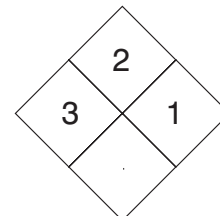


# požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlík

286

## MRAVLJA KISELINA (Formic acid)



CAS br. 64–18–6  
 UN/NA br. 1779  
 KEMLER br. 80  
 SINONIM: metanska kiselina

mg m<sup>-3</sup> .....9

ppm .....5

Koncentracija neposredno opasna po zdravlje i život je 30 ppm.

### KLASIFIKACIJA OPASNOSTI U POŽARU

#### Stupanj škodljivosti 3:

Ovaj stupanj škodljivosti pripisuje se tvarima koje pri kratkotrajnom djelovanju mogu izazvati privremeno ili trajno oštećenje organizma, čak i ako se pruži brza medicinska pomoć. U ugroženo područje smije se ući samo sa zaštitnom odjećom i obućom i s izolacijskim aparatom za disanje. Površina kože ne smije se izložiti djelovanju tvari tog stupnja škodljivosti.

#### Stupanj zapaljivosti 2:

Ovaj stupanj zapaljivosti pripisuje se tvarima koje se moraju zagrijati da bi se zapalile. Te tvari pod normalnim uvjetima ne stvaraju zapaljive smjese sa zrakom, ali pri zagrijavanju mogu stvarati pare u dovoljnoj količini da se stvore takve smjese.

#### Stupanj reaktivnosti 1:

Ovaj stupanj reaktivnosti pripisuje se tvarima koje su u normalnim uvjetima stabilne, ali su na povišenoj temperaturi nestabilne.

### FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: bruto: CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; strukturna: HCOOH

Rel. molekulska masa: 46,03

Fizički izgled: bistra, bezbojna tekućina

Miris: prodoran, nadražujući

Vrelište (pri 1,01 bar): 101 °C

Talište: 8 °C

Gustoća para prema zraku: 1,6

Tlak para (20 °C): 44 mbar

Gustoća: 1,22 g cm<sup>-3</sup>

Topljivost: topljiva u vodi, alkoholu

Ostale značajke: goriva, higroskopna tekućina (apsorbira vlagu iz zraka); osjetljiva je na toplinu pa je treba držati u hladnjaku.

*Inkompatibilne tvari:* metali, jaki oksidansi, sumporna kiselina, jake lužine, permanganati, vodikov peroksid, amonijak, organski nitrirani spojevi (nitrobenzen, pikrinska kiselina, TNT, nitroglicerini i sl.).

### GRANIČNA VRIJEDNOST 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. siječnja 2009.) granična vrijednost izloženosti mravljjoj kiselini je:

### ZAPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište: 50 °C

Temperatura zapaljenja: 520 °C

Granice eksplozivnosti (φ): donja..... 10 %  
 gornja..... 45 %

### POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

#### Požarna svojstva mravlje kiseline

Mravlja kiselina je goriva tekućina čije pare sa zrakom stvaraju eksplozivne smjese. Zagrijavanjem nastaju plinovi CO<sub>2</sub>, CO i vodik pri čemu se povisuje tlak zbog kojega spremnik izložen povišenoj temperaturi može eksplodirati.

#### Gašenje požara

Spremnike s mravljom kiselinom treba na vrijeme ukloniti iz zone opasnosti; ako to nije moguće, treba ih hladiti raspršenom vodom. Požar u neposrednoj blizini ugroženih spremnika može se gasiti – ovisno o postojećim uvjetima – prahovima i polivalentnom pjenom (AFFF, FFFP i dr.).

Osobe koje gasе požar moraju biti opremljene potpunom osobnom zaštitnom opremom što uključuje i prikladan uređaj za zaštitu disanja.

### ZAŠTITA OD EKSPLOZIJA

Spremnike s mravljom kiselinom, dobro začepjene, treba držati u hladnjaku, jer se zagrijavanjem oslobađaju plinovi koji sa zrakom stvaraju zapaljive/eksplozivne smjese.

