

Arbejds miljø brevkassen

Salpetersyre giver for mange uheld

Af Jørgen Stage Johansen

Endnu et alvorligt uheld ved brug af koncentreret salpetersyre får brevkassen til at sammenfatte farlige egenskaber ved den rene syre og risikomomenter ved sammenblandinger.

Indledningsvis kort om det aktuelle uheld og herefter nogle klip fra en righoldig samling af alvorlige uheld.

En renseproces, der gik helt galt

I juni 2015 blev afrensning af små glaskugler med koncentreret salpetersyre årsag til alvorligt uheld på en stor dansk arbejdsplads. Glaskuglerne, som havde været opbevaret i en beholder med 96% ethanol, blev i utilstrækkelig grad skyllet med vand, hvorefter kuglerne blev tilsat 500 ml 65% salpetersyre. Sammenblandingen af salpetersyre-ethanol-vand afstedkom en eksplosionsagtig exoterm reaktion med stødkogning og udvikling af nitrose gasser. Den ansatte fik sprøjt på venstre underarm, og efter førstehjælpsindsats indlagt til observation for udvikling af lungeødem natten over.

Ifølge Arbejdstilsynets strakspåbud (1) var flere almindelige sikkerhedsforanstaltninger tilsidesat. Afrensningsprocessen blev foretaget ved en vask ude i laboratoriet, da der angiveligt ikke var plads i laboratoriets to stinkskabe. Endvidere blev der hverken anvendt sikkerhedsbriller eller kittel. Set i det lys slap vedkommende meget heldigt fra uheldet.

Sådanne hændelser er hverken et ønskescenarie for de berørte eller for arbejdspladsen, men det er uhyre vigtigt, at uheld formidles, så erfaringer kan indgå i det forebyggende arbejde.

Tre alvorlige uheld på samme arbejdsplads

En større dansk arbejdsplads havde inden for få år tre alvorlige ulykker med salpetersyre. Tilfældene er anonymiseret og ikke detaljeret beskrevet, men her et par citater (2).

- 2000 (skønnet årstal): "En nyuddannet laborant havde ved en fejl blandet salpetersyre og 2-propanol. Hun havde lukket bluecap flasken godt, så eksplosionen var meget kraf-

Arbejds miljøbrevkassen

Redaktionen består af brevkasseredaktørerne Jørgen Stage Johansen og Vivian Plesner samt faglig sekretær Jens Klíngenberg Rasmussen.

Alle medlemmer er velkomne til at indsende spørgsmål eller foreslå emner til uddybelse i LABORANTEN. Skriv til miljoebrevkassen@dl-f.dk. Arbejds miljøbrevkassen svarer altid direkte tilbage til medlemmet, og efter aftale med medlemmet bruges emnet muligvis til artikler i LABORANTEN. Spørgeren er anonym i LABORANTEN.



Den eksplosive reaktion mellem salpetersyre og en uoplyst organisk forbindelse raserede et stinkskab og sprængte lugen.

tig. Stinkska-bruden var nede, så hun var heldig ikke at få noget i øjnene, men hun fik glassplinter på maven”.

- 2002: “En flaske indeholdende 1,5 liter blanding af 30% salpetersyre og 70% ethanol eksploderede i et stinkskab. Ingen personer kom til skade, men eksplosionen var så voldsom, at flasken splintredes, og stinkska-bet blev kraftigt beskadiget”.
- 2006: “Eksplosion i stinkskab efter sammenblanding af salpetersyre og en organisk forbindelse. Der var heldigvis ingen personska-de” (se billede af ødelagt stinkskab).

Kraftig eksplosion på bryggeri

I to artikler fra 2014 analyseres en eksplosionsulykke på et dansk bryggeri i 1997 (3, 4). En fejlbetjening førte til sammenblanding af 2 rengøringsmidler – henholdsvis koncentreret salpetersyre og et phosphorsyrebaseret produkt med 5-15% 2-propanol. Artiklen konkluderer, at den voldsomme eksplosion sandsynligvis skyldtes dannelse af isopropylnitrat, et eksplosivstof der tidligere også har været anvendt som raketbrændstof.

