U ZRAKU

Prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (N. N. br. 92/1993) maksimalno dopustiva koncentracija 1,1-dimetilhidrazina je:

ppm.....0,5

mg m⁻³.....1

Preračunavanje koncentracija:

1 ppm = 2,45 mg m⁻³

ZAPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište: -15 °C

Temperatura zapaljenja: 249 °C

Granice eksplozivnosti: 2–95 vol. %

POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

Požarna svojstva 1,1-dimetilhidrazina

To je lako zapaljiva tekućina niskog vrelišta čije pare sa zrakom stvaraju eksplozivne smjese u širokom koncentracijskom rasponu: 2–95 vol. % (!). Može se zapaliti pod svim normalnim temperaturnim uvjetima. Termičkom razgradnjom nastaju vrlo otrovni plinovi: dušikovi oksidi, amonijak, ugljični monoksid...

Postupci u slučaju požara

Prenosive spremnike s 1,1-dimetilhidrazinom treba ukloniti iz zone opasnosti ako je to bez rizika; u protivnom treba dobro začepljene spremnike hladiti polijevanjem vodom kako bi se spriječilo njihovo zagrijavanje i eksplozija.

Gašenje požara

Manji požar može se gasiti ugljičnim dioksidom, suhim pijeskom ili vodenim sprejem. Velik požar gasi se pjenama tipa AFFF, FFFP i AR; gasiti treba iz sigurne udaljenosti, zbog opasnosti od eksplozija

OBJAŠNJENJA ZA

- sustavne oznake za klasifikaciju tvari s obzirom na opasnost u požaru
- označavanja otrova u prometu
- pločica za označavanje motornih vozila u međunarodnom prijevozu i
- označavanje nekih kratica objavljena su u *Kem.Ind.* 36 (1) (1987)

a bližu okolinu treba eventualno i evakuirati. Kad se požar ugasi, zgarište treba natopiti vodom.

Pri gašenju požara treba imati potpunu osobnu zaštitnu opremu uključivši i izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica.

ZAŠTITA OD EKSPLOZIJA

Zbog lake zapaljivosti tekućine i eksplozivnosti para svi tehnološki procesi u kojima se upotrebljava 1,1-dimetilhidrazin treba provoditi u zatvorenim (hermetiziranim) sustavima. Ako se upotrebljava u zatvorenom (ograničenom) prostoru, ventilacijski sustav, rasvjetna tijela i električne instalacije treba da su protueksplozivno zaštićeni; u tom prostoru ne smije se paliti plamen ni upotrebljavati uređaji koji iskre ili se zagrijavaju na visoku temperaturu.

ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

1,1-Dimetilhidrazin upotrebljava se kao intermedijer za različite organske sinteze te kao komponenta u izradi tekućih raketnih goriva. Djelovanju tog spoja mogu biti izložene osobe zaposlene u njegovoj proizvodnji i upotrebi.

Mogući putovi ulaska u organizam: dodir s kožom i očima, udisanje para, gutanje.

Najugroženiji su: koža, oči, dišni sustav, krv, probavni sustav, jetra.

Djelovanje na organizam

1,1-Dimetilhidrazin je otrovna tvar koja se ubraja među kancerogene tvari, pa treba isključiti svaku mogućnost izlaganja tom spoju.

Akutno (kratkoročno) djelovanje

Tekućina nadražuje oči i kožu na kojoj može prouzročiti i kemijske opekline; dodir s očima može oštetiti rožnjaču. Može se apsorbirati kroz kožu i na taj način dospjeti u organizam i djelovati otrovno. Pare nadražuju gornje dišne putove, uzrokujući teško disanje, gušenje, mučninu, bol u prsima, letargiju, manjak kisika, grčeve.

Kronično (dugoročno) djelovanje

Često/stalno izlaganje djelovanju 1,1-dimetilhidrazina može prouzročiti kancerogeno oboljenje (kancerogena tvar tipa A2). Ako dospije u organizam (gutanjem, apsorpcijom kroz kožu), uzrokuje promjene u krvi (methemoglobin) i može prouzročiti oštećenja jetre i bubrega. Česti dodir tekućine s kožom može izazvati dermatitis.

