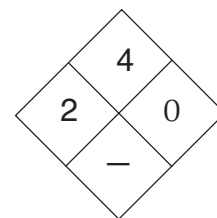


požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlík

204

METANTIOL (Methanethiol)



CAS: 74-93-1
UN: 1064
Kemler: 263

Sinonim: Metilmerkaptan

KLASIFIKACIJA OPASNOSTI U POŽARU

Stupanj škodljivosti 2:

Taj stupanj škodljivosti pripisuje se tvarima koje mogu prouzročiti privremeno ili trajno oštećenje organizma ako se ne pruži brza medicinska pomoć. U ugroženo područje smije se ući samo sa zaštitnom opremom za dišne organe koja ima neovisan dovod čistog zraka.

Stupanj zapaljivosti 4:

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

Stupanj reaktivnosti 0:

Taj stupanj reaktivnosti pripisuje se tvarima koje su normalno stabilne i koje pod utjecajem temperature ne reagiraju s vodom.

FIZIČKO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: bruto: CH_4S ; strukturna: CH_3SH
Relativna molna masa: 48,11
Fizički oblik: plin ili bijela tekućina
Miris: neugodan, podsjeća na češnjak; granica osjetljivosti: 0,0016 ppm.
Vrelište: 5,95 °C
Talište: -123 °C
Relativna gustoća (20 °C): 0,867
Relat. gustoća plina (zrak=1): 1,66
Tlak para (21 °C): 205 kPa
Topljivost u vodi: 23,3 gl^{-1} (20 °C); u vrućoj vodi otapa se neznatno.
Topljivost u drugim rastvaračima: vrlo topljiv u alkoholu i dimetileteru.

Ostala svojstva: u normalnim uvjetima metantiol je stabilan spoj. Reagira s vodenom parom pri čemu se stvara zapaljivi i otrovni plin sumporovodik. Može reagirati žestoko: s oksidansima (nastaje dimetildisulfid), jakim kiselinama i lužinama, s živinim (II)oksidom, s aldehidima (nastaju merkaptali), s bakrom i niklom i njihovim slitinama, s aluminijem, s alkalnim metodama (nastaju u vodi topljive soli) i s teškim metalima (nastaju u vodi netopljive soli).

NAJVIŠA DOPUSTIVA KONCENTRACIJA U ZRAKU (MDK)

Prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim

graničnim vrijednostima (N.N. br. 92/1993) maksimalno dopustiva koncentracija metantiola je:

ppm 0,5
 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 1,0

Preračunavanje koncentracija:

1 ppm = 1,96 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
1 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ = 0,509 ppm (25 °C)

ZAPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište: ispod -18 °C
Temperatura zapaljivosti: nema podataka
Granica eksplozivnosti: 3,9 – 21,8 vol. %

POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

Požarna svojstva metantiola

Metantiol je gorivi plin, teži od zraka; može se širiti na razini tla i privući plamen iz udaljenog izvora zapaljivosti. Sa zrakom stvara eksplozivne smjese koje su također teže od zraka. Termičkom razgradnjom, odnosno gorenjem mogu nastati opasni plinovi sumporovodik, oksidi sumpora, ugljični monoksid i ugljični dioksid.

Postupci u slučaju požara

Zapaljeni plin ne smije se gasiti ako se prije toga ne prekine protok plina. Prikadna sredstva za gašenje požara izazvanog zapaljenim metantiolom su alkoholna pjena, ugljični dioksid i suha sredstva; voda može biti nedjelotvorna. Izbor sredstava ovisi o jačini požara i postojećim uvjetima.

ZAŠTITA OD EKSPLOZIJA

Zaštita od eksplozija svodi se na sprečavanje stvaranja uvjeta pod kojima može doći do eksplozije (stvaranja eksplozivnih mjesta sa zrakom). Ako se metantiol upotrebljava u zatvorenom prostoru, električne instalacije, rasvjetna tijela i električni uređaji treba da su protueksplozivno zaštićeni; u tom prostoru ne smije se paliti plamen ni upotrebljavati uređaj/alat koji iskri. Zbog jakog i neugodnog mirisa mala je vjerojatnost nagomilavanja ovog plina u ograničenom radnom prostoru.

ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

Metantiol se upotrebljava za sintezu metionina, kao intermedijer u proizvodnji pesticida, fungicida, nekih plastika, dimetilsulfida, u farmaceutskoj industriji, kao dodatak u raketnim gorivima itd.

Mogući putovi ulaska u organizam: dišni putovi, dodir s kožom i očima.

Najugroženiji su: dišni sustav, pluća, centralni živčani sustav.

Djelovanje na organizam

Akutni učinci

Kratkotrajni dodir s metantiolom nadražuje kožu i oči. Znaci izlaganja manjim koncentracijama metantiola mogu biti glavobolja, mučnina, vrtoglavica, nadražaj u plućima, kašalj, povraćanje, slabost u mišićima. Jače izlaganje može prouzročiti grčeve, vrlo kratak dah, gubitak koordinacije, narkotično stanje, cijanozu, nakupljanje tekućine u plućima (plućni edem); u teškim slučajevima može nastupiti nesvijest, paralize disanja i smrt. Jak i neugodan miris metantiola može se osjetiti u koncentracijama znatno nižim od maksimalno dopustive, odnosno od koncentracija koje bi mogle djelovati škodljivo pa je izlaganje tom plinu malo vjerojatno.

Dugotrajno (kronično) izlaganje

Nema podataka o mogućem kancerogenom djelovanju ni o djelovanju na reprodukciju kao posljedice čestog izlaganja malim koncentracijama metantiola. Od drugih posljedica spominju se: djelovanje na krvne stanice (anemija), bronhitis, kašalj, oštećenje jetre i bubrega.

PRVA POMOĆ

Štetne posljedice od izlaganja djelovanju metantiola mogu se pojaviti ako se pravodobno ne poduzmu mjere za njihovo sprečavanje.

U blizini mjesta gdje postoji mogućnost izlaganja djelovanju metantiola treba na vidljivom mjestu istaknuti uputu o pružanju prve pomoći u slučaju nezgode. Prikladna je ova uputa:

METANTIOLOL

PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

Udisanje plina: osobu odmah izvedite na čisti zrak vodeći računa i o vlastitoj sigurnosti. Ako je prestala disati, odmah primijenite umjetno disanje, npr. metodu "usta na usta"; korisno je davati i kisik (stručna osoba!). Ako je prestao rad srca, treba odmah primijeniti kardio-pulmonalnu reanimaciju. Liječnička pomoć je nužna.

Dodir s očima: treba ih odmah ispirati tekućom mlakom vodom, barem dvadeset minuta; čistim prstima treba rastvoriti vjeđe i kružiti očima, tako da voda dospije u sve dijelove oka. Ako nadražaj u očima potraje i nakon ispiranja, treba nastaviti ispirati a potom odmah zatražiti pomoć/savjet liječnika oftalmologa.

VAŽNO! U slučaju teže nezgode treba prvu pomoć pružiti što brže i istodobno pozvati liječnika. Ako se primijenjuje umjetno disanje, prvo treba provjeriti da unesrećeni u ustima nema neko strano tijelo (zubnu protezu, ostatke hrane i sl.), koje treba prije izvaditi.

SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

Upozorenja

Osobe koje obavljaju poslove na kojima mogu biti izložene djelovanju metantiola moraju poznavati njegova osnovna svojstva i rizike kojima se izlažu ako se ne pridržavaju osnovnih propisa o zaštiti na radu sa štetnim plinovima. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče kojima se ukazuje na prirodu opasnosti i predlažu postupci u slučaju nezgode na radu i u izvanrednim situacijama. Prikladna su ova upozorenja:

METANTIOLOL

OPASNOST! LAKO ZAPALJIV OTROVNI PLIN DJELUJE I NADRAŽUJUĆE!

