



Peroxider på godt og ondt

Peroxider kan være højeksplosive, men de fleste er fredelige, hvis de behandles korrekt. Flere forholdsregler grænser til hysteri, og det er nødvendigt med en balanceret reaktion baseret på viden om disse forbindelser

Af Carsten Christophersen, cand.scient., carsten@kiku.dk

To brandbiler, ambulance, lægeambulance, motorcykelpoliti og køretøjet med den eksplosionssikre kuppel samles ved en af vore store virksomheder. Det dystre og imponerende optrin skyldes, at 20 liter tetrahydrofuran er blevet tilovers og skal sendes til destruktion. Den frygtede forbindelse som dette opbud skal beskytte imod er 2-hydroperoxytetrahydrofuran, en væske der destillerer fra 53 til 56°C ved 1 mmHg.

Peroxider er forbindelser, der bestemt skal tages alvorligt. De kan være højbrisante og de rene dødsfælder, men de kan også være helt fredelige kemikalier. Problemet er at opnå en høj grad af sikkerhed uden at forfalde til overreaktion. Kemikeren, der arbejder med peroxider, har taget sine forholdsregler og ved hvilke faremomenter, der er aktuelle. Faren opstår, når opløsningsmidler har været opbevaret uhensigtsmæssigt og har akkumuleret peroxid.

Bevar hovedet koldt

Der er nogle få sikkerhedsregler, der ikke bør tilsidesættes i omgangen med opløsningsmidler, der kan danne peroxid. Hvis en beholder mistænkes for farligt indhold af peroxid så:

1. Lad beholderen stå og afmærk området med advarsel
2. Tilkald en person med kemisk og sikkerhedsmæssig ekspertise

Disse to enkle regler tjener til at skaffe tid til omtanke. Det er vigtigt ikke at åbne beholderen, idet gnidningsmodstanden fra proppen let fører til detonation, hvis der er brisant peroxid tilstede.

Hvis det ikke er muligt at skaffe kvalificeret hjælp på stedet kontaktes Københavns Kommune Miljøberedskabsvagten ved at ringe til Rådhuset. Lignende beredskab findes i mange amter. Miljøberedskabsvagten i København er åben for borgerne. Det er Kemikalieberedskabsvagten under Beredskabsstyrelsen ikke, den henvender sig kun til indsatsledere fra politi eller brandvæsen.

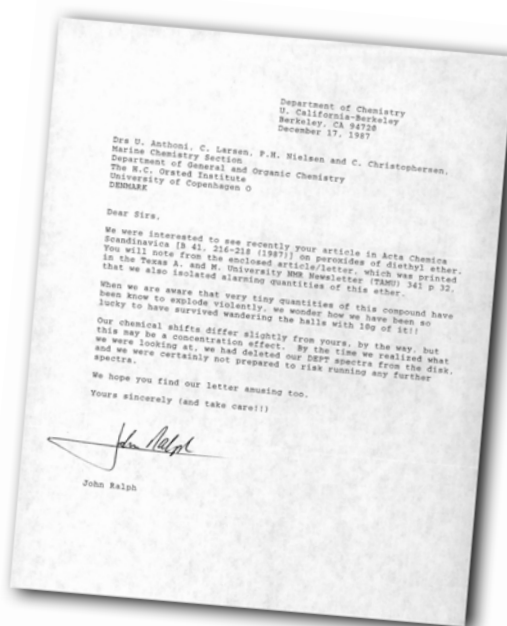
Hvis en kvalificeret person vurderer, at der er fare for eksplosion, eller hvis det ikke er muligt at få den aktuelle fare vurderet tilkaldes politi. Politiet tager stilling til problemets alvor og varsler om nødvendigt brandvæsen og »Explosive Ordenance Disposal« (EOD) fra Farum Kaserne. EOD er ansvarlig for ammunitionsrydning, men tager sig også af »Improvised Explosive Disposal« IED, hvor de her omtalte materialer hører til. EOD vil i samarbejde med politi og brandvæsen sørge for at uskadeliggøre materialet, ofte under anvendelse af transportkuglen der kan tåle detonation af op til

Madforgiftning og peroxid fra diethylether

Mozuku-forgiftning optræder i Japan efter indtagelse af visse brunalger. Den beskrevne struktur er forkert, og vi viste, at giftstoffet er et hydroperoxid, nemlig (1-ethoxyethyl)hydroperoxid. Vi fandt også, at et giftstof fra forskellige arter af søpunge er samme forbindelse. Peroxidet dannes spontant i diethylether i luft, og en autentisk prøve på 1,2 gram blev oprenset fra 150 ml ether og destilleret ved 5×10^{-3} mmHg. Prøven viste ikke umiddelbart tegn på ustabilitet undtagen ved forbrænding til mikroanalyse, hvor den eksploderede voldsomt og pulveriserede forbrændingsrøret. Andre forskere har isoleret samme peroxid ved et uheld, men havde ikke nerver til at undersøge det som beskrevet i det reproducerede brev.

