

En lunefuld blanding

På danske universitetslaboratorier håndteres et særdeles righoldigt sortiment af kemikalier. Ubetænksomhed og manglende faglig viden er en farlig cocktail, specielt når stoffer blandes i større mængder. Her en advarsel mod at blande kaliumpermanganat og koncentreret svovlsyre – det kan blive en opgave for Forsvarets Ammunitionsryddere

Af sikkerhedsleder Jørgen Stage Johansen, Danmarks Farmaceutiske Universitet og lektor Rolf W. Berg, Danmarks Tekniske Universitet

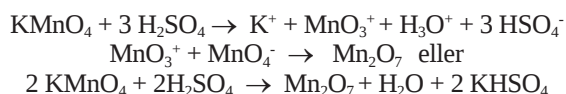
Om formiddagen den 25. august 2003 rullede Forsvarets Ammunitionsrydningstjeneste (EOD) op foran en bygning på Danmarks Farmaceutiske Universitet. EOD var ledsaget af et standardberedskab af politi, ambulance og brandvæsen. Et område blev afspærret, og indsatspersonalet gjorde klar til aktion. En emballage blev overført til en stålkugle, og kort efter var situationen normaliseret omkring bygningen, men universitetets personale og sikkerhedsorganisation havde fået stof til eftertanke.

Kort fortalt var postyret forårsaget af en flaske fundet ved oprydning i et køleskab – ikke med indhold af en peroxiddannende ether, som mere eller mindre berettiget har sat EOD på overarbejde de sidste par år – men en 1-liters brun glasflaske spar-

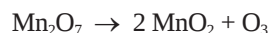
somt mærket med »kaliumpermanganat – svovlsyre, projekt VII«. Oplysninger fra den relevante forskningsgruppe sandsynliggjorde, at der måtte være tale om et sprayreagens til påvisning af fenchon, et indholdsstof i bl.a. bitter fennikel.

Dannelse af manganheptoxid Mn_2O_7 [4,5,6,7]

Blanding af kaliumpermanganat og koncentreret svovlsyre ved stuetemperatur (20-35°C) fører sandsynligvis til reaktioner, der kan gengives således:



Manganheptoxid, et anhydrid af permangansyre, udskilles som en mørkegrøn olie. Det er meget følsomt over for slag og er mht. den egenskab sammenligneligt med kviksølvfulminat, $Hg(CNO)_2$ [628-86-4]. Det er også følsomt over for opvarmning og omdannes spontant ved ca. 40-55°C til brunsten (mangandioxid, MnO_2) og ozon (O_3):



Stoffet er hygroskopisk og opløses i vand under dannelse af permangansyre ($HMnO_4$), grøn i koncentreret tilstand, men violet i fortyndet tilstand.

Pga. eksplosionsfaren bør manganheptoxid ikke opbevares. Det reagerer kraftigt med oxiderbare stoffer, heriblandt organiske stoffer. Med alkoholer reagerer det usædvanlig kraftigt under spontan antændelse eller eksplosion.

Faktaboks: Manganheptoxid [4,5,6,7]

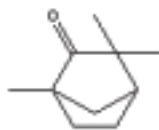
Andre navne for manganheptoxid: Dimanganheptaoxid, mangan(VII)-oxid, permangansyreanhydrid. Formel: Mn_2O_7 , molmasse 221,87 g/mol. CAS-nummer: [12057-92-0]. Egenskaber: Massefylde 2,4 g/ml, smeltepunkt 6°C, olieagtig, mørkegrøn eller metallisk skinnende væske - afhængig af belysningsforhold - rødbrun i transmission. Ved stuetemperatur og under tørre forhold stabil i nogen grad.

Ulykker og farlige forelæsningsforsøg

En del ulykker med blandinger af kaliumpermanganat og koncentreret svovlsyre er i tidens løb rapporteret [8]:



Planten fennikel, der indeholder fenchon, vokser almindeligt i store dele af Sydeuropa og bruges som krydderurt.