#### 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)

## ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

Mravlja kiselina ima raznovrsnu primjenu; upotrebljava se kao redukcijsko sredstvo, za proizvodnju octene kiseline, alil-alkohola, fenolnih smola, za koagulaciju lateks-gume, za regeneraciju starih guma, kao dekalifikator, u tekstilnoj industriji, u proizvodnji papira, nekih lijekova, za štavljenje kože itd. Osobe koje rade u navedenim djelatnostima mogu biti izložene djelovanju ove kiseline.

### Djelovanje na organizam

Mravlja kiselina djeluje jako korozivno na sve vrste tkiva: na oči, kožu, dišne organe i probavni sustav. Tekućina je zapaljiva, a njezine pare stvaraju sa zrakom zapaljive/eksplozivne smjese, što predstavlja još jedan vid opasnosti.

#### Akutno lokalno djelovanje

Dodir s očima: može prouzročiti konjunktivitis i teška oštećenja/opekline. Pare djeluju kao lakrimator (izazivaju suzenje).

Udisanje: nadražuje i stvara kemijske opekline u dišnom sustavu.

Dodir s kožom: stvara kemijske opekline; može se apsorbirati kroz kožu, a u tom slučaju djeluje i na unutarnje organe.

Gutanje: jake opekline u probavnom sustavu.

#### Kronično djelovanje

Često/stalno izlaganje malim koncentracijama mravlje kiseline može djelovati štetno na bubrege (dolazi do albuminurije, hematurije). Moguća je senzibilizacija kože i pojava dermatitisa. Nema podataka o mogućem karcinogenom ili teratogenom djelovanju niti o djelovanju na reprodukciju.

Putovi ulaska u organizam: dodir s kožom i očima, dišni sustav, probavni sustav.

Najugroženiji su: koža, oči, dišni sustav

## PRVA POMOĆ

Štetne posljedice nakon izlaganja djelovanju mravlje kiseline mogu se pojaviti ako se odmah ne poduzmu odgovarajuće mjere. Na mjestima gdje postoji mogućnost izlaganja treba na vidljivu mjestu istaknuti uputu o pružanju prve pomoći.

Prikladna je ova uputa:

### MRAVLJA KISELINA

#### PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

**Dodir s očima.** Treba ih odmah ispirati s mnogo tekuće vode, barem 15 minuta; povremeno treba čistim prstima rastvoriti vjede i kružiti očima, tako da voda dospje u sve dijelove oka. Nakon ispiranja predlaže se zatražiti savjet/pomoć liječnika oftalmologa.

**Dodir s kožom.** Mjesto dodira odmah ispirati s mnogo vode; ispirati barem 15 minuta, a nakon toga zatražiti savjet liječnika, osobito ako se na koži pojavi crvenilo.

**Udisanje.** Osobu treba izvesti na čisti zrak i pozvati liječnika! Ako osoba teško diše, predlaže se davati kisik (stručna osoba), a ako je prestala disati, treba odmah primijeniti umjetno disanje; ne primijeniti metodu "usta na usta" već koristiti medicinski uređaj namijenjen toj svrsi.

**Gutanje.** Ne poticati na povraćanje! Vodom treba isplahnuti usnu šupljinu i odmah popiti između 3 i 4 dl vode. Ako osoba povraća spontano, ponoviti isti postupak! Upozorenje! Osobi koja je u nesvijesti ili ima vrlo jake grčeve, ne smije se ništa stavljati u usta. U svakom slučaju potrebna je hitna liječnika pomoć!

**Kontaminirana odjeća/obuća:** treba je odmah skinuti, a mjesto eventualnog dodira kiseline s kožom odmah i temeljito oprati.