- Ne smije se koristiti u blizini izvora zapaljivanja!
- Ne udišite plin! Pazite da ne dođe u dodir s očima i kožom.

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

Ventilacija radnih prostorija

U radnom prostoru gdje se upotrebljava metantiol treba osigurati dobru mehaničku ventilaciju, eventualno i lokalni odsis plina. Ventilacijski sustav mora biti protueksplozivno zaštićen i uzemljen i ne smije se priključiti na druge ventilacijske sustave. Zrak kontaminiran metantiolom treba odvoditi izravno u vanjsku atmosferu; prije toga može biti potrebno zrak na prikladan način osloboditi mirisa, zbog zaštite okoliša.

Tehnološki procesi u kojima se upotrebljava metantiol moraju se provoditi u hermetiziranim sustavima a procesi pri povišenoj temperaturi po mogućnosti u izoliranom prostoru. Ako je to moguće, preporučuje se metantiol zamijeniti nekim manje opasnim spojem.

Ako se primjenom tehničko-tehnoloških mjera ne može izbjeći izlaganje metantiolu u koncentracijama višim od maksimalno dopustive, treba pri radu/boravku u takvoj atmosferi upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva.

SIGURNI RADNI POSTUPCI

- U radnom prostoru treba držati samo onoliko metantiola koliko će se utrošiti tog dana.
- Spremnike/cilindre s metantiolom valja učvrstiti u okomitom položaju i uzemljiti; dok nisu u upotrebi, cilindre treba zaštititi zaštitnim metalnim kapama a ventile dobro zategnuti.
- U prostoriji/prostoru gdje se upotrebljava metantiol, ne smije se paliti plamen ni upotrebljavati uređaji koji iskre. Dobrom ventilacijom treba spriječiti propuštanje/nakupljanje plina u atmosferi radnog prostora.
- Rasvjetna tijela i električne instalacije trebaju biti protueksplozivno zaštićeni.
- Uređaji/cjevovodi kroz koje cirkulira metantiol treba da su uzemljeni. Kad je to potrebno, treba upotrebljavati alat koji ne iskri.
- Za prijevoz/premještanje cilindara s metantiolom treba upotrebljavati ručna kolica; cilindri se ne smiju prenositi ručno, podizati hvatanjem za glavu/ventil ni dirati masnim rukama.
- Ruke i dijelove tijela koji dođu u dodir s plinom treba odmah dobro oprati.
- Ovisno o prirodi posla i uvjetima rada treba, kad je to potrebno upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva.
- Prazne spremnike treba začepiti jer mogu sadržavati ostatke štetne za zdravlje.
- U radnoj prostoriji/prostoru ne smije se pušiti, piti ni jesti.

ZAŠTITNA SREDSTVA

VAŽNO! Osobna zaštitna sredstva **nisu** zamjena za dobre uvjete rada, propisno rukovanje opasnim tvarima i razumno ponašanje na radnom mjestu.

Preventivne tehničko-tehnološke i higijenske mjere djelotvornija su zaštita od štetnih tvari nego osobna zaštitna sredstva. Međutim,

prilikom obavljanja nekih poslova i u nekim situacijama upotreba zaštitnih sredstava može biti nužna.

Zaštita dišnih organa

Za boravak u atmosferi koja sadrži više od 0,5 ppm, ali manje od 150 ppm metantiola mogu se za zaštitu disanja upotrebljavati: respirator s potpunom zaštitom lica i kanisterom za apsorpciju organskih para, respirator s potpunom zaštitom lica i filtrom za pročišćavanje zraka pomoću puhaljke, cijevna maska s dovodom čistog zraka pod pozitivnim tlakom ili izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica. Za kratkotrajan boravak u kontaminiranoj atmosferi može se upotrebljavati i plinska maska s filtrom za apsorpciju organskih para. Izbor zaštitnog uređaja ovisi o kontaminiranosti atmosfere i trajanju izloženosti.