Fenchon: 1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on eller L-1,3,3-trimethyl-2-norbornanone, $C_{10}H_{16}O$, CAS nr. [1195-79-5] [1]. Fenchon er en olieagtig væske (monoterpen).

Faktaboks: Et farligt sprayreagens

Kaliumpermanganat-svovlsyre reagens [2,3]

Til tyndtlagschromatografisk påvisning af fenchon kan man benytte et meget aggressivt reagens bestående af kaliumpermanganat og koncentreret svovlsyre. Ifølge forskriften fremstilles reagentet ved forsigtigt og under afkøling med is at opløse 0,5 g $KMnO_4$ i 15 ml koncentreret svovlsyre. Forskriften advarer udtrykkeligt mod dannelsen af eksplosivt manganheptoxid. Ved påvisningen af fenchon sprøjtes først med et molybdatphosphorsyrereagens, chromatogrammet opvarmes, og efter behandling med kaliumpermanganat-svovlsyrereagent fremtræder fenchon med en karakteristisk blåfarvning.



Området omkring stinkskaftet med reagenset (brun flaske) var afspærret i over en uge inden politiet havde organiseret afhentningen.
Foto: Jesper Munk.

- Tilsætning af koncentreret svovlsyre til let fugtigt kaliumpermanganat resulterede i en voldsom eksplosion. Årsagen blev tilskrevet dannelse af permangansyre og afvanding til dimanganheptaoxid, der detonerede pga. den dannede varme ved reaktionen mellem svovlsyre og vand.
 - Opløsningen af kaliumpermanganat i koncentreret svovlsyre med henblik på anvendelse til rengøring af glasudstyr førte til eksplosion, og det anføres, at en brunfarvning af blandingen bør føre til øjeblikkelig destruktion.
 - Fremstilling af 3 liter 7% opløsning af kaliumpermanganat i koncentreret svovlsyre, resulterede i en totalødelæggelse af et stinkskaft.
- Dannelsen af Mn_2O_7 og den ofte voldsomme nedbrydning der følger efter, er brugt ved flere farlige demonstrationsforsøg »Lyn under vand« [9] og »Permanganatvulkanen« [10]. Det må frarådes at gennemføre disse.

Oprydning i køleskab

Tilbage til det ubehagelige fund på Danmarks Farmaceutiske Universitet. Flasken blev fundet og frasorteret af to laboranter under oprydning i et køleskab. Efter hensætning i stinkskaft blev sikkerhedslederen inddraget i overvejelserne om bortskaffelse.

Formodningen, om at indholdet svarede til sammensætningen af



Brandvæsenet udlagde slanger, og en ambulance stod klar i tilfælde af uheld.
Foto: Jesper Munk.

sprayreagens til fenchon-påvisning, blev underbygget af undersøgelser. Flaskens vægt pegede klart i retning af, at svovlsyren var koncentreret. Ved forsigtig udtagning af en lille prøve konstateredes, at væsken ved fortynding først blev grøn og herefter violet. En ubetænksom ansat havde med stor sandsynlighed fremstillet en 70 gange større portion af reagenset end angivet i forskriften. Ifølge den opløses 0,5 g kaliumpermanganat forsigtigt i 15 ml koncentreret svovlsyre under afkøling, og der advares udtrykkeligt mod dannelse af eksplosivt manganheptoxid.

Litteratur om blandingen blev fundet frem, og alle inddragede eksperter, Ole Farver (Institut for Analytisk Kemi, DFU), Ulla Klixbüll og Mads Skak Jensen (Kemisk Beredskab, Beredskabsstyrelsen) og Søren Vindfeld Nielsen (Kommunekemi), vurderede, at der måtte tages helt særlige forholdsregler ved bortskaffelse af reagenset. De nævnte takkes for indsats og bidrag til vurderingen.