PRVA POMOĆ

U neposrednoj blizini mjesta gdje se radi/rukuje 1,1-dimetilhidrazinom, treba na vidljivom mjestu istaknuti uputu o pružanju prve pomoći u slučaju nezgode. Prikladna je ova uputa:

1,1-DIMETILHIDRAZIN

PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

Dodir s očima: ODMAH ispirati tekućom mlakom vodom, najmanje 15 minuta; čistim prstima treba rastvoriti vjeđe i kružiti očima, tako da voda dospije u sve dijelove oka. Nakon ispiranja preporučuje se zatražiti savjet liječnika oftalmologa.

Dodir s kožom: mjesto dodira treba temeljito oprati vodom; ako se nakon pranja pojavi crvenilo na koži, treba odmah zatražiti savjet/pomoć liječnika.

Udisanje para: osobu odmah izvedite na čisti zrak; ako teško diše ili se guši, ODMAH pozovite liječnika a do njegova dolaska primijenite umjetno disanje (npr. metodu "usta na usta"). Ako liječnik nije odmah dostupan, osobu HITNO otpremite u bolnicu.

Gutanje: potrebna je hitna liječnička pomoć! Osoba neka odmah popije veću količinu mlake vode (2,5 – 3 dcl) i potakne povraćanje nadraživanjem grla prstom. Ako liječnik nije brzo dostupan, osobu treba odmah nakon pružanja prve pomoći HITNO otpremiti u bolnicu!

Kontaminirana odjeća/obuća: treba ih odmah skinuti, osobito ako se od propusnog/neotpornog materijala. Mjesta eventualnog dodira tekućine s kožom treba odmah i temeljito oprati, a ako je poprskano cijelo tijelo, pranje treba obaviti pod tušem.

VAŽNO! Osobi koja je blizu nesvijesti ili ima grčeve ne smije se ništa stavljati u usta! Ako liječnik nije brzo dostupan, osobu treba što hitnije otpremiti u bolnicu! Ako se primjenjuje umjetno disanje, prvo treba provjeriti da unesrećeni u ustima nema neko strano tijelo (ostatke hrane, zubnu protezu i sl.), koje treba prije izvaditi.

SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

Upozorenja

Osobe koje rade/rukuju s 1,1-dimetilhidrazinom moraju poznavati njegova osnovna svojstva i rizike kojima se izlažu ako se ne pridržavaju propisa i uputa o zaštiti na radu s opasnim tvarima. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče, natpisi i kartice kojima se ukazuje na prirodu opasne tvari i daju upute o ponašanju u slučaju nezgode na radu i u izvanrednim situacijama.

Istu namjenu imaju i naljepnice za spremnike. Za obilježavanje spremnika s 1,1-dimetilhidrazinom prikladna je naljepnica s ovim upozorenjima:

1,1-DIMETILHIDRAZIN

OPASNOST! LAKO ZAPALJIVA TEKUĆINA!
DJELUJE OTROVNO I NADRAŽUJUĆE!

- Paziti da ne dođe u dodir s očima i kožom!
- Ne udisati pare!
- Upotrebljavati samo u dobro ventiliranoj prostoriji!

PROUČITE UPUTE O PRVOJ POMOĆI
I O PONAŠANJU U IZVANREDNIM SITUACIJAMA!

Ventilacija radnog prostora

Zbog otrovnosti i lake zapaljivosti 1,1-dimetilhidrazina kao i eksplozivnosti njegovih para svi procesi u kojima se upotrebljava ovaj spoj moraju se provoditi u zatvorenim (hermetiziranim) sustavima. U radnoj prostoriji/prostoru gdje se stalno radi s 1,1-dimetilhidrazinom, treba osigurati dobru opću ventilaciju, a ako je potrebno i lokalni odsis para. Ventilacijski sustav mora biti protueksplozivno zaštićen i ne smije se priključiti na druge ventilacijske sustave. Uređaji kroz koje cirkulira 1,1-dimetilhidrazin moraju se propisno uzemljiti; povremeno treba provjeravati nepropusnost reakcijskih posuda, cijevovoda, priključaka i brtvila, a u određenim vremenskim razmacima i čistoću zraka.

