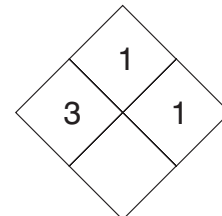


požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlik

217

ANHIDRID MALEINSKE KISELINE (Maleic anhydride)



CAS br. 108-31-6

UN/KA br. 2215

Kemler br. 80

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 medicinska pomoć. U ugroženo područje smije se ući samo sa zaštitnom odjećom i obućom i izolacijskim aparatom za disanje. Površina kože ne smije se izložiti djelovanju tvari tog stupnja škodljivosti.

Stupanj zapaljivosti 1:

Taj stupanj zapaljivosti pripisuje se tvarima koje se moraju predgrijati da bi se zapalile.

Stupanj reaktivnosti 1:

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

FIZIČKO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: bruto: C₄H₂O₃; strukturna:

Relat. molna masa: 98,06

Fizički oblik: bezbojna ili bijela kristalna tvar

Miris: jedak, oštar, gušeći; nadražujuće djeluje koncentracija 0,33 ppm

Vrelište: 200 °C

Talište: 53 °C; lako sublimira

Relativna gustoća (20 °C): 1,48

Relat. gustoća para (zrak = 1): 3,38

Tlak para: 0,26 mbar (0,025 kPa; 0,2 mm Hg)

Topljivost u vodi: 40 g/100 ml; hidrolizira u maleinsku kiselinu

Topljivost u drugim otapalima: aceton, benzen, kloroform, ugljikovodici.

pH (0,01 M): 2,42

Ostale značajke: pod normalnim uvjetima stabilan spoj. S alkoholima daje estere. U smjesi s nezasićenim alifatskim ugljikovodici i katalizatorima dolazi do nekontrolirane ko-polimerizacije. S jakim bazama i jakim oksidansima reagira žestoko uz oslobađanje toplote i povišenje tlaka. U prisutnosti vlage/vode djeluje korozivno na željezo i mekani čelik.

Inkompatibilne tvari: alkalni metali, jake lužine, jaki oksidansi, amini (pri t > 65 °C).

NAJVIŠA DOPUSTIVA KONCENTRACIJA U ZRAKU (MDK)

Prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (N. N. br. 92/1933) maksimalno dopustiva koncentracija anhidrida maleinske kiseline je

ppm.....0,2

mg m⁻³.....0,8

Preračunavanje koncentracija:

1 ppm = 4,0 mg m⁻³1 mg m⁻³ = 0,25 ppm (25 °C)

ZAPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište (otvor, posuda): 102 °C

Temperatura zapaljenja: 477 °C

Granice eksplozivnosti: 1,4 – 7,1 %

POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

Požarna svojstva anhidrida maleinske kiseline (AMK)

AMK je goriva, ali slabo zapaljiva tvar; mora se predgrijati da bi se zapalila. Produkti termičke razgradnje su CO₂ i CO. Prašina u zraku može prouzročiti eksploziju ako dodje u dodir s izvorom zapalivanja; slično vrijedi i za AMK u rastaljenom obliku.

Postupci u slučaju požara

Prenosive spremnike treba ukloniti iz zone opasnosti ako je to bez rizika, u protivnom treba ih hladiti s mnogo vode u obliku spreja ili magle, iz što veće udaljenosti; vodeni mlaz nije učinkovit. Prikladna sredstva za gašenje požara izazvanog zapalivanjem AMK-a su vodena magla, alkoholna pjena i ugljikov dioksid; prahovi nisu prikladni.

OBJAŠNJENJA ZA

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

ZAŠTITA OD EKSPLOZIJA

Anhidrid maleinske kiseline nije eksplozivna tvar, ali u nekim uvjetima (prašina u zraku ili u rastaljenom obliku, pri temperaturi oko 500 °C, u ograničenom prostoru) može pri dodiru s izvorom zapalijavanja prouzročiti eksploziju.

ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

Anhidrid maleinske kiseline upotrebljava se u proizvodnji nezasićenih poliesterskih smola, alkidnih smola, fumarne kiseline, insekticida, herbicida, fungicida, aditiva za maziva ulja itd.