Forsvarlig bortskaffelse

Ifølge Miljøstyrelsens retningslinjer for bortskaffelse af eksplosivt affald [11] skal det stedlige politi kontaktes, og politiet kan



En pakkeløsning bestående af ambulance, brandvæsen og politi assisterede Forsvarets Ammunitionsryddere.
Foto: Anne-Mette Nielsen.

efter rådgivning fra Kemisk Beredskab, Beredskabsstyrelsen involvere Forsvarets Ammunitionsrydderstjeneste (EOD). Det viste sig efterfølgende, at endnu flere myndigheder - Miljøkontrollen, Rigspolitiet og Forsvarskommandoen - skulle godkende afhentningen, en noget tidskrævende og bureaukratisk procedure.

Ammunitionsrydder kaptajn Dan Carstensen - iført særlig beskyttelsesdragt - løftede flasken fra stinkskaftet ud gennem et vindue, hvorefter den blev placeret i en »stålkugle«, der kan modstå eksplosioner. Umiddelbart derefter blev emballagen kørt til Jægerspris skydeterræn, hvor flasken blev anbragt i et hul på stranden, dækket til med ca. 1 kg trotyl, armeret med tændsats og bragt til sprængning uden komplikationer.

Det var første gang, at sikkerhedslederen på Danmarks Farmaceutiske Universitet så sig nødsaget til at bortskaffe farligt affald med assistance fra EOD, og af mange grunde skal det selvfølgelig være undtagelsen. En grund kunne være en bortskaffelsespris på 10.000 kr. for 1 liter eksplosivt affald.

Opfølgning og efterspil

Flere bøger beskriver metoden med brug af kaliumpermanganat reagens til påvisning af fenchon, så sent som i en udgave om TLC-analyser af droger fra 1996 [3]. Metoden er dog ikke anført i Den Europæiske Farmakopé, hvor der i stedet benyttes en

Faktaboks: Eksplosion på DTH

Efter ammunitionsryddernes besøg på Danmarks Farmaceutiske Universitet, august 2003 bidrog professor Mikael Begtrup med følgende beskrivelse af et tidligere uheld:

For mange år siden var jeg lærer på et laboratoriekursus i organisk analyse på Danmarks Tekniske Højskole. En af standardmetoderne bestod i at oxidere alkoholer med kaliumdichromat og svovlsyre. Metoden var detaljeret beskrevet på skriftlig form.

To af holdets studerende var mødt før de andre. Den ene sad og læste, mens den anden startede dagens analyseforsøg med at blande reagenserne til oxidationen i stinkskab. Blandingen blev udført i en kolbe, der stod på et trådnæt på en trefod over en bunsenbrænder. 1-2 g kaliumpermanganat blev fejlagtigt blandet med koncentreret svovlsyre. Opvarmningen blev indledt, og analyseprøven skulle tilsættes. Det var efterfølgende ikke muligt at rekonstruere, om analyseprøven nåede at blive tilsat, før det hele røg i luften.

Eksplosionen var så voldsom, at glassplinter fra kolben slog stinkskabsruden i grus. Ruden i stinkskabet overfor blev ligeledes skudt i sænk. Efter det enorme brag fulgte to andre drøn, da stinkskabsrudernes kontravægte faldt ned. Jerntræfodens ben blev presset ud til hver sin side. Trådnettet blev totalt deformeret. Glasudstyr var fløjet som splinter til alle sider. Der var stort set intet glas, der kunne genkendes. Den anden student, der sad med ryggen til ca. syv m væk, fik en glassplint i låret, så blodet flød. En anden glassplint lavede et nydeligt hul i det forreste lag af en termorude fem m væk.

Studenten, der udførte forsøget, stod lige foran stinkskabet med lågen trukket delvist ned. Han havde T-shirt på og var blevet ramt af glassplinter 5-7 steder i maven. Da jeg kom til, var der kun huller, men så begyndte blodet at brede sig kredsformigt ud fra hvert hul. Det var som at se en maskinpestolramt i en C-film. Den studerende var en usædvanlig sej fyr, som tog det meget roligt, selv da T-shirten var blevet ensfarvet i området. Hans umiddelbart største problem var, at han ikke kunne høre. Heldigvis havde stinkskabsruden været nede, så glassplinter over brysthøjde var blevet bremsset så meget, at de ingen skade gjorde.