SIGURNI RADNI POSTUPCI

- 1,1-Dimetilhidrazin treba upotrebljavati samo u dobro ventiliranoj prostoriji; u toj prostoriji ne smije se paliti plamen ni upotrebljavati uređaji koji iskre ili razvijaju visoku temperaturu.
- Kad god je tehnički moguće, preporučuje se upotrebljavati vodene otopine 1,1-dimetilhidrazina; tako se smanjuje opasnost od isparivanja, zapaljivanja i požara.

– Ovisno o prirodi posla i uvjetima rada treba pri radu s 1,1-dimetilhidrazinom upotrebljavati odgovarajuća osobna zaštitna sredstva.

– Pretakanje, razrjeđivanje i slične operacije treba obavljati tako da se izbjegne prskanje ili isparivanje tekućine.

– Zatvarač na metalnom spremniku u kojem se drži 1,1-dimetilhidrazin ne smije se otvarati alatom koji iskri.

– Na radnom mjestu treba držati samo toliko 1,1-dimetilhidrazina koliko se može utrošiti istog dana.

– Pri radu/rukovanju 1,1-dimetilhidrazinom treba paziti da tekućina ne dođe u dodir s očima ili kožom; ako se to dogodi, treba postupiti kako je opisano u odjeljku "Prva pomoć".

– Ako se pri radu s 1,1-dimetilhidrazinom poprska odjeća/obuća koja je od propusnog materijala, treba je odmah skinuti i potopiti u vodi kako bi se isključila mogućnost njenog zapaljenja. Prije ponovne upotrebe odjeću treba temeljito oprati.

– Otpadni materijal koji sadrži 1,1-dimetilhidrazin treba odlagati u prikladno označen hermetizirani kontejner; kad se skupi veća količina takvog materijala, treba ga uništiti na prikladan način (vidi također odjeljak "Detoksikacija i dekontaminacija").

OSOBNA ZAŠTITNA SREDSTVA

VAŽNO! Osobna zaštitna sredstva **nisu** zamjena za dobre uvjete rada, propisno rukovanje opasnim tvarima i razumno ponašanje na radnom mjestu. Preventivne tehničko-tehnološke i higijenske mjere djelotvornija su zaštita od štetnih tvari nego osobna zaštitna sredstva, no pri obavljanju nekih poslova te u nekim situacijama upotreba zaštitnih sredstava može biti nužna.

Zaštita dišnih organa

U atmosferi koja sadrži približno do 25 ppm 1,1-dimetilhidrazina može se za zaštitu disanja upotrebljavati respirator s dovodom čistog zraka i s potpunom zaštitom lica ili izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica. Za koncentracije do približno 50 ppm može se upotrebljavati npr. cijevna maska s potpunom zaštitom lica i dovodom čistog zraka pod pozitivnim tlakom; za veće i nepoznate koncentracije prikladan je izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica, pod pozitivnim tlakom. Za bijeg/spašavanje iz kontaminirane atmosfere: plinska maska s kanisterom za zaštitu od organskih para ili izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica.

Zaštita očiju

Kemijske zaštitne naočale i plastični štitnik za lice upotrebljavaju se kad je potrebna zaštita od prskanja tekućine; oni nisu potrebni ako se upotrebljava uređaj za zaštitu disanja s potpunom zaštitom lica.

Zaštita tijela/ruku

Pri radu/rukovanju 1,1-dimetilhidrazinom tijelo treba zaštititi odjećom od otpornog/nepropusnog materijala, a preporučuje se i zaštitna pregača od takvog materijala; isto vrijedi i za obuću, a ruke treba zaštititi rukavicama od materijala otpornog prema tom kemijskom spoju. Otpornost pojedinih materijala može ovisiti o namjeni i načinu upotrebe, o čemu savjet može dati proizvođač zaštitne opreme.

Zaštitna sredstva opće namjene

To su tuševi koji daju obilan mlaz vode umjerene temperature i tlaka i ispiralice za oči; najprikladnije su ispiralice koje rade na principu vodoskoka (fontane). Tuševi i ispiralice za oči treba postaviti blizu mjesta gdje se radi/rukuje 1,1-dimetilhidrazinom.