Mogući načini ulaska u organizam: dišni putovi, dodir s kosom i očima, gutanje.

Najugroženiji su: dišni sustav, oči, koža.

Djelovanje na organizam

Kratkotrajno (akutno) izlaganje

Pare i prašina tog spoja vrlo jako nadražuju sluznice nosa i grla uz osjećaj žarenja; znaci djelovanja mogu biti kašalj, teško disanje, kihanje, mučnina, povraćanje. Može se razviti prolazni akutni bronhitis, a u tešim slučajevima i plućni edem koji se može ispoljiti tek nakon nekoliko sati. Ako pare ili prašina dođu u dodir s očima, mogu prouzročiti jake i bolne nadražaje, zamućenje vida, dvostruku sliku i osjetljivost prema svjetlu. Kruti anhidrid i koncentrirana otopina mogu trenutno oštetiti površinu oka i prouzročiti trajne ozljede i gubitak vida.

Ako vlažna koža dodje u dodir s AMK-om u obliku prašine, nastaju jaki nadražaji uz pojavu crvenila i stvaranja mjehura; koncentrirana otopina AMK-a izjeda tkiva i stvara rane na koži.

Ako se proguta kruti AMK ili koncentrirana otopina, nastaju oštećenja u ustima, grlu i probavnom sustavu opasna po život.

Dugotrajno (kronično) izlaganje

Učestalo/stalno izlaganje parama AMK-a male koncentracije može prouzročiti senzibilizaciju dišnog sustava, pojavu znakova bronhijalne astme te kronični bronhitis s kongestijama ili krvarenjem i ulceracijom sluznica nosa. Razrijeđene otopine AMK-a mogu prouzročiti senzibilizaciju kože, dermatitis i alergične reakcije (crvenilo, svrbež, osip, naticanje...).

Dugoročno izlaganje atmosferi koja sadrži AMK može prouzročiti kronične nadražaje očiju (bolovi, naticanje) i oštećenja rožnjače.

Nema podataka o mogućem kancerogenom, teratogenom ili mutagenom djelovanju ili o djelovanju na reprodukciju. U organizmu ne dolazi do akumulacije AMK-a jer se u dodiru s vlagom i tkivom brzo razgrađuje.

PRVA POMOĆ

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

ANHIDRID MALEINSKE KISELINE

PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

Udisanje: osobu odmah izvedite na čisti zrak; ako teško diše, treba primijeniti umjetno disanje (npr. metodom "usta na usta") a dobro je davati i kisik (stručna osoba!). Ako je prestao rad srca, treba **odmah** primijeniti kardio-pulmonalnu reanimaciju. U svakom slučaju potrebna je hitna liječnička pomoć!

Dodir s očima: treba ih **odmah** ispirati blagim mlazom tekuće mlake vode, barem 30 minuta; povremeno treba čistim prstima rastvoriti vjeđe i kružiti očima, tako da voda dospije u sve dijelove oka. Ako nadražaj u oku potraje, treba još neko vrijeme nastaviti ispiranjem, a potom zatražiti savjet/pomoć liječnika oftalmologa.

Dodir s kožom: odmah ispirati tekućom mlakom vodom, barem 20 minuta; upotrijebiti sapun. Kontaminirane predmete kao što su ručni sat, narukvica, opasač od kože i sl. skidati pod mlazom vode. Veoma kontaminiranu odjeću, osobito ako je od propusnog/neotpornog materijala treba skidati pod tušem (upotrijebiti gumene rukavice) i staviti u sapunastu vodu; ako je znatno kontaminirana, najbolje je baciti je.

Gutanje: hitno pozvati liječnika! Usnu šupljinu treba odmah dobro isplahnuti vodom, a potom treba popiti oko 3 dcl vode. Ne poticati na povraćanje! Ako osoba spontano povraća, treba se sagnuti prema dolje kako povraćeni sadržaj ne bi dospio u dišne putove; nakon toga treba ponovo popiti 3 dcl vode. Ako liječnik nije odmah dostupan, osobu treba hitno otpremiti u bolnicu!

