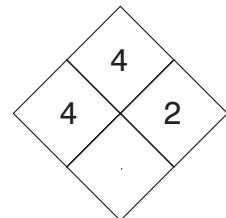


# požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlik

**290**

## CIJANOVODIK (Hydrogen Cyanide, anhydrous)



CAS br.: 74-90-8

UN br.: 1051

### KLASIFIKACIJA OPASNOSTI U POŽARU

#### Stupanj škodljivosti 4:

Taj stupanj škodljivosti pripisuje se tvarima koje i pri vrlo kratko-trajnom djelovanju mogu izazvati smrt ili trajno oštećenje organizma, čak i ako se pruži medicinska pomoć.

#### Stupanj zapaljivosti 4:

Taj stupanj zapaljivosti pripisuje se lako zapaljivim plinovima i lako isparavajućim zapaljivim tekućinama koje se pri normalnom atmosferskom tlaku i temperaturi brzo i potpuno isparuju i sa zrakom stvaraju zapaljive i eksplozivne smjese.

#### Stupanj reaktivnosti 2:

Taj stupanj reaktivnosti pripisuje se tvarima koje su nestabilne ili podliježe kemijskoj reakciji uz brzo oslobađanje energije na povišenoj temperaturi i tlaku.

### FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: HCN

Relat. molna masa: 27,03

Fizički izgled: bezbojni plin ili tekućina (ovisno o temperaturi)

Miris: po gorkim bademima; u zraku se može osjetiti koncentracija 2 – 5 ppm

Vrelište: 26 °C

Ledište: -14 °C

Gustoća (22 °C): 0,699 g cm<sup>-3</sup>

Tlak para (20 °C): 825 mbara (620 mm Hg)

Topljivost u vodi: topljav

Topljivost u drugim otapalima: topljav u alkoholu, vrlo slabo u eteru

Inkompatibilne tvari: lužine, amini; soli (cijanidi) ne smiju doći u dodir s kiselinama.

Ostale značajke: može reagirati pod utjecajem topline, zraka, svjetla ili vode s kojom reagira uz oslobađanje topline. Pare mogu privući plamen iz udaljenog izvora zapaljivanja. Može polimerizirati. Ako se izlože toplini, spremnici s HCN mogu eksplodirati.

### GRANIČNA VRJEDNOST IZLOŽENOSTI NA RADU (GVI)

Pravilnikom Ministarstva gospodarstva, rada i poduzetništva Republike Hrvatske o graničnim vrijednostima opasnih tvari pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (N. N. 13–09 od 30. 1. 2009.), granična vrijednost izloženosti HCN je:

ppm.....4,7

mg m<sup>-3</sup>.....5

Koncentracija neposredno opasna po zdravlje i život je 50 ppm.

### ZAPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište: -18 °C

Temperatura zapaljenja: 538 °C

Granice eksplozivnosti:  $\varphi = 5,6 - 40\%$ 

### POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

Cijanovodik je izvanredno zapaljiv kako u obliku tekućine tako i u obliku plina/pare. Plin stvara sa zrakom eksplozivne smjese lakše od zraka. Djelovanjem topline spremnici mogu eksplodirati.

### Postupci u slučaju požara

Spremnike s cijanovodikom treba na vrijeme ukloniti iz zone opasnosti ako je to bez rizika. Ako se plin zapali, a istjecanje plina ne može se prekinuti odmah, najbolje je pustiti ga da gori. Veći požar može se gasiti pjenama ili velikom količinom raspršene vode (sprej).

Osobe koje gase požar moraju imati potpunu osobnu zaštitnu opremu.

### ZAŠTITA OD EKSPLOZIJE

Svodi se na sprečavanje stvaranja uvjeta koji mogu biti uzrok eksplozije: izlaganje spremnika toplini i dodir s inkompatibilnim tvarima.

### ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

Cijanovodik se upotrebljava u različite svrhe, npr. u procesima galvanizacije, za sintezu nitrila (osobito akrilonitrila), za fumigaciju itd. U obliku soli upotrebljava se npr. za otvrđivanja čelika, za ekstrakciju zlata i srebra iz njihovih legura, za različite kemijske sinteze itd.

### OBJAŠNJENJA ZA

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

Cijanovodik nastaje u procesima koji se odvijaju u koksarama, plinarama, visokim pećima i sl.