U. Anthoni, C. Larsen, P. H. Nielsen og C. Christophersen *Acta Chem. Scand.* B41 1987, 216-18

U. Anthoni, P. H. Nielsen og C. Christophersen *Tetrahedron Letters* 32 1991, 7303-04



Meddelelse fra Dr. John Ralph, modtaget lige efter offentliggørelsen af beskrivelsen af etherhydroperoxid. Dr. Ralph nævner i et vedlagt dokument, hvorledes de 10 gram hydroperoxid blev isoleret fra kun 50 ml ether og tilføjer »A distinct chill came over me and my heart nearly stopped when I began to realize just what we were analysing«.

fem kilo sprængstof. I de fleste tilfælde vil det dog ikke være nødvendigt, fordi det vurderes, at opløsningsmidlet kan destrueres direkte.

Undgå peroxider

Det bedste forsvar mod denne slags ulykker er at undgå peroxider. For de opløsningsmidler, der danner peroxider med luftens oxygen, kan følgende retningslinier anbefales:

1. Opbevar kun nødvendige mængder af opløsningsmidler
2. Når en beholder åbnes, mærkes den med åbningsdato og kasseres efter en måned.
3. Prøv altid for peroxid før brug, da selv uåbnede beholdere kan indeholde peroxid
4. Opbevar opløsningsmidler i originalemballagen, hold den lukket og beskyttet mod sollys og varme

Disse regler vil stort set hindre, at opløsningsmidlerne når at akkumulere farlige mængder oxidationsprodukter. Som hovedregel er de hydroperoxider, der er de primære reaktionsprodukter, ikke overvældende farlige. Risiko for eksplosion stiger med opløsningsmidlets alder. Det skyldes, at de sekundært dannede peroxider er mere brisante, og indholdet kan være stort.

Hvad er værst?

Diisopropylether danner så nemt peroxid i luft, at den slet ikke bør bruges. Peroxidet danner hurtigt det ekstremt brisante trimere acetoneperoxid (se advarslen). Det er altid muligt at finde substitutter for diisopropylether.

De tre mest almindeligt anvendte ethere er diethylether, tetrahydrofuran og dioxan. Alle danner primære hydroperoxider, der ikke er specielt farlige. De har alle været destilleret, og dioxanhydroperoxidet har også været krystalliseret. Som nævnt ovenfor er problemet, at de alle danner sekundære peroxidprodukter, der kan forårsage eksplosion. De kan alle renses for peroxider, men de fleste procedurer har lejlighedsvis svigtet og vist sig ineffektive.

Peroxid i aroma

Et isoprenhydroperoxid, nemlig 2-methyl-2-butyl - hydroperoxid, blev isoleret i ren form efter destillation af en isopentanfase fra en Likens-Nickerson (L-N)-ekstraktion. Ved L-N's metode koges materialet, der skal undersøges, med vand, og dampen blandes med isopentandamp. Efter fortætning adskilles vand og isopentan, og isopentan-resten analyseres for aromastoffer. Allerede få minutter efter start kan tydelige mængder peroxid påvises. Metoden er udbredt i aromaanalysen, og det er uklart hvor mange af de utallige kendte aromakomponenter, som skyldes reaktion med hydroperoxid.

ADVARSEL

De synspunkter, der udtrykkes her, gælder kun omgang med opløsningsmidler, som har været i kontakt med luft. Ulykker som følge af dannelse af peroxider ved andre kemiske reaktioner, f.eks. detonation af det højbrisante og stødfølsomme acetoneperoxid, der fås ved blanding af hydrogenperoxid og acetone, omhandles ikke.

Kikker du langt efter korte analysetider? Så prøv en Chromolith fra Merck - verdens hurtigste analytiske kolonne!

Chromolith columns

Er du interesseret i korte analysetider?

Så kontakt Anne-Birgitte Ritz

for yderligere oplysninger på

telefon 43 86 87 15 eller

e-mail:

anne-birgitte.ritz@merckeurolab.dk

MERCK
eurolab

VWR
INTERNATIONAL

Merck Eurolab Danmark - Roskildevej 16 - 2620 Albertslund
Tlf. 43 86 87 88 - e-mail: info@merckeurolab.dk - www.merckeurolab.dk

Unik teknologi som nedsætter
analysetiden samt giver effektive
og enklere HPLC-separationer.

Stavliggende kolonne
med makroporer og mesoporer.

Fremstillet af metalfrit silika og
modificeret med RP18e.

En højhastighedskolonne som
tillader flow op til 9 ml/min. uden
at modtrykket øges væsentligt.

HPLC-metoder, hvor der bruges
almindelige RP-kolonner kan med
et minimum af udviklingsarbejde
overføres til Chromolith-kolonnen.