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

SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

Osobe koje rade/rukuju anhidridom maleinske kiseline moraju poznavati njegova štetna svojstva i rizike kojima se izlažu ako se ne pridržavaju propisa i uputa o zaštiti na radu s ovom kemijskom tvari. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče, natpisi i kartice kojima se ukazuje na prirodu AMK-a i daju upute o ponašanju u slučaju nezgode na radu i u izvanrednim situacijama.

Istu namjenu imaju i naljepnice za spremnike u kojima se drži AMK. Za obilježavanje takvih spremnika prikladna je naljepnica s ovim upozorenjima:

ANHIDRID MALEINSKE KISELINE (AMK)

OPREZ! JAKO NADRAŽUJE I IZJEDA TJELESNA TKIVA!

- Paziti da ne dođe u dodir s očima i kožom!
- Ne udisati prašinu i pare!
- Pri radu upotrijebiti zaštitne rukavice!

PROUČITE UPUTE O PRUŽANJU PRVE POMOĆI I O PONAŠANJU U IZVANREDNIM SITUACIJAMA!

Ventilacija radnog prostora

Ako se AMK upotrebljava u zatvorenom sustavu, zadovoljava dobra opća ventilacija. Na mjestima gdje postoji mogućnost puštanja para ili prašenja, treba primijeniti lokalni odsis. Ventilacijski sustav treba da je otporan prema koroziji; ne smije se priključiti na druge ventilacijske sustave, već kontaminirani zrak treba odvoditi izravno u vanjsku atmosferu. Ako pri radu s krutim AMK-om dolazi do prašenja ovog spoja, u ventilacijski sustav treba uključiti (izvan zgrade) kolektor prašine. Pojedine tehnološke operacije s AMK-om preporučuje se provoditi u izoliranim sustavima, odnosno u odvojenom prostoru.

Ako se ventilacijom i drugim mjerama ne može postići da koncentracija AMK-a u radnom prostoru bude manja od maksimalno dopustive, treba pri boravku/radu u takvoj atmosferi upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva, u prvom redu uređaj za zaštitu disanja. U radnom prostoru gdje se stalno radi/rukuje s AMK-om, treba u određenim vremenskim razmacima provjeravati čistoću zraka.

SIGURNI RADNI POSTUPCI

- Osobe koje rade/rukuju AMK–om moraju poznavati škodljivost tog kemijskog spoja i načine zaštite.
- Preporučuje se na radnom mjestu držati samo onoliko AMK-a koliko će se potrošiti istog dana.
- Dok nisu u upotrebi, spremnici s AMK-om treba da su dobro zatvoreni,
- Pri radu/rukovanju AMK-om treba upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva, ovisno o prirodi posla i uvjetima rada.
- Mjesto dodira AMK-a s nezaštićenim dijelom tijela treba **odmah** i temeljito oprati vodom i sapunom; jako kontaminiranu odjeću/obuću treba **odmah** skinuti, osobito ako je od propusnog materijala.
- Kontaminirana odjeća ne smije se odnijeti kući na pranje, već taj posao treba povjeriti osobi koja poznaje svojstva AMK-a. Veoma kontaminiranu odjeću od propusnog materijala najbolje je baciti, odnosno uništiti.
- Blizu mjesta gdje se drži, radi ili rukuje AMK-om ne smiju se upotrebljavati izvori zapaljivanja.
- U radnom prostoru ne smije se jesti, piti ni pušiti.
- Pri radu s AMK-om treba spriječiti stvaranje prašine ili para tog kemijskog spoja.
- Uređaje/sustave namijenjene prenošenju/transportu AMK-a treba uzemljiti kako bi se spriječilo nakupljanje statičkog elektriciteta.
- Prašinu istaloženu u radnom prostoru treba uklanjati prikladnim vakuum-usisivačem ili mokrim krpama, nikako metenjem.
- Na lako i brzo dostupnom mjestu treba držati u pripremi opremu/sredstva za intervenciju u izvanrednim situacijama (naglo isparavanje ili prašenje, požar i sl.).
- Prije jela i nakon svršetka rada s AMK-om treba ruke, lice i sve dijelove tijela koji su mogli doći u dodir s tom tvari dobro oprati vodom i sapunom.

OSOBNJA ZAŠTITA 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 osobnih zaštitnih sredstava može biti nužna.

