

MILJØ brevkassen

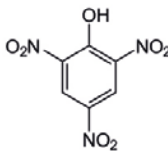
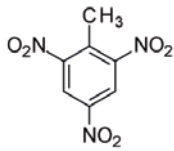
Picrinsyre

Af Jørgen Stage Johansen

På landets laboratorier giver picrinsyre med jævne mellemrum anledning til usikkerhed omkring opbevaringsbetingelser og bortskaffelse. I flere tilfælde er bygninger blevet evakueret, mens Ammunitionsrydningstjenesten (EOD) har fjernet fund af gamle picrinsyrebeholdninger. De forskellige fareklassificeringer signalerer også, at picrinsyre skal håndteres med omtanke. Picrinsyre vil ved indkøb være fugtet, og frygt for udtørring har været den vigtigste årsag til, at arbejdspladser har tilkaldt assistance til bortskaffelse.

Strukturel lighed med TNT

Strukturelt minder picrinsyre (2,4,6-trinitrophenol) om det kendte sprængstof TNT (2,4,6-trinitrotoluen). Begge stoffer er "sekundære eksplo-



	
2,4,6-trinitrophenol (Picrinsyre), CAS 88-89-1	2,4,6-trinitrotoluen (TNT), CAS 118-96-7
Picrinsyre er en phenol. De 3 nitrogrupper har stor betydning på syrestyrken. Phenols pKa-værdi = 9,8 (svag syre) mens picrinsyrens pKa-værdi = 0,4 (stærk syre).	TNT indeholder ingen sure grupper, så i modsætning til picrinsyre kan TNT ikke danne salt.
Smeltepunkt = 122° Kogepunkt > 300° (eksploderer)	Smeltepunkt = 40° Kogepunkt = 240°

sivstoffer", dvs. at der kræves detonator for at igangsætte en eksplosion.

Miljøbrevkassen

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. Miljøbrevkassen svarer altid direkte tilbage til medlemmet, og efter aftale med medlemmet bruges emnet muligvis til artikler i LABORANTEN. Spørgeren er anonym i LABORANTEN.

Nogle CLP-data for tør picrinsyre

Piktogram på emballage	 
H-sætninger	H201: Eksplosiv, masseeksplosionsfare. H301+311+331: Giftig ved indtagelse, hudkontakt eller indånding.
P-sætninger	P210: Holdes væk fra antændelseskilder. Rygning forbudt. P230: Holdes befugtet med vand. P250: Må ikke udsættes for slibning/stød/gnidning. P302+352: Ved kontakt med huden vask med rigeligt sæbe og vand

Transportreglernes fareklassificering

Transportreglerne ADR har fastsat fareklasser for picrinsyre afhængig af vandindhold (se skema).

UN 0154 er fareklasse 1 (eksplosive stoffer og genstande), mens UN 1344 og UN 3364 er fareklasse 4.1 (brandfarlige faste stoffer, selvnedbrydende stoffer og faste desensibiliserede eksplosivstoffer).

De fastsatte grænser for vandindhold i forhold til fareklassen forekommer ikke logiske, men ifølge Bredskabsstyrelsen er UN 3364 en undtagelse, hvor picrinsyre befugtet med mindst 10% er tilstrækkelig til stadig at være klasse 4.1 når

der transporteres små mængder dvs. mindre end 500 g pr. coli.

Eksplorative picrater

Salte af picrinsyre (picrater) er mere stød- og friktionsfølsomme end selve syren, og mange er primære eksplosivstoffer. Specielt tungmetalsalte som blypicrat er yderst ustabil og eksplosivt. Stødfølsomheden af metalpicrater: Pb > Fe > Co > Ni > Ba > Cu > Mn > Zn > Ca og Na.

Ammoniumpicrat er blandt de mindst følsomme picrater. Hvis picrinsyre har været opbevaret i metalbeholder eller i en beholder med metal-låg, er der grund til at udvise særdeles stor for-

ADR om picrinsyre fugtet med forskelligt vandindhold	UN-nummer	Fareklasse
Tørt eller fugtet med mindre end 30% vand	0154	1
Fugtet med mindst 30% vand	1344	4.1
Fugtet med mindst 10% vand	3364	4.1

Fortsættes næste side

Eksempler på eksplosivstoffer

<p>Primært eksplosivstof Et eksplosivstof, som har særlig stor følsomhed overfor påvirkning såsom varme, friktion eller stød. Primære eksplosivstoffer anvendes ofte i små mængder som detonatorer til at initiere eksplosion i større mængder af et sekundært eksplosivt.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Blypicrat • Triacetonetriperoxid (TATP)
<p>Sekundært eksplosivstof Et eksplosivstof er relativt ufølsomt overfor påvirkninger såsom varme, friktion eller stød.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Picrinsyre • TNT

Plaskvåd picrinsyre med misvisende mærkning

”Saturated Picric Acid – Poison and explosive”. Det var den sparsomme mærkning på en emballage, som en arbejdsplads ønskede bortskaftet i forbindelse med oprydning efter en tidligere ansat.

