

Arbejds miljø brevkassen

Peroxiddannere og eksplosionsrisiko

Af Jørgen Stage Johansen

Peroxiddannere er hyppigt årsag til usikkerhed på landets laboratorier. Hvilke peroxiddannere skal man være særlig opmærksomme på? Hvor når er der grund til at bekymre sig om risiko for eksplosion?

Beredskabsstyrelsens hjemmeside: www.peroxider.dk (1) er den vigtigste danske kilde til risikovurdering og forebyggelse af uheld. Her følger en kort introduktion af hjemmesiden suppleret med personlige erfaringer og kommentarer fra Beredskabsstyrelsen.

Inddeling af peroxiddannere

Beredskabsstyrelsen inddeler opløsningsmidler og kemikalier, der kan danne peroxider i tre grupper:

Gruppe A omfatter kemikalier, hvor der er risiko for dannelse af farlige niveauer af peroxider efter længere tids opbevaring. Farlige niveauer

af peroxider kan dannes uden opkoncentrering af peroxiderne i opløsningsmidlet f.eks. ved fordampning. I gruppe A finder man diisopropylether, som der skal være særlige grunde til at have stående på kemikalielageret. Diisopropylether danner de samme ustabile peroxider, som dannes ved oxidation af acetone. Mest kendt er det primære sprængstof triacetonetriperoxid (TATP), som kendes fra terrrorsager.

Gruppe B omfatter kemikalier, hvor der er risiko for dannelse af farlige niveauer af peroxider f.eks. ved destillation eller inddampning. Gruppe B omfatter almindeligt anvendte ethere som 1,4-dioxan, diethylether og tetrahydrofuran, men fortegnelsen omfatter også en del kemikalier, som normalt ikke opfattes som peroxiddannere. F.eks. optræder alkoholer som isopropylalkohol og benzylalkohol.

Gruppe C omfatter kemikalier, hvor peroxiddannelse kan starte en varmeudviklende polymerisation. I gruppe C finder man f.eks. methylmethacrylat og styren.

Arbejds miljø brevkassen

Redaktionen består af brevkasseredaktørerne Jørgen Stage Johansen og Vivian Plesner samt faglig sekretær Jens Klingenberg Rasmussen. Alle medlemmer er velkomne til at indsende spørgsmål eller foreslå emner til uddybelse i LABORANTEN. Skriv til miljoebrevkassen@dl-f.dk. Arbejds miljø brevkassen svarer altid direkte tilbage til medlemmet, og efter aftale med medlemmet bruges emnet muligvis til artikler i LABORANTEN. Spørgeren er anonym i LABORANTEN.

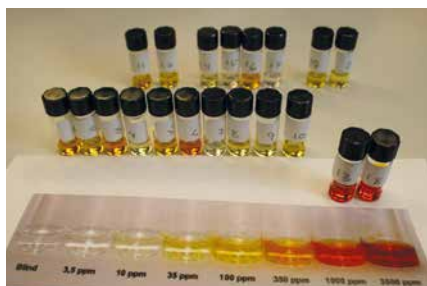
Hvor farlige er peroxiddannere?

Peroxider er kemiske stoffer, der indeholder to indbyrdes forbundne oxygenatomer. Mange af de peroxiddannende kemikalier er brandfarlige væsker, som danner peroxider ved reaktion med luftens oxygen, særligt når beholderen har været åbnet gentagne gange. Peroxiddannende kemikalier tilsættes ofte stabilisatorer for at nedsætte risikoen for dannelse af peroxider. Med baggrund i en oversigtsartikel (2) gengiver Beredskabsstyrelsen tretten organiske kemiske strukturer, som er i stand til at danne peroxider. Læg mærke til både gruppeinddelingen og rækkefølgen af kemiske strukturer, fordi sand-

synligheden for dannelse af farlige peroxidniveauer aftager med stigende nummer. Eksempler fra oversigten: "Ethere og acetal" nr. 1, "sekundære alkoholer" nr. 11 og "aldehyder" nr. 13.

Mange af de almindeligt anvendte ethere er i transportreglerne (3) klassificeret som klasse 3 "Brandfarlige væsker". Stoffer i klasse 3, der samtidig let danner peroxider, må transporteres på landevej, når peroxidindholdet ikke overstiger 0,3 % svarende til 3.000 ppm. Så højt et peroxidindhold vil meget sjældent forekomme i et laboratoriekemikalie.

Mange peroxiddannerne vil være mærket med faresætningen EUH019 "Kan danne eksplosive



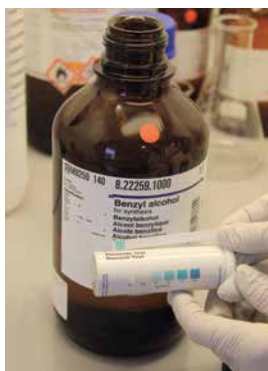
Tetrahydrofuran

Et universitetsinstitut indkøbte for få år siden 20 stk. 2,5 liter flasker med ustabiliseret tetrahydrofuran. Brugere blev relativt hurtigt utrygge ved at have det stående. Test med titanoxysulfat-metoden viste meget varierende peroxidindhold, flere beholdere havde peroxidindhold på over 2.000 ppm. For en sikkerheds skyld blev peroxiderne i de fleste flasker destrueret med en blanding af natriumiodid, eddikesyre og saltsyre inden bortskaffelse som C-affald. Med mindre stabilisatorer kan senere analyser eller ødelæggende reaktioner, er det bedst at indkøbe stabiliserede ethere.