Zaštita dišnih organa

Ako se tehničko-tehnološkim i drugim mjerama ne može postići da atmosfera u radnom prostoru sadrži manje od 0,2 ppm AMK-a, treba pri radu/boravku u takvoj atmosferi upotrebljavati prikladan uređaj za zaštitu disanja. NIOSH preporučuje: za koncentracije do 6,25 ppm respirator s dovodom čistog zraka (kontinuirani protok); za koncentracije do 12,5 ppm respirator s dovodom čistog zraka i potpunom zaštitom lica ili izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica; za koncentracije do 500 ppm ili nepoznate koncentracije izolacijski aparat pod pozitivnim tlakom i potpunom zaštitom lica. Za kratkotrajnu zaštitu disanja (npr. bijeg iz kontaminiranog prostora, u izvanrednim situacijama) plinska maska s kemijskim filtrom za zaštitu od organskih para u kombinaciji s mehaničkim filtrom za zaštitu od čestica.

Osobe koje su zbog prirode posla ili uvjeta rada primorane upotrebljavati uređaje za zaštitu disanja moraju poznavati način provjeravanja, upotrebe, čišćenja i održavanja takvih uređaja, u protivnom posljedice mogu biti vrlo teške.

Zaštita očiju

Upotrebljavaju se kemijske zaštitne naočale koje dobro prijanjaju uz lice i plastični štitnik za lice; služe za zaštitu od krutih čestica i

od prskanja otopljenog AMK–a, ako koncentracija u zraku nije veća od 6,25 ppm. U atmosferi koja sadrži veću koncentraciju AMK–a zaštita očiju postiže se upotrebom uređaja za zaštitu disanja s potpunom zaštitom lica.

Zaštita tijela

Ovisno o prirodi posla upotrebljavaju se zaštitna odjeća, zaštitna pregača, rukavice i obuća, sve od materijala otpornog prema AMK–u; kao otporni navode se: epoksi, poliviniliden-fluorid (trg. naziv "Kynar") i fluoroelastomer (trg. naziv "Viton"). Pri radu s ras-taljenom AMK-om predlaže se da zaštitna odjeća bude otporna i prema visokim temperaturama.

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 na mjestima gdje se radi s AMK-om i drugim tvarima štetnim za zdravlje.

USKLADIŠTENJE

Skladišna prostorija u kojoj se drži AMK treba da je suha, hladna, dobro ventilirana i zaštićena od izravnog sunčevog svjetla. Električne instalacije, rasvjetna tijela i ventilacijski sustav moraju biti otporni prema koroziji. Ta prostorija/prostor treba da je udaljena/odijeljena od radnih/boravišnih prostorija; u njoj se ne smiju držati inkompatibilne tvari s kojima bi AMK mogao nepoželjno/žestoko reagirati (vidi Fizičko-kemijska svojstva) ni upotrebljavati izvori zapaljivanja. Preporučuje se na skladištu držati ograničenu količinu AMK–a, u propisno označenim spremnicima koje treba povremeno provjeravati. Predlaže se skladišnu prostoriju označiti prikladnim znakovima upozorenja, a prilaz i rukovanje spremnicima dopustiti samo ovlaštenim osobama.

Ako se AMK drži u velikim spremnicima/tankovima na otvorenom, treba ih postaviti iznad tla i opremiti odušcima/ventilima, a oko spremnika predvidjeti sigurnosne jarke.

Blizu skladišta gdje se drži AMK, treba na lako i brzo dostupnom mjestu držati u pripremi opremu za intervenciju u izvanrednim situacijama (propuštanje spremnika, požar...).

POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA

Ako u radnom prostoru dođe do prosipanja, prolijevanja ili isparavanja anhidrida maleinske kiseline, predlaže se postupiti na ovaj način:

- (1) Sve osobe moraju odmah napustiti taj prostor pazeći da ne dođu u dodir s prosipanim/prolivenim materijalom;
- (2) O incidentnoj situaciji treba odmah obavijestiti osobu ili službu zaduženu za sprovođenje zaštite;
- (3) U kontaminirani prostor smiju ući samo osobe osposobljene za djelovanje u izvanrednim situacijama, opremljene potpunom osobnom zaštitnom opremom uključujući i izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica. Treba isključiti moguće izvore zapaljivanja, otvoriti prozore i vrata i forsiranom ventilacijom provjetriti prostoriju. Prosipani ili proliveni materijal ne smije dospjeti u kanalizaciju niti u prostore na nižoj razini.