USKLADIŠTENJE

1,1-Dimetilhidrazin treba skladištiti u skladu s propisima o držanju zapaljivih i otrovnih tekućina. Zatvoreni skladišni prostor treba da

je suh, hladan dobro ventiliran i zaštićen od izravnog sunčevog svjetla. Rasvjetna tijela i električne instalacije treba da su zaštićeni od iskrenja. U tom prostoru ne smiju se upotrebljavati izvori zapaljenja i topline ni držati tvari s kojima bi 1,1-dimetilhidrazin mogao nepoželjno reagirati (inkompatibilne tvari; vidi "Fizičko-kemijska svojstva").

U skladišnom prostoru preporučuje se držati ograničenu količinu 1,1-dimetilhidrazina. Spremnici moraju biti propisno označeni i dobro začepljeni; povremeno treba provjeravati da nisu oštećeni i da ne propuštaju. Prazne spremnike treba prikladno označiti, dobro začepliti i držati odvojeno od punih; oni mogu sadržavati ostatke tekućine koji su također opasni.

U skladišnom prostoru gdje se drži 1,1-dimetilhidrazin, ne smije se pušiti ni paliti plamen. Skladišni prostor treba obilježiti odgovarajućim znakovima upozorenja, a pristup i rukovanje spremnicima dopustiti samo ovlaštenim osobama.

U neposrednoj blizini skladišnog prostora treba na lako pristupačnom mjestu držati opremu i sredstva za intervencije u izvanrednoj situaciji (popuštanje spremnika, prolijevanje tekućine, požar...).

POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA

Ako se u radnom prostoru prolije 1,1-dimetilhidrazin, predlaže se postupiti na ovaj način:

1) Sve osobe moraju odmah napustiti taj prostor pazeći da ne dođu u dodir s tekućinom.

2) O incidentnoj situaciji treba odmah obavijestiti osobu ili službu zaduženu za provođenje zaštitnih mjera.

3) U kontaminirani prostor smiju ući samo osobe osposobljene za djelovanje u incidentnim situacijama, opremljene potpunom osobnom zaštitnom opremom što uključuje i izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica. One moraju prvo isključiti sve potencijalne izvore zapaljenja uključujući i električnu struju, otvoriti prozore i vrata i forsiranom ventilacijom provjetriti radnu prostoriju.

Ako se prolije veća količina tekućine, treba spriječiti njezino izlivanje u kanalizaciju i u prostore na nižoj razini.

DETOKSIKACIJA I DEKONTAMINACIJA

Ako se u radnom prostoru prolije **mala** količina 1,1-dimetilhidrazina, tekućina se posipa nekim inertnim materijalom (npr. suhi pijesak), materijal pokupi i stavi u plastičnu vreću a ova u kutiju od tvrdog kartona. Kutija s otpadnim materijalom spali se u spalionici industrijskih otpadnih tvari ili u jami iskopanjoj u zemlji na prikladnom mjestu.

Ako se prolije **veća** količina 1,1-dimetilhidrazina, veći dio prolive ne tekućine treba pokušati pokupiti uređajem koji funkcionira na istom principu kao i uređaj za prikupljanje prolivene žive, ali uz manji potlak. Prikupljena tekućina se izlije u veću posudu, razrijeđi vodom na koncentraciju približno 40 %, **neutralizira** s razrijeđenom sumpornom kiselinom (kontrolirati pH!) i s mnogo vode postupno izlije u kanalizaciju. Može se raditi i tako da se otpadni 1,1-dimetilhidrazin razrijeđi s alkoholom i spali: a) raspršivanjem u plamenu komoru spalionice gorivih tekućina; plinovi nastali sagorijevanjem sadrže okside dušika koje prije ispuštanja u atmosferu treba ukloniti; b) u jami iskopanjoj u zemlji; tekućina se zapali iz udaljenosti od desetak metara pomoću trake nasipane pilovine koja se natopi alkoholom ili benzenom. Za vrijeme spaljivanja treba stati s onu stranu plamena odakle puše vjetar.

Pri uklanjanju otpadnog 1,1-dimetilhidrazina neutralizacijom ili spaljivanjem treba voditi računa o zakonskim propisima u vezi sa zaštitom ljudi i okoliša.

Mjesto prolijevanja 1,1-dimetilhidrazina u radnom prostoru treba nakon uklanjanja tekućine dobro oprati sapunicom i vodom.