Studenten blev sendt på hospitalet, hvor glassplinterne blev pillet ud uden bedøvelse. Hørelsen vendte snart tilbage, og den studerende kunne genoptage sin analyse to dage senere.

Bland aldrig kaliumpermanganat og koncentreret svovlsyre!



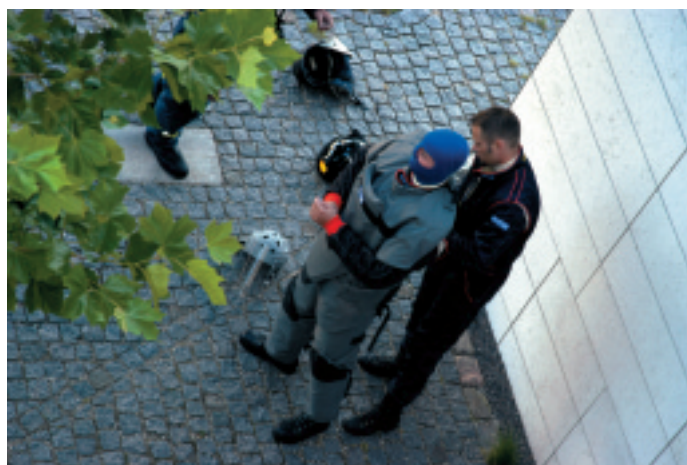
EOD ruller tæt på laboratoriet, hvor glasflasken blev flyttet ud gennem et vindue.

Foto: Jesper Munck.



Stålkuglen tillader transport af sprængfarlige emner.

Foto: Rolf W. Berg.



Flytning af det eksplosive reagens blev udført af kaptajn Dan Carstensen - EOD's »humane rullemarie«.

Foto: Jesper Munck.

gaschromatografisk metode og et alternativt sprayreagens til fremkaldelse af tyndtlagschromatogrammer [12].

En ordentlig risikovurdering og instruktion ville formodentlig have ført til metodesubstitution og forhindret fremstillingen af den lunefulde blanding, specielt i så stor skala. Mærkningen var urimelig mangelfuld - ingen mængdeangivelse, ingen datering, ingen signatur, ingen faremærkning. Heldigvis handlede de personer, som fandt reagenset, ansvarligt ved at igangsætte en grundig undersøgelse, så flasken ikke blot blev pakket og sendt til Kommunekemi.

Som en helt generel forholdsregel bør mindst mulig mængde af stoffer tages i brug til forsøg, så skadevirkninger ved eventuelle uheld begrænses. Regelmæssig oprydning kan nedsætte risikoen for ubehagelige overraskelser, og sikkerhedsorganisationen på Danmarks Farmaceutiske Universitet er ved at præcisere retningslinjer for regelmæssig oprydning, som skal gennemføres i forlængelse af en igangværende registrering af samtlige kemikalier. Selv om det aktuelle reagens var fundet på et tidligere tidspunkt, ville

det dog ikke have påvirket indsatsen, fordi skaden var sket ved den formodede og farlige sammenblanding.

De senere års mange afhentninger af farligt affald på landets laboratorier har tilsyneladende fået politiet til at skærpe kursen i forhold til brug af EOD. Efter afhentningen har Arbejdstilsynet



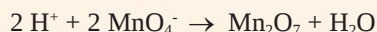
Ankomst til sprængningsstedet på stranden ved Jægerspris.
Foto: Rolf W. Berg.



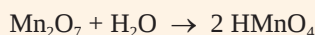
Blandingen af kaliumpermanganat og koncentreret svovlsyre skulle denne gang have hjælp fra trotyl, før den eksploderede.
Foto: Rolf W. Berg.

Faktaboks: Dramatisk forelæsningsforsøg i USA

Den 23. november 1979 forberedte en laborant »Permanganatvulkanen« i et universitetslaboratorium i Illinois, USA. [10]. Kaliumpermanganat-krystaller på bunden af en kolbe blev overhældt med koncentreret svovlsyre. Flygtigt grønt Mn_2O_7 skulle efter opskriften dannes efter



og fortsat reaktion med luftens fugtighed skulle danne en violet tåge af HMnO_4 .