### Djelovanje na organizam

Cijanovodik je izvanredno otrovan anorganski plin koji djeluje kao zagušljivac; lako se veže za hemoglobin u krvi i tako sprečava prijenos kisika krvotilnim sustavom. Ovisno o načinu ulaska, odnosno djelovanja na organizam, cijanovodik može djelovati na dva načina: lokalno i sistemski.

#### Akutno lokalno djelovanje

Cijanovodik nadražuje gornje dišne puteve (sluznice nosa i grla), kožu i oči. Ovisno o koncentraciji plina i o trajanju izloženosti, posljedice mogu biti gušenje i nagla smrt.

#### Sistemsko djelovanje

Udisanje, gutanje ili apsorpcija cijanovodika kroz kožu uzrokuju brzu smrt gušenjem. Znaci izlaganja malim koncentracijama plina mogu biti glavobolja, mučnina i povraćanje, a nakon toga mogu brzo uslijediti nesvijest, gušenje i smrt.

Nema podataka o posljedicama čestog izlaganja vrlo malim koncentracijama plina.

*Putovi ulaska u organizam:* udisanje, gutanje, apsorpcija kroz kožu.

*Najugroženiji su:* kardiovaskularni sustav, središnji živčani sustav.

### PRVA POMOĆ

Štetne posljedice nakon izlaganja djelovanju cijanovodika mogu se pojaviti ako se odmah ne poduzmu odgovarajuće mjere, što ne jamči da će se i izbjegći. Na mjestima gdje postoji mogućnost izlaganja, treba na vidljivom mjestu istaknuti uputu o pružanju prve pomoći.

Prikladna je ova uputa:

#### CIJANOVODIK

##### PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

**UDISANJE:** potrebna je hitna liječnička pomoć! Osobu izvesti iz kontaminiranog prostora vodeći računa o osobnoj sigurnosti! Primijeniti umjetno disanje pomoći medicinskog uređaja namijenjenog toj svrsi. (ne koristiti metodu "usta na usta"!). Antidot: udisanje para amilnitrata (svakih 5 minuta ampula od 0,2 ml); intravenozno dati natrijev nitrit; infuzija natrijeva tiosulfata; kisik. Antidote daje isključivo liječnik ili kvalificirana osoba.

**DODIR S KOŽOM:** mjesto dodira odmah prati sapunom i vodom najmanje 15 minuta! Istodobno skidati kontaminiranu odjeću/obuću, koju prije ponovne upotrebe treba temeljito oprati.

**DODIR S OČIMA:** treba ih odmah ispirati s mnogo vode, najmanje 15 minuta; čistim prstima treba povremeno rastvoriti vjede i kružiti očima tako da voda dospije u sve dijelove oka. Nakon ispiranja treba zatražiti savjet liječnika oftalmologa.

**GUTANJE:** potrebna je hitna liječnička pomoć! Osoba mora odmah popiti veću količinu vode i potaknuti povraćanje nadraživanjem grla prstom. Glavu treba spustiti niže od bokova kako bi se spriječilo udisanje povraćenog sadržaja. Osobi koja je u nesvijesti ne smije se ništa stavljati u usta (!), već je treba polegnuti u stabilan bočni položaj; indicirano je ispiranje želuca; davati kisik!

**VAŽNO!** Prvu pomoć treba pružiti što hitnije i istodobno pozvati liječnika! Ako se primjenjuje umjetno disanje, prvo treba provjeriti da osoba u ustima nema neko strano tijelo (zubnu protezu, ostatke hrane i sl.) koje treba prije izvaditi!

### SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

#### Upozorenja

Osobe koje bi mogle biti izložene djelovanju cijanovodika moraju poznavati veliku otrovnost tog spoja, zaštitne mjere i način pružanja prve pomoći. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče, natpisni i kartice s kratkim opisom opasnosti. Istu namjenu imaju i naljepnice za spremnike u kojima se drži taj spoj; prikladna su ova upozorenja:

#### CIJANOVODIK

##### OPASNOST! IZVANREDNO OTROVNA TEKUĆINA/PLIN!

- ne udisati pare/plin
- ne smije doći u dodir s kožom i očima!
- pri radu/rukovanju upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva

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

#### Ventilacija radnih prostorija

S cijanovodikom valja rukovati u dobro ventiliranom, izoliranom prostoru, prema potrebi uz lokalni odsis. Protueksplozivni ventilacijski sustav ne smije se priključiti na druge ventilacijske sustave, već kontaminirani zrak treba odvoditi izravno u vanjsku atmosferu. Ako je potrebno, prethodno ga treba podvrgnuti pročišćavanju (ispirni toranj s vodom).