DETOKSIKACIJA/DEKONTAMINACIJA

Mala količina prosipanog AMK–a može se ukloniti pomoću vakuum-usisivača s filtrom za vrlo sitnu prašinu ili tako da se oprezno skupi i stavi u označeni spremnik s hermetiziranim poklopcem.

Ako se prolije tekućina s otopljenim AMK–om treba je posipati s nekim inertnim adsorbentom (suhi pijesak, dijatomejska zemlja ili sl.) nakon čega se pokupi i stavi u hermetizirani kontejner; taj materijal može biti isto tako opasan kao i čisti anhidrid maleinske kiseline. Ima prijedloga da se tekućina posipa i izmiješa s Na-karbonatom ili Na-bikarbonatom, dobiveni gusti mulj prebaci u prikladnu posudu, doda vode prema potrebi, neutralizira (!) i s mnogo vode postupno izlije u kanalizaciju.

Natrijev maleinat koji nastaje neutralizacijom otopine AMK-a pomoću Na_2CO_3 ili NaOH biološki je razgradiv pa se može zakopati u zemlju, na mjestu odobrenom za odlaganje otpadnih kemijskih tvari.

Otpadni anhidrid maleinske kiseline u krutom obliku može se uništiti tako da se otopi u dovoljno benzena i spali raspršivanjem tekućine u plamenu komoru spalionice gorivih tekućina opremljene dopunskim spaljivačem otpadnih plinova; spaljivanje (oksidacija) mora biti potpuno, kako bi se spriječilo stvaranje toksičnih produkata.

Ako se prolije rastaljeni AMK, treba pričekati da se stvrdne i ohladi, a potom ga ukloniti.

Mjesto prosipanja/prolijevanja AMK u radnom prostoru treba, nakon što se materijal ukloni, oprati najprije vodom u kojoj se doda nešto natrijevog karbonata, a potom čistom vodom.

ODREĐIVANJE ANHIDRIDA MALEINSKE KISELINE U ZRAKU

Metoda određivanja AMK-a u zraku koju predlaže OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA) opisana je u NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd Ed. Vol. 5, Method 25 (Cincinnati, Ohio). Određivanje koncentracije AMK-a u zraku 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

Zbog svoje otrovnosti i korozivnog djelovanja otpadni/neupotrebljivi AMK ne smije se bez prethodne obrade izbacivati u kanalizaciju i vodotoke. Nema kriterija o maksimalno dopustivog koncentraciji tog kemijskog spoja u vodi. Uz neke određene uvjete otpadni materijal može se zakapati u zemlju.

PRIJEVOZ

Anhidrid maleinske kiseline prevozi se i u transportu obilježava kao tvar klase 8 (tvari koje izjedaju).

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

U međunarodnom prijevozu željeznicom AMK 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 dođe do prosipanja anhidrida maleinske kiseline, zaustavite vozilo što prije, po mogućnosti po-dalje od javnih putova. Osigurajte dovoljno veliku zaštitnu zonu i blokirajte prilazne putove. O havariji obavijestite najbliže institucije sigurnosti (policija, vatrogasci) i pošiljatelja pošiljke. Prosipani materijal treba pokupiti i staviti u označeni hermetizirani kontejner; taj materijal najbolje je predati na daljni postupak poduzeću ovlaštenom za zbrinjavanje opasnog kemijskog otpada. Ako je do prosipanja došlo na tvrdj podlozi (asfalt, beton...), mjesto prosipanja treba, nakon što se materijal ukloni, posipati suhom zemljom i nakon toga otplahnuti vodom u kojoj se otopi manja količina natrijevog karbonata. Pri obavljanju navedenih poslova treba upotrijebiti prikladna osobna zaštitna sredstva.

– • –

Ovaj prikaz anhidridu maleinske kiseline izrađen je u suradnji s inž. Z. Habušom