Za boravak u atmosferi koja sadrži više od 150 ppm ili nepoznatu koncentraciju plina treba upotrebljavati cijevnu masku s potpunom zaštitom lica i dovodom čistog zraka pod pozitivnim tlakom ili izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica, pod pozitivnim tlakom.

Osobe koje upotrebljavaju uređaje za zaštitu disanja moraju dobro poznavati način upotrebe, provjeravanja, čišćenja i održavanja takvih uređaja, u protivnom posljedice mogu biti teške.

Zaštita očiju/lica

Oči treba zaštititi pri radu s metantiolom u tekućem obliku; za to služe kemijske zaštitne naočale koje dobro prijanjaju uz lice i plastični štitnik za lice.

Zaštita ruku i tijela

Zaštitne gumene rukavice. Osobe koje mogu doći u dodir s hladnim uređajima ili s ukapljenim plinom moraju upotrebljavati rukavice i odjeću za zaštitu od niskih temperatura.

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 valja postaviti što bliže mjestima gdje se radi s tvarima škodljivim za zdravlje.

USKLADIŠTENJE

Mentantiole treba skladištiti u skladu s propisima o držanju ukapljenih gorivih i otrovnih plinova. Skladišni prostor treba da je odijeljen od radnih prostorija i dovoljno daleko od stambenih zgrada.

Skladišna prostorija treba biti suha, hladna, dobro ventilirana i zaštićena od izravnog sunčevog svjetla. Ventilacijski sustav, električne instalacije i rasvjetna tijela treba da su zaštićeni od iskrenja.

Propisano označene metalne spremnike s metantiolom treba držati u uspravnom položaju i uzemljiti; ventili na spremnicima treba da su uvijek dobro zatvoreni i zaštićeni metalnim kapama. Prazne spremnike treba držati odvojeno od punih i odgovarajuće označiti; ventili treba da su zatvoreni, jer spremnici mogu sadržavati ostatke koji su škodljivi.

U skladišnoj prostoriji ne smiju se držati tvari s kojima bi mentantiole mogao reagirati (vidi "Fizičko-kemijska svojstva"). Nedaleko skladišne prostorije treba na lako dostupnom mjestu držati u pripremi opremu za intervencije u izvanrednim situacijama (propuštanje plina, požar i sl.) uključujući i potrebnu zaštitnu opremu.

U skladišnoj prostoriji ne smije se pušiti, paliti plamen i upotrebljavati izvore topline. Prilaz skladišnoj prostoriji/prostoru treba obilježiti prikladnim znacima opasnosti/upozorenja i dopustiti samo ovlaštenim osobama.

POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA

Ako u ograničenom radnom prostoru dođe do propuštanja/ekspanzije metantiola, predlaže se postupiti ovako:

1. Sve osobe treba da najhitnije napuste taj prostor. Istodobno treba odmah isključiti sve potencijalne izvore zapalijavanja uključujući i električnu struju; ako se to ne učini odmah, bolje je ne dirati električne prekidače.
2. O incidentnoj situaciji treba odmah obavijestiti osobu, odnosno službu odgovornu za zaštitu.
3. U prostor s kontaminiranom atmosferom smiju ući samo osobe opremljene potpunom osobnom opremom u koju je uključen i izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica; one treba da otvore sve prozore i vrata i da forsiranom ventilacijom provjete prostoriju.

Ako je propustio ventil na cilindru s ukapljenim metantiolom, treba ga iznijeti na otvoreni prostor i pokušati ventil zatvoriti, koristeći se alatom koji ne iskri; ako to ne uspije, treba pustiti da se spremnik isprazni u atmosferu. Plin se može koristiti i kao gorivo, ako su dostupni odgovarajuća oprema i uređaj i ako je to s obzirom na količinu plina isplativo.

DETOKSIKACIJA/DEKONTAMINACIJA

Tekući mentantiole vrije već pri temperaturi od 6 °C, pa pri normalnoj temperaturi brzo prelazi u plinoviti oblik.