ODREĐIVANJE 1,1-DIMETILHIDRAZINA U ZRAKU

Približna koncentracija 1,1-dimetilhidrazina u zraku može se najbrže odrediti indikatorskom cjevčicom; prikladne su npr. cjevčice tvrtke Dräger "Hydrazine 0,25" i "Hydrazine 0,2"; cjevčice nisu specifične, jer reagiraju s različitom osjetljivošću i sa sumporovodikom, SO₂ i nekim aminima.

Za točnije određivanje primjenjuju se plinsko-kromatografske, kolorimetrijske i druge metode. Jedna kolorimetrijska metoda opisana je npr. u NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd Ed., DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157a (1977).

Određivanje 1,1-dimetilhidrazina u atmosferi radnog prostora najbolje je povjeriti nekom od specijaliziranih analitičkih laboratorija koji raspolažu potrebnom opremom i iskustvom, kako u pogledu izbora analitičke metode tako i interpretacije rezultata mjerenja.

Analitički laboratoriji, odnosno institucije koje se u Zagrebu bave određivanjem štetnih tvari u zraku i rješavanjem problema u vezi sa zaštitom na radu i zaštitom okoliša su npr. ANT-LABORATORIJ za analitiku i toksikologiju, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Institut za sigurnost, Zavod za ispitivanje kvalitete, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti i dr.

ZAŠTITA OKOLIŠA

1,1-Dimetilhidrazin ne ubraja se među tvari koje mogu ozbiljnije ugroziti okoliš. Otpadni materijal koji sadrži taj kemijski spoj ne smije se izbacivati u kanalizaciju i vodotoke bez prethodne obrade; isto vrijedi i za termičku razgradnju tog spoja (vidi također odjeljak "Detoksikacija i dekontaminacija"). Svaki postupak uklanjanja treba da se provodi u skladu s propisima o zaštiti ljudi i okoliša. Nema podataka o dopustivoj koncentraciji 1,1-dimetilhidrazina u vodi.

PRIJEVOZ

1,1-Dimetilhidrazin obilježava se i prevozi kao tvar klase 6.1 (otrovne tvari) i kao zapaljiva tekućina (tvar klase 3).

U međunarodnom cestovnom prijevozu 1,1-dimetilhidrazin se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Europskom sporazumu o međunarodnom prijevozu opasne robe u cestovnom prometu (ADR).

U međunarodnom prijevozu željeznicom 1,1-dimetilhidrazin se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Međunarodnoj konvenciji o prijevozu robe željeznicama (CIM) – Pravilnik o prijevozu opasne robe željeznicama (RID).

Havarija prilikom prijevoza

Ako prilikom cestovnog prijevoza 1,1-dimetilhidrazina dođe do prolivanja tekućine/propuštanja spremnika, zaustavite vozilo po mogućnosti na mjestu koje je podalje od javnih putova i odmah isključite motor. Osigurajte dovoljno veliku zaštitnu zonu i blokirajte prilazne putove. Unutar zaštitne zone ne pušite i ne palite plamen! O havariji obavijestite najbliže institucije sigurnosti (policija, vatrogasci) kao i pošiljatelja pošiljke. Ako je propustio spremnik, treba pokušati privremeno začepiti mjesto propuštanja, pri čemu se ne smije koristiti alat koji iskri!

Ako se proljeje veća količina 1,1-dimetilhidrazina, treba spriječiti širenje tekućine u okoliš; ako se tekućina prolila na tvrdoj podlozi (beton, asfalt), širenje se može zaustaviti ograđivanjem vrećama ispunjenima suhim pijeskom ili zemljom. Prolivena tekućina se posipa suhim pijeskom ili suhom zemljom, materijal pokupi i stavi u obilježeni kontejner s hermetiziranim poklopcem; taj materijal treba smatrati opasnim otpadom i najbolje je predati ga poduzeću ovlaštenom za zbrinjavanje opasnog otpada.

Ako se havarija dogodi u neposrednoj blizini ili unutar naselja, treba postupiti kao što je prije opisano, a okolno stanovništvo treba upozoriti na opasnost od zapaljivanja i na mogućnost onečišćenja nadzemnih i podzemnih voda.

– . –

Ovaj prikaz o 1,1-dimetilhidrazinu izrađen je u suradnji s inž. Z. Habušom.