#### Sigurni radni postupci

- S cijanovodikom se mora raditi s najvećim oprezom; treba isključiti svaku mogućnost izlaganja tom izuzetno toksičnom kemiskom spoju.
- Pri radu/rukovanju cijanovodikom treba upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva ovisno o prirodi posla/uvjetima rada.
- Blizu mesta gdje se radi/rukaje cijanovodikom, ne smiju se držati/koristiti izvori topline i zapaljivanja.
- Ako se prolije tekućina koja sadrži cijanovodik, ne dirati tekućinu! Isparivanje/kontaminacija zraka može se smanjiti prskanjem s raspršenom vodom pri čemu se mlaz ne smije usmjeriti prema prolivenoj tekućini (HCN reagira s vodom).
- Prije ulaska u ograničeni kontaminirani prostor treba isti dobro provjetriti forsiranom ventilacijom.
- Tekućinu koja sadrži HCN, prolivenu u radnom prostoru, treba što brže ukloniti na siguran način.
- U radnoj prostoriji/prostoru gdje se radi/rukaje cijanovodikom, ne smije se jesti, pitи ni pušiti!

#### ZAŠTITNA SREDSTVA

**VAŽNO!** Osobna zaštitna sredstva nisu zamjena za dobre uvjete rada, propisno rukovanje škodljivim tvarima i razumno ponašanje na radnom mjestu. Tehničko-tehnološke i druge mjere djelotvornija su zaštita od opasnih tvari, no pri obavljanju nekih poslova i u nekim situacijama upotreba takvih sredstava može biti nužna.

#### Osobna zaštitna sredstva

**ZAŠTITA DISANJA.** Ovisno o koncentraciji HCN u zraku (u literaturi se navode koncentracije do 50 ppm) mogu se upotrebljavati: respirator s dovodom čistog zraka i s potpunom zaštitom lica;

- izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica;
- respirator s dovodom čistog zraka pod pozitivnim tlakom i s potpunom zaštitom lica;
- izolacijski aparat pod pozitivnim tlakom i potpunom zaštitom lica.

Za brzo napuštanje kontaminiranog prostora: plinska maska s kasterom za zaštitu od cijanovodika.

**ZAŠTITA TIJELA.** Kemijski otporni zaštitni ogrtić i/ili pregača i dugačke gumene rukavice.

**ZAŠTITA OČIJU.** Kemijske zaštitne naočale koje dobro prianjuju uz lice i plastični štitnik za lice; upotrebljavaju se samo kao zaštita od prskanja tekućine.

### **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). Tuševe i ispiralice za oči treba postaviti što bliže radnim mjestima gdje se radi s tvarima škodljivim za zdravlje.

### **USKLADIŠTENJE**

Spremničke s cijanovodikom treba držati u odvojenoj hladnoj i suhoj prostoriji/zgradi u kojoj se mogu držati i druge zapaljive tekućine. Spremničke valja zaštititi od fizičkog oštećivanja, od izvora topline i zapaljivanja, u skladu s propisima o držanju lako zapaljivih tvari. Preporučuje se spremničke s HCN ne skladištitи dulje od 90 dana. U tom skladišnom prostoru ne smiju se držati inkompabilne tvari (v. Fizikalno-kemijska svojstva).

Pristup i rukovanje spremnicima treba dopustiti samo ovlaštenim osobama.

### **POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA**

Ako u radnoj prostoriji/prostoru dođe do proljevanja tekućine koja sadrži cijanovodik, odnosno do ispiravanja tog plina, predlaže se postupiti na ovaj način:

1. Sve osobe moraju najhitnije napustiti kontaminirani prostor.
2. O incidentnoj situaciji treba odmah obavijestiti osobu ili službu odgovornu za provođenje zaštitnih mjera.
3. U kontaminirani prostor smiju ući samo osobe sposobljene za djelovanje u incidentnim situacijama, opremljene prikladnom osobnom zaštitnom opremom; one trebaju sprječiti prilaz nepozvanim osobama, odnosno trebaju izolirati/evakuirati kontaminirano područje.