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

## SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

### Upozorenja

Osobe koje dolaze u dodir s mravljom kiselinom moraju poznavati njezinu škodljivost i pridržavati se propisa i uputa o zaštiti na radu s tvarima štetnima za zdravlje. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče, natpisi i kartice s kratkim opisom opasnosti koja prijete pri radu/rukovanju mravljom kiselinom i s uputama o ponašanju u izvanrednim situacijama. Istu namjenu imaju i naljepnice za spremnike u kojima se drži ova kiselina. Prikladna su ova upozorenja:

### MRAVLJA KISELINA

#### UPOZORENJE! GORIVA TEKUĆINA KOJA NADRAŽUJE I DJELUJE KOROZIVNO!

- Ne smije doći u dodir s očima i kožom!
- Ne udisati pare!
- Držati na temperaturi ne višoj od 4 °C

PROUČITE UPUTE O PRUŽANJU PRVE POMOĆI I O PONAŠANJU U IZVANREDNOJ SITUACIJI!

### Ventilacija radnog prostora

U radnom prostoru gdje se radi/rukuje mravljom kiselinom, treba osigurati dobru ventilaciju u protueksplozivnoj izvedbi. Blizu takvih mjesta ne smiju se upotrebljavati potencijalni izvori zapaljivanja; uređaji i alat moraju biti zaštićeni od iskrenja.

### SIGURNI RADNI POSTUPCI

Osobe koje dolaze u dodir s mravljom kiselinom moraju poznavati rizike kojima se izlažu ako se ne pridržavaju propisa i uputa o rukovanju ovom organskom kiselinom.

– ovisno o prirodi posla/uvjetima rada treba upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva, u prvom redu zaštitni ogrtač/pregaču, zaštitne naočale i gumene rukavice.

– Kontaminiranu odjeću/obuću treba odmah skinuti i odložiti u kontejner s poklopcem; takva odjeća/obuća ne smije se nositi kući na pranje, već taj posao treba povjeriti osobi koja poznaje svojstva mravlje kiseline i mjere zaštite.

– Radnu odjeću/obuću treba držati odvojeno od dnevne odjeće.

– Ako se u radnoj prostoriji prolije mravlja kiselina, treba je odmah i na siguran način ukloniti (v. "Postupci u izvanrednoj situaciji" i "Detoksikacija i dekontaminacija").

– Blizu mjesta gdje se radi/rukuje s mravljom kiselinom ne smiju se upotrebljavati izvori zapaljivanja ni uređaji koji iskre.

### ZAŠTITNA SREDSTVA

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

### Osobna zaštitna sredstva

**Zaštita očiju:** kemijske zaštitne naočale koje dobro prijanjaju uz lice; upotrebljavaju se kao zaštita od prskanja tekućine.

**Zaštita tijela:** ogrtač/pregača/odjeća od nepropusnog materijala; gumene rukavice.

**Zaštita disanja:** Za koncentracije do približno 100 ppm može se upotrebljavati plinska maska s filtrom za apsorpciju organskih para i maglica (upotreba vremenski ograničena) ili respirator s dovodom čistog zraka i s potpunom zaštitom lica ili izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica. Za brzo napuštanje kontaminiranog prostora: plinska maska ili izolacijski aparat.

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

### USKLADIŠTENJE

Skladišna prostorija u kojoj se drže spremnici s mravljom kiselinom mora biti hladna i suha. Čvrsto začepljene spremnike koji ne smiju biti od metala treba držati na temperaturi nižoj od 4 °C, najbolje u hladnjaku; na sobnoj temperaturi mravlja kiselina postupno se razgrađuje pri čemu nastaju plinovi koji u spremniku povisuju tlak.

U skladišnoj prostoriji ne smiju se držati inkompatibilne tvari (v. "Fizikalno-kemijska svojstva") ni upotrebljavati izvori zapaljivanja.

Rukovanje spremnicima s mravljom kiselinom treba dopustiti samo ovlaštenim osobama.

### POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA

Ako se u radnom prostoru prolije mravlja kiselina, predlaže se postupiti na ovaj način:

- 1) Sve osobe moraju odmah napustiti taj prostor i paziti da pri tome ne dođu u dodir s prolivenom kiselinom.
- 2) O incidentnoj situaciji treba odmah obavijestiti osobu/službu odgovornu za provođenje zaštitnih mjera.
- 3) U kontaminirani prostor smiju ući samo osobe osposobljene za djelovanje u incidentnim situacijama opremljene potpunom osobnom zaštitnom opremom.
- 4) Ako se prolije znatnija količina mravlje kiseline, treba ukloniti/isključiti potencijalne izvore zapaljivanja.

### DETOKSIKACIJA I DEKONTAMINACIJA

Prolivena kiselina oprezno se posipa i izmiješa s natrijevim bikarbonatom ili sa sodom, smjesi doda malo vode i mješavina prenese u veću posudu napunjenom vodom. Dobivena otopina neutralizira se dodatkom solne kiseline ili amonijeve lužine koncentracije 6 mol L<sup>-1</sup> (indikator lakmus) i s mnogo vode postupno izlije u kanalizaciju. Mjesto prolijevanja kiseline u radnom prostoru opere se prvo razrijeđenom otopinom soda, potom čistom vodom.

Ako se želi uništiti veća količina neupotrebljive mravlje kiseline, može se postupiti na ovaj način: kiselina se izmiješa s alkoholom i dobivena tekućina spali postupnim uštrcavanjem u plamenu komoru peći za spaljivanje gorivih tekućina, opremljene uređajem za dopunsko spaljivanje plinova (*afterburner*).

### ODREĐIVANJE MRAVLJE KISELINE U ZRAKU

Princip: zrak se provodi kroz patuljasti impinder u kojem se nalazi otopina natrijeva hidroksida koncentracije 0,1 mol L<sup>-1</sup>; u alikvotnom dijelu otopine apsorbirana mravlja kiselina prevede se u etil-formijat i analizira metodom plinske kromatografije. Opis ove metode može se naći u NIOSH Manual of Analytical Methods, 2<sup>nd</sup> Ed., DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157 A (1977).

Određivanje mravlje kiseline u zraku najbolje je povjeriti nekom od specijaliziranih analitičkih laboratorija koji raspolažu potrebnom opremom i iskustvom, kako u pogledu izbora analitičke metode tako i tumačenja rezultata mjerenja. Analitički laboratoriji, 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 – Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti i dr.

### ZAŠTITA OKOLIŠA

Mravlja kiselina ne smije se bez prethodne obrade izbacivati u kanalizaciju i u vodotoke; djeluje na organizme koji žive u vodi iako, kako se smatra, bioakumulacija nije značajna. U vlažnoj atmosferi pare mravlje kiseline reagiraju s otopljenim hidroksil-radikalima (vrijeme poluraspada 36 dana). Ako kiselina dospije u tlo, vrlo vjerojatno dolazi do njezine biodegradacije.

### PRIJEVOZ

Mravlja kiselina se prevozi i u transportu obilježava kao tvar klase 8 (korozivne tvari).

U međunarodnom cestovnom prometu mravlja kiselina se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Europskom sporazumu o prijevozu opasne robe u cestovnom prometu (ADR).

U međunarodnom prijevozu željeznicom mravlja kiselina 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 cestovnog prijevoza mravlje kiseline dođe do njezina prolijevanja, zaustavite vozilo što prije, po mogućnosti podalje od javnih putova i odmah isključite motor. Osigurajte dovoljno veliku zaštitnu zonu i spriječite prilaz nepozvanim osobama. O havariji obavijestite najbliže institucije sigurnosti (policija, vatrogasci) i pošiljatelja pošiljke.

Manja količina prolivene kiseline može se posipati suhom, smrvljenom zemljom, materijal se pokupi i stavi u kontejner s poklopcem. Ovaj otpadni materijal može se zakopati u zemlju, na mjestu odobrenom za odlaganje kemijskih otpadnih tvari.

Ako se havarija dogodi u neposrednoj blizini ili unutar naselja, treba postupiti na sličan način, a okolno stanovništvo treba upozoriti na mogućnost kontaminacije nadzemnih/podzemnih voda.

– • –

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