Hurtigt opstod mistanke om, at flaskens indhold kunne være en mættet opløsning af picrinsyre i vand.

Opløseligheden er 12,8 g/l.

Flasken var placeret i en plastbakke forsynet med ordet ”afparaffinering”, og en sandsynlig anvendelse blev identificeret, da der i en immunhistokemisk teknik med ”Zambonis fiksativ” indgår en vandig mættet picrinsyreopløsning.

Prøver af bundfald og ovenstående væske blev forsigtig udtaget og analyseret med assistance fra Kemisk Beredskab. De kunne hurtigt bekræfte, at der var tale om picrinsyre i vand.

Efter aftale med NORD (tidligere Kommunekemi) blev picrinsyren sendt til destruktion.



sigtighed, fordi der kan være dannet salte ved reaktion med emballagen.

Opbevaring og kontrol

Leverandørerne har forskellige anbefalinger af opbevaringsbetingelser af picrinsyre. Sigma-Aldrich angiver f.eks. i deres sikkerhedsdatablad: ”Oplysninger om indkøbsdata for hver beholder bør vedligeholdes. Materiale ældre end 2 år skal bortskaftes. Undersøg og tilsæt vand hver 6. måned om nødvendigt. Vend beholderen hver 3. måned for at fordele vandet. Undgå varme, flammer og gnister, ekstreme temperaturer og direkte sollys”.

Det kan være vanskeligt at vurdere på udseendet, om picrinsyre er fugtet, og det kan diskuteres, om picrinsyre absolut skal kasseres efter to år. Da picrinsyre er giftmærket, skal Miljøstyrelsens krav om opbevaring af gifte overholdes.

Desensibilisering af picrinsyre

Når picrinsyre angives at være et sekundært eksplosiv, har det betydning for, om det i nogle sammenhænge kan være forsvarligt at håndtere det, også selv om det er tørt.



Befugtning af formodet tør picrinsyre inden bortskaffelse.

Picrinsyre i plast- eller glasbeholdere uden metallåg kan desensibiliseres med vand. Placer emballagen i en balje med is og vand. Åbn forsigtig for emballagen og hæld lidt is i beholderen, og lad det henstå til picrinsyren er dækket med vand.

Som altid skal man træffe de nødvendige beskyttelsesforanstaltninger – her f.eks. håndtering i stinkskab og brug af supplerende skærm og kevlarhandsker.

Befugtet picrinsyre kan bortskaffes til NORD som O-affald. Affaldet må i henhold til en ADR-

anmærkning "MP2" ikke pakkes sammen med andet affald.

Risikovurdering og rådgivning

Inden håndtering af potentiel eksplosivt affald skal der altid foretages en risikovurdering, hvor mængden, alder, opbevaringsbetingelser, personalets forudsætninger m.m. indgår. Er man utryk, skal man søge vejledning.

Kemisk Beredskab, Beredskabsstyrelsen, som er døgnbemandet med kemikere (telefon 45906000) har stor ekspertise i vejledning om håndtering af eksplosionsfarligt kemikalieaffald.



Eksisterende beholdninger fra et universitetslaboratoriums fjernlager. Der er behov for at kigge på lagerstyring og mærkning.

LITTERATUR

1. Joint Research Centre (JRC), <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=cla>
2. International transport, ADR 2013, www.politi.dk
3. Præsentation på temadag, Kemisk Beredskab, 23. oktober 2008
4. Småt brandbart – eller nærmest eksplosiv, Laboranten 12-2008
5. Indsatskort for picrinsyre, www.kemikalieberedskab.dk
6. Sikkerhedsdatablad for picrinsyre, www.kemibrug.dk
7. Sikkerhedsdatablad for picrinsyre, Sigma-Aldrich
8. Vejledning om håndtering af eksplosionsfarligt kemikalieaffald, 2004, <http://kemi.brs.dk/>