### **DETOKSIKACIJA I DEKONTAMINACIJA**

Ovisno o situaciji treba što brže poduzeti jednu ili više od sljedećih akcija:

- Ako se radi o spremniku koji propušta, treba ga smjestiti ispod dobro ventilirane zaštitne kupole ("haube");
- Treba odmah isključiti sve potencijalne izvore zapaljivanja, uključujući električnu struju;
- Ako se radi o plinu koji izlazi iz spremnika, treba ga, ako je to moguće, uvoditi u otopinu natrijeva hidroksida u koju se doda koncentrirana otopina kalcijeva hipoklorita; na kraju procesa stvoren cijanat se s mnogo vode postupno izlije u kanalizaciju.
- Ako postupak pod (c) nije provediv, onda se spremnik s HCN koji propušta uroni u bačvu s koncentriranom otopinom NaOH (mjesto propuštanja na spremniku okrenuti prema dolje) kojoj se pridoda kalcijev hipoklorit; kad plin prestane izlaziti, stvoren cijanat se s mnogo vode postupno izlije u kanalizaciju (v. pod (c)).
- Ako atmosfera u kontaminiranom radnom prostoru sadrži mnogo plina, njegova se koncentracija u zraku može smanjiti prskanjem sitno raspršenom vodom (sprej).

### **ODREĐIVANJE CIJANOVODIKA U ZRAKU**

Približna koncentracija cijanovodika u zraku (2 – 30 ppm) može se brzo utvrditi npr. pomoću Drägerove indikatorske cjevčice (oznaka Hydrocyanic acid 2/a); točnija metoda temelji se na provođenju kontaminiranog zraka kroz ispiralicu koja sadrži otopinu KOH ("impindjer") koja se nakon toga podvrgne analizi pomoću specifične elektrode. Opis ovog postupka može se naći u priručniku NIOSH Manual of Analytical Methods, 2<sup>nd</sup> Ed., DHEW (NIOSH) Publ. No. 77-157A (1977).

Određivanje koncentracije cijanovodika u zraku najbolje je povjeriti nekom od specijaliziranih analitičkih laboratoriјa koji raspolažu potrebnim iskustvom, kako u pogledu izbora analitičke metode tako i interpretacije rezultata mjerenja.

Analitički laboratoriјi, 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 – Laboratoriј za analitiku i toksikologiju, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti i dr.

### **ZAŠTITA OKOLIŠA**

Vjerovatnost utjecaja cijanovodika na okoliš je mala. Otpadna tekućina koja sadrži otopljen cijanovodik ne smije se bez prethodne obrade izbacivati u okoliš, odnosno u vodotoke, zbog toksičnog djelovanja na organizme koji žive u vodi, a osobito na ribe. Prema USEPA (1977.) dopustiva koncentracija HCN u pitkoj vodi je  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ .

### **PRIJEVOZ**

Cijanovodik se prevozi i u transportu označava kao tvar klase 6 (otrovne tvari). U međunarodnom cestovnom prometu cijanovodik se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Europskom sporazumu o prijevozu opasne robe u cestovnom prometu (ADR).

U međunarodnom prijevozu željeznicom cijanovodik 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 cestovnom transporta cijanovodika dođe do propuštanja spremnika, odnosno do ispuštanja plina, treba odmah zaustaviti vozilo i provesti evakuaciju okoline. Ako se radi o maloj količini plina, promjer područja evakuacije treba da je barem 80 m; ako se radi o kamionu-cisterni, promjer evakuacije treba biti barem 800 m. O havariji treba odmah obavijestiti najbliže institucije sigurnosti (policija, vatrogasci) i objasniti o čemu se radi.

Ako se propuštanje plina ne može zaustaviti bez rizika, koncentracija plina u zraku može se smanjiti mlazom raspršene vode (sprej).

U svakom slučaju treba stati na onu stranu mesta havarije odakle puše vjetar. Ako se plin koji izlazi iz oštećenog spremnika zapali, najbolje je pustiti ga da gori dok se spremnik ne isprazni. Osobe koje obavljaju navedene poslove moraju biti opremljene potpunom osobnom zaštitnom opremom, u prvom redu upotrebljavati prikladan uredaj za zaštitu disanja.

– • –

Ovaj prikaz o cijanovodiku izrađen je u suradnji s inž Z. Habušom