Sædvanligvis burde tilsætning af nogle få dråber vand være nok til at starte reaktionen, der i øvrigt ligner en lille vulkan, der udspyr ild under nedbrydningen af Mn_2O_7 til MnO_2 og oxygen (der lugter af ozon).

Men reaktionen ville denne dag ikke starte. Mere svovlsyre blev tilsat, så det våde KMnO_4 blev helt dækket af syre. Nu blev blandingen hastigt brun i stedet for grøn. Laboranten gik hen mod sine notater (6 m væk) for at checke, om det passede. Detonationen indtraf med en sådan voldsomhed, at to tavler $1\frac{1}{2}$ m væk blev totalt ødelagt. Intet af glaskolben var tilbage. Et måleglas tæt ved fik skudt den øverste tredjedel bort uden at vælte. Brunlige stænk af MnO_2 -rester var spredt overalt inden for en afstand af ca. 10 m. Laboranten var uskadt.

været på tilsynsbesøg, og politiet har fremsendt bødeforlæg for overtrædelse af bekendtgørelse om eksplosivstoffer - en sanktion, som forekommer ude af proportioner. Efterspillet er ikke afsluttet, men signalet kunne få den negative effekt, at ansatte på forskningslaboratorier i en tilsvarende situation valgte uforsvarlige løsninger ved destruktion eller bortskaffelse af farligt affald. Ansvarlighed, åbenhed og vilje til at lære af fejl må være nøgleord ved omgang med de mange kemikalier.

E-mail-adresser:

Jørgen Stage Johansen: jsj@dfuni.dk

Rolf W. Berg: rwb@kemi.dtu.dk

Referencer:

1. Chemfinder: <http://chemfinder.cambridgesoft.com>
2. Egon Stahl & Werner Schild: Pharmazeutische Biologie, Gustav Fischer Verlag, 1981, 441.
3. H. Wagner & S. Bladt: Plant Drug Analysis, Springer-Verlag, 1996, 363.
4. O. Glemser & H. Schröder, »Zur Kenntnis des Mangan(VII)-oxyds«, Z. Anorgan. Allgem. Chem. (1953) vol.271, 293-304.
5. Chemichalienlexikon M: www.omikron-online.de/cyberchem/cheminfo/mn2o7.htm
6. Webelements: www.webelements.com, manganese(VII)oxide.
7. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1022, Fourth Edition, volume 15.
8. Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards, 1299-1300, Fourth Edition, 1990.
9. K. R. Koch & P. F. Krause, Oxidation by dimanganese heptoxide: an impressive demonstration, J. Chem. Ed., 1982, vol. 59, 973.
10. G. P. Haight Jr. and D. Phillipson, Hazard in »permanganate volcano« demonstration, J. Chem. Ed., 1980, vol.57, 325.
11. Miljøstyrelsens vejledning nr. 6, Vejledning om farligt affald, 33, 2002
12. European Pharmacopoeia, 4th Edition, 2002, Council of Europe, Strasbourg: Monografi for bitter fennikel (0824), 1173-1174 samt bitter fennikel olie (1826) 3387-3388.

Indlægget kan hentes i elektronisk kopi på LAB-Link (www.lab-link.dk) under menupunktet Videnbank.

NÅR



-reguleringsventilen skal på et bussystem

Positionere for: HART - PROFIBUS PA (incl. profil 3)
Fieldbus Foundation (Delta V godkendt)

ISO 9001

ISO 9001

PED - certificeret til de højeste klasser

ATEX - FM - CSA - GOST m.fl.

-lærende i reguleringsventiler...



SAMSON REGULERINGSTEKNIK A/S

• DK 3460 Birkerød • Tlf. 4581 9301 • Fax 4581 9530

• DK 8900 Randers • Tlf. 8644 6166 • Fax 8644 7981

• www.samson-reg.dk

• email: adm@samsonreguleringsteknik.dk