Ako se dogodi da se pri niskoj okolnoj temperaturi tekući mentantiole prolje, može se (eventualno, ako to uvjeti dopuštaju) pokušati sljedeći postupak uklanjanja: prolivena tekućina postrca se i izmiješa s dovoljnom količinom vodene otopine koja sadrži maksimalno do 15 % kalcijeva hipoklorita (UPOZORENJE! Suhi hipoklorit može u dodiru s metilmerkaptanom prouzročiti žestoku reakciju ili plamen!). Veći dio tekućine treba pokušati prebaciti u posudu, pomoću uređaja koji djeluju na sličnom principu kao uređaj za skupljanje prolivene žive (pomoću potlaka). Tekućini se doda još otopine hipoklorita i ostavi stajati 12 sati. Nakon toga (ako je potrebno) tekućina se neutralizira i s mnogo vode postupno i u manjim obrocima izlije u kanalizaciju. Mjesto prolivanja mentantiola opere se sapunastom otopinom u koju se doda nešto hipoklorita i potom čistom vodom.

Osobe koje obavljaju navedene poslove moraju upotrebljavati potpunu osobnu zaštitnu opremu u koju je uključen i izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica.

ODREĐIVANJE METANTIOLA U ZRAKU

Jedna od mogućnosti je plinsko-tekućinska kromatografija; princip: uzorak zraka siše se kroz cjevčicu s aktivnim ugljenom, adsorbirani mentantiole desorbira i odredi kromatografski. Ta metoda opisana je u *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 31, 225 (1970).

Određivanje koncentracije mentantiola u zraku najbolje je povjeriti nekom od specijaliziranih analitičkih laboratorija koji raspolažu potrebnom opremom i iskustvom, kako u pogledu izbora analitičke metode tako i interpretacije 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, Institut za sigurnost, Zavod za ispitivanje kvalitete, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti i dr.

ZAŠTITA OKOLIŠA

Zbog vrlo neugodnog i jakog mirisa koji se može osjetiti već i u vrlo malim koncentracijama mentantiole se ne smije ispuštati u atmosferu. Iako nema kriterija o dopustivoj koncentraciji mentantiola u vodi EPA je predložila da to bude koncentracija od 13,8 mcg l⁻¹.

PRIJEVOZ

Metantiole se prevozi i u transportu označava kao tvar klase 2 (komprimirani, ukapljeni plinovi) i 6 (otrovne tvari).

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

U međunarodnom prijevozu željeznicom metantiole se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Međunarodnoj konvenciji o prijevozu robe željeznicama (CIM) – Pravilnik o prijevozu opasne robe željeznicom (RID).

Podrobnije o propisima u vezi s prijevozom opasne robe vidi u N.N. br. 97/1993 i 54/1995.

Havarija prilikom prijevoza

Ako prilikom cestovnog prijevoza spremnika s metantiole dođe do propuštanja plina/tekućine, odmah zaustavite vozilo po mogućnosti podalje od javnih putova i odmah isključite motor!

Oko vozila osigurajte dovoljno veliku zaštitnu zonu, blokirajte prilazne putove i spriječite prilaz nepozvanim osobama. Unutar zaštitne zone ne pušite i ne palite plamen! O havariji odmah obavijestite najbliže organe sigurnosti (vatrogasce i policiju) i pošiljatelja pošiljke.

Ako je to moguće treba pokušati upotrebljavati opremu/alat koji iskri; ako to nije moguće, treba pustiti da se plin rasprši u atmosferu a stanovnike okolnih naselja upozoriti na to da zbog smrada zatvore sve prozore i vrata.

Osobe koje obavljaju prije navedene poslove, odnosno osobe koje se nađu u neposrednoj blizini havarije moraju nositi odgovarajuća osobna zaštitna sredstva uključujući i uređaj za zaštitu disanja; za to je prikladna i plinska maska s kemijskim filtrom za apsorpciju organskih para.

— · —

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