Skaderne var heldigvis kun materielle, men kunne have kostet menneskeliv.

Et par udenlandske uheld

Nitric Acid Alert (8)

Two recent incidents at Illinois have reminded us about the hazards of working with nitric acid. In the first, a waste container in an undergraduate teaching lab exploded several minutes after some wastes containing nitric acid and ethanol were added together. In the second, a waste container with nitric acid and small amounts of acetone exploded several hours after the material was added to the container. In both cases we were fortunate that no one was seriously hurt.



Koncentreret salpetersyre i plastbeholdere har været årsag til uheld. Billedet til venstre viser en dunk, som blev utæt efter to års opbevaring i et drivhus. Transportreglerne ADR har et skærpet krav til plastemballage, som anvendes til salpetersyre. Den tilladte brugperiode for dunke, som skal transporteres med indhold af koncentreret salpetersyre er højst to år fra fremstillingsdato. Derimod findes ingen krav til, hvor længe salpetersyre må opbevares i en plastbeholder på laboratoriet. Til venstre ses koncentreret salpetersyre i glasflaske. Nogle leverandører anvender coatede flasker som ekstra sikkerhed.

Fakta om salpetersyre – oxiderende, reaktiv og ætsende

Koncentreret salpetersyre er et stærkt oxidationsmiddel, som reagerer kraftigt med de fleste organiske stoffer samt mange uorganiske stoffer og metaller. Selv i kold og fortyndet opløsning er salpetersyre oxiderende. Oxidationsreaktionen udvikler giftige nitrøse gasser (NO og NO₂), som ved indånding kan give lungeødem.

Salpetersyre er meget anvendt til synteseformål. I mange tilfælde fører reaktionen med salpetersyre til dannelse af eksplosivstoffer, f.eks. kan toluen omdannes til TNT (2,4,6-trinitrotoluen), glycerol kan omdannes til nitroglycerin (glyceryltrinitrat), og cellulose kan omdannes til skydebomuld (cellulosenitrat). Ved reaktion mellem salpetersyre og alkoholer sker generelt en exoterm oxidation. Afhængig af blandingsforholdet mellem alkoholen og salpetersyrens koncentration dannes også nitrater (estre af salpetersyre) med varierende grad af eksplosive egenskaber - methylnitrat, ethylnitrat og isopropylnitrat.

Kemisk Beredskab har i et ældre studie vurderet reaktionen mellem 2-propanol og forskellige koncentrationer af salpetersyre (25-65 %). Tilsætning af 3-5 dråber 2-propanol til 1 ml koncentreret salpetersyre resulterer i en eksplosionsagtig stødkogning og kraftig varmeudvikling. Når salpetersyren er mere fortyndet sker stadig en reaktion, men reaktionen forsinkes 1-10 minutter og varmeudviklingen mindskes (5). Til trods for den kendte risiko for dannelse af eksplosivstoffer har salpetersyre i blandinger med alkoholer fundet anvendelse til ætsning af metaller. Ifølge Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards "er blandinger af salpetersyre og alkoholer (Nital) meget ustabile når koncentrationen af syre er over 10%, og blandinger, der indeholder over 5% må ikke opbevares" (6).

Opbevaring af salpetersyre i plastemballage er ikke tilrådeligt. Vejledning om opbevaring af laboratoriekemikalier (7) giver flere eksempler på hændelser forårsaget af nedbrudt plastmateriale.

Ved opsamling af kemikalieaffald med rester af salpetersyre skal der udvises stor forsigtighed bl.a. som følge af risiko for trykopygning. Der er en del eksempler på voldsomme eksplosioner med salpetersyre i lukkede glasflasker.