Diisopropylether

Et aktuelt fund af en ca. 40 år gammel flaske med diisopropylether, den mest betænkelige peroxiddannende ether! Det er besluttet ikke at åbne flasken med henblik på peroxidtest. Flasken forventes bortskaffet med professionel assistance.



Benzylalkohol

En benzylalkohol undersøgt med teststrimmel. I dette tilfælde et uproblematisk peroxidindhold i størrelsesordenen 5 ppm.

peroxider", men for en del af peroxiddannerne opført på Beredskabsstyrelsens hjemmeside, indeholder den harmoniserede CLP-mærkning ikke denne faresætning.

Sørg for regelmæssig kontrol

Peroxiddannende kemikalier bør testes regelmæssigt for deres indhold af peroxider. Testmetoderne omfatter teststrimler baseret på en enzymatisk reaktion samt kemiske metoder baseret på f.eks. kaliumiodid og titanoxysulfat. Anvendelse af enzymbaserede teststrimler er nemt og hurtigt. Teststrimler er anvendelige til selektiv måling af hydrogenperoxid-koncentrationer i vandig opløsninger, men der kan være problemer med at bestemme polymere peroxider, og metoderne kan give forskelligt resultat. Med teststrimler måles typisk lavere værdier, og i visse situationer kan forskellen være stor. Beredskabsstyrelsen anbefaler titanoxysulfat-metoden.

For peroxiddannende kemikalier, som ikke har været under regelmæssig kontrol for deres peroxidindhold, giver hjemmesiden retningslinjer for, hvornår kemikalierne bør håndteres som eksplosivt affald.

Etheraffald, som efter vurdering ikke udgør nogen eksplosionsrisiko (peroxidindhold under 3000 ppm), kan bortskaffes til NORD (tidligere Kommune Kemi) som C-affald.

Ulykke med diisopropylether

Mads Skak Jensen, Beredskabsstyrelsen oplyser, at der jævnligt kommer henvendelser fra laboratorier om, hvordan brugerne skal forholde sig ved fund af gamle ether.

Heldigvis sker der meget få ulykker, men for et år siden skete der en alvorlig ulykke i Tyskland, hvor en person fik bortsprængt en hånd, da vedkommende håndterede en flaske med gammel diisopropylether på en kemikaliefabrik. I



Isopropylalkohol

Som regel vil beholdere med isopropylalkohol, der opbevares mørkt og køligt, ikke have indhold af peroxid. I den viste dunk blev både med teststrimmel og titanoxysulfat-metoden fundet ca. 200 ppm. Måske uproblematisk til nogle formål, men opkoncentrering kan være problematisk.

flasken var dannet bundfald af peroxider, formentlig det særdeles ustabile sprængstof TATP.

Diisopropylether er kategoriseret i gruppe A, og Mads Skak Jensen vil ubetinget anbefale, at den ether kun bruges, hvis peroxidindholdet holdes under skarp regelmæssig kontrol.

Som udgangspunkt er der sjældent eksplosionsrisiko ved at håndtere gamle beholdere, der indeholder kemikalier i gruppe B og gruppe C, hvis disse ikke har været opkoncentreret.

Mads Skak Jensen tilføjer, at Beredskabsstyrelsen meget gerne rådgiver i konkrete sager ved fund af beholdere, eller når der er behov for destruktion af peroxiddannende kemikalier.

Nogle anbefalinger

- Etablér kontrolprogram for peroxidannere, og notér vigtige parametre f.eks. dato for indkøb og åbning samt testresultater
- Test altid peroxidannere før og efter opkoncentrering og før bortskaffelse
- Indkøb så vidt muligt stabiliserede peroxidannere
- Undgå indkøb af peroxidannere i store mængder, hvis de kommer til at stå på lager i lang tid
- Opbevar peroxidannerne optimalt, som hovedregel køligt og uden lysadgang
- Vær opmærksom på, at nogle emballager kan indkøbes med gummimembran, så indholdet af ether er beskyttet mod luft selv ved hyppig brug af små mængder (udtag med sprøjte)
- Kassér kemikalierne, hvis peroxidindholdet måles for højt. Afhængig af peroxidanner, alder og brug kan det f.eks. være 100-1000 ppm
- Vær særlig opmærksom, hvis der observeres krystaldannelse i beholderen
- Vær opmærksom på, at peroxidannere i gruppe A kan danne farlige peroxidniveauer uden opkoncentrering af kemikaliet, og at der kan dannes peroxidkrystaller i skruelågets gevind.

LITTERATUR

1. Beredskabsstyrelsen, *Kemisk Beredskab*, www.peroxider.dk
2. R. J. Kelly, "Review of Safety Guidelines for Peroxidizable Organic Chemicals", *Chemical Health and Safety*, 1996
3. *Europæisk Konvention om International Transport af Farligt Gods ad Vej (ADR)*, del 2, pkt. 2.2.3.2.1