An Explosive Nitric Acid-Ethanol Mixture (9)

A postgraduate student in a local university prepared 450 mL of an electro-polishing solution by mixing concentrated nitric acid and ethanol in a 1:2 ratio as indicated in a published research paper. The student observed "no significant temperature rise" over 3 hours, he then capped the Winchester bottle and went home. About 4 hours later, the bottle exploded, scattering glass fragments to a distance of 12 meters and with enough force to break another Winchester bottle containing oil 1.75 meters away, and a plastic shield 4 meters away. Fortunately there was no one in the laboratory at the time, otherwise the powerful explosion could have caused serious injuries.

Nogle sikkerhedsforanstaltninger

Uheld kan aldrig helt undgås, men håndtering af farlige kemikalier stiller nogle grundlæggende krav til brugernes uddannelse, arbejdspladsens sikkerhedskultur og tilsyn.

Der skal altid – inden arbejdet udføres – foretages en risikovurdering af farlige kemiske stoffer, procedure og udstyr.

Indhentning af oplysninger om de rene stoffers farlige egenskaber er i de fleste tilfælde overskueligt, og datablade bør være obligatorisk læsning. Sværere bliver det, når risici skal kortlægges for de utallige mulige sammenblandinger, og ved forskningsopgaver vil usikkerheden være

Voldsom reaktion med forsinkelse



De 3 klip fra en videooptagelse viser reaktionsforløbet efter sammenblanding af 2 ml ethanol med 4 ml koncentreret salpetersyre. De første par minutter ser det harmløst ud, men så starter dannelse af nitrose gasser. Kort tid efter ses voldsom stødkogning og massiv udvikling af nitrose gasser. Reaktionen er gennemført i en åben Erlenmeyerkolbe. I en lukket beholder vil sådanne reaktioner få beholderen til at eksplodere (8).

større end for gennemprøvede forskrifter. Hvor kan det gå galt? Hvilke sikkerhedsforanstaltninger skal træffes? Er der et veldefineret beredskab, hvis der sker uheld?

Arbejds miljøloven stiller krav om, at farlige stoffer og metoder skal substitueres, hvis det er muligt. Er det eksempelvis nødvendigt at anvende salpetersyre – eller kan en anden mindre farlig syre anvendes?

Håndtering af farlige kemikalier skal altid foregå i stinkskab, og brugerne skal anvende værnemidler såsom briller, handsker og kittel. En effektiv arbejdsmiljøorganisation må også omfatte engagement hos ledelse på alle niveauer.

I laboratorierne er det afgørende med en stor andel af erfarne og veluddannede personer, som kan indgå i oplæring af uerfarne. Laboranter er i kraft af deres uddannelse og arbejdsfunktioner normalt dem, som er mest opmærksomme på sikkerheden. Udviklingen på mange laboratorier de seneste mange år har betydet, at andelen af laboranter er mindsket i forhold til løst ansatte, specialestuderende, ph.d'er, udenlandske gæsteforskere m.m. Det mindsker muligheden for en løbende påvirkning af adfærd og øger risikoen for uheld.

REFERENCER

1. Arbejdstilsynet, strakspåbud af 22. juni 2015
2. Oplysninger fra forfatterens netværk
3. Frank Huess Hedlund, *Kraftig eksplosion efter sammenblanding af salpetersyre og 2-propanol*, Dansk Kemi 9-2014
4. Hedlund et al. (2014). *Violent explosion after inadvertent mixing of nitric acid and isopropanol*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssci.2014.06.010>
5. Eksperimentel rapport fra Beredskabsstyrelsen, Kemisk Beredskab, 23. juni 1992
6. P.G. Urban: *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 7th Ed., Elsevier, 2007
7. Lene Hjerrild, Hanne Troen, Jørgen Stage Johansen, *Vejledning om opbevaring af laboratoriekemikalier*, 2015 (2. udgave, 2. oplag)
8. *Nitric Acid Alert*, <https://www.drillinois.edu/News/Nitric-Acid-Alert>, 25. marts 2014
9. *An Explosive Nitric Acid-Ethanol Mixture*, <http://www.ab.ust.hk/hseo/tips/lsls005.htm>